

**YENİLİKÇİ BİR NANO-İMALAT TEKNOLOJİSİNİN GENİŞ ALAN GRAFEN TRANSFER
YÖNTEMİ OLARAK GELİŞTİRİLMESİ**

Program Kodu: 1003

Proje No: 118M041

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

Bursiyer(ler):

Kurtuluş YILMAZ

Nurdan FIRAT

ÖNSÖZ

Bu proje çalışması, TÜBİTAK (Proje No: 118M041) tarafından desteklenmiştir. Projenin tamamlanması için gerekli olan ekonomik desteği sağladığından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Ayrıca, deney düzeneğinin kurulmasındaki ve teknik sorunların giderilmesindeki özverili çalışmalarından dolayı Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi uzman personeline teşekkür ederim. CVD sisteminin revize edilmesindeki katkıları, kalibrasyon, kaplama, test ve karakterizasyon aşamalarındaki özverili çalışmalarından dolayı projede bursiyer olarak görev alan yüksek lisans öğrencileri Sn. Kurtuluş YILMAZ ve Sn. Nurdan FIRAT'a ve değerli yorum ve tecrübelerini bütün çalışma boyunca bizlerle paylaşan Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim üyesi Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEK'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yapılan deneysel çalışmalara büyük katkı sağlayan Dr. Öğr. Üyesi Mehmet GÜRSOY ile doktora öğrencileri Emre ÇITAK ve Hüseyin ŞAKALAK'a teşekkür ederim.

TÜBİTAK 118M041 No'lu proje çalışmaları süresince 5-30 Nisan 2021 tarihlerinde çevrimiçi olarak gerçekleştirilen "Americal Chemical Society ACS Spring 2021" kongresinde "Pressure sensitive nano-adhesive films through chemical vapor deposition: A novel tool for the transfer of large-area graphene" başlıklı bildiri sözlü olarak sunulmuştur. Çalışmalarımızla ilgili bir adet makale "Progress in Organic Coatings" isimli uluslararası dergide yayınlanmıştır. 1 adet makale "Journal of Coatings Technology and Research" isimli dergide değerlendirme aşamasında olup, 2 adet makale de hazırlık aşamasındadır.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	<i>i</i>
TABLO LİSTESİ	<i>iv</i>
ŞEKİL LİSTESİ	<i>iv</i>
ÖZET	<i>vi</i>
ABSTRACT	<i>viii</i>
1. GİRİŞ	1
1.1. Grafen	1
1.2. Grafen üretim yöntemleri	2
1.2.1. Mekanik eksfoliyasyon yöntemi	2
1.2.2. Elektrokimyasal eksfoliyasyon yöntemi	2
1.2.3. Sonikasyon yöntemi	3
1.2.4. Bilyalı öğütme (Ball milling) yöntemi	3
1.2.5. Grafit interkalasyon yöntemi	3
1.2.6. İndirgenmiş grafen oksit sentez yöntemi	3
1.2.7. Silisyum karbürün epitaksiyel üretim yöntemi.....	4
1.2.8. CVD grafen üretim yöntemi	4
1.3. CVD grafenin transfer yöntemleri	5
1.3.1. Islak transfer yöntemi	5
1.3.2. Elektrokimyasal kabarcık transfer yöntemi	5
1.3.3. Kuru transfer yöntemi.....	6
1.3.4. Roll to roll transfer yöntemi.....	6
1.3.5. Destek katmansız transfer yöntemi	6
1.4. Basınca Duyarlı Yapıştırıcılar	7
1.5. Yüzey Kaplama Teknolojileri	10
1.5.1. Islak kaplama teknikleri	11
1.5.1.1. Atom transfer radikal polimerleşmesi.....	11
1.5.1.2. Sol-Jel	12
1.5.1.3. Döndürerek kaplama	12
1.5.1.4. Daldırarak kaplama.....	12
1.5.2. Kuru kaplama teknikleri	12
1.5.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD).....	13
1.5.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD).....	13
1.6. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD).....	14
2. LİTERATÜR ÖZETİ	19
3. GEREÇ VE YÖNTEM	26
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar.....	26
3.2. Düşük basınçlı CVD (LPCVD) tekniği ile grafen üretimi	27
3.3. iCVD Tekniği ile Basınca Duyarlı Nano Yapıştırıcı (PSA) Kaplama Sentezi....	28
3.4. Serbest radikal polimerizasyon ile P(EHA-AA) sentezi	30

3.5.	Poli (vinil pirolidon) (PVP) nanofiberlerin elektrospin yöntemi ile üretimi	30
3.6.	Geleneksel Grafen Transfer Prosedürü.....	30
3.7.	PSA ile Grafen Transfer Prosedürü	31
	Şekil 3.4 PSA ile grafen transfer prosedürünün şematik çizimi.....	32
3.8.	Malzeme Karakterizasyon ve Testleri	32
3.9.	Optik Analizler	33
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1.	LPCVD Tekniği ile Bakır Katalizör Yüzeyinde Geniş Alanda Üniform Grafen Üretimi	35
4.2.	iCVD tekniği ile basınca duyarlı nano yapıştırıcı kaplamalar	39
4.2.1.	Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak poli (2-etilheksil akrilat) (PEHA) nanokaplamaların sentezi.....	39
4.2.1.1.	Kaplama hızı ve yüzey morfolojisi	39
4.2.1.2.	Film yapısı	42
4.2.1.3.	Film üniformitesi ve ışık geçirgenliği	45
4.2.2.	Akrilik asit ve 2-etilheksil akrilat bazlı kontrol edilebilir yapışma ile basınca duyarlı yapıştırıcıların iCVD ile kaplanması	46
4.3.	PSA ile Grafen Transfer Çalışmaları	52
4.3.1.	Optik Karakterizasyonlar	55
SONUÇ VE ÖNERİLER	62	
Sonuçlar	62	
Öneriler.....	63	
KAYNAKLAR.....	65	

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. CVD-Grafen sentezi için kullanılan kimyasallar	26
Tablo 3.2. iCVD ile polimerik ince film kaplamalarında kullanılan kimyasallar	27
Tablo 3.3 Grafen sentezinde kullanılan parametreler	28
Tablo 3.4. P(EHA-AA) kopolimerinin iCVD kaplama koşulları	30
Tablo 4.1. PEHA filminin XPS taraması atomik oranları	44
Tablo 4.2. iCVD PEHA homopolimerine kıyasla kopolimerlerin C ve O atomik oranları	49
Tablo 4.3. Grafen transferi için çalışılan PSA parametreleri	
Tablo 4.4. Numunelerin iletkenlik değerleri	53
	60

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. PSA'ların bant üretiminde pazar payı	7
Şekil 1.2. Basınca duyarlı yapıştırıcılarda kompozisyon dengesi	8
Şekil 1.3. PSA bağlanma mekanizması	9
Şekil 1.4. Yüzey kaplama tekniklerinin şematik gösterimi	11
Şekil 1.5. Kullanılan bazı CVD teknikleri	14
Şekil 1.6. iCVD polimerizasyon mekanizması	15
Şekil 1.7. iCVD polimerizasyon mekanizması Martin vd. (2007)	16
Şekil 2.1. Kendinden salınan polimer (SRL) ile yapılan grafen transferinin şematik gösterimi	21
Şekil 2.2. Azid molekülleri yardımı ile grafen transfer işleminin akış şeması	22
Şekil 2.3. iCVD işlem mekanizmasının şeması	24
Şekil 3.1 Grafen kaplaması için kullanılan LPCVD reaktörünün şematik çizimi	28
Şekil 3.2. iCVD sistemi şematik gösterimi	29
Şekil 3.3 Islak grafen transfer prosedürünün şematik çizimi	31
Şekil 3.4 PSA ile grafen transfer prosedürünün şematik çizimi	32
Şekil 3.5 (a) 4-nokta prob yöntemi, (b) Ölçüm için hazırlanan numunelerin üstten görünümü, (c) Ölçüm cihazları.	34
Şekil 4.1. Bakır folyo AFM görüntüleri; a. İşlem görmemiş, b. Asit ile muamele edildikten sonra, c. H ₂ ile tavlandıktan sonra (10x10 µm ²). Bakır folyo yüzeyindeki grafen Raman spektrumları (d) İşlem görmemiş, (e) asit ile muamele edildikten sonra, (f) H ₂ ile tavlandıktan sonra.	36
Şekil 4.2. Raman analizi için bakır folyo üzerinden numune alınan bölgeler, b. LPCVD reaktöründeki bakır folyonun şeklinin ve yerinin şematik gösterimi	37
Şekil 4.3. Grafen örneklerinin (a) ortalama 2D/G pik oranı şiddetleri ve (b) ortalama D/G pik oranı şiddetleri	37
Şekil 4.4. (a) 2D / G pik oranı şiddetlerinin üniformluk yüzdeleri (* 2D/G değeri ölçülen en az bir alanda 0 olarak bulunmuştur) (b) G4'ün Raman spektrumları, (c) G4'ün I – V ölçümleri ve (d) G4'ün su temas açısı değerleri	38
Şekil 4.5. Farklı monomer ve başlatıcı akış oranlarında filament sıcaklığının kaplama hızı üzerindeki etkisi	40
Şekil 4.6. Farklı filament sıcaklıklarında kaplanan filmlerin SEM görüntüleri (FR _m =1.46 FR _i =1.38 P=600 mtorr, Ts=20 °C, a) T _{filament} =190 °C, b) T _{filament} =280 °C)	41
Şekil 4.7. Farklı filament ve substrat sıcaklıklarının kaplama hızına etkisi	42
Şekil 4.8. iCVD yöntemiyle ve serbest radikal polimerizasyonla kaplanan filmlerin FTIR spektrumları	43

Şekil 4.9. iCVD yöntemi ile üretilen PEHA'nın XPS genel tarama grafiği	
Şekil 4.10. PEHA homopolimerinin XPS sonuçlarındaki C1s ve O1s spektrumları	44
Şekil 4.11. iCVD-PEHA film üniformitesi	45
Şekil 4.12. Cam, iCVD-PEHA kaplı cam ve geleneksel PEHA kaplı cam UV-Vis spektrumları	45 46
Şekil 4.13. iCVD ile başlatıcı TBPO'yu içeren ve içermeyen PAA, PEHA ve P (EHA-AA) kaplama hızları	47
Şekil 4.14. PEHA ve PAA'nın monomerleri ve iCVD ile kaplanan polimerlerinin FTIR spektrumları	48
Şekil 4.15. Farklı monomer besleme oranları kullanılarak kaplanan P(EHA-AA) kopolimerlerinin FTIR spektrumlarını	48
Şekil 4.16. Reaktör beslemesindeki monomer akış hız oranlarına karşı P(EHA-AA) Tg değerleri	50
Şekil 4.17. Cam (a) ve PET (b) alttaşları üzerine kaplanan filmler için mekanik yapışma test sonuçları	51
Şekil 4.18. Narin nanofiber mat yüzeylerine iCVD-PSA kaplaması; a. SEM görüntüsü, b. Yapışkan yüzey fotoğrafı, c. Temas açısı değerleri ve görüntüleri	52
Şekil 4.19. LPCVD-Grafen'in bakır folyodan corning cam üzerine transferi: PSA kullanılarak (a-c), klasik ıslak yöntem (d-g)	53
Şekil 4.20. Silikon yüzeyine PSA ile transfer edilmiş grafenlerin Raman spektrumları	
Şekil 4.21. iCVD-PSA kaplaması kullanılarak PET yüzeye transfer edilen grafen	54
Şekil 4.22. Hazırlanan grafen filmlerin optik geçirgenlik ve yansıma ölçümleri	55
Şekil 4.23. Hazırlanan grafen filmlerin soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimi	56 57
Şekil 4.24. Kırılma indisi ve sönüm katsayısının dalga boyu ile değişimi	58
Şekil 4.25. Dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımlarının dalgaboyu ile değişimi.	59
Şekil 4.26. $\tan\delta$ 'ın foton enerjisi ile değişimi	60

ÖZET

Sahip olduğu üstün özellikleri ile grafen son yılların en ilgi çekici malzemelerinden birisi olmuştur. Ticari uygulamalar için gerekli geniş alanda yüksek kaliteli grafen üretimi için geliştirilen en önemli yöntemlerden birisi kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. CVD ile üretilen grafenin nano-imalat teknolojilerinde kullanımı için sentezlendiği katalizör yüzeyinden uygulamada kullanılacağı yüzeye transferi zorunlu olup, asıl zorlayıcı kısmı bu işlem oluşturmaktadır. Bu projede kimyasal buhar biriktirme tekniği ile sentezlenen grafenin farklı potansiyel uygulama yüzeylerine transferi basınca duyarlı yapıştırıcı (PSA) nanokaplamalar aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Etilheksil akrilat (EHA) ve akrilik asit (AA) temelli p(EHA-AA) kopolimer PSA nanokaplamalar buhar fazında başlatıcılı CVD (iCVD) tekniği ile farklı yüzeylere kaplanmışlardır. Bu sayede PSA ile kaplanan yüzeyler grafenin yapışma esaslı transferine uygun hale getirilmişlerdir. iCVD tekniğinde başlatıcı olarak tert bütül peroksit kullanılmış olup, bu sayede çok düşük sıcaklıklarda 225 nm/dak. gibi yüksek kaplama hızlarına ulaşılmıştır. Düşük sıcaklıklarda, çözücü ya da plazma gibi bozucu etkiler içermeyen bir kaplama tekniği olan iCVD ile şeffaf ve fonksiyonel grup korunumu yüksek kaplamalar konformal bir şekilde narin yüzeylere bile başarıyla kaplanmışlardır. Kaplamaların kimyasal yapıları FTIR ve XPS teknikleri ile açığa çıkarılmıştır. Kaplanan filmlerin proje hedefine uygun olarak grafen transferine olanak verecek şekilde yüksek yapışma kuvveti gösterdiği mekanik testler ile kanıtlanmıştır. Filmlerin yapışma kuvvetinin film kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğu gösterilmiş olup en yüksek yapışma kuvveti olan 0.9 N/25 mm, en düşük AA oranında gözlemlenmiştir.

Proje kapsamında PSA ile transfer çalışmalarında kullanılmak üzere, LPCVD tekniği ile bakır katalizör yüzeyinde geniş alanda grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Grafen sentezinde heksan karbon kaynağı olarak, hidrojen ve argon ise taşıyıcı gazlar olarak kullanılmışlardır. Yapılan deneysel çalışmalarda toplam gaz akış hızının ve sıcaklığın kaplama kalitesine ve üniformitesine etkileri Raman analizi ile incelenmiştir. Buna göre en yüksek kalitede (tek tabakalı ve kusursuz) ve geniş alanda (15 x 20 cm) üniform grafen 50 sccm toplam taşıyıcı gaz akış hızı ve 870 °C sıcaklık koşullarında elde edilmiştir. Proje kapsamında geliştirilen PSA tekniğinde, bakır folyo üzerindeki grafen ile üzerinde iCVD-PSA kaplaması olan alttaş yüzeyleri temas ettirilerek düşük değerlerde belirli bir kuvvet ile ısı kullanmadan sıkıştırılmışlardır. Alttaş üzerindeki PSA'nın uygun yapışma özelliği sayesinde grafenin bakır folyodan sıyrılarak alttaş yüzeyine başarılı bir şekilde transferi Raman analizi ile kanıtlanmıştır. Yapılan elektriksel ve optik ölçümler de PSA tekniği ile transfere edilen grafenin bir çok açıdan klasik tekniğe göre daha üstün özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Optik analizlerde yeni yöntemle transfer edilen grafenin keskin soğurma piki

vermesi, yapının daha homojen olduğunu, daha az kusur ve safsızlık içerdiğini göstermektedir.

Projede geliştirilen CVD teknikleri ve ilgili kaplamalar ölçeklendirilebilir ve sanayiye entegrasyonları mümkündür. Bu nedenle bu proje kapsamında geliştirilen yöntem ve ileri malzemeler önemli bir iki boyutlu nanoyapı olan CVD-grafenin ülkemizde seri imalatının ve daha büyük ölçekli sistem üretimlerine entegrasyonunun yolunu açar niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, CVD, başlatıcılı CVD (iCVD), basınca duyarlı yapıştırıcı (PSA), grafen transferi

ABSTRACT

Due to its superior properties, graphene has been one of the most interesting materials of recent years. Chemical vapor deposition (CVD) is one of the most important methods for producing high-quality graphene in a wide range of areas required for commercial applications. In CVD, graphene is synthesized on a metallic catalyst surface and it is necessary to transfer CVD-synthesized graphene from the catalyst surface to the application surface for use in nano-manufacturing technologies, which constitutes the most challenging part in the graphene manufacture by CVD. In this project, the transfer of graphene from the catalyst surface to the application surface was achieved by coating thin layers of pressure sensitive adhesives (PSA) on different potential application surfaces. Ethylhexyl acrylate (EHA) and acrylic acid (AA)-based p(EHA-AA) copolymer PSA nanocoatings were coated on different surfaces with initiated CVD (iCVD). Thus, surfaces coated with PSA have been made suitable for the adhesive transfer of graphene. In iCVD technique, tert-butyl peroxide was used as the initiator, which allowed very high deposition rates up to 225 nm/min. very low temperatures. Being a low-temperature and solventless process, without any aggressive environments including solvent or plasma, iCVD allowed highly transparent coatings with very high retention of chemical functionalities even on very delicate surfaces. The chemical structures of the coatings were revealed by FTIR and XPS analyses. The mechanical adhesion tests showed that the as-deposited films had high adhesion strength to allow for graphene transfer in accordance with the project goals. The highest adhesion strength of the film was 0.9 N / 25 mm, which was observed at the lowest AA content, and the value of adhesion force was found to be dependent on the chemical composition.

Within the scope of the project, large-area graphene synthesis was carried out on the copper catalyst surface by LPCVD to be used in transfer studies with PSA. In graphene synthesis, hexane was the carbon source, while hydrogen and argon were the carrier gases. In experimental studies, the effects of total gas flow rates and temperature on coating quality and uniformity were investigated by Raman analysis. Accordingly, the highest quality (single layer and defect-free) and large-area (15 x 20 cm) graphene was obtained at 50 sccm total carrier gas flow rate and 870 °C reactor temperature conditions. In the PSA-based transfer technique developed in this study, the graphene deposited on copper foils was brought into contact with the substrate surfaces functionalized by iCVD-PSA coating, and they were compressed with a low value force without using heat. Thanks to the proper adhesion of the underlying PSA, the successful transfer of graphene to the substrate surface by just peeling from the copper foil has been proven by Raman analysis. The electrical and optical measurements showed that the graphene transferred by PSA was superior to the classical

technique in many respects. The sharp absorption peak of graphene transferred with the new method in optical analysis proves that the structure is more homogeneous and contains less defects and impurities.

The CVD techniques and related coatings developed in this project can be scaled-up and their integration into the industry is possible. Therefore, in accordance with the scope of this project, the methods and as-developed advanced material paves the way for the mass production of CVD-graphene, important two-dimensional nanostructure, in our country and its integration into larger system productions.

Keywords: Graphene, CVD, initiated CVD (iCVD), pressure sensitive adhesive (PSA), graphene transfer

1. GİRİŞ

Geniş alanlı elektronik aygıtların plastik ve hatta kağıt gibi esnek substratlar üzerine üretimlerinin gerçekleştirilmesine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Günümüze kadar esnek elektronik üretimlerinde düşük mobilitelere sahip organik yarıiletkenler yaygın olarak kullanılmışlardır. Ancak son zamanlarda artan gereksinimlere paralel olarak silikon, metal oksit ve grafen tabanlı elektronik cihaz üretimlerine yönelik araştırmalar da artmaktadır. Grafen, sahip olduğu özel 2 boyutlu geometrik yapısından kaynaklanan üstün özellikleri nedeni ile 2004 yılında Geim ve Novosolev tarafından bir substrat üzerine izole edildiği günden beri bilimsel ve teknolojik ilerleme yarışında dünyada önemli bir kulvar oluşturmuştur. Grafenin gerçek dünya uygulamaları için kullanımına olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Birçok potansiyel uygulama arasında, çeşitli aygıt gereksinimlerini karşılaması sebebi ile transparan elektrot, alan etki transistör ve sensör uygulamaları ön plana çıkmaktadır. Birçok grafen sentez yöntemi olmasına karşın, bu tarz ileri uygulamalar için CVD tekniği ile elde edilen saf ve kaliteli grafen filmleri ileri aygıt gereksinimlerini karşılar niteliktedir. Ancak CVD-grafen filmlerinin ticari anlamda imalat endüstrilerinde kullanılmasının önündeki en büyük engel, bu filmlerin metalik bir katalizör yüzeyinde sentezlenebilmesi, bununla birlikte farklı kullanım yüzeylerine geniş alan transferlerinin gerçekleştirme zorunluluğudur. Bu nedenle, grafen sahip olduğu onca potansiyele rağmen tam anlamı ile ticari bir başarıya konu olamamıştır. Dünyada ise bu sorunu çözmek ve grafeni nano-imalat endüstrilerinin yapı taşı olarak kullanmak üzere bir yarış mevcuttur. Bu projenin amacı; CVD tekniği ile geniş alanda metalik katalizör film yüzeyinde grafen sentezleyerek yenilikçi bir nano-kaplama tekniği ile katalizör yüzeyinde sentezlenmiş, bu grafen tabakasını gerçek dünya substratları üzerine transferini gerçekleştirmektir. Bu sayede CVD-grafenin ticari potansiyeli açığa çıkarılacaktır.

1.1. Grafen

Grafen, en genel ifade ile karbon atomlarının bal peteği şeklinde dizilmesiyle oluşan iki boyutlu bir malzemedir. İki boyutlu yapısı nedeniyle, grafen tabakaları karbon atomlarının en ince hali olarak kabul edilebilir. Bal peteği kristal kafes içinde yoğun bir şekilde paketlenmiş sp² bağlı karbon atomlarından oluşan bir atom kalınlığında düzlemsel tabakalara sahiptir. Grafen, Wallace tarafından 1947'de teorik olarak çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, elektronik yapısı tahmin edilmiş ve lineer dağılım ilişkisi belirlenmiştir Wallace (1947). Dağılımlar için dalga denklemleri 1954 yılında McClure tarafından, Dirac denklemlerine benzerliği ise 1984 yılında Semenoff tarafından çalışılmıştır (McClure, 1960; Semenoff, 1984). Grafen üzerine yapılan araştırmalar, 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nde Andre Geim ve Profesör Kostya Novoselov tarafından grafitten bant yardımı ile grafenin izole edilmesi ve tanımlanması ile başlamış ve grafene olan ilgi hızla artmıştır. Geim ve Novoselov, 2010

yılında özellikle olağanüstü elektronik ve fiziksel özelliklerinin keşfedilmesi ile ilgili yaptıkları çalışmalardan dolayı Nobel Fizik Ödülü almıştır. Grafen; grafit, fulleren, karbonnanotüp gibi bir karbon allotropu olmasından dolayı, bu malzemelerde gözlemlenen ısı iletkenlik, elektron mobilitesi, teorik yüzey alanı, yüksek Young modülü gibi ortak özellikleri paylaşmaktadır (Novoselov vd., 2005; Zhang vd., 2013).

Üstün optik, fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle grafen, çeşitli disiplinlerden çok sayıda bilim insanı tarafından büyük ilgi görmektedir (Novoselov vd., 2005; Zhang vd., 2013). Grafen tabakaları, yüksek içsel mobilite ve balistik taşıma, yüksek termal iletkenlik ve yüksek Young modülü, %98' ye varan optik geçirgenlik ve geniş spesifik yüzey alanı gibi birçok uygulama alanı için istenilen özelliklere sahiptir (Geim ve Novoselov, 2007; Rao vd., 2009). Grafen hali hazırda, üstün özelliklerinden dolayı transistörler Wei vd. (2009), sensörler Chen vd. (2010), aktüatörler Park vd. (2010), esnek ve şeffaf iletken filmler Ryu vd. (2014) gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ancak grafenlerin gündelik hayattaki kullanımları sahip oldukları potansiyelin oldukça altındadır. Grafenin mevcut kullanım alanlarındaki performanslarını artırabilmek ve yeni kullanım alanlarında kullanılabilmesini sağlamak için grafenlerin yüksek kalitede ve geniş alanda üretilebilmesi oldukça önemlidir.

1.2. Grafen üretim yöntemleri

Grafen birçok farklı yöntemle üretilebilmektedir. Bu üretim yöntemleri arasında en yaygın olarak bu başlık altında sunulmuştur.

1.2.1. Mekanik eksfoliyasyon yöntemi

Mekanik eksfoliyasyon yönteminin temeli grafen tabakaların karbon kaynağından mekanik olarak uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Mekanik eksfoliyasyon yöntemi kullanılarak 5 ile 10 µm kalınlık aralığında yüksek kaliteli grafen üretilebilmektedir. Bu yöntemle elde edilen grafen tabakalarının homojen bir boyut dağılımına sahip olmaması, kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.

1.2.2. Elektrokimyasal eksfoliyasyon yöntemi

Elektrokimyasal eksfoliyasyon yönteminde, grafen grafitten elektrokimyasal yöntemle ile ayrıştırılarak elde edilmektedir. Bu yöntemde genellikle H₂SO₄ elektrolit olarak, grafit anot olarak, platin ise katot olarak kullanılmaktadır. Ayırma sonrası, ayrılmış olan grafit orjinli malzemeler yıkandıktan sonra, vakumlu filtrasyon yöntem ile filtre edilmektedir. Lu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, iyonik sıvıların yardımıyla grafen tabakaları eksfoliye edilmiştir. Grafitin eksfoliyasyonu için 1-butyl-3-metilimidazolyum tetrafloroborat kullanılmıştır. Eksfoliyasyon sonrası, nötr PH'a kadar su ve etanol ile yıkanmıştır Lu vd. (2009).

1.2.3. Sonikasyon yöntemi

Yüksek kalitede ve okside olmamış grafen tabakaları sonikasyon yöntemi ile elde edilebilmektedir. Sonikasyon yönteminde, grafit tabakaları çözücü içerisinde konulduktan sonra sonikasyona maruz bırakılmaktadır. Bu sayede, grafit tabakaları birbirinden ayrılarak çözelti içerisinde dağılmaktadır. Sonikasyon yönteminde harcanan enerji miktarı oldukça yüksek olduğundan, söz konusu yöntemin yığın miktarlardaki grafen üretiminde kullanılmasının uygun olmadığı düşünülmektedir. Aynı zamanda, farklı karbon bazlı safsızlıklar da sonikasyonda ortaya çıkabilmektedir ve bunların giderilmesi gerekmektedir. Sonikasyonla elde edilen grafen tabakaları, polimer nanokompozitler, transparan elektrotlar ve sensörlerde kullanılabilir. Grafen, N-metil piperidin, Trietilamin gibi bazı çözücüler içerisinde dağıtılabilmektedir. Elde edilen grafen tabakaları, santrifüj işlemi yardımı ile saflaştırılmaktadır.

1.2.4. Bilyalı öğütme (Ball milling) yöntemi

Bilyalı öğütme yöntemi, mekanik eksfoliyasyon yönteminin alt kategorisi olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde, uzun süreli karıştırma ve fiziksel sürtünme yöntemi sonrası partikül boyutu sürekli küçültülmektedir. Parçacık boyutunu küçültmek için manyetik destek, kimyasal veya çözücüler kullanılır. Manyetik destek, $\pi - \pi$ bağlarını kırmak için kimyasal etkileşimler kullanarak tabakaların tekrar bir araya gelmesi önlenmektedir Leon vd. (2011). Bu tekniğin kullanımı ile birlikte, az ya da çok tabakalı grafenler yüksek verimle elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile düşük deformasyon oranına sahip grafenler elde edilebilmektedir.

1.2.5. Grafit interkalasyon yöntemi

Grafit, interkalasyon yöntemi ile grafene indirgenebilmektedir. Grafit interkalasyonunda grafit ara katman alanı arasında farklı kimyasal türler eklenmektedir. Bu ara katkı maddelerinin grafit tabakaları arasında bulunmasından dolayı, ilgili tabakaların aralarındaki mesafe artmaktadır. Bu aynı zamanda grafinin özelliklerini de değiştirir çünkü artan ara katman mesafesi grafin katmanları arasındaki elektronik bağlanmayı da etkilemektedir. Farklı interkalantlar, grafit interkalasyon bileşiklerinin, elektriksel, termal ve manyetik performansa odaklanan uygulamalar için farklı özelliklere sahip olmasına yol açabilmektedir Lee vd. (2011).

1.2.6. İndirgenmiş grafen oksit sentez yöntemi

Grafin nanotabakalar, bir nanometreden, birkaç mikrometreye kadar grafit oksit kimyasal indirgenmesi ile elde edilebilmektedir. İndirgeme, kimyasal ve termal olarak

yapılabilmektedir. Kimyasal yöntemler grafenin daha düşük sıcaklıklarda ve maliyette sentezlenmesini mümkün kılarken, bu yöntemlerle elde edilen grafen yüksek yoğunlukta yüzey kusurları içerebilmektedir Dreyer vd. (2010). İndirvenmiş grafen oksit sentez yöntemi ile elde edilen grafen tabakaları, iletken mürekkep ve boyalarda, polimer kompozitlerde, batarya elektrotlarda, süperkapasitörlerde, sensörlerde kullanılabilir.

1.2.7. Silisyum karbürün epitaksiyel üretim yöntemi

Bu yöntemde grafen tabakaları, silisyum karbürün yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile elde edilmektedir. Grafen tabakalarının boyutu silisyum karbürün boyutuna bağlı olarak değişmektedir. SiC yüzeyi, bu yöntemle elde edilen grafenin kalınlığını, hareketliliğini ve taşıyıcı yoğunluğunu etkilemektedir. Transfer elde etme zorunluluğu olmadığı için, bu yöntemle elde edilen grafenin öne çıkan özellikleri arasındadır. Ancak bu teknik, üretimde maliyeti bu yöntemin önemli dezavantajlarından birisidir (Sutter., 2009; Ohta vd., 2007).

1.2.8. CVD grafen üretim yöntemi

CVD ile grafen üretimi, bir hidrokarbon kaynağının ısıtılmış bir alttaş üzerinde termal olarak ayrışmasıyla gerçekleşmektedir. Alttaş olarak geçiş metalleri veya metal karbürler kullanılmaktadır. Geçiş metalleri grafen sentezinde en yaygın kullanılan alttaşlardır. Metal alttaşlar, reaksiyon sırasında reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmesi için bir katalizör olarak kullanılmasının yanı sıra grafen sentezinin büyüme mekanizmasını da etkilemektedir. Alttaş olarak farklı karbon çözünürlüğüne sahip ve katalitik etki gösteren birçok metal grafen üretiminde kullanılmıştır. Rutenyum, iridyum, platin, kobalt, paladyum, renyum, nikel, bakır ve demir bu metaller arasında yer almaktadır Zhang vd. (2013). Bakır, yüksek kaliteli tek tabakalı ve geniş alanda grafen sentezlemek için en yaygın olarak kullanılan geçiş metalidir. Bakırın karbon çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı reaksiyonlar yüzeyde gerçekleşmektedir. Ancak karbon çözünürlüğü yüksek olan nikel, demir gibi geçiş metallerinde bu durum gözlemlenmemektedir. Karbon çözünürlüğün yüksek olması karbon atomlarının geçiş metallerinin içerisine difüze olmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu durumda yüzeyde grafen filmlerinin yerine kalın ve amorf yapıda karbon filmleri gözlemlenmektedir. Bakır üzerinden grafen filmleri sentezlemek için başlangıçta bakır folyo yüksek sıcaklıklarda hidrojen ortamında tavlanmaktadır. Daha sonra grafen büyümesini başlatmak için sisteme hidrojen ve hidrokarbon kaynağı belirli oranlarda birlikte gönderilmektedir. Bakır folyo üzerinde grafen tabakaları oluştuktan sonra sistem oda sıcaklığında soğutulmaktadır. CVD tekniği ile grafen büyümesini etkileyen belirli parametreler vardır. Bu parametreler hidrokarbon kaynağının akış hızı, hidrokarbon/hidrojen oranı, büyüme sıcaklığı, sistemin basıncı ve geçiş metallerine uygulanan ön işlemlerdir Chen vd. (2015).

1.3. CVD grafenin transfer yöntemleri

Yüksek kaliteli grafen kirlilik, çatlaklar veya diğer kusurların olmadığı tek kristalli malzeme olarak tanımlanmaktadır. CVD tekniği kullanılarak geçiş metaller üzerinde yüksek kaliteli grafen filmler üretilebilmektedir. Ancak bu alttaşlar çoğu uygulama için uygun olmamaktadır. Bu nedenle CVD tekniği ile üretilen grafenleri istenilen alttaşa transfer etmek için ıslak, kuru, elektrokimyasal kabarcık (electrochemical bubble), roll to roll ve destek katmansız (support-free) gibi transfer yöntemleri kullanılmaktadır.

1.3.1. Islak transfer yöntemi

Islak transfer yöntemi en genel ifade ile geçiş metallerinin üzerinde sentezlenen grafeni farklı bir alttaşa transfer etmek için geçiş metallerinin aşındırılması işlemidir. Grafenin çok ince olan yapısından dolayı transfer esnasında çatlak veya kusur olmadan mükemmel grafen transferi son derece zordur. Bu sorunu çözmek için Reina ve arkadaşları 2008 yılında grafen/alttaş filmi üzerine spin kaplama yaparak bir polimer tabakası kullanmışlardır. Bu yöntem ile alttaş aşındırıldıktan sonra grafenler dağılmadan tek bir tabaka halinde farklı yüzeylere transfer edilebilmişlerdir. Söz konusu tekniğin basit, ucuz ve çeşitli alttaşlara uygulanabilir olması öne çıkan önemli avantajlarıdır. Ayrıca sentezlenen grafenler ile transfer edilen grafenlerin özelliklerinin birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bundan dolayı ıslak transfer yöntemi sıklıkla kullanılan bir tekniktir.

Islak transfer yönteminde ilk adım olarak polimerik tabaka spin kaplama ile grafen/alttaş üzerine kaplanmaktadır. İkinci adım olarak, alttaşı aşındıracak bir çözelti içerisine kaplanan malzeme yerleştirilmektedir. Alttaşın aşınmasıyla polimer/grafen tabakası çözelti içerisinden alınarak temiz bir su ile yıkanmaktadır. Üçüncü adım olarak yıkanmış polimer/grafen tabakası temiz su içerisinde istenilen bir alttaş üzerine transfer edilmektedir. Son olarak ise polimer tabakası transfer edilen alttaş yüzeyinden uzaklaştırılmaktadır.

Hem küçük hem de büyük molekülü polimerler kaliteli ve saf grafen transferi sağlamak için destek katmanı olarak kullanılmıştır. Ancak düşük molekül ağırlıklı polimerlerin grafen yüzeyinden kolay temizlenmesi ve kalıntı bırakmamasında dolayı yüksek molekülü polimerlere göre daha çok tercih edilmiştir Wood vd. (2015). Örneğin naftalin gibi düşük molekül ağırlığına sahip bir destek katmanı, grafenin elektronik özelliklerini etkilemeden süblimleşme ile temiz ve kalıntısız bir şekilde grafen yüzeyinden uzaklaştırılmıştır Chen vd. (2017).

1.3.2. Elektrokimyasal kabarcık transfer yöntemi

Bu yöntemde O_2 ve H_2 kabarcıkları elektrokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla üretilmektedir. Grafen bu yöntemde elektrot (katot veya anot) olarak kullanılmaktadır.

Kabarcıklar grafeni büyütüldüğü alttaştan ayırmak için soyulma kuvveti uygulamaktadır. Bu yöntem sadece elektrot olarak kullanımı uygun olan iletken alttaşlar için kullanılabilir. Metal alttaşı kimyasal olarak aşındıran geleneksel ıslak transfer yöntemlerinin aksine, bu yöntem grafenin sentezlendiği alttaş ile grafen filminin temiz bir şekilde birbirinden ayrılması sağlanmaktadır. Elektrokimyasal kabarcık yöntemi, kimyasal kullanımını en aza indirdiği için ve ölçeklenebilir olduğu için ekonomik olmaktadır. Ayrıca bu yöntemde grafenin sentezlendiği alttaş tekrardan kullanılabilir Ullah vd. (2021).

1.3.3. Kuru transfer yöntemi

İyonik sıvıların ve çözeltilerin yoğun şekilde kullanıldığı transfer tekniklerinde temiz ve kusursuz grafenler etmek oldukça zordur. Ayrıca grafen üretmek için kullanılan alttaşların tekrardan kullanılmaması transfer maliyetini oldukça arttırmaktadır. Bu gibi dezavantajları ortadan kaldırmak için kuru transfer yöntemi kullanılmaktadır. Kuru transfer yöntemi, yüksek kaliteli grafenleri istenilen yüzeylere transfer edebilmek için olanak sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntemde delaminasyon işlemi kullanıldığından grafenin üretildiği alttaşlar tekrardan kullanılmaktadır Ambrosi ve Pumera (2014). Kuru transfer yönteminde düşük bağlanma enerjisine sahip inorganik bir metal oksit grafen ayırma tabakası olarak kullanılmaktadır. Laminer metal oksitler, düz grafen katmanlarını kaliteli bir şekilde transfer etmek için ve grafenin transferini kolaylaştırmak için tercih edilmektedir. Ayrıca kuru transfer yöntemi olarak ısıyla yapışma gücünü kaybeden bantlar da kullanılmaktadır.

1.3.4. Roll to roll transfer yöntemi

Grafenlerin çeşitli uygulamalarda kullanılmasını sağlamak için yüksek kaliteli ve endüstriyel ölçekte grafen transferi büyük öneme sahiptir. Bu talebi karşılamak için roll-to-roll grafen transfer yöntemi geliştirilmiştir. Ayrıca bu yöntem grafen dışında farklı malzemelerin transferi için de kullanılmıştır. Roll-to-roll transfer yöntemi polimer kalıntısı içermeyen, ölçeklendirilebilir, kullanışlı ve ekonomiktir. Bu yöntemde maliyeti en aza indirmek için grafenin sentezlendiği alttaş tekrardan kullanılabilir. Roll-to-roll transfer yönteminde grafen ile alttaşı birbirinden ayırmak için itici güç olarak sıcak deiyonize su kullanılmaktadır. Bu yöntemdeki en önemli üç parametre; transfer hızı, sıcaklık ve silindirler arasındaki basınçtır. Laminasyon destekli roll-to-roll işleminde düşük transfer hızı, hafif ısıtım ve yüksek basınç kaliteli grafen transferinin gerçekleşmesini sağlamaktadır.

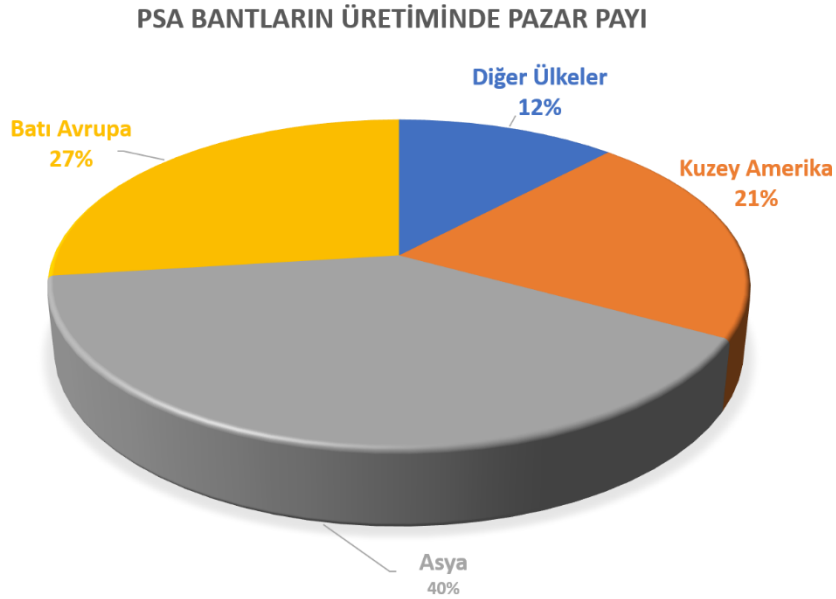
1.3.5. Destek katmansız transfer yöntemi

Destek katmanlı transfer yöntemi, grafeni belirli bir alttaşa transfer etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, destek katmanından gelen safsızlıklar transfer sonrasında tamamen giderilememekte ve grafenin kalitesini düşürebilmektedir. Bu nedenle destek

katmanlarının kullanılmadığı, çözücülere ihtiyaç duyulmadığı ve ek temizleme adımlarının gerekmediği alternatif yöntemlere ihtiyaç vardır. Destek katmansız transfer yönteminde ilk adım olarak hedef alttaşa elektrostatik bir yük yüklenmektedir. Elektrostatik yük bakır ile grafeni birbirinden ayırmak için kullanılmaktadır. İkinci adımda ise bakırın ıslak yöntemle aşındırılması yapılarak daha az kusura sahip yüksek kaliteli grafen transferleri yapılmaktadır. Statik yük kullanılarak gerçekleştirilen transferler, PMMA destek katmanlı ve roll-to-roll transfer yöntemiyle karşılaştırıldığında grafenler daha yüksek kalitelide elde edilebilmektedir Wang vd. (2013).

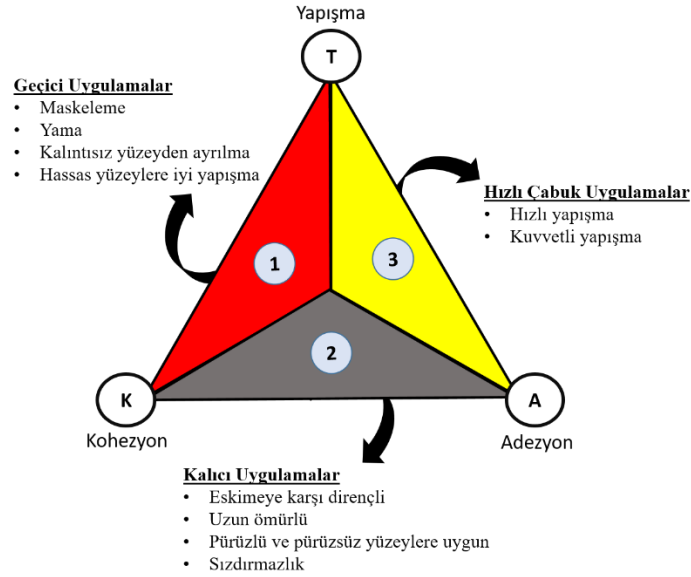
1.4. Basınca Duyarlı Yapıştırıcılar

Basınca duyarlı yapıştırıcılar (PSA'lar), günlük yaşamfa birçok tüketici ürününde en yaygın olarak kullanılan yapıştırıcı malzeme türlerinden birisidir. PSA'lar, düşük basınç altında herhangi bir alt tabakaya çok hızlı bir şekilde yapışabilen malzemelerdir PSA'lar, oda sıcaklığında düşük basınç uygulanarak kalıcı olarak çeşitli yüzeylere kuvvetli bir şekilde yapışabilmektedir (Czech ve Milker, 2005; Lin vd. 2007). Bu yapıştırıcılar, çözücünün uzaklaştırılması veya kimyasal reaksiyon gerektirmemesinden dolayı kullanımını kolay ve çevre dostu olarak öne çıkmaktadır. Yüksek performanslı PSA'ların pazarı ve teknolojisi, mevcut ve yeni alanlarda artan kullanımı sonucu hızla genişlemektedir. PSA'lar, arzu edilen doğal yapışkan özelliklerine sahiptir Cho, (2014). PSA'lar, yapışkan bantlar, etiketler, not defterleri, koruyucu folyolar, tıbbi yapıştırıcılar, medikal uygulamalar, ilaç taşınımı, elektronik endüstrisi ve otomobil kaplamaları gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. PSA'ların bant üretiminde kullanıldığı dünya pazar payına ait istatistikler Şekil 1.1' de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. PSA'ların bant üretiminde pazar payı

Basınca duyarlı yapıştırıcılarda bağlanma ve ayrılma için yapışkanın kompozisyonu büyük öneme sahiptir. Özellikle kullanım amacı açısından yapışkanların kompozisyonu istenen özelliklere göre ayarlanabilmektedir. PSA'larda adezyon, kohezyon ve yapışma kuvveti olmak üzere 3 önemli etken vardır. Adezyon kuvveti yapışma ve soyulma ile karakterize edilirken, kohezyon kuvveti ise kayma direnci (ve kısmen soyulma) ile tanımlanır. Bu özelliklerin özel dengesi olan adezyon/kohezyon dengesi, yapıştırıcının basınca duyarlı karakterini belirlemektedir (şekil 1.2). Yapıştırılmış olsun ya da olmasın herhangi bir PSA için hem yapışma hem de soyulma direnci, iki farklı işlemin işleminin nihai sonucu olarak düşünülebilir. Yapıştırma işleminin verimliliği, yapıştırıcının genellikle viskoz akış sergileme kabiliyetiyle ilgilidir. Soyulma direncini sağlamak için bağlama aşamasından sonra bir miktar bekleme süresi gerekebilir. Bu süre zarfında yapıştırıcı, dışarıdan uygulanan herhangi bir kuvvet olmaksızın akışkan formda olmalıdır. Bu koşullar altında yapışkanın sıvıya benzer davranışı ne kadar fazla olursa, bağ oluşumu da o kadar kuvvetlidir. Yapışkanın yüzeyden ayrılması ise, yapışkan kısmın hızlı bir şekilde deformasyonuna bağlıdır. Yapışkanın deformasyona karşı direnci çok önemlidir. Bu direnç ne kadar yüksekse, yapıştırıcıyı yapışan yüzeyden ayırmak için uygulanması gereken kuvvette o kadar yüksek olur Gutsche (2005).



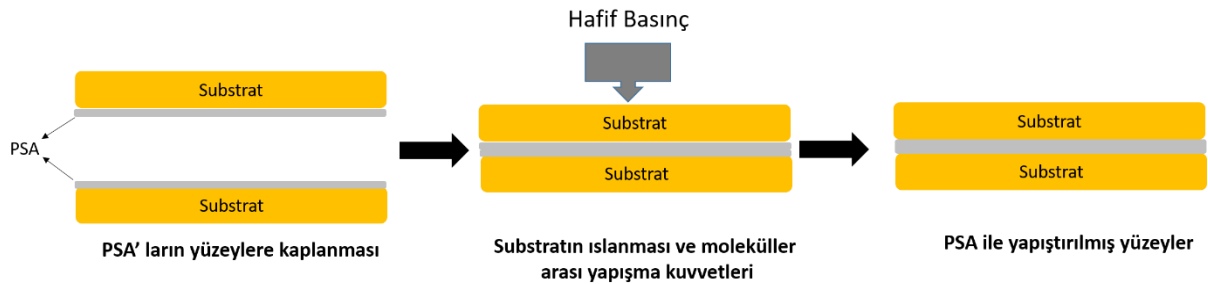
Şekil 1.2. Basınca duyarlı yapıştırıcılarda kompozisyon dengesi

PSA' larda yapıştırıcının yapısını etkileyen faktörlerden yapışma; yapışkanın ilk yüzeye temas ettiğiindeki bağlanma gücü, adezyon; yapışkan ile yüzey arasındaki bağ ve kohezyon ise yapıştırıcı malzemenin kendi yapısındaki bağ kuvvetleridir.

Yapışma, yapışkan bir filmin alt tabakadan ayrılmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Yapışkanın elastisitesi veya yapışacağı bir substrat yüzeyine hafif bir basınç altında kolaylıkla bağ oluşturma yeteneğinin ölçüsüdür Barquins ve Maugis (1981). Yapışma kavramı, hızlı tutunma, ıslanabilirlik, ilk yapışma veya hızlı yapışma olarak tanımlanmaktadır.

Soyulma direnci, standart koşullar altında PSA kaplı esnek bir malzemeyi belirli bir yüzeyden çıkarmak için gereken kuvettir. Soyulma direnci yapıştırıcının adezyon gücünü gösteren parametredir. PSA'nın adezyon gücü ne kadar yüksekse soyulma direnci de o kadar yüksek olmaktadır. Adezyon kuvvetini artırmak için Tg değeri düşük monomerlerin yapıya katılması gereklidir. PSA'ların Tg değeri düştükçe adezyon kuvvetleri de artmaktadır. Kayma direnci ise PSA'larda kohezyon kuvvetini belirleyen faktördür. PSA'lar, hem bağlama hem de bağların ayrılmasına izin veren tipik viskoelastik özelliklere sahiptir. Kalıcı yapıştırıcılar için en önemli etken bağların ayrılmasıdır. Yapışkan, esas olarak kayma ve sıyrılma direnci kuvvetleri arasında kırılmamalıdır. Yani kalıcı yapıştırıcılar, çıkarılabilir yapıştırıcılardan daha yüksek düzeyde bir kohezyon kuvvetine sahip olmalıdır. Kayma direncinin yani kohezyonun artırılması için Tg değeri yüksek monomerlerin yapıya katılması gereklidir. PSA'larda Tg değeri yükseldikçe kohezyon kuvvetleri de artmaktadır.

Yapıştırıcı ve alt tabaka arasındaki yapışmada birkaç farklı mekanizma gerçekleşmektedir Mehravar vd. (2018). Bu mekanizmaların ilki yapışkan ve alt tabaka arasında gerçek kimyasal bağlanma veya elektrostatik kuvvetler yardımıyla gerçekleşmektedir Shibakami ve Sohma (2018). Bu durumların dışında yapışma, moleküller arasında gelişen van der Waals kuvvetleriyle de olmaktadır. Ayrıca, yapıştırıcının alt tabakayı ıslatmasıyla ve ardından sertleşmesiyle gerçekleşmektedir Baek ve Hwang (2017). İyi bir yapıştırma elde etmek için ana kriter, yapıştırıcının yüzeyi ıslatması ve sertleşmesidir. Yapıştırıcıyı alt tabakaya uygulamak ve dağıtmak için önemli değişkenler bulunmaktadır. Bunların başında yüzey temas açısı, yapışkan viskozitesi ve alt tabakanın yapıştırıcıya kimyasal direnci gelmektedir. Şekil 1.3' de PSA bağlama sürecine dahil olan adımları göstermektedir.



Şekil 1.3. PSA bağlama mekanizması

İyi bir performansa sahip ticari olarak kullanılan PSA malzemeleri için akrilik, silikon, PU ve epoksi tabanlı sentetik polimerler tercih edilmektedir. Akrilik PSA'lar, en önemli ve yaygın olarak kullanılan yapıştırıcılardır Sato vd. (2015). Akrilik polimerler düşük Tg'ya sahip olmasından dolayı bantlar, etiketler veya koruyucu filmler gibi birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Akrilik PSA'lar saydam, renksiz, güneş ışınlarına ve

oksidasyona karşı dirençlidirler Baek ve Hwang (2016b). Akrilik PSA'lar ağırlıkça % 3-10 akrilik asit ve ağırlıkça % 90-97 alkil akrilat içeren kimyasal kompozisyonlardan oluşmaktadır. Yaygın olarak kullanılan akrilatlar butil akrilat (BA), heksil akrilat (HA), 2-etil heksil akrilat (2-EHA), izooktil akrilat ve desil akrilat örnek olarak verilebilir Karimi Shamsabadi ve Moghbeli (2017).

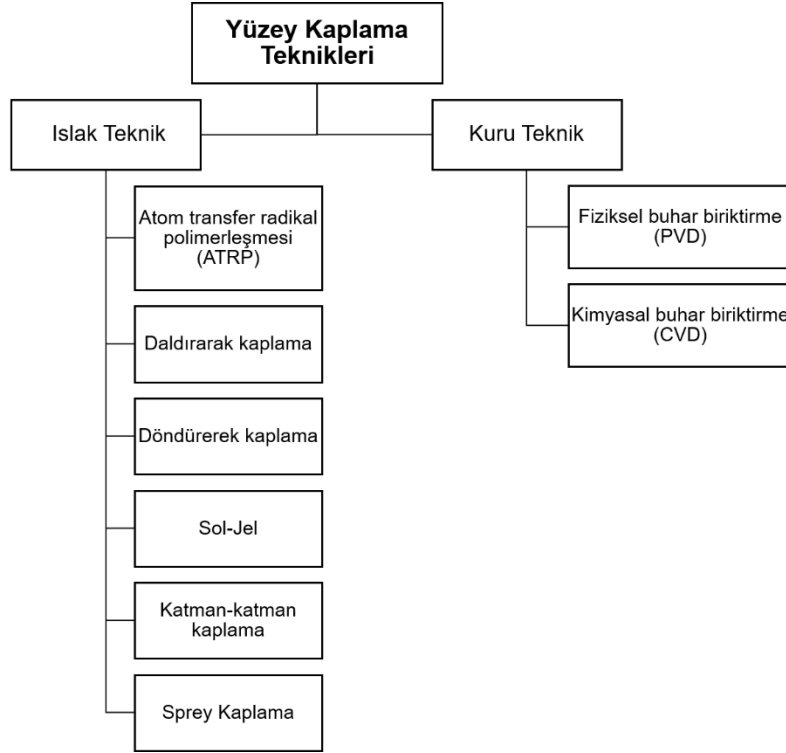
Tüm PSA türleri arasında, akrilik PSA'lar farklı yüzeyleri birbirine bağlamada en güçlü ve en etkili türler arasında yer almaktadır. Akrilik polimerlere dayalı PSA'lar, diğer polimerlere göre üstün yapısal yapışma özelliklerine sahiptirler Baek ve Hwang (2016a). Akrilatlarla birlikte farklı monomerler kullanılarak istenilen özelliklere sahip yapıştırıcılar elde edilmektedir. Yapıştırıcıların yapışma kuvvetini iyileştirmek için bazı çapraz bağlayıcılarda kullanılmaktadır. Çapraz bağlama genellikle kohezyonu iyileştirmek için kullanılan bir işlemdir.

Yapıştırıcı endüstrisinde akrilik PSA'lar pazarın yalnızca küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Akrilik PSA'lar çift taraflı kendinden yapışkanlı bantlarda, koruyucu folyolarda, filmlerde ve çeşitli tıbbi ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır Kowalski vd. (2013). Akrilik PSA'lar, yüksek şeffaflık, polimer uyumluluğu ve sararmama nedeniyle üstün optik özellikler, yüksek yapışma kuvveti ve mükemmel su direnci gibi çeşitli avantajlara sahiptir Zhang vd. (2019).

Akrilik PSA'lar genellikle çözücü bazlı olarak üretilmektedir. Bu da bazı dezavantajları beraberinde getirmektedir. Son zamanlarda, çeşitli PSA sınıfları arasında, çözücü içermeyen akrilik PSA'lar çevre dostu yapılarından dolayı popüler hale gelmiştir. Ayrıca ortam sıcaklığında yüksek üretim hızı sergilemişlerdir. Benzer şekilde, UV ile kürlenmiş çözücüsüz akrilik PSA'lar da son birkaç yılda oldukça yaygın hale gelmiştir. 2-EHA, akrilik asit ve butil akrilat gibi farklı akrilat monomerler kullanılarak çözücüsüz akrilik PSA'lar üretilmektedir (Czech ve Wesolowska, 2007; Kajtna ve Krajnc, 2011).

1.5. Yüzey Kaplama Teknolojileri

Bir malzemenin performansı büyük ölçüde malzeme yüzeyinin özelliklerine bağlıdır. Homojen yüzey kaplamalarının gerektiği durumlarda, düşük maliyetlerde yüksek kaliteli filmler üretebilen birçok farklı yüzey kaplama tekniği vardır. Bu yüzey kaplama teknikleri ıslak ve kuru olmak üzere iki ana başlık altında sınıflandırılmaktadır. Bu yöntemler Şekil 1.4'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Yüzey kaplama tekniklerinin şematik gösterimi

1.5.1. Islak kaplama teknikleri

Islak kaplama tekniği, sıvı halde bulunan çeşitli kimyasalları alttaş yüzeyine uygulayarak fiziksel ve kimyasal işlemlerin gerçekleştiği bir yöntemdir. Yüzeyde gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal işlemler sonucunda alttaş yüzeyine belirli özellikler kazandırılmaktadır. Genellikle ıslak kaplama yöntemlerinde özel bir ekipmana ihtiyaç duyulmamaktadır. Ayrıca bu yöntem kuru kaplama tekniklerine göre daha basit olup, uygulaması kolaydır. Bu bölümde anlatılan ıslak kaplama teknikleri hem endüstride hem de çeşitli araştırma alanlarında en çok kullanılan tekniklerdir.

1.5.1.1. Atom transfer radikal polimerleşmesi

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) kontrollü bir radikal polimerizasyon işlemidir. ATRP tekniği kullanılarak çeşitli vinil ve akrilik monomerlerin kontrollü bir şekilde polimerizasyonu gerçekleştirilmektedir (Matyjaszewski ve Tsarevsky, 2009). ATRP tekniğinde başlatıcı olarak alkil halojenür ve geçiş metali olan bir katalizör kullanılmaktadır. Genellikle ATRP tekniğinde en çok kullanılan geçiş metali bakırdır (Braunecker ve Matyjaszewski, 2007). ATRP, büyüeyebilen ancak uyuyan türler (dormant species) oluşturmak için tersinir olarak aktif olmamış (deactivated) radikallerin oluşturulması işlemidir. Uyuyan türlerin aktivasyonu polimer zincirinin büyümesini sağlamaktadır. Radikal oluşumu, zincir ucundaki halojenürü engelleyerek organik başlatıcıyı veya uyuyan türleri aktive eden geçiş

metal katalizörünün etkisi ile gerçekleşmektedir. ATRP kullanılarak, kontrollü molar kütlelere ve küçük polidispersiteye sahip polimerler elde edilmektedir (Mespouille ve ark., 2008).

1.5.1.2. Sol-Jel

Stöber tarafında geliştirilen sol-jel, silika nano parçacıkların üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir Ghimira ve Jaroniec (2020). Sol-jel yönteminde, metal alkoksitlerin yoğunlaşması ve hidroliz reaksiyonu ile filmlerin sentezlediği bir yöntemdir. Nihai ürünlerin özellikleri büyük ölçüde yoğunlaşma ve hidroliz oranlarına bağlıdır. Daha düşük boyutlu nano parçacıklar daha yavaş hidroliz hızlarında gerçekleşmektedir. Sol-jel yönteminin en büyük dezavantajı reaksiyon sonucunda meydana gelen yan ürünlerdir Wu vd. (2008).

1.5.1.3. Döndürerek kaplama

Döndürerek kaplama, bir alttaş yüzeyine kaplama yapmak için kullanılan en basit yöntemlerden birisidir. Döndürerek kaplama işlemi bir çözücü içinde kaplanacak malzemenin seyreltilmesi ile başlamaktadır. Seyreltilen çözelti daha sonra alttaş yüzeyine dağıtılmaktadır. Alttaş daha sonra yüksek hızlarda döndürülmektedir. Yüksek hızlardaki merkezkaç kuvveti, sıvının bir film oluşturması ve yüzeye yayılmasıyla sağlanmaktadır. Kaplanan filmin kalınlığı döndürme hızı, yüzey gerilimi ve çözeltinin viskozitesi ile belirlenmektedir. Döndürerek kaplama, genellikle düz bir yüzeyin oluşmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu yüzden yüzeyleri düzleştirme amacıyla da kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen malzemelerin kaplanması için döndürerek kaplama yöntemi kullanılabilir Nguyen (2012).

1.5.1.4. Daldırarak kaplama

Daldırarak kaplama, uygun ve kolay bir yaklaşım olmasından dolayı araştırma amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Daldırarak kaplama yöntemi, kaplanacak alttaşın bir çözeltiye daldırılması ve çözücüden dikey olarak çıkartılması işlemidir. Daldırarak kaplama işleminde kullanılan ana kuvvetler atalet kuvveti, viskoz sürüklenme, yerçekimi kuvveti ve yüzey gerilimidir. Daldırarak kaplamanın avantajları düşük maliyetli ve kaplama kalınlığının kolayca ayarlanabilir olmasıdır Sahoo vd. (2018). Bu teknik kullanılarak düzensiz ve karmaşık şekillere kaplamalar yapılabilir. Daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak üretilen kaplamalar homojen bir yapıya sahip değildir. Bu nedenle endüstriyel prosesler için uygun olmayan bir yöntemdir Kakaei vd. (2019).

1.5.2. Kuru kaplama teknikleri

Kuru kaplama teknikleri, bir alttaş yüzeyine herhangi bir çözücü temas ettirilmeden yüzeyde ince filmler oluşturulması işlemidir. Kuru kaplama teknikleri genellikle inert veya reaktif gazların kullanıldığı ve vakum ortamında gerçekleştirildiği bir yöntemdir. Kuru kaplama teknikleri ıslak tekniklerle karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. İlk olarak ıslak kaplama

yöntemlerinde çözücülerin kullanılması elde edilen kaplamaların safsızlık derecesini düşürmektedir. Kuru kaplama teknikleri herhangi bir çözücü içermediğinden saf bir kaplama elde edilebilir. Ayrıca çözücü kullanılmadığından dolayı da çevre dostu bir yöntemdir. Islak kaplama yönteminde kullanılan alttaşların girintili çıkıntılı kısımları mevcut ise sıvıların yüzey geriliminden dolayı bu kısımlara sıvıların ulaşması zordur. Bunun sonucunda yüzeyde homojen ve açı korurluk derecesi yüksek olan kaplamalar gerçekleştirilmeyebilir. Kuru kaplama tekniklerinde ise homojen ve açı korurluk derecesi yüksek olan kaplamalar yapmak mümkündür. Kuru kaplama yöntemiyle kaplanacak film kalınlığı hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Ayrıca yüksek kaplama hızlarında ince filmler elde edilebilir. Kuru kaplama tekniğiyle neredeyse her türlü alttaşa ince film kaplamaları yapılabilir. Kuru kaplama teknikleri fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) olarak ikiye ayrılabilir.

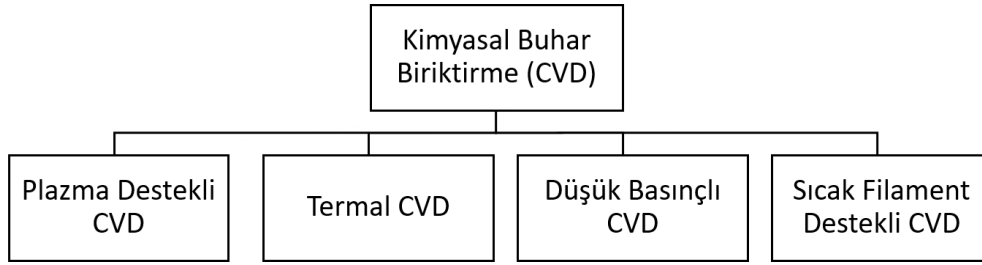
1.5.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

PVD, ince filmlerin ve yüzey kaplamalarının üretimi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. PVD tekniği endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca PVD yöntemine üstün özellikli kaplamalar gerçekleştirmek için farklı teknikler entegre edilebilmektedir. PVD, katı bir kaynağın yüksek vakum altında buharlaştırıldığı ve tekrardan yoğunlaştırarak bir alttaş üzerinde ince film üretme tekniğidir. PVD işlemi, bir katodik ark kaynağı kullanılarak yüksek vakumun (10^{-6} torr) sağlandığı bir vakum odasında gerçekleştirilmektedir. En yaygın PVD işlemleri püskürtme ve buharlaştırma teknikleridir Rane vd. (2018). Püskürtme işlemi buharlaştırma tekniğiyle karşılaştırıldığında, seramik ve refrakter metaller gibi buharlaştırma yoluyla kaplanması zor olan alttaşlar için daha uygun bir yöntemdir Li ve Aik Khor (2019).

1.5.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

CVD, genellikle vakum altında yüksek kaliteli ve yüksek performanslı katı malzemeler üretmek için kullanılan bir yöntemdir. CVD genellikle yarı iletken endüstrisinde ince filmler üretmek için kullanılmaktadır. CVD tekniğinde birçok işlem PVD tekniği ile benzerdir. Bu işlemler faz değişimi (buharlaşma, yoğunlaşma, vb.), difüzyon, ısı ve kütle transferidir. Ancak CVD işleminde kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır ve genellikle alttaş yüzeyinin yakınında veya üzerinde gerçekleşmektedir. CVD, reaktöre beslenen öncül moleküllerin belirli yöntemlerle kimyasal bağlarının parçalanması ve daha sonra parçalanan moleküllerin alttaş yüzeyinde tekrardan birleşerek katı bir film oluşturması işlemidir. CVD yöntemi kullanılarak karmaşık geometrilere sahip alttaşların tüm yüzeyleri tek seferde homojen ve açı korur bir şekilde kaplanabilmektedir. PVD tekniğinde ise kullanılan alttaşın her bir yüzeyi ayrı ayrı kaplanmalıdır. CVD yöntemiyle film kalınlığı, kaplama hızı, açı korurluk ve elde edilen filmlerin kimyasal bileşimleri kolay bir şekilde kontrol edilebilir.

Islak sentezlerde kullanılan polimer zincir büyümesini ve kademeli büyüme mekanizmalarını taklit etmek için çeşitli CVD yöntemleri bulunmaktadır. Zincir büyüme polimerizasyonunda besleme hattına gaz fazında tek bir çeşit monomer veya birden fazla monomerle birlikte uçucu bir başlatıcı gönderilmektedir. Kullanılan başlatıcılar veya monomerler termal olarak (başlatıcılı CVD (iCVD)), UV'ye maruz bırakılarak (foto-iCVD) veya plazma (PECVD) kullanılarak radikallere dönüştürülüp, polimerizasyonlar başlatılabilir. Ayrıca CVD yöntemleri, kullanılan reaktör tipine (sıcak duvarlı ve soğuk duvarlı), öncül tipine (metal-organik, polimer), basıncına (düşük, atmosferik ve yüksek) ve enerji girişinin türüne (termal, plazma, iyon ışını ve UV) göre ayrılmıştır. Endüstride ve araştırma uygulamalarında sıklıkla kullanılan bazı CVD teknikleri Şekil 1.5'de gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Kullanılan bazı CVD teknikleri

Bu proje kapsamında PSA'lar iCVD yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

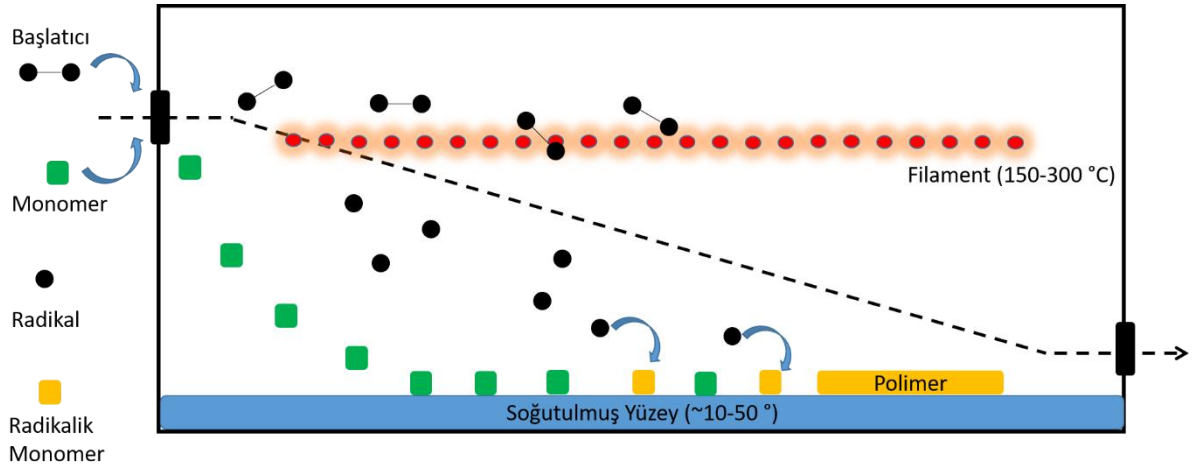
1.6. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD)

iCVD yöntemi en genel ifade ile sıcak filament CVD'nin bir alt türüdür. Sıcak filament CVD yönteminden farklı olarak, reaktöre monomer dışında başlatıcı ismi verilen kimyasallar da reaktöre beslenmektedir. Başlatıcılar, düşük enerji girdilerinde radikallere dönüşerek, daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek kaplama hızlarında filmler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu teknik düşük enerjili, tek adımlı ve çözücüsüz bir işlemdir. Polimerleşebilen bir vinil bağı içeren akrilik, metakrilik, stirenik gibi moleküller iCVD monomerleri olarak kullanılabilir. Reaktöre aynı anda iki veya daha fazla monomerin gönderilmesi ile kopolimer ya da terpolimerden oluşan ince filmler elde edilebilmektedir. Filmlerin kontrollü çapraz bağlanması için divinil veya trivinil gibi monomerik türler kullanılabilir. Martin vd. (2007).

Şekil 1.6' da kimyasal reaksiyon mekanizmasını göstermektedir. Burada monomer(ler) ve başlatıcı aynı anda reaktöre buhar fazında gönderilmektedir. Reaktöre gönderilen monomer(ler) düşük sıcaklıkta (genellikle 15–50°C) tutulan substrat yüzeyine adsorbe olmaktadır. Eş zamanlı olarak gönderilen başlatıcı da, genellikle 200–360° C' de

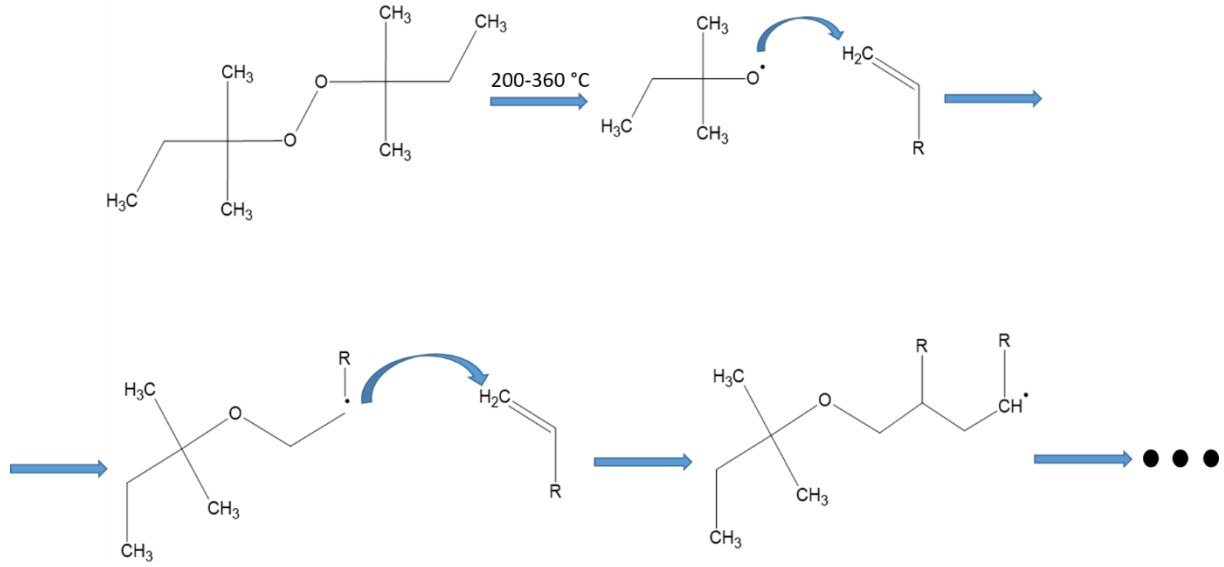
sıcak filamentler üzerinde veya yakınında parçalanmaktadır. Oluşan radikaller substrat yüzeyine adsorbe edilmiş monomer(ler) ile reaksiyona girmektedir. Polimerizasyon mekanizması çözelti fazı yığın polimerizasyonuna benzer bir şekilde devam etmektedir. Monomer(ler) ve başlatıcı reaktöre beslendiği sürece polimerizasyon devam etmektedir Coclite (2013).

iCVD yönteminde substratın yüzeyinde hem polimer sentezi hem de film oluşumu aynı anda gerçekleşmektedir. Bu nedenle, tek aşamalı üretim yöntemi için yalnızca monomerlerin ve başlatıcıların kullanılması yeterlidir. iCVD' de herhangi bir çözücü kullanılmamaktadır. Ayrıca bu yöntemde ek saflaştırma işlemlerine gerek duyulmamaktadır Yu vd. (2016).



Şekil 1.6. iCVD polimerizasyon mekanizması

iCVD işleminde radikaller, monomer moleküllerinin parçalanmasıyla değil başlatıcının parçalanmasıyla oluşmaktadır (Şekil 1.7). Başlatıcılar genellikle düşük sıcaklıkta termal ayrışmaya uğrayan ve kararsız bir bağa (örneğin, peroksitlerdeki O-O bağı gibi) sahip olan kimyasal bileşiklerdir. Başlatıcıyı parçalamak için gereken düşük enerjili girdi, monomer moleküllerinin bozulmadan kalmasını ve tüm işlevsellikleri tam olarak korumasını sağlamaktadır. Başlatıcı radikalleri, polimerizasyonu başlatmak için substrat yüzeyine adsorbe edilen monomer moleküllerinin vinil bağı ile reaksiyona girer ve zincir büyütme adımı yüzeyde gerçekleşmektedir Coclite (2013).



Şekil 1.7. iCVD polimerizasyon mekanizması Martin vd. (2007)

iCVD tekniğiyle polimer filmlerin kaplanması termal ve çözücüye duyarlı substratlar için oldukça avantaj sağlamaktadır. Alt tabakanın organik çözücülere maruz kalmasıyla ortaya çıkan problemleri (örneğin, tabakalara ayrılma, şişme veya bozulma gibi) azaltabilmektedir. iCVD tekniğinde yan ürünlerin oluşmaması, yan ürünlerden kaynaklanan artık kontaminasyon sorununu en aza indirilebilmektedir. iCVD tekniğinde düşük sıcaklıklar kullanıldığı için monomerlerin fonksiyonel grupları polimerizasyon sırasında tamamen korunmaktadır. iCVD' nin bu gibi özellikleri, biyosensörler, elektronik cihazlar, mikroakışkanlar ve membranlar gibi karmaşık yapılara sahip özel kimyasal ve biyolojik işlevler gerektiren cihazların fonksiyonelleştirilmesinde büyük avantaj sağlamaktadır (Martin vd., 2007; Park vd., 2014). Bu fonksiyonelleştirme işlemlerine buğu önleyici, kendi kendini temizleyen yüzeyler, hidrofobik, hidrofilik, yağ önleyici, ısıya veya pH' a duyarlı kaplamalar örnek verilebilmektedir.

Süperhidrofobik polimer kaplamalar hem düz yüzeylere hem de nanofiber gibi narin yüzeyler üzerine iCVD tekniğiyle yapılabilmektedir Ma vd. (2005). Monomer olarak 1H, 1H, 2H, 2H-perflorodesil akrilat (PFDA), başlatıcı olarak tert-butilperoksit (TBPO) kullanılarak iCVD ile kaplamalar yapılabilmektedir. 200 nm'ye kadar düşük fiber çaplarına sahip nanofiberler, ince bir PPFDA tabakası ile kaplanarak, nanofiber gözenekliliği korunabilmektedir. Hidrofobik kaplamaların iCVD yöntemiyle çevreci olarak üretilebilir olması giyilebilir cihazların ve tekstil gibi birçok alanlardaki kullanılabilirliğine imkan vermektedir.

Süperhidrofilik polimer kaplamalar (2-hidroksietil) metakrilattan (HEMA) ve 1-vinil-2-pirolidondan (VP) monomerleriyle birlikte çapraz bağlayıcı olarak etilen, başlatıcı olarak TBPO kullanılarak iCVD tekniğiyle yapılabilmektedir. Bu ince filmler suda şişerek hidrojelini oluşturabilmektedir. Hidrojeller, ilaç salımı ve kirlenmeyen yüzeylerin oluşturulması gibi

biyomedikal uygulamalar için kullanılan önemli polimer malzemelerdir Chan ve Gleason (2005).

Kurban malzeme olarak tasarlanan ince polimer tabakalar da iCVD tarafından kaplanabilmektedir. Kurban malzemeler, cihaz üretimi sırasında düşük dielektrik tabakanın yerini alan ve daha sonra bir boşluk oluşturmak için uzaklaştırılabilen yarı iletken endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Mümkün olan en düşük etkili dielektrik sabitini elde etmek için malzemenin tamamen uzaklaşması gerekmektedir. Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ile çapraz bağlanan poli (sikloheksil metakrilat) (CHMA), 270 ° C'lik bir ayrışma başlangıcına sahip olan ve termal tavlama sonrası % 99.7 lik kısmı uzaklaşan bir kurban malzeme yapmak için iCVD tekniğiyle kullanılabilir Chan ve Gleason (2006).

Nöral implantlarda biyopasivasyon kaplamaları için, başlatıcı TBPO ve monomer 1,3,5-triviniltrimetilsiklotrisiloksanın (V3D3) kullanılarak iCVD tekniği ile kaplamalar yapılabilmektedir. Burada üç fonksiyonlu olan monomer, oldukça çapraz bağlı bir polimer ağını oluşturur. Çapraz bağlar arasında kısa hidrokarbon zincirleri bulunur. Çapraz bağlama esnek siloksan halkalarıdır. Bu nedenle, kaplanan film, iğne delikleri oluşturmadan bükülmeye dayanacak kadar esnektir. Siloksan halka, kaplamaya yalıtım ve biyoinert özellikler kazandırabilmektedir Murthy vd. (2002).

Boya ile sentezlenen güneş pillerinde sıvı elektrolitin yerine polimer elektrolit olarak poli (2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) kullanılması için iCVD tekniğiyle kaplamalar yapılabilmektedir. iCVD PHEMA'nın başarılı entegrasyonu, gözenek doldurma yetenekleri sayesinde güneş pillerinde kullanılan titanyum dioksitin gözeneklerini rahatlıkla doldurabilmektedir. iCVD tekniği ile kaplanan TiO₂ sıvı elektrolit ile doldurulmuş hücreye kıyasla daha iyi performans gösterebilmektedir Nejadi ve Lau (2011).

iCVD tekniğiyle antimikrobiyal kaplamalar da yapılabilmektedir. Poli [(dimetilaminometil) stiren] (PDMAMS) kullanılarak naylon tekstil üzerinde antimikrobiyal kaplamalar oluşturmak için çalışmalar yapılabilmektedir Martin vd. (2007). Bu kaplamalarda, ASTM E2149 test prosedürüne göre gram-negatif E. coli ve gram-pozitif B. subtilis bakterilerinin % 99,9999'unu öldürebildiği görülmektedir. PDMAMS polimerinin üçüncül amino grubu fizyolojik koşullarda protonlanmaktadır Daha sonra hafif negatif yüklü bakteri membranı ile birleşmektedir. Ardından hidrofobik ana zincir omurgası lipid çift katmanlı membranı parçalayarak hücreyi öldürmektedir.

iCVD tekniği kullanılarak ısıya duyarlı polimerlerin kaplanması da mümkün olmaktadır. Isıya duyarlı özellikleriyle bilinen polimer P(NIPAAm) iCVD tekniğiyle kaplanabilmektedir. Bu polimer, yaklaşık 32 °C gibi düşük bir kritik çözelti sıcaklığı (LCST) değerine sahiptir ve vücut ısısına yakındır. LCST değerinin altında yüzey hidrofilik özellik gösterir. LCST değerinin üzerinde ise yüzey hidrofobik özellik göstermektedir. iCVD ile

kaplanan filmlerde ısıya duyarlı polimerler sayesinde ilaç salımı gibi çalışmalar yapılabilmektedir Alf vd. (2011).

iCVD tekniği ile basınca duyarlı yapıştırıcılar (PSA) da kaplanabilmektedir. Genellikle çözücü ortamında elde edilen PSA' lar bu teknikle tek aşamalı ve istenilen substratlarda elde edilebilmektedir. PSA'ların iCVD tekniği ile kaplanmasında akrilat monomerleri kullanılarak yapılabilmektedir. 500 nm gibi çok ince bir kaplama ile yüksek yapışma kuvveti sağlanabilmektedir. Bu da PSA'ların elektronik cihazların gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır Moon vd. (2018).

Çok sayıda çalışmada, iCVD'nin substrattan bağımsız olduğu ve düşük substrat sıcaklıklarında (10–50 °C arasında) gerçekleştiği gösterilmektedir. Polimerler kağıt, plastik, poli-dimetilsiloksan (PDMS), nanoparçacıklar, nanofiberler ve cam gibi birçok substrat üzerinde başarıyla kaplanabilmektedir. Elde edilen polimerler tam işlevsellik göstermektedir ve yüksek kaplama hızlarında elde edilebilmektedir. Katalizörlerin, plastikleştiricilerin, çözücülerin olmaması, iCVD polimerlerinin biyolojik uyumluluğunu geliştirmekte ve bu da biyomedikal uygulamalar için çok cazip hale getirmektedir. Akıllı yüzeyler, hidrofobik, hidrofilik oleofobik kaplamalar, ilaç salımı veya protein adsorpsiyonu için uyarıcıya duyarlı polimerler iCVD ile kolaylıkla elde edilebilmektedir. Birçok polimer iCVD tarafından kaplanabilmesi bu yöntemin savunma, otomotiv, medikal, tıp, elektronik gibi geniş bir kullanım alanına imkan vermektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

CVD-grafenin nano-imalat teknolojilerinde kullanımı için sentezlendiği katalizör yüzeyinden uygulamada kullanılacağı yüzeye transferi zorunlu olup, asıl zorlayıcı kısmı bu işlem oluşturmaktadır. Genellikle uygun bir katalizör yüzeyinde kusursuz grafen filmleri geniş alanda sentezlenebilse de, bu grafen farklı substrat yüzeylerine transfer edildiğinde arzu edilen kusursuzlukta ve geniş alanda olamamaktadır. Bu da bu malzemenin endüstriyel bir ürün olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Grafen sentezinden sonra, alttaş olarak kullanılan katalizörler, genellikle $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 veya $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ gibi çözücüler yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılır Zhang vd. (2017). Ancak, grafenin aşındırma ve aktarma işlemleri esnasında yırtılması oldukça muhtemeldir. Bu ihtimali azaltıp, güvenli bir transfer için genellikle polimer desteği kullanılmaktadır. Bu şekilde yapılan grafen transferi, polimer destekli transfer metodu olarak adlandırılır Kang vd. (2012). Polidimetil siloksan (PDMS) dayanıklı olması, reaktif olmaması, esnek olması ve çoğu çözücüye karşı dirençli olması sebebiyle sıklıkla grafen transferinde destek polimeri olarak kullanılmaktadır. PDMS, metal alttaş üzerinde sentezlenmiş grafen yüzeyi ile temas ettirilir, ardından metalin aşındırma işlemi tamamlanıncaya kadar mekanik destek olarak işlev görür. Bu adımdan sonra, PDMS üzerine aktarılmış grafen, SiO_2/Si veya pet gibi alttaşlar üzerine getirildiğinde grafen, düşük yüzey enerjili PDMS'den sıyrılır ve nispeten daha yüksek yüzey serbest enerjili alttaşlar üzerine transfer edilir (Lee vd. 2003; Kim vd. 2009). Polimetilmetakrilat (PMMA) polimer destekli grafen transferinde sıklıkla kullanılan bir diğer polimerdir. Bu amaçla, katalizör alttaş üzerindeki grafen üzerine PMMA kaplanır. PMMA, grafen ile arasında zayıf van der Waals kuvvetleri oluşan PDMS'den farklı olarak, grafen ile arasında kovalent bağlar oluşturur. Bu yöntem ile yapılan transfer işlemlerinde, bakır tabaka aşındırıldıktan sonra, grafen üzerindeki PMMA tabakası aseton yardımı ile uzaklaştırılır Li vd. (2009). PMMA kaplamasının tek tabakalı grafen tabakalarının transferi için kullanımı sırasında, grafen yüzey üzerinde çatlaklar ve zayıf noktalardan parçalanmalar gözlemlenmiştir. Ayrıca, PDMS ve PMMA filmlerinin grafen üzerinden uzaklaştırılması için kullanılan çözeltiler grafenin elektriksel ve fiziksel kalitesini düşürüp, elektron hareketliliğini azaltabilir. Geleneksel yarı iletken temizleme yöntemleri ile her ne kadar söz konusu polimerik kirleticiler temizlenebilse de, bu işlemler grafen tabakaları için zarar verici olmaktadır Pirkle vd. (2011). Polimer destekli grafen transferinin neden olduğu bu tarz olumsuzluklardan dolayı, özellikle son yıllarda, grafen transferi ile yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Termal ayırma bandı yöntemi büyük ölçekli grafen transferi için kullanılan alternatif yöntemlerden biridir. Caldwell ve arkadaşları, termal ayırma bandı yöntemiyle grafen

transferini kolaylaştırmak için SiC üzerinde epitaksiyel olarak büyütölmüş grafene çelik bir baskı plakası uygulamıştır Caldwell vd. (2010). Ardından, yapışkan kuvveti ile grafen SiC alt katmanından çekilmiştir. Çekilen grafen/bant istenilen alttaşa yerleştirildikten sonra, bant üzerine ısı uygulanmıştır. Bu işlem ile büyük ölçekli grafen transferi gerçekteştirilebilir.

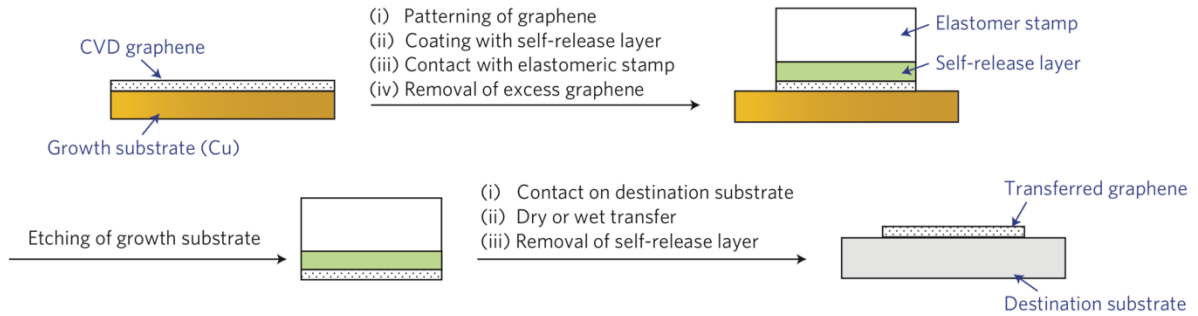
Roll-to-roll prosesi ile birlikte kullanılan termal ayırma bandı işlemi ile 30 inç boyuta sahip grafen transferi başarıyla gerçekteştirilmiştir Bae vd. (2010). Bu proses esnasında 8 inç çapındaki reaktör içerisinde bakır folyo üzerinde üretilen grafen, termal ayırma bandı ile tutturulmuş ve bakırın ayrılması için çözücölere maruz bırakılmıştır. Daha sonra esnek PET yüzeyine aktarılıp, 120°C sıcaklığa ısıtılıp, iki silindir arasında hareket ettirilmiştir. Uygulanan ısı ile bandın yapışkanlığı giderilmiştir, serbest kalan grafen esnek alt tabakaya yapışmıştır. Ancak, roll-to-roll işlemi sırasında, ruloların dönüş hızı çok hızlı olduğunda veya transfer edilecek alttaşın sert olduğu durumlarda, grafen transferi esnasında grafen katmanlarında çatlaklar ve delikler oluşabilmektedir. Ayrıca tıpkı grafen transferi esnasında destek polimeri olarak kullanılan PMMA gibi, termal ayırma bandına ait istenmeyen kalıntılar grafen yüzeyinde kalabilmektedir. Hong ve ark. ise roll-to-roll prosesinde, grafen yapısında yaşanan kusurları azaltmak için sıcak presleme metodunu kullanmışlardır. Bu metotta, bant/grafen/alttaş üçlüsünü sıcak rulolara yerleştirmek yerine, bant/grafen/alttaş üçlüsünü altından ve üstünden sıcak tabakalar ile preslemişlerdir. Böylelikle, roll-to-roll prosesine göre, kesilme stresiyle grafenin kopma olasılığı düşmüştür Kang vd. (2012).

Herhangi bir kimyasal kullanmadan da grafen transferi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Bu kapsamda Wang ve ark. tarafından gerçekteştirilen yöntemde, herhangi bir ara tabaka kullanılmadan SiO₂/Si wafer ve PET yüzeyleri elektrostatik jeneratör kullanılarak negatif yüklü hale getirilmiştir. Ardından grafen bu yüzeylere temas ettirilmiştir ve negatif yüklü yüzeyle arasında oluşan elektrostatik etkileşim sayesinde arzu edilen yüzeye aktarılmıştır Wang vd. (2013).

Son zamanlarda, grafenin plastik yüzeylere aktarılmasında, plastiklerin ısıtılıp yapışkan özellik kazandırılması ile grafenin transferinin gerçekteştirilmesi sıklıkla uygulanmaktadır. Örneğin, Polat ve ark. büyük ölçekli grafeni, laminasyon tekniği ile 100°C'de yapışkan özellik sergileyen PVC üzerine transfer etmişlerdir Polat vd. (2015). Benzer şekilde, Fehine ve ark. bakır folyo üzerindeki grafeni sıcak pres makinası yardımıyla ortalama sıcaklık ve basınç altında, düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen, polistiren, poli-laktit asit ve poli (vinilidenflorür-ko-trifloroetilen) polimer yüzeylerine transfer etmiştir. Bir başka yaklaşım ise, doğrudan alttaşın ısıtılması yerine, grafenin üzerine bir polimer tabakası kaplanıp, o tabakanın ısıtılıp yapışkan özellik kazandırılmasıdır Fehine vd. (2015). Kim ve arkadaşları bu yaklaşım ile poli

(metil metakrilat) ve poli(bütadien) içeren polimer tabakasını grafen üzerine elektrospın yöntemi ile kapladıktan sonra numune tutacağı ile transferi arzu edilen tabakanın üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra bu yapı azot gazı ile yüzeye bastırılıp, polimerlerin camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek olan 120°C'a ısıtılmıştır (T_g PBU = -95 °C and T_g PMMA = 105 °C). Bu sıcaklıkta yapışkan özelliği artan polimer tabakası ile grafen silikon ve plastik film gibi yüzeylere başarıyla transfer edilmiştir Kim vd. (2014).

Song ve ark. grafenin, hassas polimer ince filmler ve hidrofobik yüzeyler de dahil olmak üzere bir çok yüzeye transferini mümkün kılan bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 2.1) Song vd. (2013). Bu yöntem, grafen transferinde sıklıkla destek polimeri olarak kullanılan PDMS ile grafen arasına 'kendinden salınan' (self-release layer) kurban bir polimer tabakası yerleştirilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemde, kurban polimerin, PDMS tabakası ile arasındaki yapışma kuvveti, grafen ile transfer edilmek istenen yüzey arasındaki yapışma kuvvetinden daha düşük olması gerekmektedir. Böylelikle, grafen, transfer edilmek istenen yüzeye temas ettirildikten sonra, grafenin diğer yüzeyinde bulunan destek polimeri grafenden ayrılabilir.

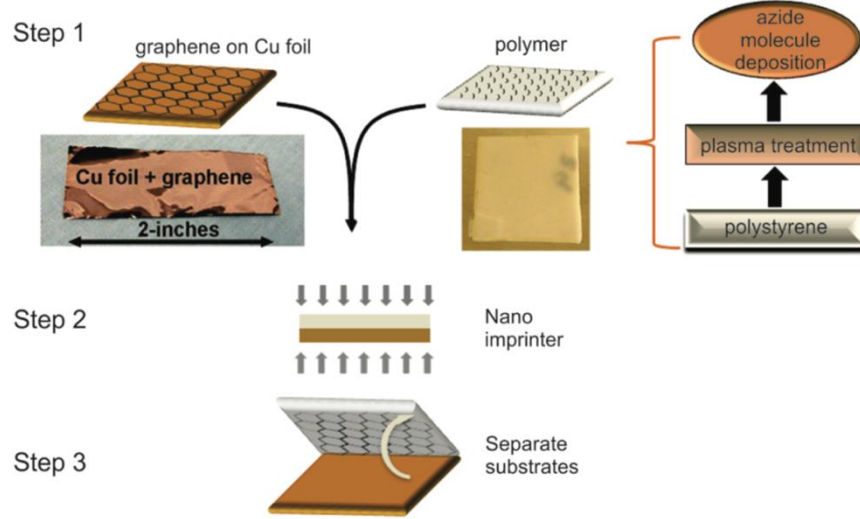


Şekil 2.1. Kendinden salınan polimer (SRL) ile yapılan grafen transferinin şematik gösterimi

Lock ve ark. ise CVD ile sentezledikleri grafeni doğrudan polimer yüzeyine aktarmak için, öncelikle polimer yüzeyini plazmaya maruz bırakıp ardından dip kaplama yöntemi ile azid bağlayıcı molekülleri yüzeye kaplayarak yapışkanlığını artırmışlardır Lock vd. (2011). Daha sonra grafeni, modifiye edilmiş polimere temas ettirip, imprinter ile ısı ve basınç altında, grafenin bakır folyodan ayrılıp, plastik yüzeyine transferi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.2'de transferin akış şeması, şematik olarak gösterilmiştir.

Şimdiye kadar verilen literatür özetinden de anlaşılacağı gibi yüzey uyumsuzlukları ve transfer sürecinde kullanılan kimyasal/fiziksel işlemlere dayanamama gibi problemlerden dolayı ticari öneme sahip bir çok malzeme yüzeyine geniş alan grafen transferi yapılamamaktadır. CVD grafen ile ilgili güncel literatürün önemli bir kısmını bu süreçleri iyileştirme adına yapılan

çalışmalar oluşturmaktadır. Yuarıda verilen birkaç çalışmada başarılı transfer süreçleri geliştirilse de, halen endüstriyel bir uygulama ortaya çıkmamış olup, daha yenilikçi yaklaşım gereksinimi mevcuttur.



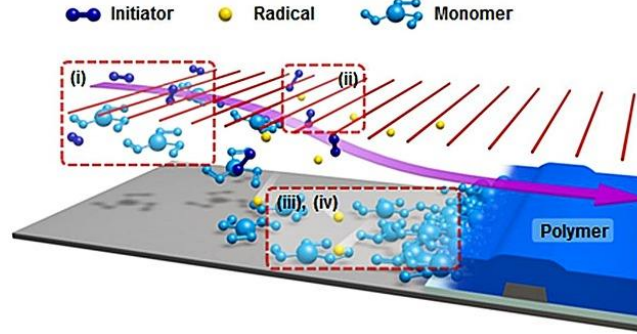
Şekil 2.2. Azid molekülleri yardımı ile grafen transfer işleminin akış şeması: 1. Adımda, grafen Cu folyo üzerinde CVD yöntemiyle sentezleniyor ve bu prosesden bağımsız olarak polimer yüzeyi, reaktiviteyi artırmak için muamele ediliyor. 2. Adımda, her iki alt tabaka imprinter'a yerleştiriliyor. 3. Adımda, grafen alttaştan ayrılıp polimer yüzeyine aktarılıyor.

Bu proje önerisinde, grafen transferi için farklı bir yaklaşım ele alınmıştır. Bu yaklaşımda, CVD-grafeni arzu edilen substrat yüzeyine transfer etmek için fonksiyonel polimerik nanokaplamaların kullanılması öngörülmüştür. Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip polimerik bileşikler, uygun bir kaplama tekniği ile bir malzeme yüzeyine ince bir film halinde kaplandığında, kaplandığı malzemenin yığın yapısını etkilemeden yüzey özelliklerini arzu edilen şekilde değiştirilmesini sağlamaktadır. Burada önemli olan istenilen fonksiyonel özelliği sağlayacak polimerin ya da monomerin seçimi ve kullanılacak kaplama tekniğinin hem yüzey hem de kaplama malzemesi ile uyumlu olmasıdır. Polimer kaplama teknikleri genel olarak; ıslak ve kuru teknikler olarak ikiye ayrılmakta olup; bunlardan en sık kullanılanları polimerlerin bir çözücünde çözündürülüp istenilen yüzeye çözelti muamelesi ile transfer edilmesine dayanan ıslak tekniklerdir. Uygun bir çözücünde çözdürülen polimer; daldırma, damlatma, püskürtme, döndürme (spin) gibi yöntemler ile yüzeye kaplanır ve sonrasında çözücü buharlaştırılır. Bazı durumlarda ise uygun bir çözücü içerisinde polimerleşme yüzeyde monomerlerin tepkimesi ile gerçekleştirilir ki bu tekniklere temelden çıkma (bottom-

up) stratejiler adı verilir. Yapısında çözücü barındıran bu tekniklerin en önemli dezavantajı; kullanılan çözeltilerin yüzey üzerinde yarattığı tahribatlardır. Ayrıca kullanılan çözeltilerin getirdiği safsızlık ve maliyetin yanı sıra çevreye, insan sağlığına olumsuz etkileri de mevcuttur. Bu tür ıslak tekniklere alternatif olarak son yıllarda kuru bir buhar temelli teknik olan CVD'nin polimerik kaplama sentezinde kullanımı artmıştır. CVD ile polimer sentezinde, buhar fazına geçirilen monomerler gerekli koşullar sağlandığında yüzey üzerinde polimerleşerek katı polimerik ince filmleri oluşturmaktadır. Bu sürecin en önemli avantajı, polimerleşmenin tek adımda aracısız olarak substrat yüzeyinde gerçekleşmesidir. Sürecin çözücüsüz olması ve monomer harici herhangi bir kimyasal içermemesi CVD tekniğinin bir diğer önemli avantajıdır. CVD parametreleri değiştirilerek, kaplanacak polimerin yapısal ve morfolojik özellikleri ayarlanabilmektedir. Polimerleşme için gerekli aktivasyon enerjisinin sağlanma biçimine göre polimer CVD işlemi değişik adlar almaktadır. Bunlardan en yaygınları plazmanın kullanıldığı plazma destekli CVD ve nispeten yeni bir teknik olan başlatıcılı CVD (iCVD: Initiated CVD) tekniğidir.

Bu çalışmada grafen transferine aracılık edecek fonksiyonel polimerik nanokaplamalar arzu edilen substrat üzerine iCVD tekniği ile kaplanacaktır. iCVD, polimerik ince filmlerin yapı taşları olan monomerlerden tek adımda kaplanmasına olanak veren temelden çıkma (bottom-up) bir film kaplama stratejisidir. Bu yöntemde polimerleşme için gereken aktivasyon enerjisi, substratın 1-2 cm üzerine yerleştirilen filament tellerinden sağlanır, substrat ise oda sıcaklığında tutulur Lau vd. (2006). Substrat kaplama esnasında herhangi bir yüksek sıcaklığa ve çözücüye maruz bırakılmadığı için narin yüzeyler bile üniform bir şekilde kaplanabilir. iCVD reaktörüne beslenecek kimyasal türlerin yapısına bağlı olarak arzu edilen fonksiyonel özellikler substrat yüzeyinde elde edilebilir. Yönteme "başlatıcılı" denmesinin nedeni ise, CVD reaktörüne monomer buharının yanı sıra, başlatıcı (initiator) adı verilen bileşiklerin de beslenmesidir. Başlatıcı molekülleri düşük sıcaklıklarda parçalanarak polimerleşme mekanizmasında gerekli serbest radikallerin oluşmasını sağlar ve bu sayede polimerleşme için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek kaplama hızlarını artırır Lau vd. (2006). Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yapılan kaplamalarda gözlemlenen ve substrat üzerindeki aşırı enerji yoğun plazma atmosferinden kaynaklanan polimer kaplamalardaki birtakım kusurlar, deformasyonlar, kontrol edilemeyen kimyasal yapılar ve benzeri olumsuzluklar iCVD yönteminde en aza indirilmiştir. Bu sayede polimer ve hatta kâğıt gibi narin ve dayanıksız yüzeyler bile başarı ile kaplanabilmektedir Çıtak vd. (2019). Şekil 2.3' de şematik olarak gösterilen iCVD yönteminde ilk olarak sıcak filamentlerin etrafında başlatıcı moleküllerinin parçalanması ile serbest radikal türler oluşturulur. Buhar fazındaki monomer molekülleri ise soğutulmuş substrat yüzeyinde fiziksel olarak adsorplanır.

Polimerleşme ise yüzeyde adsorplanan monomer molekülleri ile gaz fazından yüzeye difüzlener radikal bileşiklerin tepkimesi ile başlatılarak klasik serbest radikal polimerleşmesine benzer bir şekilde ilerler ve sonlanır Moon vd. (2015).



Şekil 2.3. iCVD işlem mekanizmasının şeması : (i) buharlaştırılmış monomerler ve başlatıcıların reaktör içine girerler, (ii) başlatıcılar, substrattan uzakta konumlandırılan $\sim 200^\circ\text{C}$ ile $\sim 260^\circ\text{C}$ arasında ısıtılan filamentlerle (kırmızı çizgiler) temas ederek radikallere termal olarak ayrılırlar, (iii) daha sonra monomerler ve başlatıcı radikalleri, soğutulmuş bir alt tabakanın (10°C ile 40°C arasında) yüzeyine adsorbe edilir, (iv) burada ince filmler oluşturmak için serbest radikal polimerizasyona tabi tutulurlar.

iCVD tekniği ile günümüze kadar çok farklı fonksiyonel özelliklere sahip polimerik malzemeler birçok yüzeye başarı ile kaplanmıştır Wang vd. (2017). Bu proje önerisi ile iCVD teknolojisi kullanılarak ilk kez basınca duyarlı yapıştırıcı (PSA: pressure sensitive adhesive) nanokaplamalar buhar fazında farklı yüzeylere kaplanacaklardır. Basınca duyarlı yapıştırıcı adı üstünde bir tür yapıştırıcı olup, gündelik yaşamda çok sık kullanılan yapışkan bantlarda bulunan yapıştırıcıdır. Basınca duyarlı yapıştırıcılarda özel bir formülasyon bulunur, bu formülasyon sayesinde bu yapıştırıcılar yapışkanlık ve yoğun kıvam sağlayan viskoziteyi elastiklik ile birleştirir Creton (2003). PSA'lar üzerine bir basınç uygulandığında bu malzemeler yüzeyi ıslatmadan iyi yapışırlar ve kendi içlerinde eşit derecede katı ve serttirler. Bunu sağlayabilmek için, yapıştırıcı madde özel ham maddelerin karışımından oluşmalıdır. PSA'lar ile yapışkan bant üretiminde bu hammaddeler çözelti kazanlarında uygun çözücülerde çözdürülerek plastik taşıyıcı malzeme bobinler yardımı ile kazanlardan geçirilir ve bir seri sıkma-kurutma işleminin ardından rulolara sarılır. Arzu edilen yapışkan bant özellikleri kullanılan hammaddelere göre şekillendirilir. Bu işlemler için genellikle akrilatlar kullanılır ve Poli (2-etilheksil akrilat) (PEHA) bunların en önemlisidir. PSA üretim kazanlarına eklenen ana hammadde PEHA endüstriyel olarak serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak üretilmektedir.

PSA'lar düşük basınçta temas halinde neredeyse bütün yüzeylere yapışacak şekilde tasarlanırlar. Bu özel malzemeler bağlanma prosesi süresince fiziksel bir dönüşüme ya da kimyasal bir tepkimeye maruz kalmazlar. Bunun için, yapışkanın reolojik özellikleri spesifik uygulama için dikkatlice ayarlanmalıdır. Bu da PSA'ların yapımında kullanılan polimerler ve bazı eklentilerin çeşitleri ve kompozüsyonlarının seçiminden geçer Sun vd. (2013). PSA'lar yumuşak, deforme edilebilir katı malzemeler olup, formülasyona bağlı olarak iki yüzey arasında bağ açımı sırasında fibril köprüleri oluştururlar. Normal koşullarda yumuşak yapışkan özelliği için camsı geçiş sıcaklığının $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında olması arzu edilir. Bu düşük Tg değerlerine sahip akrilik polimerlerden poli(bütül akrilat) ve poli(2-etilheksil akrilat) normal koşullarda yumuşak ve yapışkandır. Bu tarz akrilat temelli PSA'lar optimizasyon için daha uygundur. Örneğin, bu malzemelerin kayma gerilmeleri gibi mekanik bazı özelliklerini artırmak için yapıya akrilik asit, polimetil metakrilat gibi reolojik özellikleri farklı polimerler de adezyon kuvvetlendirici olarak eklenebilir (Creton vd., 2001; Zosel, 1998).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

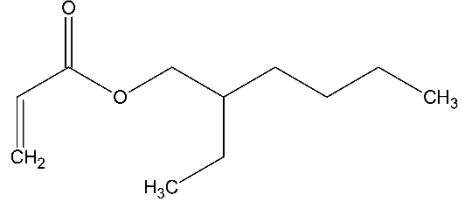
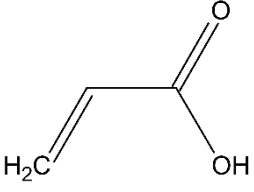
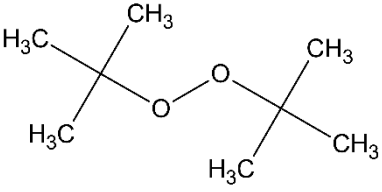
Proje kapsamında CVD-grafen sentezi için kullanılan kimyasallar Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. CVD-Grafen sentezi için kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Marka	Safılık
Bakır Folyo (25 µm)	Alfa Aesar	%99.8
Hekzan	Sigma-Aldrich	≥%99
Argon Gazı	Doğan Oksijen	%99.99
Hidrojen Gazı	Doğan Oksijen	%99.99
Azot Gazı	Doğan Oksijen	%99.99
2-Propanol	Tekkim	%99.5
Aseton	Tekkim	%99.5
Nitrik asit	Tekkim	%65

Proje kapsamında iCVD ile polimerik ince film kaplama çalışmalarda kullanılan kimyasalların listesi Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. iCVD ile polimerik ince film kaplamalarında kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Marka	Safılık	Kimyasal Yapı
2-etilheksil akrilat (monomer)	Sigma	%98	
Akrilik asit (monomer)	Sigma	%99	
ditert butil peroksit (başlatıcı)	Sigma	%98	

3.2. Düşük basınçlı CVD (LPCVD) tekniği ile grafen üretimi

Grafen sentezinde katalizör olarak bakır folyo istenilen ebatlarda kesilmiştir. Ticari bakır folyonun yüzeyinde organik ve okside olmuş safsızlıklar bulunmasından dolayı ön temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bakır folyo ilk olarak yüzeyindeki organik safsızlıkları gidermek için 10'ar dakika sırasıyla aseton ve 2-propanol'e maruz bırakılmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Daha sonra, hacimce %5 oranında hazırlanmış nitrik asit solüsyonuna 25 saniye boyunca maruz bırakılmıştır. Ardından içerisinde saf su bulunan 3 cam petri kabına sırayla daldırılmıştır. Bu işlemlerin ardından bakır folyo, LPCVD reaktörünün içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 3.1). Hekzan, grafen oluşumu için karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Hidrojen ve argon gazları sırasıyla reaktif ve taşıyıcı gazlar olarak kullanılmıştır.

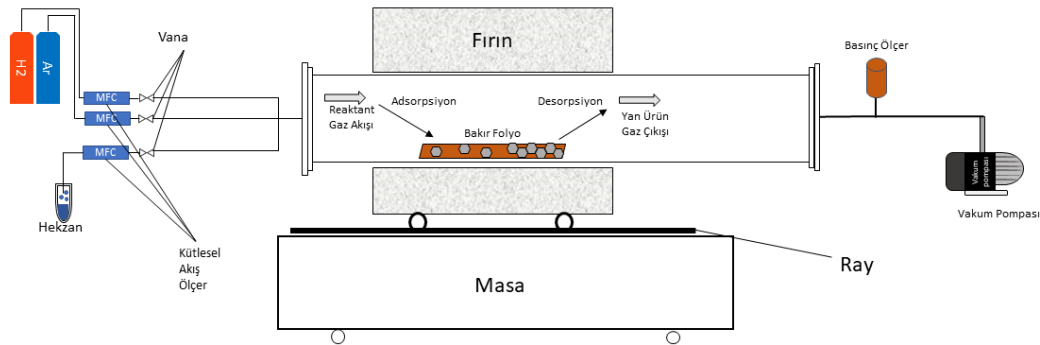
Reaktör basıncı 10 mtorr civarına düştükten sonra, sistem 10 dakika boyunca 300 sccm argon gazı ile pörj edilmiştir. Daha sonra reaktör sıcaklığı 950°C'ye ayarlanmış olup, bu sıcaklığa ulaşana kadar 100 sccm argon ve 10 sccm hidrojen gazı reaktöre beslenmiştir. Bu

sıcaklığa ulaşıldığında, bakır yüzeyini tavlamak amacıyla 30 dakika boyunca 10 sccm hidrojen gazı sabit sıcaklıkta reaktöre beslenmiştir. Sonrasında, reaktöre hekzan, argon ve hidrojen beslenmiştir. Deneylerin, gerçekleştirildiği, akış hızları ve reaktör sıcaklıkları Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3 Grafen sentezinde kullanılan parametreler

Numune adı	Topla akış hızı	Hekzan akış hızı (sccm)	Argon akış hızı (sccm)	Hidrojen akış hızı (sccm)	Sıcaklık (°C)
G1	Düşük akış hızı	2,5	23,1	1,9	870
G2	Düşük akış hızı	2,5	23,1	1,9	950
G3	Düşük akış hızı	2,5	23,1	1,9	1030
G4	Orta akış hızı	2,5	46,3	3,7	870
G5	Orta akış hızı	2,5	46,3	3,7	950
G6	Orta akış hızı	2,5	46,3	3,7	1030
G7	Yüksek akış hızı	5,0	92,5	7,5	870
G8	Yüksek akış hızı	5,0	92,5	7,5	950
G9	Yüksek akış hızı	5,0	92,5	7,5	1030

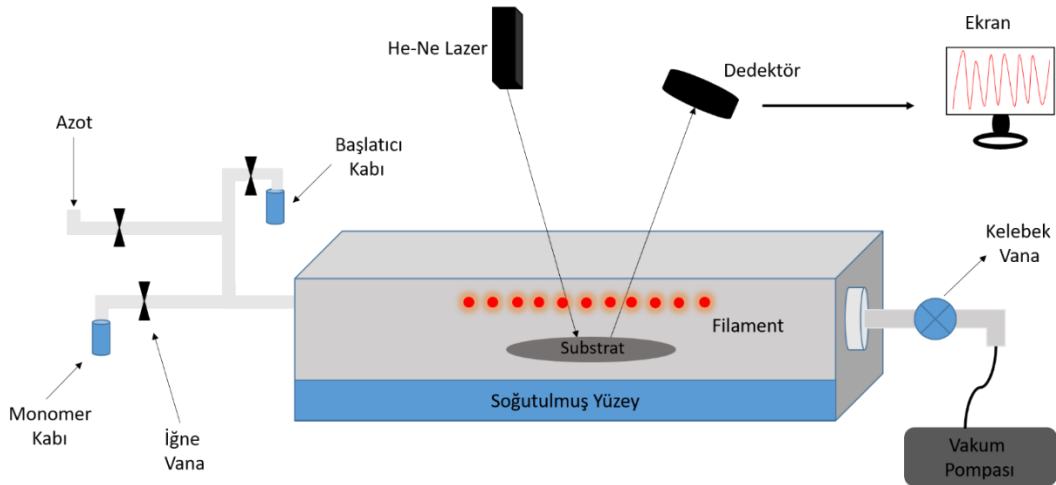
Kaplama sonrasında, sistemin fırın kısmı kaydırılarak reaktörün folyonun bulunduğu kısmı ısı kaynağından uzaklaştırılmıştır. Bu sayede hızlı bir soğuma gerçekleştirilmiştir. Reaktör sıcaklığı oda sıcaklığına düştüğünde vakum kırılmış ve reaktör basıncı atmosfer basıncına getirilmiştir. Son olarak, grafen kaplı bakır folyo reaktör içerisinden alınmıştır.



Şekil 3.1 Grafen kaplaması için kullanılan LPCVD reaktörünün şematik çizimi

3.3. iCVD Tekniği ile Basınca Duyarlı Nano Yapıştırıcı (PSA) Kaplama Sentezi

PSA kaplamaları özel olarak tasarlanmış, Şekil 3.2’de şematik çizimi gösterilen iCVD sisteminde sentezlenmiştir. Reaktör sistemi yağlı tip vakum pompası (Edwards) kullanılarak vakuma alınmıştır. Sistemde ilk olarak önemli bir PSA bileşeni olan poli(2-etil heksil akrilat (PEHA) kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 2-etil heksil akrilat (EHA) monomeri ve başlatıcı olarak kullanılan tert-bütül peroksit (TBPO) sırasıyla 70°C ve oda sıcaklığında buharlaştırılarak sisteme beslenmiştir. PEHA kaplama çalışmalarının ardından, PSA olarak proje kapsamında poli(2-etil heksil akrilat-akrilik asit) kopolimer kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun için sisteme EHA monomerinin yanı sıra akrilik asit (AA) monomeri de beslenmiştir. Kaplama esnasında EHA ve AA ayrı kaplarda sırasıyla 70°C ve oda sıcaklığında buharlaştırılarak reaktöre beslenmişlerdir. Başlatıcı ve monomerlerin akış hızları manuel olarak iğne vanalar yardımıyla (Swagelock) ayarlanmıştır. Toplam akış hızları tüm kaplamalarda 1,2 sccm’de hızında sabit tutulmuştur. Reaktör basıncı tüm kaplamalarda bir kelebek vana ve PID basınç kontrolcüsü (MKS) yardımıyla 600 mtorr’da sabit tutulmuştur. Reaktör basıncı kapasitans tipi manometre (MKS, Baratron) ile ölçülmüştür. Reaktör taban sıcaklığı çevirmeli su soğutucusu ile istenilen sıcaklıklara ayarlanmıştır. Sistem tüm çalışmalarda kaplama öncesi ve sonrasında ultra saf azot gazı ile pörj edilmiştir. Reaktör tabanına yerleştirilen alttaşın yüzeyden 20 mm yükseklikte, 12 paralel tungsten telden oluşan filament ızgarası yerleştirilmiş ve filament sıcaklıkları bir varyak aracılığı ile tellerden elektrik akımı geçirilerek 180°C - 270°C arasında ayarlanmıştır. Filament sıcaklığı tellerden birine doğrudan bağlı bir K tipi termokapl (Omega) bağlanarak ölçülmüştür. Silikon tabaka yüzeyi üzerinde biriken polimer film kalınlığı 633 nm He-Ne lazer kaynağı (Uniphase) ve bir lazer güç ölçerden (Thorlabs) oluşan interferometre sistemi ile sürekli olarak izlenip, istenilen kalınlığa ulaştığında kaplama durdurulmuştur. P(EHA-AA) kopolimer kaplamaları için kaplama koşulları Tablo 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.2. iCVD sistemi şematik gösterimi

Tablo 3.4. P(EHA-AA) kopolimerinin iCVD kaplama koşulları

Numune	EHA Akış Hızı (sccm)	AA Akış Hızı (sccm)	TBPO Akış Hızı (sccm)	Kaplama Basıncı (mtorr)	Filament Sıcaklığı (°C)	Substrat Sıcaklığı (°C)
EA1	0,7	0,5	0,8	600	240	30
EA2	0,6	0,6	0,8	600	240	30
EA3	0,5	0,7	0,8	600	240	30

3.4. Serbest radikal polimerizasyon ile P(EHA-AA) sentezi

Proje kapsamında iCVD tekniği ile sentezlenen P(EHA-AA) filmlerinin kimyasal yapısını karşılaştırmak için, P(EHA-AA) kopolimeri geleneksel serbest radikal polimerizasyon tekniği ile de sentezlenmiştir. Bunun için ilk olarak 1 gr EHA, 1 gr AA ve başlatıcı 30 mg benzoil peroksit, 20 mL etil asetat çözücüsü içinde 3 boyunlu ve yuvarlak dipli cam reaksiyon balonunda karıştırılmıştır. Monomerler ve başlatıcı tamamen çözüldükten sonra reaksiyon balonu 80 °C'deki yağ banyosuna koyulmuş ve reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon 6 saat boyunca azot ortamında devam ettirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon yağ banyosundan çıkarılmış ve oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilmiştir. Oda sıcaklığına geldikten sonra etil asetat çözücüsü içindeki polimer metanol içerisine eklenerek polimerin çöktürülmesi sağlanmıştır. Bu işlem en az 5 kez tekrarlanmış ve saflaştırma işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen polimer daha sonra istenilen yüzey üzerine spin kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır.

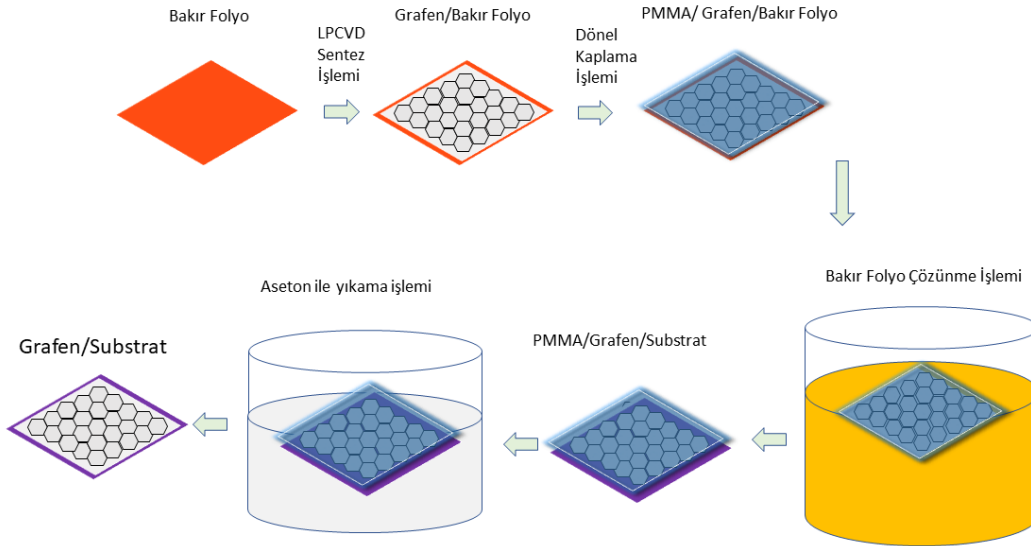
3.5. Poli (vinil pirolidon) (PVP) nanofiberlerin elektrospin yöntemi ile üretimi

iCVD kaplamaları için altlık olarak kullanılan PVP nano fiberleri, laboratuvar ölçekli bir elektrospin sistemi (NE-100, Inovenso) kullanılarak üretilmiştir. İlk olarak 0,5 g PVP ($M_w = 1.3 \times 10^6$) 4 mL saf su içinde çözülmüş ve 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan çözelti bir şırınga pompası kullanılarak 2 mL/saat hızında paslanmaz çelik uçlu şırınga ile beslenmiştir. Alüminyum folyoların yerleştirildiği uç ile kolektör arasına 20 kV elektrik potansiyeli uygulanmıştır. Kolektör ile uç arasındaki mesafe 15 cm olarak ayarlanmıştır. Üretilen nanofiberler alüminyum folyo üzerinden toplanmıştır.

3.6. Geleneksel Grafen Transfer Prosedürü

LPCVD yöntemi ile yüzeyinde grafen sentezlenen bakır folyo ilk olarak, cam plaka üzerine yerleştirilip yan taraflarından kapton bant yardımı ile bantlanmıştır. Grafen üzerine

poli(metilmetakrilat) polimer kaplama işlemi dönel kaplayıcı (Spin Coater) yardımı ile yapılmıştır. Bu işlem için 25 g/ml PMMA-kloroform çözeltisi kullanılmıştır. Dönel kaplayıcı içerisine yerleştirilen grafen kaplı bakır folyo üzerine polimer çözeltisi damlatılmıştır. Döndürme süresi ve hızı, 5 saniye ve 500 rpm, 30 saniye ve 3000 rpm olacak şekilde iki kademeli ayarlanıp işlem başlatılmıştır. Kaplama sonrası, PMMA/grafen/bakır folyo etüvde 60°C'de 10 dakika bekletilmiştir. Bu sayede yüzeyin tamamen kuruması sağlanmıştır. Kurutma işlemi sonrası, PMMA/grafen/bakır folyonun köşelerindeki bantlar sökülüştür. Bakır tabakalarının çözdürülmesi için, 0,75 M FeCl₃ çözeltisi hazırlanmıştır. Cam bir petri kabı içerisinde grafen/bakır folyo çözelti yüzeyinde yüzecek şekilde bırakılmıştır. Bakır folyo tamamen çözdürüldükten sonra, PMMA/grafen tabakası, içerisinde deiyonize su bulunduran cam petri kabına alınmıştır. Petri kabında su ile durulama işlemi 5 kez tekrarlanmıştır. Daha sonra grafen transfer edilmek istenilen alttaş, su içerisine daldırılarak, suyun üzerinde yüzen PMMA/grafen tabakasının altına getirilip yüzeye yapışması sağlanmıştır. PMMA/grafen/alttaş 60°C'de 20 dakika etüvde bekletilmiştir. Yüzey tamamen kurduğunda, PMMA tabakası aseton içerisinde çözdürülmüştür. Islak grafen transfer prosedürünün şematik çizimi Şekil 3.3'de özetlenmiştir.

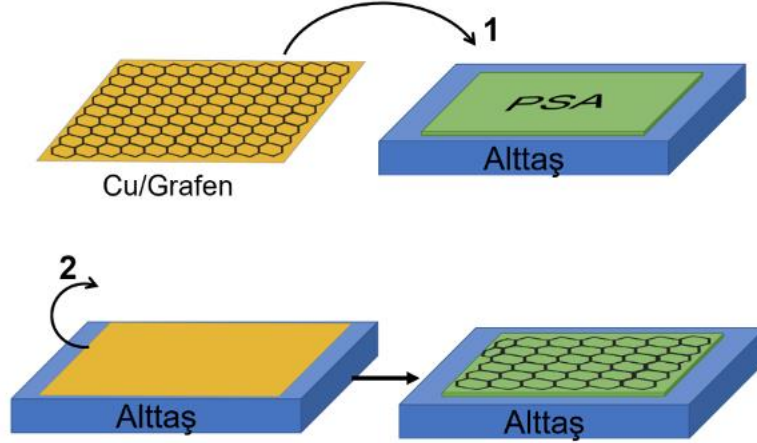


Şekil 3.3 Islak grafen transfer prosedürünün şematik çizimi

3.7. PSA ile Grafen Transfer Prosedürü

PSA ile grafen transferi için öncelikle iCVD tekniği kullanılarak PSA ince film ile kaplanmış alttaş grafenin sentezlendiği bakır folyo yüzeyine yapıştırılmıştır. Daha sonra

transferin homojen bir şekilde gerçekleşmesi için belirli bir kuvvet uygulanmıştır. Bu işlemden yaklaşık 10 dakika sonra bakır folyo yüzeyden soyulmuştur. İşlem sonrası grafenin bakır folyo yüzeyinden PSA ile kaplı alttaş yüzeyine transferi gerçekleşmiştir. PSA ile grafen transfer prosedürünün şematik çizimi Şekil 3. 4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 PSA ile grafen transfer prosedürünün şematik çizimi

3.8. Malzeme Karakterizasyon ve Testleri

PSA ince filmlerinin kimyasal yapısını aydınlatmak için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR, Bruker, Vertex 70) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. FTIR spektrumları ATR modunda, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 400 ile 4000 cm^{-1} dalga boyları arasında alınmıştır. XPS spektrumları genel ve yüksek çözünürlüklü taramalar yapılarak alınmıştır. Sentezlenen ve transfer edilen grafen filmlerin yapısal aydınlatması için Raman Spektroskopisi (Renishaw inVia) kullanılmıştır. PSA ince filmlerin kalınlıkları lazer interferometre sistemi ile kaplamalar sırasında gerçek zamanlı olarak ölçülmüştür. PSA ince filmlerin su temas açılarını ölçmek için temas açısı gonyometresi (Kruss, Model: FM40Mk2 Easy Drop) kullanılmıştır. Ölçümler için $2\text{ }\mu\text{L}$ saf su alttaş yüzeylerine damlatılmıştır. PSA'ların camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) (Mettler Toledo, TGA/DSC 2 Stare) cihazı ile karakterize edilmiştir. Ölçümler -80 ile $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Cam altlıklara kaplanan PSA'lar yüzeyden alınarak ($4\text{--}6\text{ mg}$ numuneler) analiz edilmiştir. Cam slayt üzerine aktarılan grafenin I – V ölçümleri Keithley 2400 SourceMeter kullanılarak gerçekleştirildi.

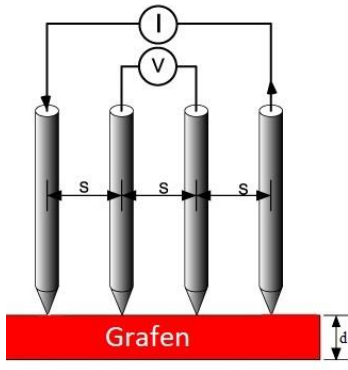
PSA'ların mekanik yapışma kuvvetlerini belirlemek için soyulma ve kayma direnci analizleri yapılmıştır. Soyulma direnci için PET altlığı, kayma direnci için ise cam altlığı kullanılmıştır.

PSA'ların mekanik yapışma kuvvetleri (soyulma ve kayma direnci) için çekme test cihazı (Shimadzu AGS-X 10 kN) kullanılmıştır. Soyulma direnci analizi için, 100mmx25mm ölçülerinde PET kullanılmıştır. Çekme testi cihazında numuneler 300mm/dk hızında çekilerek soyulma direnci ölçülmüştür. Kayma direnci analizinde ise 76mmx26mm ölçülerinde mikroskop camları kullanılmıştır. Kayma testleri ise 20mm/dk hızında çekilerek ölçülmüştür.

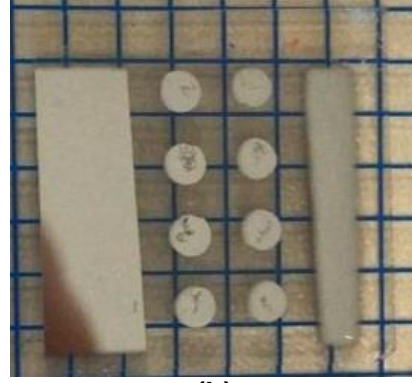
3.9. Optik Analizler

İnce filmlerin optik davranışı, günümüz bilimsel çalışmalarda ve teknolojiye hâlâ önemini korumakta olup, bu öneminden dolayı da farklı yöntemler kullanılarak hazırlanan filmlerin karakteristik davranışları araştırılmaya devam edilmektedir. Geleneksel ıslak yöntem ve projede önerilen PSA ile grafen transfer yöntemi kullanılarak transfer edilen grafenin optik özelliklerini karşılaştırmak amacıyla numuneler hazırlanmıştır. Bunun için dört adet cam (Corning 1737) alttaş üzerine, ikisine geleneksel yöntemle (G0), ikisine de proje konusu yöntemle (G4) çoklu tabakalar şeklinde grafen transferi yapılmıştır. Farklı transfer yöntemi ile hazırlanan numunelerden birer adedi (G0 ve G4) UV ozon cleaner ile (Irvine, Model 42) ile 2 dakika süre ile oksitlendirilmiştir. (G0-oksitli ve G4-oksitli). Daha sonra, hazırlanan numunelerin (G0, G0-oksitli, G4 ve G4-oksitli) optik ölçümleri yapılmıştır. Numunelerin optik geçirgenlik ölçümleri JASCO V-670 UV-VIS-NIR Spektrofotometre ile ve yansıma ölçümleri ise spektrofotometreye takılan Jasco ISN-723 Integrating Sphere yardımı ile, 200 nm'den 1500 nm'e kadar uzanan geniş bir dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Geçirgenlik ölçümleri, normal (dik) geliş açısında alınırken, yansıma ölçümleri, yaklaşık 2-3°'lik bir geliş açısında alınmıştır. Geçirgenlik ve yansıma ölçümlerinden yararlanılarak filmlerin bazı optik parametreleri (soğurma katsayısı, kırılma indisi, sönüm katsayısı, dielektrik sabitleri ve kayıp tanjant değeri) belirlenmiştir.

Numunelerin iletkenlikleri 4-nokta prob yöntemi ile belirlenmiştir. 4-nokta prob yönteminin ölçüm düzeneği Şekil 3.5a'da verilmiştir. Numuneler üzerinde ölçüm alabilmek için öncelikle, vakum ortamında, her bir numune üzerine 2 mm çaplı, aralarındaki uzaklığın $s=1.75$ mm olduğu alüminyum (Al) (% 99.99 saflıkta) kontaklar atılmış (Şekil 3.5 b) ve oda sıcaklığındaki ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerde Keithley 2400 SourceMeter ve Keithley 2182 Nanovoltmeter kullanılmıştır (Şekil 3.5 c).



(a)



(b)



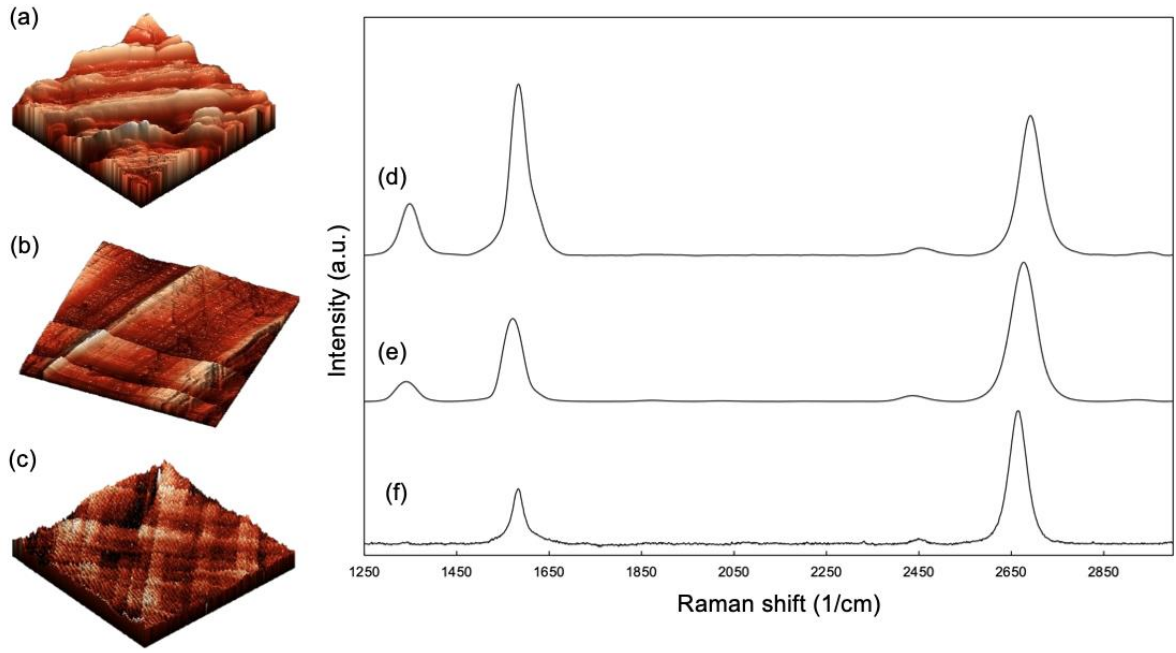
(c)

Şekil 3.5 (a) 4-nokta prob yöntemi, (b) Ölçüm için hazırlanan numunelerin üstten görünümü, (c) Ölçüm cihazları.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

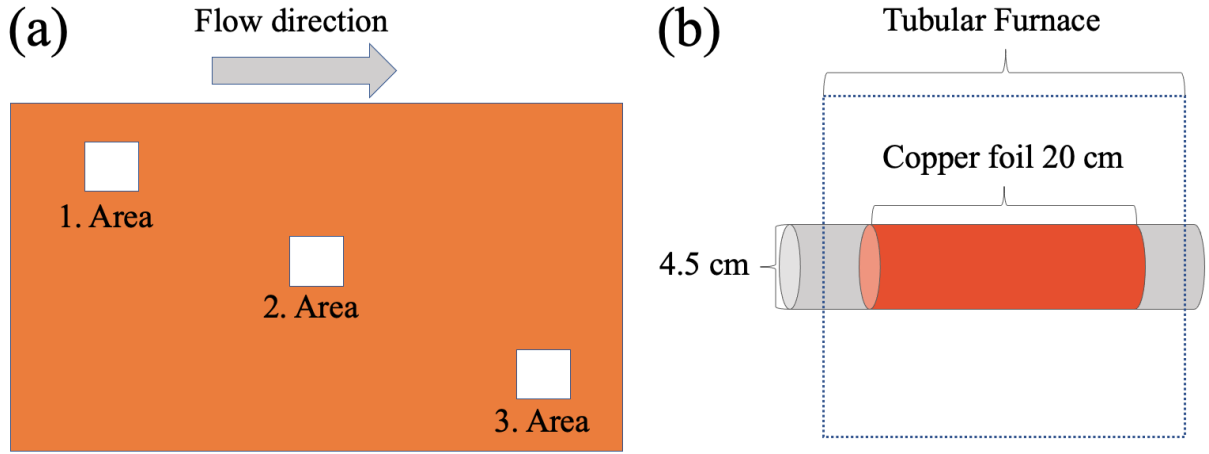
4.1. LPCVD Tekniği ile Bakır Katalizör Yüzeyinde Geniş Alanda Üniform Grafen Üretimi

CVD ile üretilen grafenin kalitesi, büyük ölçüde grafen üretiminde kullanılan katalizör yüzeyin kalitesine bağlıdır. Bu proje kapsamında, yüksek sıcaklıkta karbon atomlarının çözünürlüğüne olan düşük afinitesi nedeniyle bakır, yüksek kalitede grafen üretebilmek amacı ile katalizör olarak seçilmiştir. Ancak, ticari olarak temin edilen bakır folyo, üretim ve depolama aşamalarındaki süreçlerden dolayı birtakım safsızlıklar içerebildiği için CVD grafen üretimi için doğrudan kullanılmaya uygun değildir. Bakır, havaya uzun süre maruz kaldığında, yüzeyinde çeşitli oksit formlar oluşabilmektedir. Özellikle nemli havadaki su molekülleri metalik bakır yüzeyine adsorbe olduğunda bakır oksit (Cu_2O , CuO) ve bakır hidroksit ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) gibi çeşitli oksitlerin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu çalışmada bakır yüzeyindeki oksitleri giderebilmek için, ilgili yüzey 25 saniye boyunca HNO_3 ile muamele edilip, ardından 50 sccm H_2 akışı altında 1000°C 'de tavlansmıştır. Söz konusu işlemde önce ve sonra bakır yüzeylerinin AFM görüntüleri Şekil 4.1 a-c'de verilmiştir. Asit muamelesi ve tavlama öncesi paralel çizgiler şeklinde görülen yüzeydeki çıkıntılar, 16,1 nm gibi yüksek bir RMS pürüzlülük değerine neden olmuştur. Asit muamelesinden sonra yüzeydeki oksitler uzaklaştırdıktan sonra, yüzeyin RMS pürüzlülük değeri 2,1 nm'e düşmüştür. Asit muamelesinden sonra, H_2 akışı altında yüksek sıcaklıkta yüzey tavlandıktan sonra, RMS değerinin 0,41 nm'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Ön işlemlerden sonra elde edilen bakır yüzeyinin yüksek kalitede grafen üretimi için uygun olduğuna inanılmaktadır. Büyük ve pürüzsüz bir katalizör yüzeyi çekirdeklenme alanlarının sayısını azaltır, bu da daha büyük alanda grafenin oluşmasına ve ikincil grafen büyüme şansının azalmasını sağlamaktadır. Her işlemde önce ve sonra Cu yüzeylerinde oluşan grafenlerin (G4) Raman spektrumları Şekil 2 d-f'de verilmiştir. Raman sonuçlarına göre işlem görmemiş bakır folyo kullanılarak üretilen grafenlerin düşük kalitede olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle, tüm grafen üretimleri, muamele edilmiş bakır folyo yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.



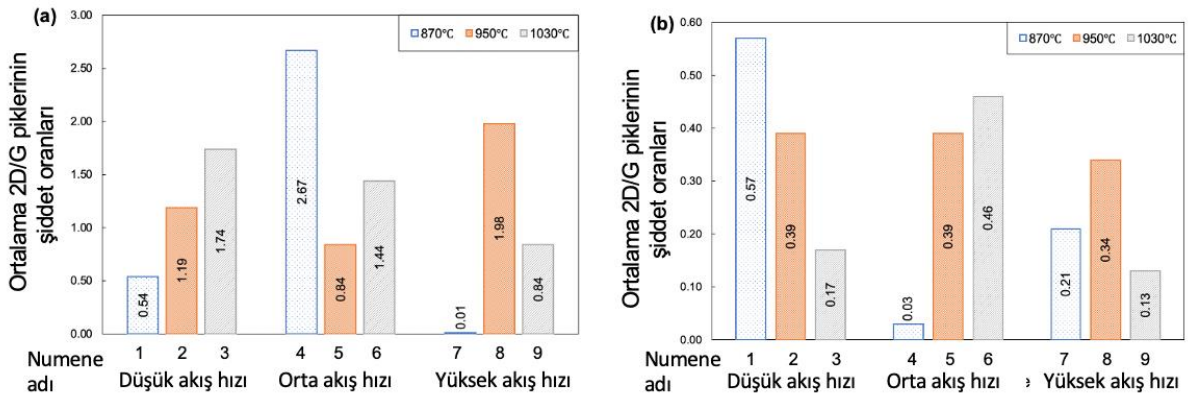
Şekil 4.1. Bakır folyo AFM görüntüleri; (a) İşlem görmemiş, (b) Asit ile muamele edildikten sonra, (c) H₂ ile tavlandıktan sonra (10x10 µm²). Bakır folyo yüzeyindeki grafen Raman spektrumları (d) İşlem görmemiş, (e) asit ile muamele edildikten sonra, (f) H₂ ile tavlandıktan sonra.

Yüzeyi hazırlandıktan sonra bakır folyo, Şekil 4.2'de gösterildiği gibi boru şeklindeki fırının sabit sıcaklıklı ısıtma bölgesine düzgün bir şekilde oturması için uygun boyutlarda (135 mm x 220 mm) kesilip, silindirik bir şekle getirildi. Şekil 4.2 a'da gösterildiği gibi, her grafen üretiminden sonra, bakır folyonun üç farklı alanından kesilen numuneler, Raman analizinde kullanıldı. Grafen için karakteristik Raman pikleri: 1580 cm⁻¹ civarındaki G bandı ve 2700 cm⁻¹ civarındaki 2D bandıdır. Bir Raman spektrumunda keskin ve şiddetli G ve 2D bantları yoksa, genellikle grafen olarak kabul edilmez. G ve 2D Raman piklerinin şekli, konumu ve göreceli yoğunluğu çoğunlukla grafen katmanlarının sayısına bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada, üretilmiş grafenin kalitesini değerlendirmek için 2D ve G bantlarının görece şiddetleri, yani 2D/G piklerinin şiddet oranı kullanılmıştır. Bunun dışında 1350 cm⁻¹ civarında gözlemlenen D-bandının, kırık sp² bağlarından kaynaklanan yapısal kusurların varlığını işaret ettiği bilinmektedir. D/G bantlarının yoğunluk oranı, grafen yapısında bulunan düzensizlik ve kusurların düzeyinin iyi bir ölçüsüdür.



Şekil 4.2. Raman analizi için bakır folyo üzerinden numune alınan bölgeler, b. LPCVD reaktöründeki bakır folyonun şeklinin ve yerinin şematik gösterimi

Şekil 4.3, grafen örneklerinin ortalama 2D/G piklerinin şiddet oranları (a) ve ortalama D/G pik şiddet oranlarını (b) göstermektedir. Üç farklı grafen lokasyonundan alınan numunelerin Raman spektrumlarından elde edilen söz konusu pik şiddet oranlarının ortalaması alınmış ve ortalama değerler, grafenin kalitesini değerlendirmek için kullanılmıştır. Şekil 4.3 a ve b'de, öncü kimyasalların akış hızı ve sıcaklığın 2D/G ve D/G oranları üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Yüksek 2D/G oranı ve düşük D/G oranı, yüksek kaliteli grafenin özellikleridir. Raman sonuçlarına göre, en yüksek 2D/G oranı ve en düşük D/G oranı G4'ten elde edilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada G4, en kaliteli grafen olarak kabul edilebilir.



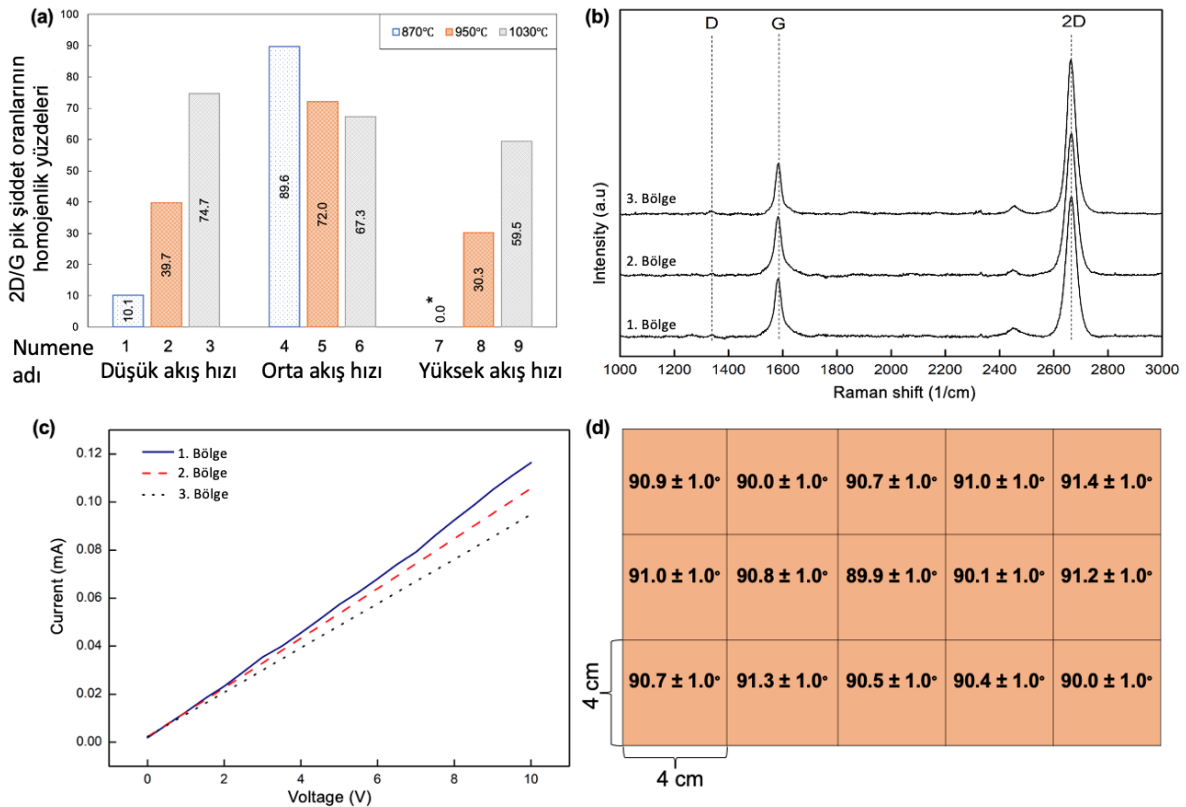
Şekil 4.3. Grafen örneklerinin (a) ortalama 2D/G pik oranı şiddetleri ve (b) ortalama D/G pik oranı şiddetleri

Grafenin başarılı bir şekilde ticarileştirilmesi için, grafenin geniş bir alanda homojen bir şekilde oluşması oldukça önemlidir. Bu nedenle, bu çalışmada grafenin homojenliği araştırılmıştır. Bütün bir bakır katalizör üzerinde kaplanan üç farklı alandan alınan grafen

numunelerinin Raman spektrumlarından elde edilen 2D/G pik şiddet oranları (I_{2D}/I_G), aşağıdaki denklem kullanılarak grafenin geniş alandaki homojenliğini hesaplanmıştır.

$$Uniformluk (\%) = 1 - \frac{En\ yüksek\ I_{2D}/I_G\ değeri - En\ küçük\ I_{2D}/I_G\ değeri}{En\ yüksek\ I_{2D}/I_G\ değeri + En\ küçük\ I_{2D}/I_G\ değeri} \times 100$$

Şekil 4.4. a, grafen numunelerinin 2D/G pik şiddet oranlarının homojenlik yüzdesini göstermektedir. Sonuçlara göre, en kaliteli grafen olan G4, tüm numuneler arasında ayrıca en yüksek homojenlik yüzdesine sahip grafen olmuştur. Şekil 4.4.b, G4'ün üç farklı alandan alınan Raman spektrumlarını göstermektedir. İlgili Raman piklerinin şiddetleri arasındaki benzerlikler, geniş alanda üretilen grafenin benzer bir kimyasal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. G4'ten Raman analizlerinin alındığı aynı üç noktanın I–V ölçümleri Şekil 4.4.c'de gösterilmektedir. Raman sonuçlarına benzer şekilde, beklendiği gibi, geniş alanda yapılan I–V ölçümleri sonucunda elde edilen elektriksel iletkenlik değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. (a) 2D / G pik oranı şiddetlerinin üniformluk yüzdesi (* 2D/G değeri ölçülen en az bir alanda 0 olarak bulunmuştur) (b) G4'ün Raman spektrumları, (c) G4'ün I – V ölçümleri ve (d) G4'ün su temas açısı değerleri

G4 ile kaplanmış bakır folyonun geniş alandaki ıslanabilirlik homojenliği araştırılmıştır. Bu amaçla, G4 ile kaplanmış bakır folyo her biri 5 cm x 5 cm boyutlarında olan 15 alana bölünmüştür. Ölçülen temas açısı değerleri, Şekil 4.4. d'de şematik olarak, ilgili alanlara yazılmıştır. Ortalama temas açısı değeri 0,5 standart sapma ile 90,7° olarak bulunmuştur. Söz konusu değer, literatürdeki CVD grafen kaplı bakır folyonun temas açısı değerleri ile benzerdir Belyaeva vd. (2021). Bu çalışmada temas açısı değerlerindeki benzerlikler ve düşük standart sapma, grafenin geniş alanda bakır yüzeyinde homojen bir şekilde kaplandığını işaret etmektedir. Ayrıca ıslanabilirlik sonuçlarıyla ilgili bir diğer önemli nokta da G4'ün temas açısı değerinin kaplanmamış bakırinkinden (88,6°) sadece biraz daha yüksek bulunmasıdır. Bu fenomen, grafenin ıslatma geçirgenliği etkisi olarak bilinmektedir Rafiee vd. (2012). Grafen ıslatma geçirgenliği etkisine göre, tek katmanlı grafen, van der Waals kuvvetlerinin ıslanabilirliklerini kontrol ettiği bakır gibi alttaki malzemeye ıslatma şeffaflığı sunmaktadır. Grafen belirtilen yüzeylerde oluştuğunda, yüzeylerin temas açıları grafen katmanlarının sayısına bağlı olarak değişmektedir. Katman sayısı arttıkça, grafen kaplanmış ve kaplanmamış yüzey arasındaki temas açısı farkı da artmaktadır. Bu çalışmada grafenin kaplama öncesi ve sonrası bakır folyo arasındaki küçük temas açısı farkı göz önüne alındığında, grafen ıslatma geçirgenliği etkisine göre G4'ün büyük olasılıkla birkaç katmanlı grafen olduğu söylenebilir.

4.2. iCVD tekniği ile basınca duyarlı nano yapıştırıcı kaplamalar

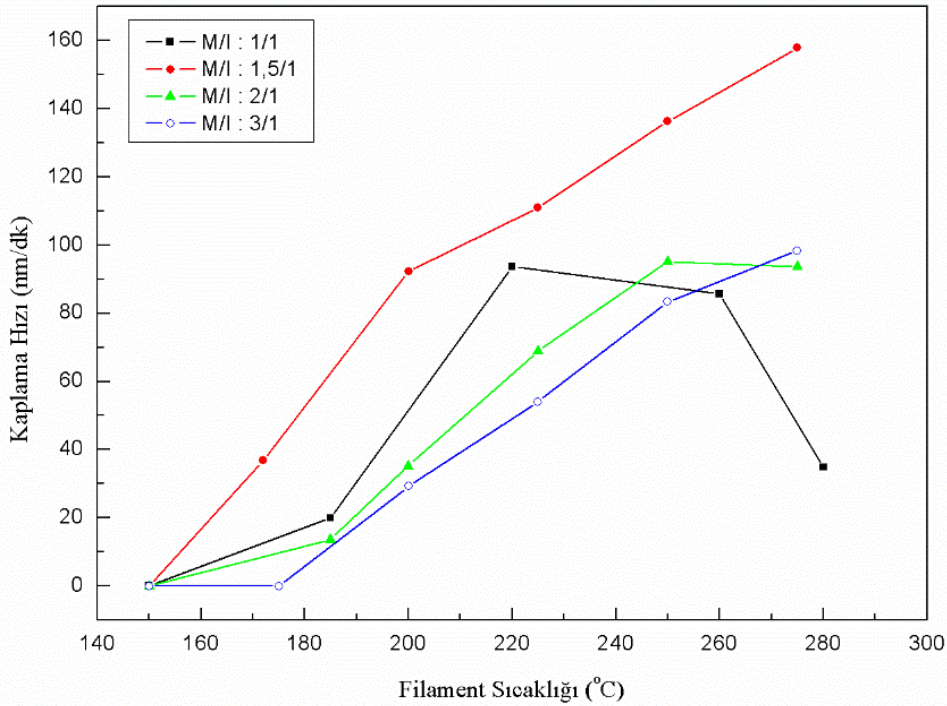
4.2.1. Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak poli (2-etilheksil akrilat) (PEHA) nanokaplamaların sentezi

Proje kapsamında ilk olarak en önemli organik PSA bileşenlerinden birisi olan PEHA, 1-etilheksil akrilat monomeri ve di-tertbütil peroksit başlatıcısı kullanılarak farklı yüzeylere kaplanmıştır. iCVD kaplama koşullarının, yani alttaş sıcaklığı, filament sıcaklığı ve buhar akış hızlarının kaplanan PEHA filmlerinin kaplama hızları, kimyasal yapıları ve morfolojileri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.2.1.1. Kaplama hızı ve yüzey morfolojisi

Başlatıcı kullanılmadan PEHA filmlerin kaplanması, bu çalışmada uygulanan en yüksek filament sıcaklığı olan 280°C' de denenmiş ve kaplamanın olmadığı gözlemlenmiştir. Ancak başlatıcı TBPO molekülleri monomer buharıyla birlikte sisteme beslendiğinde hızlı bir kaplamanın başladığı gözlemlenmiştir. 180 °C filament sıcaklığında başlatıcının serbest radikallere parçalanması neticesinde yüzeye adsorplanan monomer molekülleri ile hızlı bir serbest radikal polimerleşme tepkimesinin gerçekleştiği öngörülmektedir. Şekil 4.5' de farklı

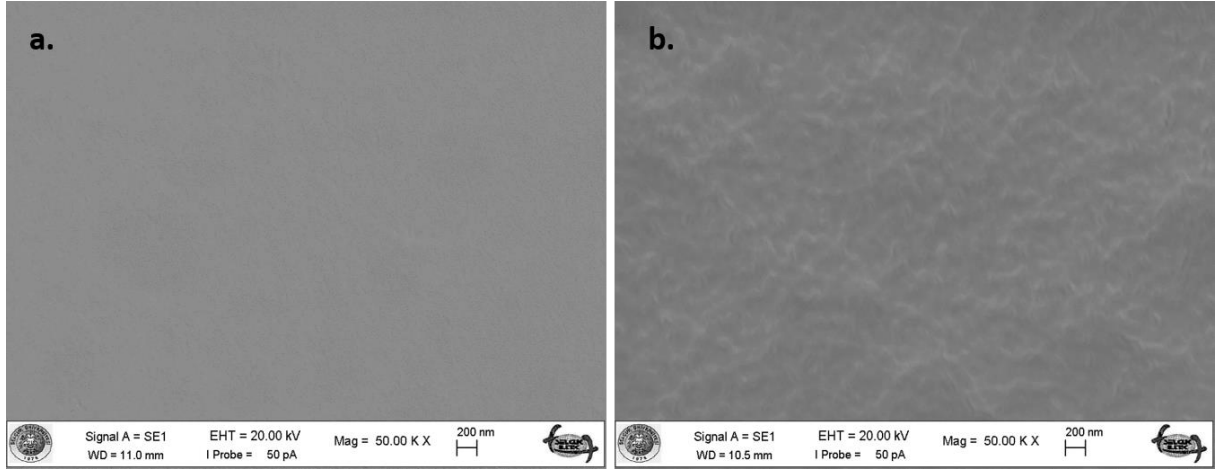
monomer ve başlatıcı akış hızı oranlarında, filament sıcaklığının kaplama hızı üzerindeki etkisi gösterilmektedir. İncelenen tüm çalışma koşullarında filament sıcaklığının kaplama hızlarına doğrudan etkisi olduğu görülmüştür. Filament sıcaklığının etkisi, tepkime kinetiğinin, başlatıcının ayrışması ve dolayısıyla radikal oluşumu ile limitli olduğu reaksiyon-kinetik limitli bir rejimi göstermektedir. En yüksek kaplama hızı monomer ve başlatıcı oranının 1.5/1 olduğu şartlarda görülmüştür. Daha yüksek monomer akış oranlarında ise başlatıcı miktarının azalması ve radikal konsantrasyonunun düşmesinden dolayı kaplama hızlarının düştüğü gözlemlenmiştir. Monomer ve başlatıcı oranının 1/1 olduğu durumda ise belirli bir filament sıcaklığından sonra kaplama hızının düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum gaz fazı reaksiyonların başlangıcından kaynaklanabilmektedir. Bu akış hızında kaplama hızı 210 ile 260 °C arasındaki filament sıcaklığına daha az bağımlı haldedir. Burada filament sıcaklığı, başlatıcıyı verimli bir şekilde ayrıştırmak için yeterince yüksek olduğundan, kaplama kinetiğine, filamentler ve alttaş yüzeyi arasındaki sınır tabakası boyunca gaz fazındaki radikallerin aktarımı hakimdir.



Şekil 4.5. Farklı monomer ve başlatıcı akış oranlarında filament sıcaklığının kaplama hızı üzerindeki etkisi

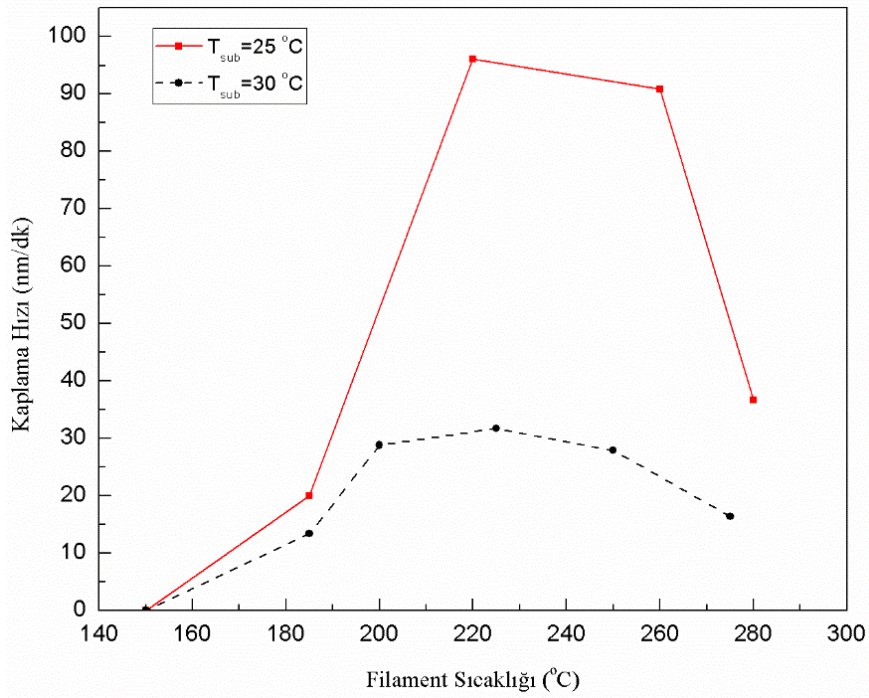
Aktif türlerin sınır tabakası boyunca yavaş transferi, kaplama hızlarındaki düşüşü açıklayan daha yüksek filament sıcaklıklarında gaz fazı reaksiyonlarına neden olabilmektedir. iCVD'de, kısmi doyum oranı, yani monomerin kısmi basıncının doyma basıncına oranı (P_M/P_{SAT}), büyüme yüzeyindeki monomer yüzey kaplamasının doğası hakkında fikir edinme açısından

önemli bir değerdir. Düşük M/I oranında P_M değeri de düşüktür ve daha yüksek filament sıcaklıklarında P_{SAT} , sıcak filamentlerden gelen radyasyona bağlı olarak alttaş yüzeyindeki artan ısı yükü nedeniyle yüksektir. Sonuç olarak, P_M/P_{SAT} diğer koşullarla karşılaştırıldığında çok düşüktür. Bu koşullar altında, bazı öncü fraksiyonları, özellikle iCVD işleminde filament sıcaklığı yeterince yüksek olduğunda, gaz fazı reaksiyon mekanizması izleyebilir. Bu gözlem, kaplanmış filmlerin SEM analizi ile de doğrulanmıştır. Şekil 4.6' da M/I oranı 1 olduğunda farklı filament sıcaklıklarında PEHA filmlerinin SEM görüntülerini gösterilmektedir. 190 °C filament sıcaklığında kaplanan film pürüzsüzdür. Bu, çeşitli koşullar altında kaplanan hemen hemen tüm PEHA filmleri için geçerlidir. Öte yandan, 280 °C'lik filament sıcaklığında kaplanan film için pürüzlü bir yüzey gözlenmiştir. Bu yüzey pürüzlülüğünün, iCVD işlemlerinde filament sıcaklığı yeterince yüksek olduğunda gaz fazı reaksiyonunun sonucu olarak meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Farklı filament sıcaklıklarında kaplanan filmlerin SEM görüntüleri ($FR_m=1.46$ $FR_i=1.38$ $P=600$ mtorr, $T_s=20$ °C, a) $T_{filament}=190$ °C, b) $T_{filament}=280$ °C).

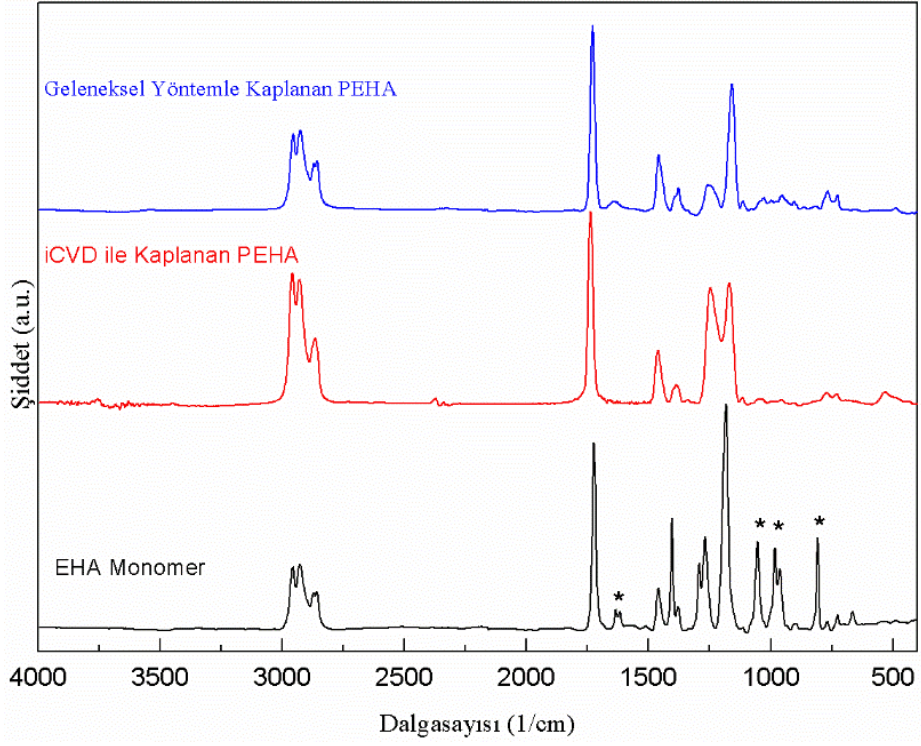
Şekil 4.7' da iki farklı alttaş sıcaklığında filament sıcaklıklarının kaplama hızları üzerindeki etkisini göstermektedir. Her iki alttaş sıcaklığı için filament sıcaklığının kaplama hızları üzerindeki etkisi benzer eğilimleri izler ancak kaplama hızları, daha düşük substrat sıcaklıklarında daha yüksektir. Arrhenius denklemine göre, normalde herhangi bir kimyasal reaksiyonun hızı sıcaklıkla artar. Ancak bu çalışmada gözlemlenen ters eğilim, kaplama hızının monomerin alttaş yüzeyine adsorplanma hızı ile limitli olduğunu işaret etmektedir. 37 ve 42 °C alttaş sıcaklıklarında; EHA monomerinin P_{SAT} değerleri 0.5 ve 0.6 torr olup, sırasıyla 0.56 ve 0.43 oransal doygunluk oranlarına karşılık gelmektedir. Düşük alttaş sıcaklığında doygunluk oranının daha yüksek olduğu, bu da yüzeyde monomerin daha fazla adsorplandığı anlamına geldiği ve bu durumun çalışmada gözlenen kaplama hızlarındaki artışa neden olduğu söylenebilir.



Şekil 4.7. Farklı filament ve substrat sıcaklıklarının kaplama hızına etkisi

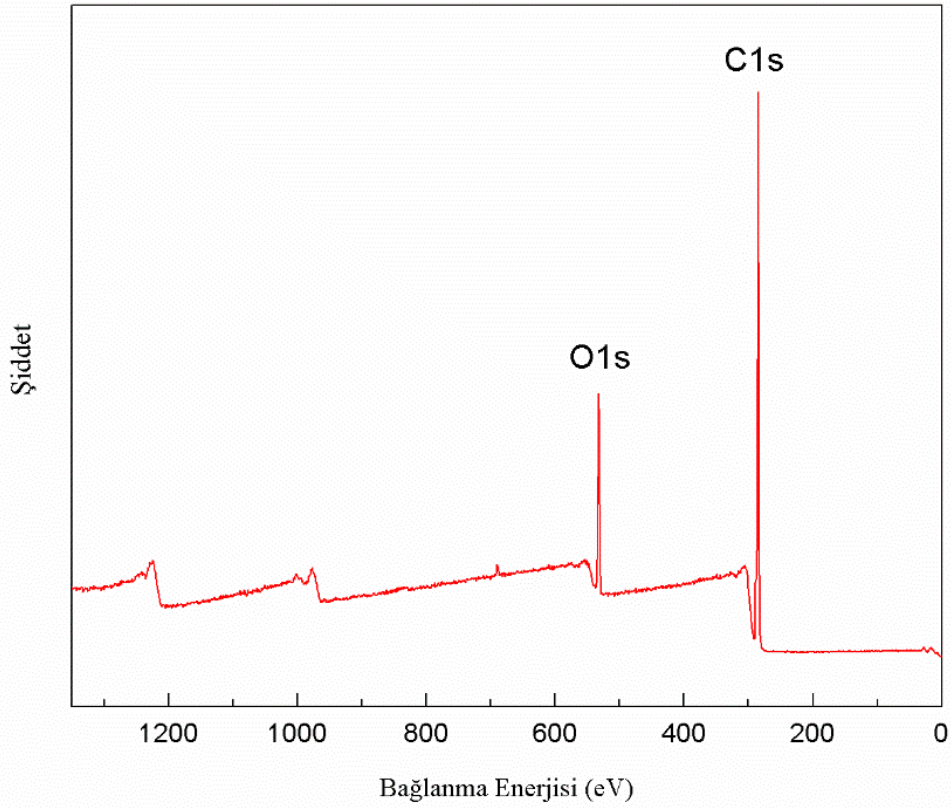
4.2.1.2. Film yapısı

PEHA filmleri hem iCVD hem de serbest radikal polimerizasyon yöntemleri ile üretilmiştir. Şekil 4.8'de elde edilen filmlerin FTIR sonuçları kıyaslanmıştır. Şekil 4.8' e bakıldığında spektrumların çok benzer olduğu görülmektedir. Her iki spektrumda da 4 ana pik vardır. 1733 cm^{-1} 'deki kuvvetli pik C=O gerilmesine karşılık gelmekte, 1250 ve 1000 cm^{-1} arasındaki pikler C-O gerilmesi, 1461 cm^{-1} ve 1380 cm^{-1} arasındaki pikler, $-\text{CH}_2$ veya $-\text{CH}_3$ 'ün viraj titreşimine ve 2959 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} 'deki pikler, C-H'nin gerilme titreşimine aittir. Monomer için ana pikler ise 1631 cm^{-1} , 1052 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 800 cm^{-1} 'deki C=C bağıdır. Her iki spektrum da incelendiğinde serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen filmlerde uzun saflaştırma işlemleri yapılmış olsa da yine de az miktar monomer varlığının olduğu görülmüştür. Öte yandan iCVD ile elde edilen filmlerde monomer varlığına rastlanmamıştır. Bu da iCVD yönteminin serbest radikal polimerizasyondan daha kolay ve daha temiz filmler elde etmek için avantaj sağladığını göstermiştir. Aslında son uygulamalar için toksik olabilecek monomer kalıntıları, daha fazla saflaştırma prosedürleri ile ortadan kaldırılabilmekte ancak bu tür ek prosedürler çok sayıda kimyasal, enerji ve zaman kaybı gibi olumsuzluklar içerdiği için geleneksel polimer üretim yöntemini iCVD' ye karşı daha zayıf kılmaktadır.



Şekil 4.8. iCVD yöntemiyle ve serbest radikal polimerizasyonla kaplanan filmlerin FTIR spektrumları

iCVD yöntemi ile üretilen PEHA'nın kimyasal yapısı XPS tekniği ile de analiz edilmiştir. Şekil 4.9 iCVD yöntemi ile üretilen PEHA filminin XPS genel taramasını göstermektedir. Genel tarama spektrumundan tanımlanabilen pikler beklendiği gibi C1s ve O1s pikleridir. Tablo 4.1'de teorik değerlerle birlikte genel taramasından hesaplanan atom yüzdelerini gösterilmiştir. Deneysel olarak elde edilen atom yüzdeleri ile monomerin kimyasal yapısından hesaplanan teorik yüzdeler birbirine çok yakındır.

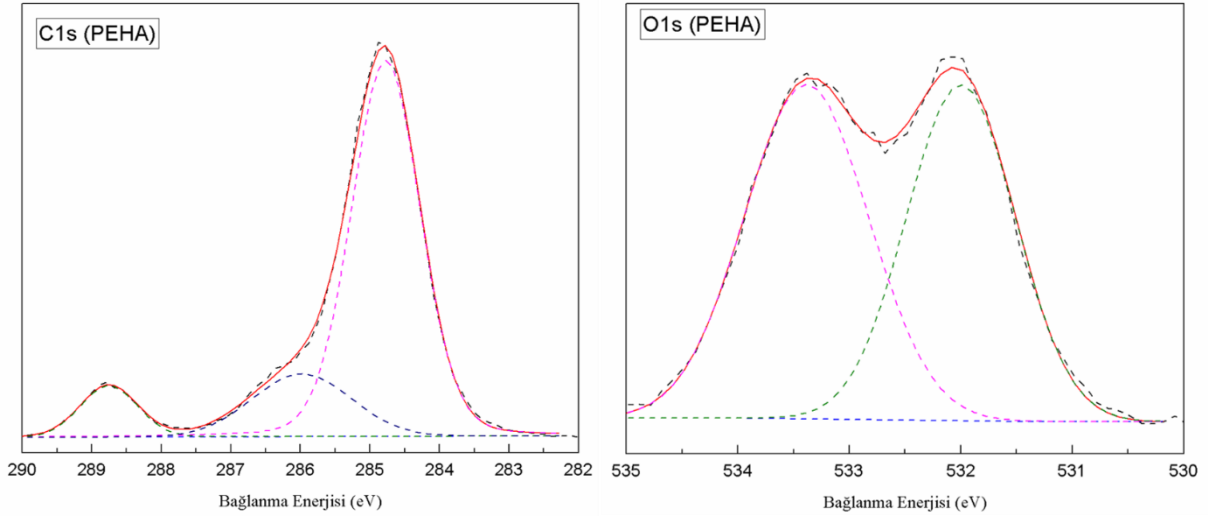


Şekil 4.9. iCVD yöntemi ile üretilen PEHA'nın XPS genel tarama grafiği

Şekil 4.10 yüksek çözünürlükte C1s ve O1s XPS spektrumlarını ve spektrum pik dekonvülyasyon sonuçlarını göstermektedir. PEHA'nın C1s spektrumunda, 288,5 eV, 286,1 eV ve 284,8 eV bağlanma enerji değerlerinde üç karakteristik karbon piki bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla C=O, C–O ve C-C bağlarına karşılık gelmektedir. O1s spektrumuna bakıldığında da O=C–O ve C-O-C gruplarına ait olan 533.3 eV ve 531.99 eV bağlanma enerji değerlerinde iki pik görülmektedir Briggs ve Beamson (1993). Sonuç olarak, hem FTIR hem de XPS analizleri, PEHA'nın iCVD tekniği ile başarılı bir şekilde (yüksek fonksiyonel grup korunumu) kaplanabildiğini göstermektedirler.

Tablo 4.1. PEHA filminin XPS taraması atomik oranları

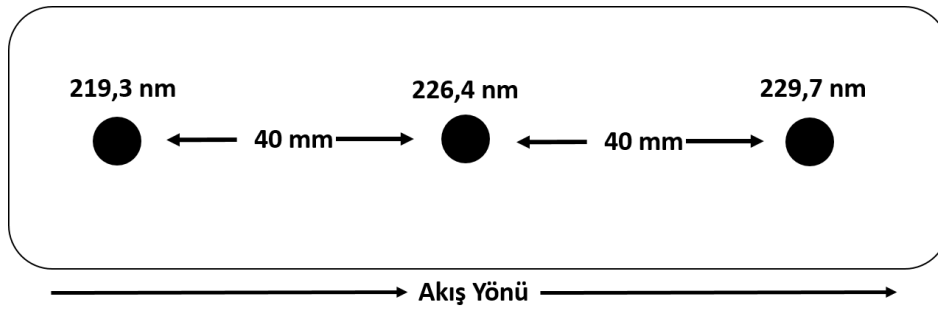
Teorik		
	Karbon	Oksijen
Atomik %	84.62	15.38
Deneysel		
	Karbon	Oksijen
Atomik %	85.33	14.67



Şekil 4.10. PEHA homopolimerinin XPS sonuçlarındaki C1s ve O1s spektrumları

4.2.1.3. Film üniformitesi ve ışık geçirgenliği

Film üniformitesini değerlendirmek için film kalınlıkları elipsometre kullanılarak silikon alttaş üzerinde üç farklı yerde ölçülmüştür. Merkezden 4,5 cm uzaklıkta ve akış yönü boyunca yer alan iki ayrı konumdan alınan sonuçlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

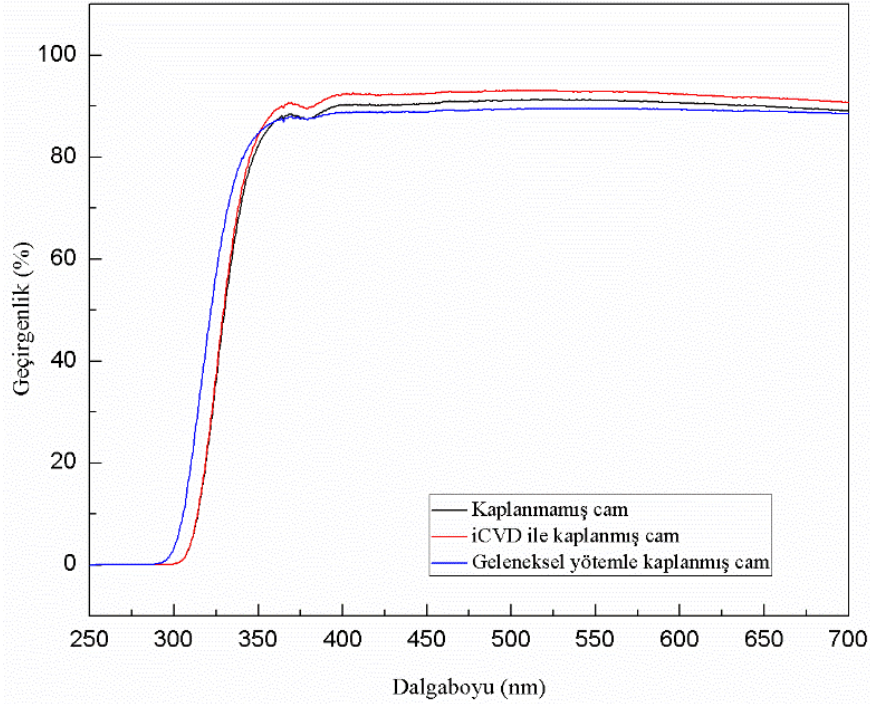


Şekil 4.11. iCVD-PEHA film üniformitesi

Bu kalınlık değerlerini aşağıda verilen ve üniformite hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan denklem Şakalak ve Karaman (2019) kullanarak %97,6 olarak bulunmuştur. Bu son derece yüksek üniformite, iCVD tekniğinde uygulanan vakum ortamında tepkime gazlarının alttaş yüzeyine neredeyse eşit ve hızlı bir şekilde transfer edilerek yüzeye üniform bir şekilde adsorplanmalarına bağlanabilir.

$$\text{Üniformite}(\%) = 100 - \frac{\text{Maksimum Değer} - \text{Minimum Değer}}{\text{Maximum Değer} + \text{Minimum Değer}} \times 100$$

Şekil 4.12, boş cam, serbest radikal ile üretilmiş PEHA kaplı cam ve iCVD ile PEHA kaplanmış cam kullanılarak gerçekleştirilen UV-Vis ölçümlerine ait spektrumları göstermektedir. iCVD tekniği ile cam üzerine PEHA kaplamasının ışık geçirgenliğini daha da arttırdığı görülmektedir.



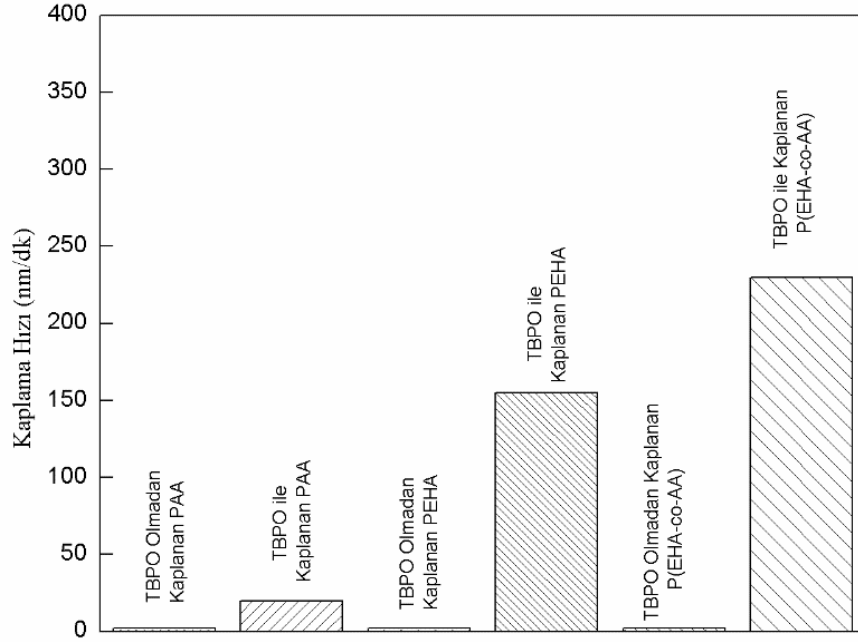
Şekil 4.12. Cam, iCVD-PEHA kaplı cam ve geleneksel PEHA kaplı cam UV-Vis spektrumları

PEHA'nın kırılma indisi 1.45 olarak ölçülmüş olup bu değer hava ($n_{air} = 1$) ile cam ($n_{glass} = 1,5$) arasındadır. Bu durumda, ışık hem hava-PEHA ara yüzeyinden hem de PEHA-cam ara yüzeyinden yansımaktadır. Sonuç olarak toplan yansımanın düşmesi, ışık geçirgenliğini artırmaktadır. Bu sonuç, PEHA ince filminin yansıma önleyici kaplama görevi görebileceği anlamına gelmektedir. Öte yandan cam üzerinde ıslak sentez yöntemiyle kaplanmış PEHA camın geçirgenliği düşürmüştür. Islak kaplama esnasında, çözücünün hızlı buharlaşmasından kaynaklanan yüzey bozulmasının, ışık geçirgenliğini düşürdüğü düşünülmektedir.

4.2.2. Akrilik asit ve 2-etilheksil akrilat bazlı kontrol edilebilir yapışma ile basınca duyarlı yapıştırıcıların iCVD ile kaplanması

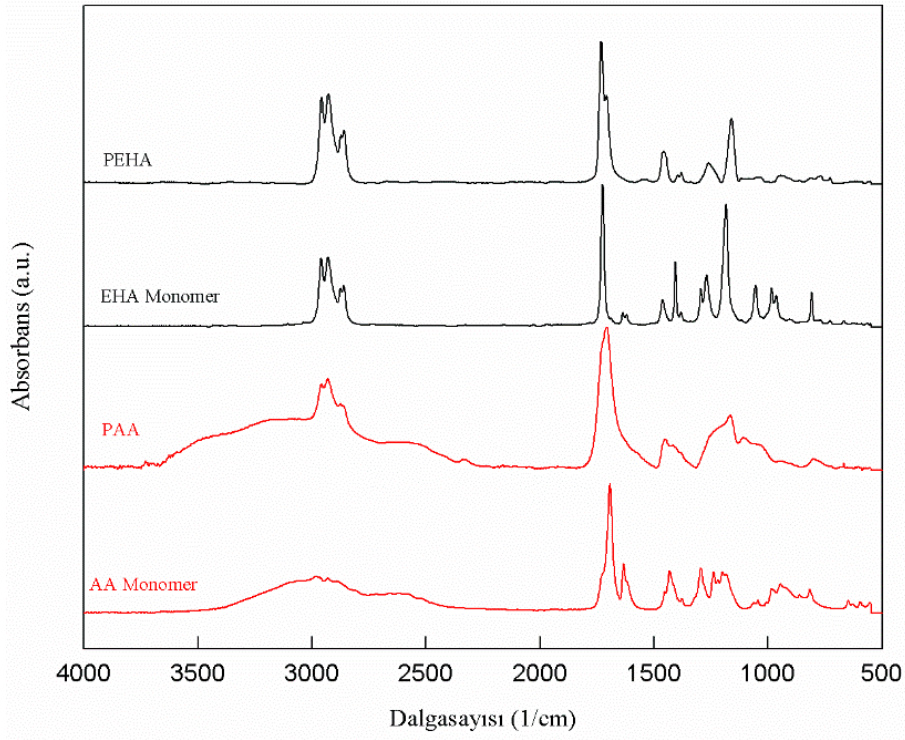
En önemli PSA bileşeni olan PEHA'nın iCVD ile başarılı bir şekilde kaplanmasının ardından, proje hedefleri doğrultusunda grafen transfer edecek yapışkan özellikte fonksiyonel PSA kaplaması için poli(2-etilheksil akrilat-akrilik asit) kopolimer kaplama çalışması yapılmıştır.

Şekil 4.13'de iCVD çalışmaları sırasında başlatıcı TBPO'yu içeren ve içermeyen PAA, PEHA ve P (EHA-AA) kaplama hızlarını göstermektedir. 280 °C'ye kadar artan filament sıcaklıklarında bile, başlatıcı olmadan filmleri kaplamak mümkün olmamaktadır. Diğer yandan, başlatıcı TBPO moleküllerinin monomer buharları ile birlikte sisteme beslenmesi ile birlikte çok hızlı kaplamalar gözlemlenmiştir. Homopolimer kaplamalarına kıyasla kopolimer kaplamalarının hızının 225 nm/dak gibi oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



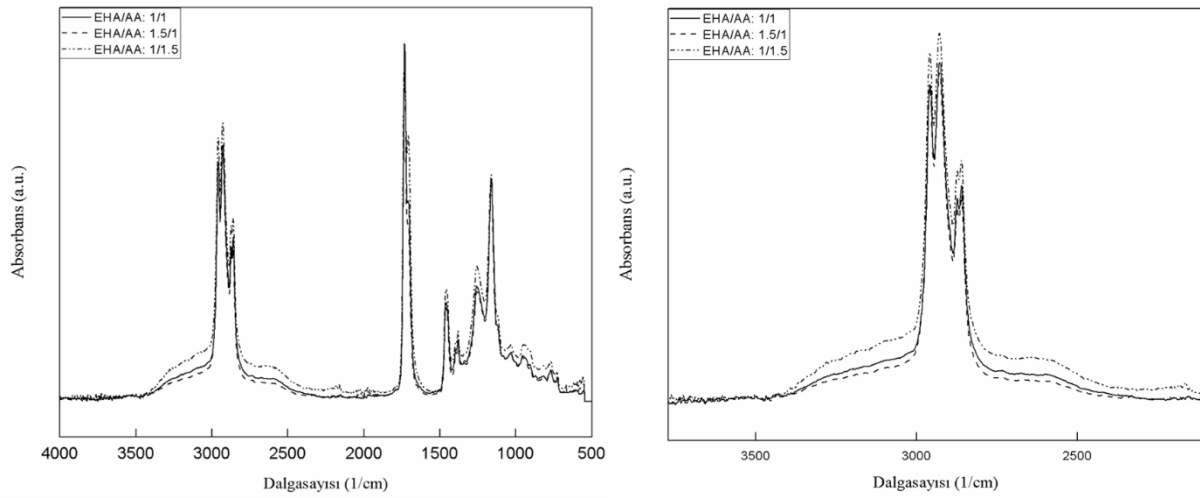
Şekil 4.13. iCVD ile başlatıcı TBPO'yu içeren ve içermeyen PAA, PEHA ve P (EHA-AA) kaplama hızları

Şekil 4.14 iCVD ile kaplanan PEHA ve PAA ince homopolimer filmlerin FTIR spektrumlarını karşılık gelen monomer spektrumları ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir. PEHA spektrumunun dört ana piki vardır. Bunlar 1733 cm^{-1} 'de güçlü C = O gerilme piki, 1250 ile 1000 cm^{-1} arasında C–O gerilmesi, 1461 cm^{-1} ile 1380 cm^{-1} arasında $-\text{CH}_2$ veya $-\text{CH}_3$ piklerinin bükülme titreşimi ve 2959, 2929 ve 2860 cm^{-1} 'de C–H piklerinin gerilme titreşimi pikleridir. PAA'nın FTIR spektrumu ise 1707 cm^{-1} 'de karakteristik karbonil gerilme piki ve 3056 cm^{-1} 'de ortalananmış karakteristik geniş O–H gerilmesini göstermektedir. EHA ve AA monomerlerinin spektrumu, doymamış C = C bağına karşılık gelen 1631 cm^{-1} , 1052 cm^{-1} , 970 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} 'de ek pikler içermektedir. EHA ve AA monomerlerinin, kaplanmış filmlerde herhangi bir monomer piki (doymamış C = C çift bağı) bulunmamaktadır. Bu da oldukça saf bir polimerin elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.14. PEHA ve PAA'nın monomerleri ve iCVD ile kaplanan polimerlerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.15 farklı monomer besleme oranları kullanılarak kaplanan P(EHA-AA) kopolimerlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Her bir kopolimer spektrumunda EHA ve AA monomerlerine ait karakteristik pikler görülmektedir. Reaktöre daha fazla AA monomer buharının beslenmesiyle, 3056 cm^{-1} ' de geniş hidroksil pik yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Bu da kopolimer yapısına daha fazla akrilik asitin girdiğini göstermektedir.



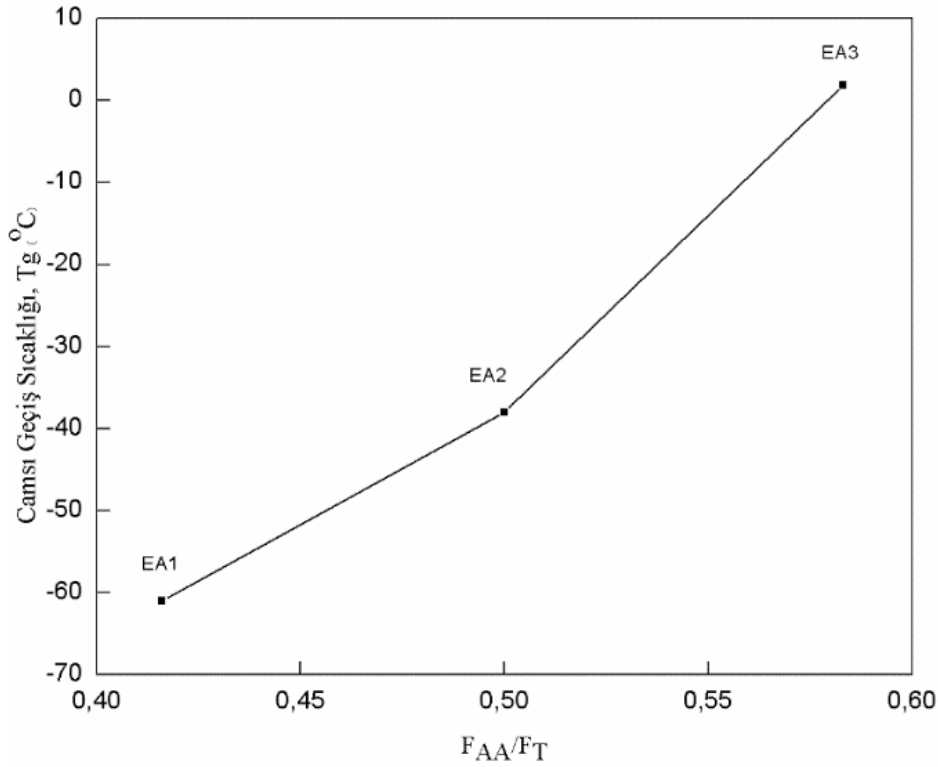
Şekil 4.15. Farklı monomer besleme oranları kullanılarak kaplanan P(EHA-AA) kopolimerlerinin FTIR spektrumlarını

iCVD ile kaplanan P(EHA-AA) kopolimer filmlerin yüzey atomik konsantrasyonlarını ortaya çıkarmak için kaplanan filmlerin XPS analizi gerçekleştirilmiştir. XPS spektrumlarına göre, beklendiği gibi yalnızca karbon ve oksijen atomları tespit edilmiştir. Tablo 4.2, iCVD PEHA homopolimerine kıyasla kopolimerlerin C ve O atomik yüzdelerini vermektedir. Reaktör beslemesindeki AA monomer miktarı arttıkça, AA'nın atomik oksijen konsantrasyonunun EHA'nin oksijen konsantrasyonunun daha fazla olması nedeniyle P(EHA-AA) yapısında oksijen atomik konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. FTIR ve XPS sonuçlarına göre kopolimer içerisine giren AA ve EHA yapılarının, reaktör beslemesindeki monomer buharların akış hızlarını değiştirerek kolayca ayarlanabileceği görülmüştür. iCVD tekniğinin bu derece hassas ve kolay kopolimer bileşimi ayarlama yeteneği camsı geçiş sıcaklığı (Tg) gibi bağlı özelliklerin ayarlanmasına olanak vermektedir. PSA yapısında bulunan PEHA bileşeni uygun camsı geçiş sıcaklığı nedeniyle plastikleştirici görevi yapmaktadır ve bu nedenle kopolimerin yapıştırıcı özelliklerini ayarlamak için yapıda bulunan EHA miktarını hassas bir şekilde kontrol etmek oldukça önemlidir.

Tablo 4.2. iCVD PEHA homopolimerine kıyasla kopolimerlerin C ve O atomik oranları

Numune (EHA/AA)	Karbon (%)	Oksijen (%)
1/0	85,33	14,67
1/1	81,95	17,93
1,5/1	80,51	19,49
1/1,5	80,22	19,75

Bu çalışmada, her bir kopolimer filmin Tg değeri DSC analizi ile karakterize edilmiştir. PEHA'nın Tg değeri (-62,2 ° C), PAA'nın Tg değerinden (106 °C) çok daha düşüktür. P(EHA-AA) kopolimer Tg değerinin reaktör beslemesinde ki AA akış hızının artırılması ile arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.16).

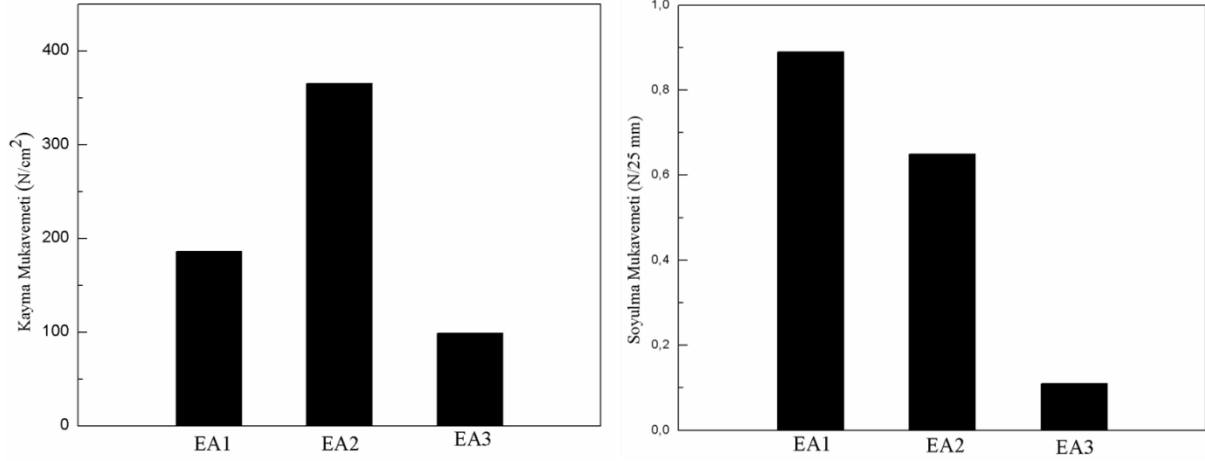


Şekil 4.16. Reaktör beslemesindeki monomer akış hız oranlarına karşı P(EHA-AA) T_g değerleri

Yapışma mukavemeti, basınca duyarlı yapıştırıcılarda önemli bir yapışma performansı göstergesidir ve yüksek yapışma mukavemetine sahip PSA'lar, alt tabakalara hızlı yapışma göstermektedir. Yapışma mukavemeti esas olarak polimer zincirlerinin hareketliliği ve çapraz bağlanma yoğunluğundan etkilenmektedir.

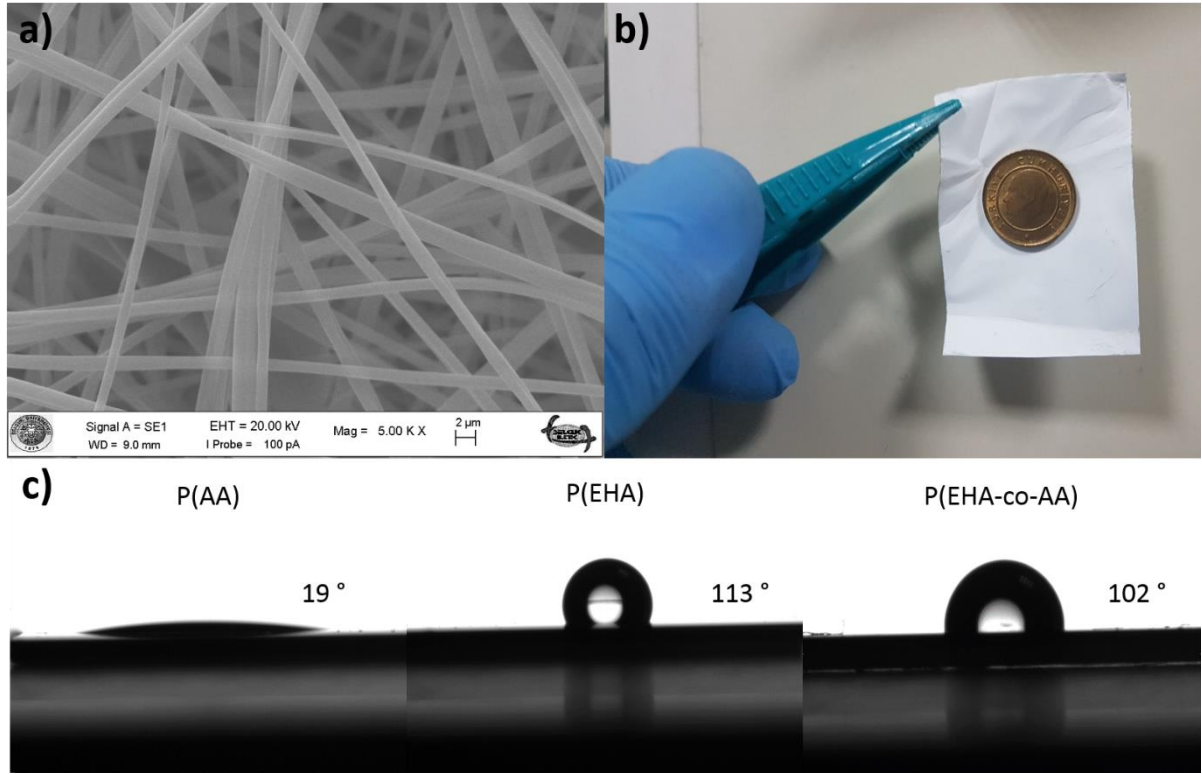
Şekil 4.17, sırasıyla cam ve PET alttaşlar üzerine kaplanan filmler için mekanik yapışma testlerinin, yani kayma mukavemeti ve soyulma mukavemetinin sonuçlarını göstermektedir. Akrilik asit PSA'larda çapraz bağlanma işlevi nedeniyle yapışma kuvvetini artırmada önemli bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte, yapıdaki belirli bir akrilik asit fraksiyonundan sonra, polimer zincirindeki hareketlilik sınırlanır ve bu da yapışmayı azaltır. PSA'larda, her bir bileşenin camsı geçiş sıcaklığı yapışma kuvvetini etkileyen bir diğer önemli faktördür. Akrilik asit fraksiyonundaki bir artışla, kopolimer filmin T_g 'si yukarıda belirtildiği gibi artar. Bu da kopolimer filmlerin yapışma mukavemetinde bir azalmaya neden olur. Çalışmamızda, kaplama sırasında reaktöre eşit miktarda monomer EHA ve AA beslenen kopolimer EA2 için kayma dayanımı açısından en yüksek yapışma kuvveti gözlemlenmiştir. 1/1'in üzerindeki veya altındaki akış oranları, daha düşük yapışma mukavemeti ile sonuçlanmıştır. T_g 'deki artıştan kaynaklanan artan AA içeriği ile soyulma mukavemetinin sürekli olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Daha yüksek T_g değerlerinde, yapıştırıcının yüzeyinin düzgün ıslatmaması nedeniyle soyulma mukavemeti genellikle azalır. Yapıya polar gruplar eklemek, kayma

direncini önemli ölçüde artırabilir. Ancak gelişmiş zincir etkileşimleri, zayıf dengelenmiş bir PSA'da Tg'deki artış nedeniyle belirli bir noktadan sonra kayma direncini azaltabilir. Bu nedenle Tg değeri PSA'lar için önemli bir parametredir.



Şekil 4.17. Cam (a) ve PET (b) alttaşları üzerine kaplanan filmler için mekanik yapışma test sonuçları

iCVD, düşük sıcaklıkta ve çözücü içermeyen bir süreçtir. Yani polimerik nanofiber gibi son derece kırılğan ve hassas olanlar da dahil olmak üzere çok çeşitli substratlar kaplanabilmektedir. iCVD'nin konformal kaplamalara olanak veren yapısı, klasik ıslak kaplama teknikleriyle elde edilemeyen karmaşık geometrili lifli yapının düzgün bir şekilde kaplanmasına da yardımcı olur. Bu çalışmada, iCVD'nin PVP nanofiberler üzerinde yapışkan yüzey fonksiyonelleştirme yeteneğini gösterilmiştir. Şekil 4.18a, PSA'nın iCVD kaplamasından sonra PVP nanoliflerin SEM görüntüsünü göstermektedir. Görülebileceği gibi, nanofiberin yapısı kaplamadan sonra iyi bir şekilde korunmuştur. Yüzey kimyasındaki değişiklik, su temas açısı sonuçlarından açıkça anlaşılmaktadır (Şekil 4.18c). Kaplanmamış PVP nanofiber hidrofilik iken, PEHA kaplamasında sonra 113 ° su temas açısı değeri ile yüzeyi hidrofobik hale getirmiştir. AA'nın yapıya eklenmesi su temas açısında hafif bir düşüşe sebep olmuştur. Nanofiber yüzey üzerindeki PSA'nın iCVD kaplaması, Şekil 4.18b'de gösterildiği gibi metal madeni paralar gibi birçok farklı alt tabakaya yapışabilen oldukça yapışkan bir yüzeyle sonuçlanmıştır.

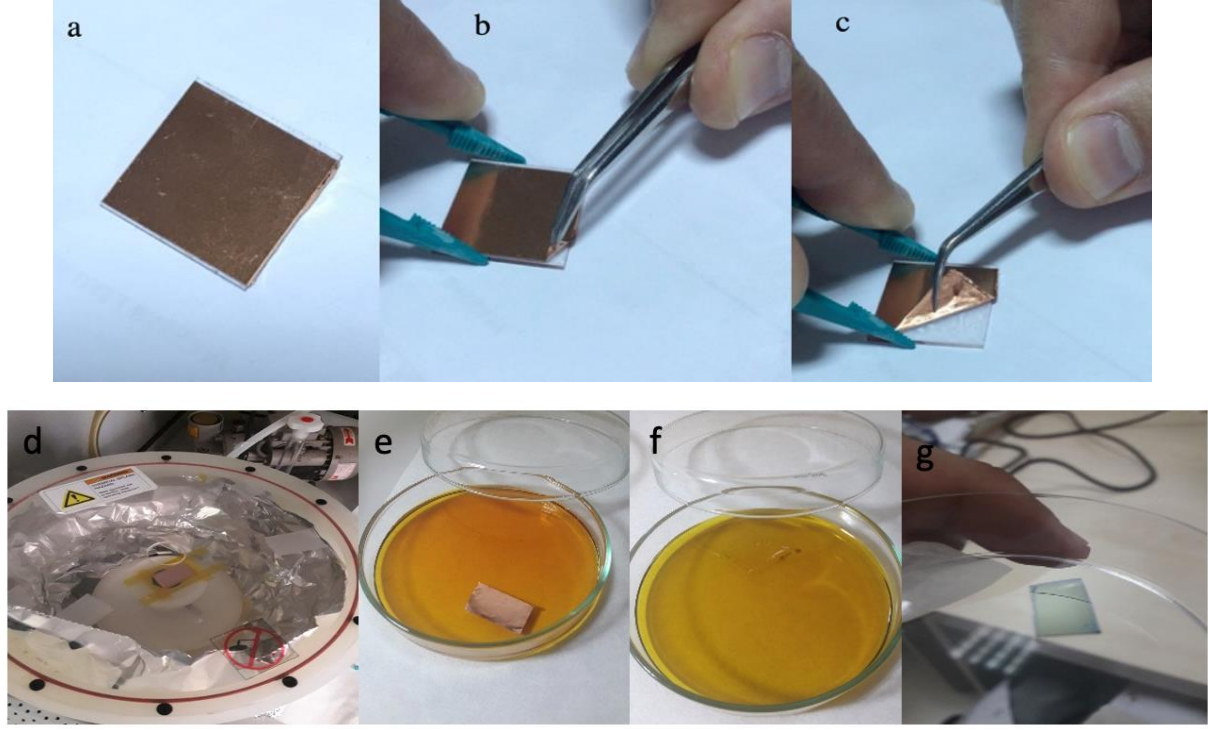


Şekil 4.18. Narin nanofiber mat yüzeylerine iCVD-PSA kaplaması; a. SEM görüntüsü, b. Yapışkan yüzey fotoğrafı, c. Temas açısı değerleri ve görüntüleri

4.3. PSA ile Grafen Transfer Çalışmaları

Projenin ana amacı önceki kısımlarda açıklanan ve proje kapsamında sentezlenen grafen ve PSA'ları kullanarak, bakır katalizör yüzeyindeki grafenin PSA kaplı alttaş yüzeyine transferini gerçekleştirmektir. Bu kısımda bu amaca yönelik yapılan çalışmalar açıklanmaktadır.

LPCVD tekniği ile bakır katalizör yüzeyinde üretilmiş olan grafen PSA kaplama kullanılarak, gereken ölçüm ve analizlerin yapılabilmesi için Si tabaka ve Corning cam üzerine transfer edilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacı ile grafen, materyal & metod kısmında açıklanan klasik ıslak teknik kullanılarak da benzer alttaşlar üzerine transfer edilmiştir. Her iki teknik ile grafen transfer süreçlerine ait fotoğraflar Şekil 4.19 de gösterilmiştir. PSA transferi için, parametre olarak Tablo 4.3'de verilen 2 farklı PSA kalınlığı ve 2 farklı EHA/AA oranı çalışılmıştır. PSA ile transfer yönteminde, ilk olarak üzerine grafen transfer edilmek istenilen alttaşlar (Si tabaka ve Corning cam) PSA filmleri ile iCVD tekniği kullanılarak kaplanmışlardır. Sonrasında; bakır folyo üzerindeki grafen ile üzerinde iCVD-PSA kaplaması olan alttaş yüzeyleri temas ettirilerek düşük değerde belirli bir kuvvet ile ısı kullanmadan sıkıştırılmışlardır. Alttaş üzerindeki PSA'nın yapışma özelliği sayesinde grafenin bakır folyodan sıyrılarak alttaş yüzeyine transferi sağlanmıştır (Şekil 4.19 c).

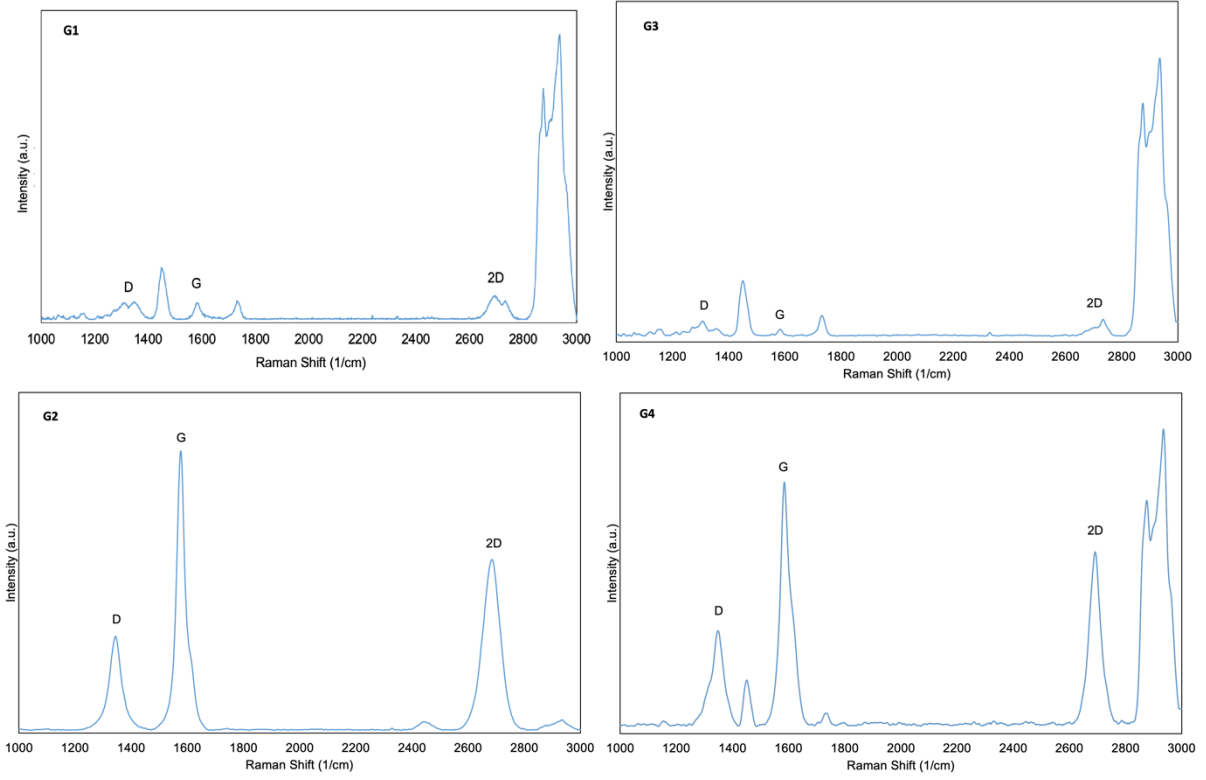


Şekil 4.19. LPCVD-Grafen'in bakır folyodan corning cam üzerine transferi: PSA kullanılarak (a-c), klasik ıslak yöntem (d-g)

Tablo 4.3. Grafen transferi için çalışılan PSA parametreleri

Örnek No	Film Kalınlığı	EHA/AA Oranı
G0	Islak Transfer	
G1	1000 nm	1/1.5
G2	1000 nm	1/2
G3	2000 nm	1/1.5
G4	2000 nm	1/2

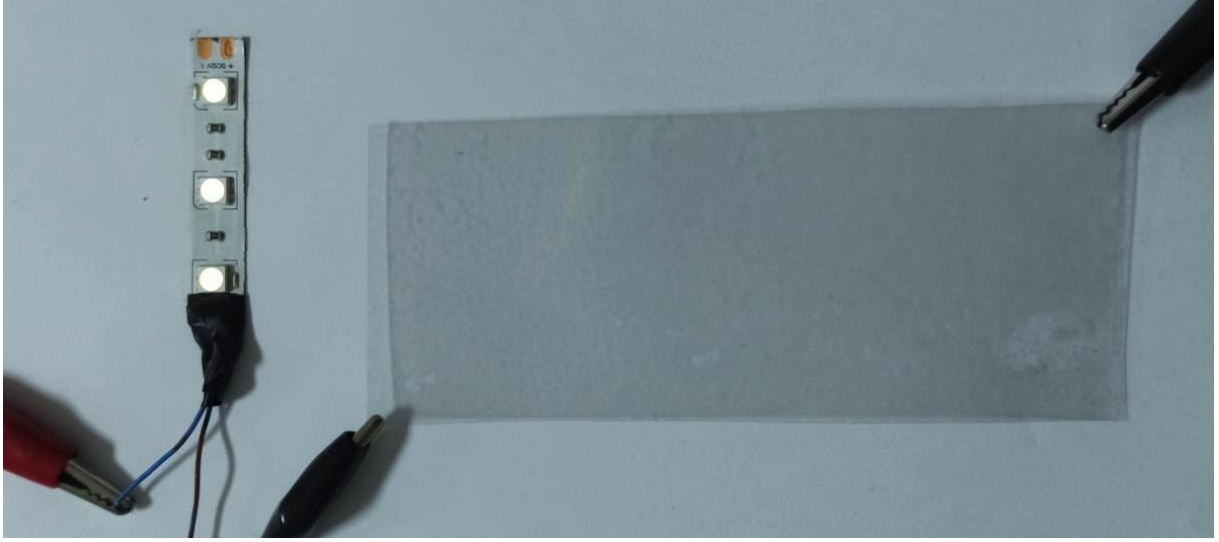
Silikon alttaş yüzeyine transfer edilen grafen numunelerin Raman spektrumları Şekil 4.20'de verilmiştir. EHA/AA oranı 1/2 olan PSA kaplamalar (G2 ve G4) kullanılarak transferleri gerçekleştirilen grafen numunelere ait Raman spektrumlarında, diğerler numunelere oranla oldukça şiddetli G ve 2D pikleri gözlemlenmiştir. Özellikle 2000 nm kalınlığında PSA filmin kullanıldığı transfer işlemi neticesinde 2D/G pik şiddet oranı 0.75 olup, bu değer az katmanlı grafen transferini işaret etmektedir.



Şekil 4.20. Silikon yüzeyine PSA ile transfer edilmiş grafenlerin Raman spektrumları

Proje kapsamında geliştirilen PSA-temelli grafen transfer tekniği kullanılarak, LPCVD tekniği ile bakır folyo üzerinde sentezlenmiş grafenin proje hedefleri doğrultusunda silikon ve camın yanı sıra PET ve kâğıt gibi esnek yüzeylere de transfer edilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar için, öncelikle basınca duyarlı yapıştırıcı ince filmler (G4) transfer edilmek istenilen PET ve kâğıt yüzeye kaplanmışlardır. Sonrasında ise yukarıda açıklanan prosedür uygulanarak transfer denemeleri yapılmıştır. Yapılan çok sayıda deneme neticesinde kâğıt yüzeyde istenilen transfer gerçekleştirilememiştir. Kâğıt yüzeyinde, kâğıdın pürüzlü ve lifli yapısından dolayı istenilen yüksek yapışma kuvveti sağlanamamıştır. Hedeflenen transferin gerçekleşmemesinin nedeni olarak yeterli olmayan yapışma kuvveti olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Esnek bir diğer malzeme olan PET yüzeyine ise başarılı bir şekilde grafen transferi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.21’de proje kapsamında geliştirilen PSA temelli yöntem ile geniş yüzey alanına sahip PET yüzeyine transfer edilmiş grafenin görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere transferi gerçekleştirilen geniş alan grafen, uçtan uca iletken özellik göstermekte ve LED ışıklar yanmaktadır. Grafenin bu yüzeydeki iletkenlik değeri 1.8×10^{-05} S/cm olarak ölçülmüştür. Üzerine grafen transfer edilen PET’in transfer işleminden sonraki optik geçirgenliği 20 ayrı noktadan ölçülmüş olup; 500 nm dalgaboyunda 80.2 ± 2.1 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen optik geçirgenlik değerlerinden hesaplanan üniformite değeri %96’nın üzerinde olup, bu değer projede hedeflenen değer

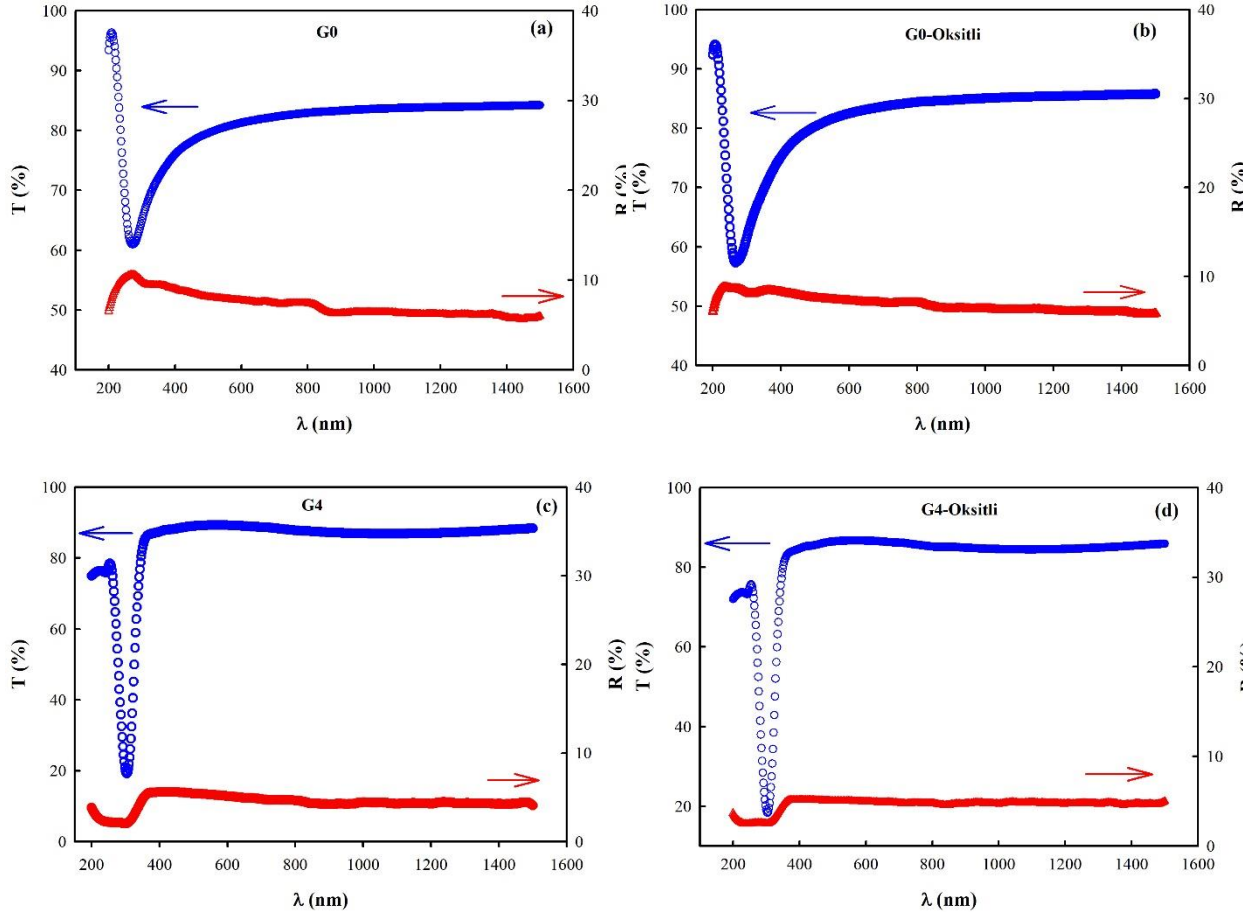
oldukça üzerindedir. Daha detaylı optik analizler, cam (Corning) yüzeye transfer edilmiş grafen üzerinden yapılmış ve sonuçlar aşağıda rapor edilmiştir.



Şekil 4.21. iCVD-PSA kaplaması kullanılarak PET yüzeye transfer edilen grafen

4.3.1. Optik Karakterizasyonlar

Işık-madde etkileşmesinde, numune yüzeyine gönderilen ışığın malzemedeki davranışının belirlenmesi oldukça önemlidir. Standart bir spektroskopi cihazı yardımı ile numunenin ön yüzeyinden yansıyan ve arka yüzeyinden geçen ışık miktarı kolaylıkla ölçülebilir. Ölçülen yansımaya (R) ve geçirgenliğe (T) oranları numune yüzeyine gönderilen ışığın gelme açısına bağlıdır. İki farklı transfer yöntemiyle hazırlanan filmlerin geçirgenlik ve yansımaya spektrumları Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, yeni transfer yöntemi ile hazırlanan filmlerin geleneksel yöntem ile hazırlanan filmlere göre, uzun bir dalga boyu aralığında ~% 87 gibi daha yüksek geçirgenlik değeri sergilemektedir. Özellikle görünür bölge de bu değer, % 89’a kadar çıkmaktadır. Benzer değişimi oksitli filmlerde de görmekteyiz. Yansımaya spektrumları ise, görünür bölge civarında yaklaşık % 5.5 iken, uzun dalga boylarına doğru hafif bir azalmayla birlikte ~% 4’e kadar düşmektedir. Geleneksel yöntemle hazırlanan filmlerde ise, yansımaya oranı görünür bölge aralığında ~% 8.5 iken, uzun dalga boylarına doğru bu değer yaklaşık % 6’ya kadar düşmektedir. Spektrumlarda gözlenen değerlere göre, yeni yöntem daha yüksek iyi bir geçirgenlik sergilerken, geleneksel yöntem daha yüksek yansımaya sergilemiştir.



Şekil 4.22. Hazırlanan grafen filmlerin optik geçirgenlik ve yansımaya ölçümleri.

Yansımaya ve geçirgenlik oranları kadar malzemeye gönderilen ışığın malzeme tarafından soğurulması da oldukça önemlidir. Kalınlığı d olan bir malzemeye gönderilen I_0 şiddetindeki ışığın malzemeden geçtikten sonraki miktarı (I),

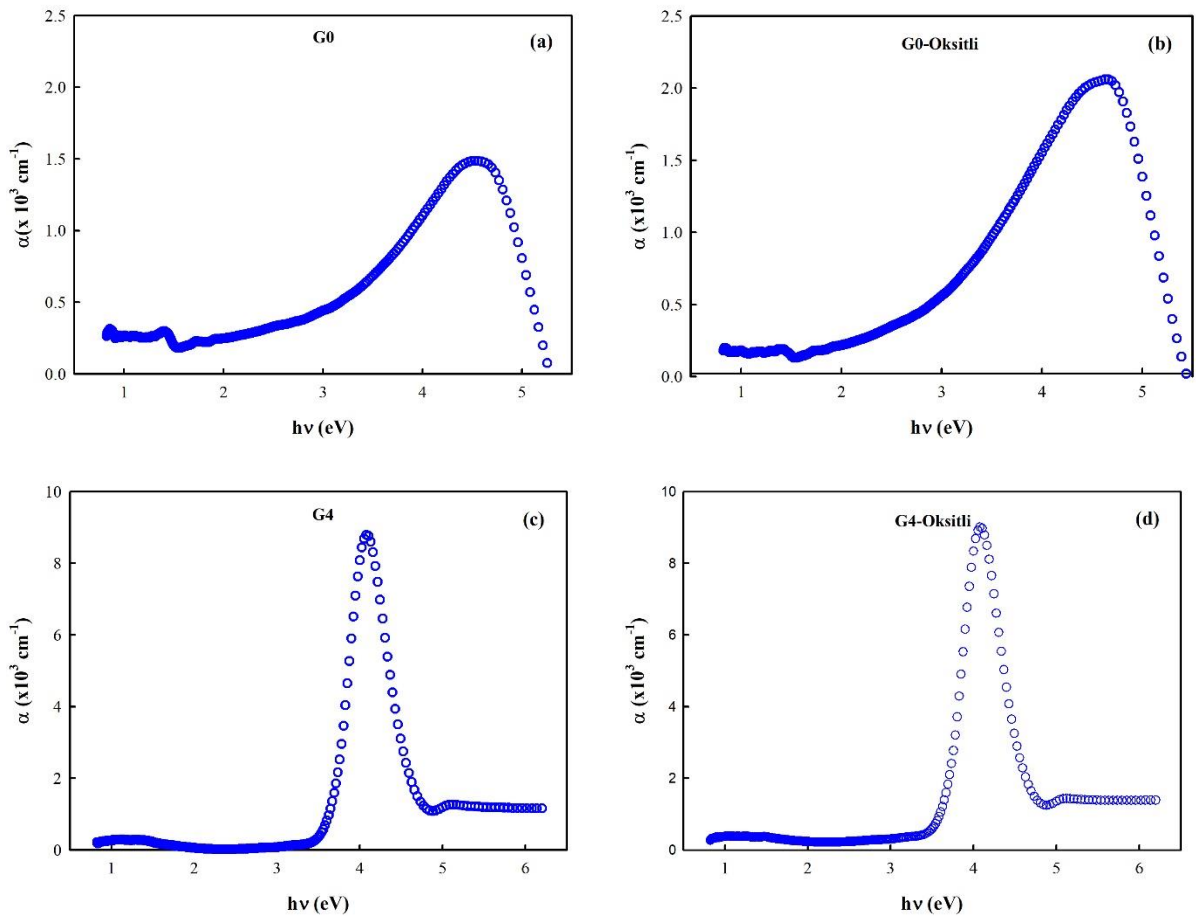
$$I = I_0 e^{(-\alpha d)} \quad (4.1)$$

olarak bilinen Lambert kanunu ile verilir. İfadede α , soğurma katsayısıdır. Soğurma katsayısı, malzemenin optik geçirgenlik (T) ve yansımaya (R) ölçümleri kullanılarak aşağıda verilen ifade yardımıyla hesaplanabilir [1]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (4.2)$$

Hazırlanan filmlerin d kalınlığı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'de alınan kesit görüntüsünden $1.824 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Denk.(4) yardımıyla hesaplanan filmlerin lineer soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimi Şekil 4.23'de verilmiştir. Şekil 4.23'den de görüleceği üzere, geleneksel yöntemle hazırlanan filmin soğurma katsayısı, yüksek foton enerjilerine doğru yavaş yavaş artarken, 4.5 eV civarında maksimuma ulaştıktan sonra

yumuşak bir düşüş sergilemektedir. Bu değişimi, daha yüksek soğurma katsayısı ile grafen oksitli filminde de görmekteyiz. Yeni transfer yöntemi ile hazırlanan filmlerin soğurma spektrumları incelendiğinde ise, daha farklı bir spektrum değişimi gözlemlendi. 4 eV civarında ani bir yükselişle maksimum soğurma değerine ulaştıktan sonra, ani bir düşüş ile dar bir bölgede soğurma sergiledi. grafen oksitli filmin de ise, bu dar soğurma piki oksitsiz filme göre biraz daha yüksek soğurma değeriyle aynı davranışı göstermiştir. Ayrıca, yeni yöntemle transfer edilen grafenin keskin bir soğurma piki vermesi, yapının daha homojen olduğunu, daha az kusur ve safsızlık içerdiğini göstermektedir. Bununla beraber keskin ve daha yüksek soğurma pikine bakarak, optik filtre olarak kullanım potansiyelinin de olduğu söylenebilir.

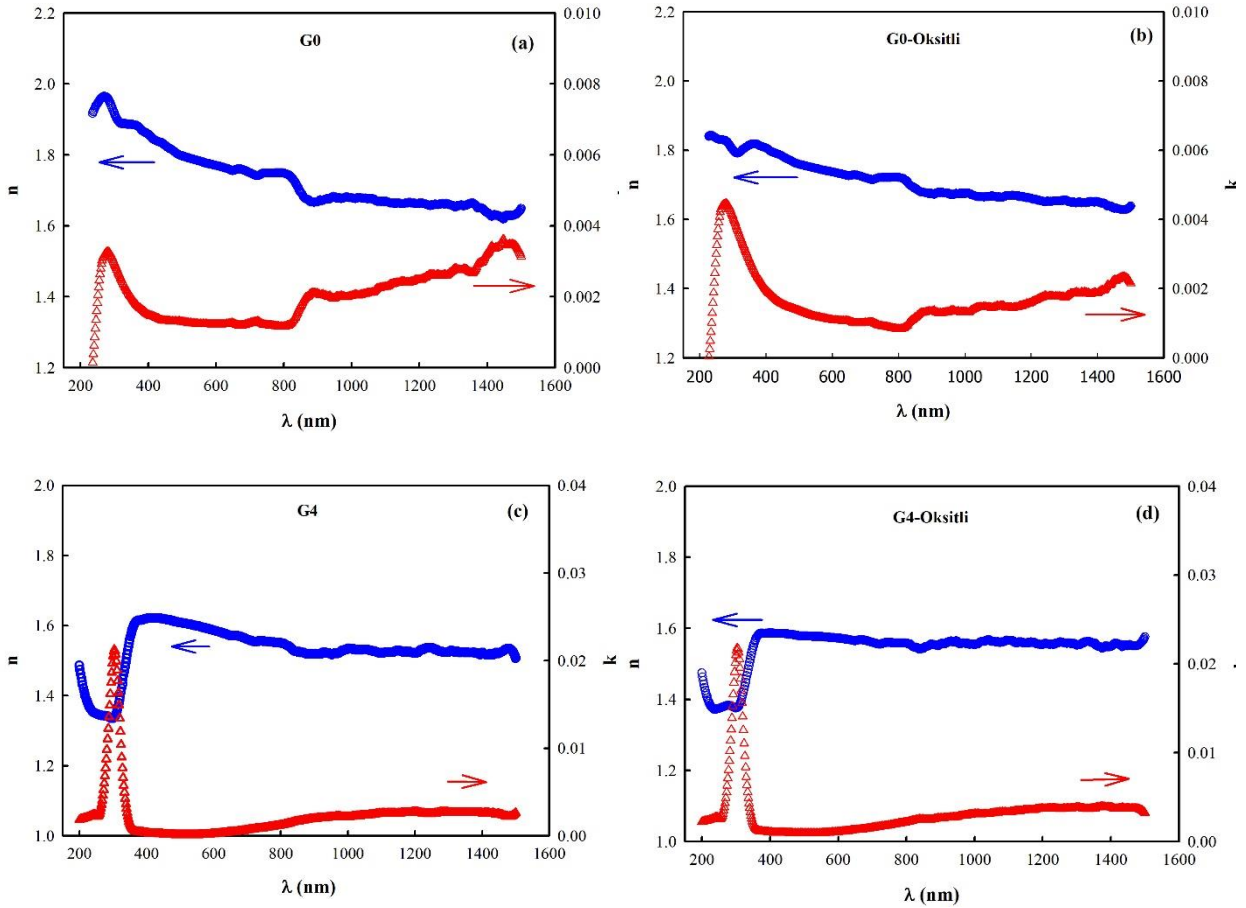


Şekil 4.23. Hazırlanan grafen filmlerin soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimi.

İnce filmlerin optik analizi açısından değerlendirildiğinde, soğurma katsayısının belirlenmesi kadar filmlerin kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerlerinin de belirlenmesi oldukça önem taşımakta olup,

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad \text{ve} \quad k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.3)$$

ifadelerinden kolaylıkla hesaplanabilmektedir Akın (2021). Burada; λ , dalga boyudur. Proje kapsamında hazırlanan filmlerin kırılma indisleri ve sönüm katsayılarının dalga boyu ile değişimleri, filmlerin soğurma ve yansıma spektrumlarından ve Denk.(4.3)'de verilen eşitliklerden faydalanılarak hesaplanmıştır (Şekil 4.24). Geleneksel yöntemle hazırlanan filmler için kırılma indisleri, artan dalga boyu ile bir azalış sergilemiştir. Gözlenen bu değişim, yeni transfer yöntemi ile hazırlanan filmlerde kısa dalga boyu bölgelerinde çok daha hafif seyretmiştir. Daha uzun dalga boyuna doğru gidildikçe, kırılma indisinin dalga boyu ile herhangi bir değişimi gözlenmemiştir. Geleneksel yöntemde, kırılma indisi değeri düşük dalga boylarında yaklaşık 1.9 civarında iken, yeni yöntemde yaklaşık 1.6 civarında gözlenmiştir.

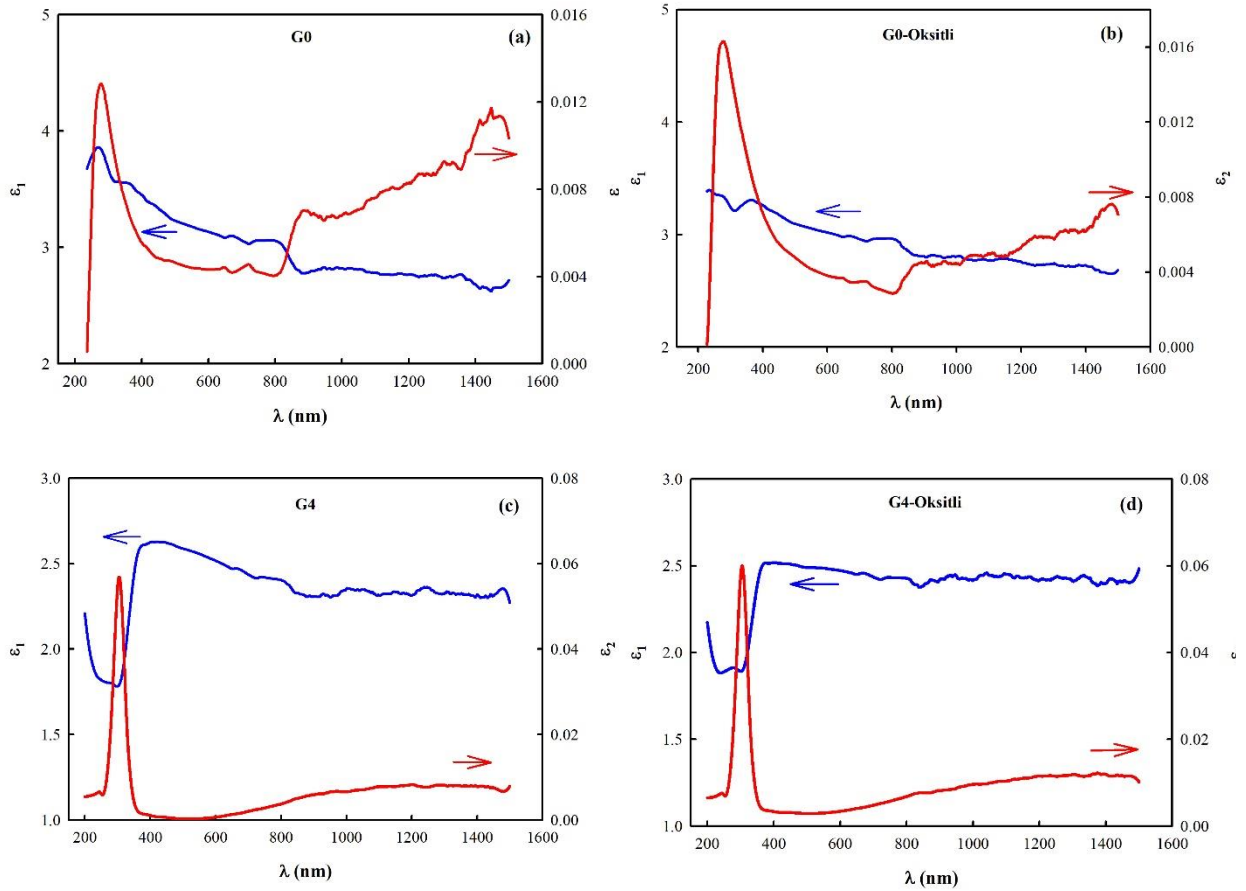


Şekil 4.24. Kırılma indisi ve sönüm katsayısının dalga boyu ile değişimi.

Bir malzemenin dielektrik özellikleri, elektrik özelliklerinin temel bileşenlerinden biridir ve malzemenin dielektrik fonksiyonu kompleks kırılma indisine bağlı olup, reel (ϵ_1) ve sanal (ϵ_2) kısımları kırılma indisi ve sönüm katsayısına bağlı olarak

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{ve} \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (4.4)$$

biçiminde verilir Akın (2021). Hazırlanan filmlerin dielektrik fonksiyonlarının dalgaboyu ile değişimi Şekil 4.25’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, filmlerin dielektrik sabitinin reel kısmı (ϵ_1)’in spektral değişimi kırılma indisine oldukça benzer. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü sönüm katsayısı (k), dielektrik katsayısının reel kısmının değişimine önemli bir katkı yapmak için oldukça küçük değerlerdedir. Bununla birlikte, tüm filmler için, dielektrik sabitinin sanal kısmı (ϵ_2), kısa dalgaboyu bölgesinde bir pik yapsa da uzun dalgaboylarına doğru gidildikçe çok hafif bir artış tekrar göstermiştir. Bununla birlikte, oksitli filmlerin oksitsiz filmlere göre dielektrik sabitlerinde bir azalış da gözlenmiştir.

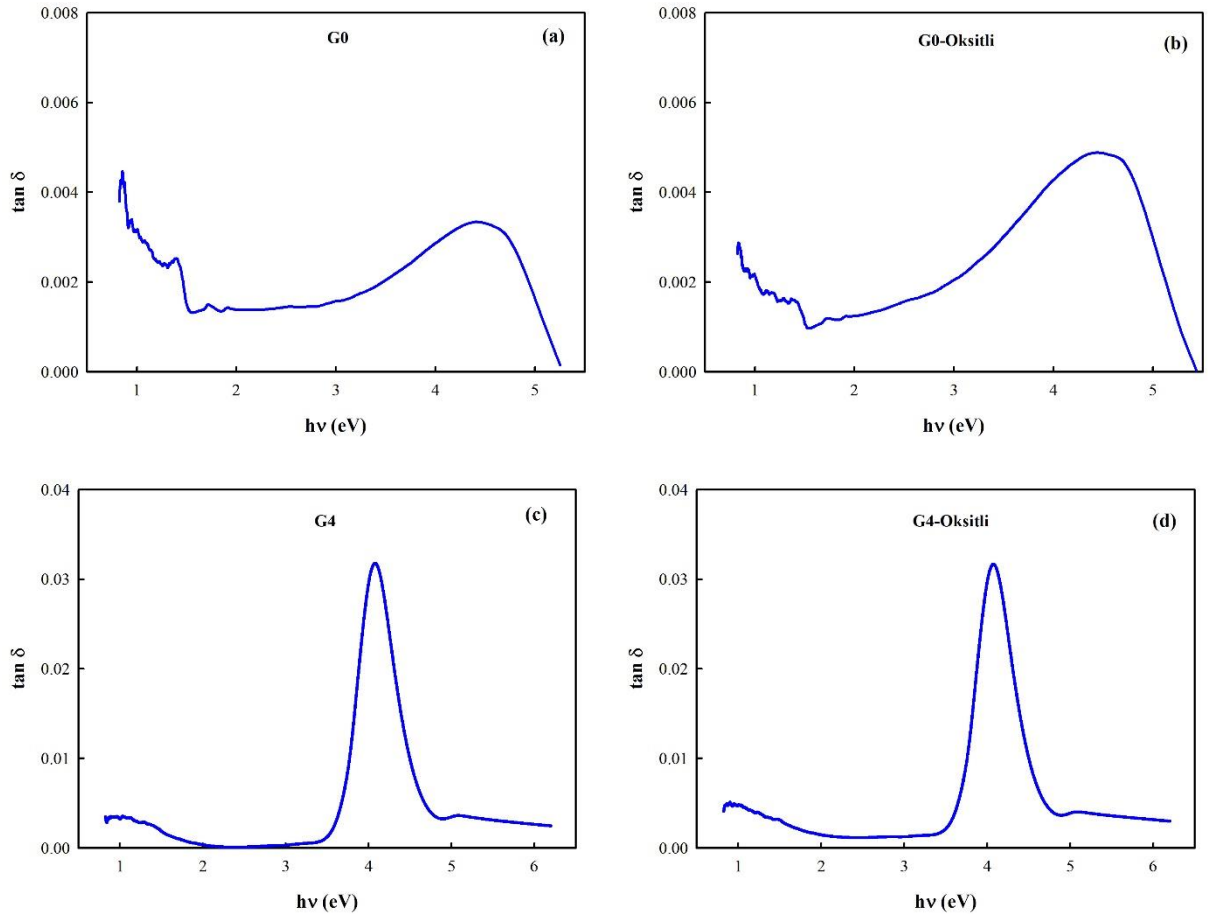


Şekil 4.25. Dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımlarının dalgaboyu ile değişimi.

Ayrıca, bir malzemeyi karakterize etmek için malzemenin kayıp tanjant değerlerini bilmek de önemlidir. Malzeme seçiminde önemli bir parametre olan dielektrik tanjant faktörü malzemeye verilen enerjinin malzeme içinde ne kadarının ısıya dönüştüğünün bir göstergesidir. Güç kaybının temel nedeni, malzemelerde yük iletimi sırasında meydana gelen elastik olmayan saçılma mekanizmalarıdır ve bu nedenle iletim mekanizmalarının yorumlanmasında dikkate alınmalıdır. Kayıp tanjant, dielektrik sabitinin sanal kısmının, reel kısmına oranı olarak tanımlanır ve

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (4.5)$$

şeklinde verilir Akın (2021). Kayıp tanjant değerinin foton enerjisi ile değişimi Şekil 4.26'da sunulmuştur. Şekilde de görüldüğü gibi, kayıp tanjant değerleri oksitli ve oksitsiz filmlerde foton enerjisi ile benzer davranış sergilemiştir. Özellikle, yeni transfer yöntemi ile hazırlanan filmlerde, yüksek enerjilerde (mor ötesi bölgede) güçlü bir artış gözlenirken, artan foton enerjisi ile hızlı bir düşüş göstererek 0.00247 değerine ulaşmıştır. Bu değer, oksitli filmde 0.00300'dür.



Şekil 4.26. $\tan\delta$ 'ın foton enerjisi ile değişimi.

İletkenlik Ölçümü:

Çok ince tabaka (kalınlık $d \ll s$) için iletkenlik;

$$\sigma = \frac{\ln(2)}{\pi d} \left(\frac{I}{V} \right) \quad (4.7)$$

denklemleri ile verilir Chan (1994). Burada d ince filmin kalınlığıdır. Numunelerin üzerinde yapılan ölçümlerden Denk. (4.7) yardımı ile hesaplanan iletkenlik değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Numunelerin iletkenlik değerleri.

Numune	σ (S/cm)
G0	1.36×10^{-04}
G4	2.40×10^{-05}
G4-Oksitli	1.07×10^{-05}

Tabloya bakıldığında, yeni transfer yöntemi ile transfer edilen grafenin iletkenliğinin, standart yöntemle transfer edilen grafenin iletkenliğine göre daha küçük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, oksitli grafenin daha düşük bir iletkenliğe sahip olduğunu da söylemek mümkündür.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Proje kapsamında yapılan bilimsel faaliyetler neticesinde aşağıda listelenen genel sonuçlara ulaşılmıştır:

Sonuçlar

- Proje kapsamında grafen transferine olanak verecek şekilde yüksek yapışma kuvvetine sahip ince filmler farklı alttaş yüzeylerine kaplanmışlardır. İlk olarak, ticari olarak da kullanılan basınca duyarlı yapıştırıcıların en önemli yapı taşlarından olan poli(etil heksil akrilat) homopolimeri iCVD tekniği ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Kaplama esnasında başlatıcı kullanımı neticesinde 155 nm/dak hıza ulaşılmış olup; kaplama hızının alttaş sıcaklığı, filament sıcaklığı ve monomer/başlatıcı oranları ile değişimi incelenmiştir. Başlatıcı kullanılmadığı durumlarda ölçülebilir bir kaplama hızı gözlemlenmemiş olup, başlatıcı varlığında yüksek kaplama hızlarına ulaşılmış, özellikle alttaş sıcaklığı ve kaplama hızı arasındaki ters orantı, kaplamanın adsorpsiyon limitli olduğunu göstermiştir. FTIR ve XPS analizleri ile kaplama ile birlikte EHA monomer fonksiyonelliğinin önemli ölçüde korunduğu belirlenmiş olup, kaplanan filmlerin düzgün, üniform ve optik olarak transparan yapıda oldukları gözlemlenmiştir. Cam yüzeyine iCVD tekniği ile kaplanan PEHA filmlerinin uygun kırılma indisleri sayesinde anti-yansıma tabakası olarak görev yapıp ışık geçirimini artırdığı tespit edilmiştir.
- Basınca duyarlı yapıştırıcı tasarımında uygun camsı geçi sıcaklığı nedeni ile tercih edilen PEHA'nın yanı sıra, yapışma özelliğini sağlayan PAA komonomer olarak seçilmiştir. iCVD tekniği ile reaktöre eş zamanlı olarak EHA ve AA monomerleri beslenmiş ve P(EHA-AA) kopolimer kaplamaları PSA olarak farklı alttaş yüzeylerine kaplanmışlardır. iCVD tekniğinde başlatıcı olarak tert bütül peroksit kullanılmış olup, bu sayede çok düşük sıcaklıklarda 225 nm/dak. gibi yüksek kopolimer kaplama hızlarına ulaşılmıştır. Düşük sıcaklıklarda, çözücü ya da plazma gibi bozucu etkiler içermeyen bir kaplama tekniği olan iCVD ile şeffaf ve fonksiyonel grup korunumu yüksek kaplamalar konformal bir şekilde narin yüzeylere bile başarıyla kaplanmışlardır. Kaplamaların kimyasal yapıları FTIR ve XPS teknikleri ile açığa çıkarılmıştır. Kaplanan filmlerin proje hedefine uygun olarak grafen transferine olanak verecek şekilde yüksek yapışma kuvveti gösterdiği mekanik testler ile kanıtlanmıştır. Filmlerin yapışma kuvvetinin film kimyasal kompozüsyonuna bağlı olduğu gösterilmiş olup en yüksek yapışma kuvveti olan 0.9 N/25 mm, en düşük AA oranında gözlemlenmiştir.

- Proje kapsamında PSA ile transfer çalışmalarında kullanılmak üzere, LPCVD tekniği ile bakır katalizör yüzeyinde geniş alanda grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Grafen sentezinde heksan karbon kaynağı olarak, hidrojen ve argon ise taşıyıcı gazlar olarak kullanılmışlardır. LPCVD öncesinde, bakır katalizör yüzeyindeki safsızlıkları gidermek ve atomik seviyede pürüzsüz bir yüzey hazırlamak için bakır katalizör nirtik asit ile muamele edilip ardından hidrojen gazı akışında tavlansmıştır. İşlem yapılmamış bakır katalizör yüzeyinde düzgün olmayan ve kusur yoğunluğu çok fazla olan grafen katmanlar elde edilebilmiştir. Yapılan katalizör yüzey işlemleri neticesinde elde edilen grafen kalitesinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda toplam gaz akış hızının ve sıcaklığın kaplama kalitesine ve üniformitesine etkileri Raman analizi ile incelenmiştir. Buna göre en yüksek kalitede (tek tabakalı ve kusursuz) ve geniş alanda (15 x 20 cm) üniform grafen 50 sccm toplam taşıyıcı gaz akış hızı ve 870 °C sıcaklık koşullarında elde edilmiştir.
- Proje kapsamında geliştirilen PSA tekniğinde, bakır folyo üzerindeki grafen ile üzerinde iCVD-PSA kaplaması olan alıtış yüzeyleri temas ettirilerek düşük değerde belirli bir kuvvet ile ısı kullanmadan sıkıştırılmışlardır. Alıtış üzerindeki PSA'nın uygun yapışma özelliği sayesinde grafenin bakır folyodan sıyrılarak alıtış yüzeyine başarılı bir şekilde transferi Raman analizi ile kanıtlanmıştır. Yapılan elektriksel ve optik ölçümler de PSA tekniği ile transfer edilen grafenin birçok açıdan klasik tekniğe göre daha üstün özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Optik analizlerde yeni yöntemle transfer edilen grafenin keskin soğurma piki vermesi, yapının daha homojen olduğunu, daha az kusur ve safsızlık içerdiğini göstermektedir.
- Projede geliştirilen CVD teknikleri ve ilgili kaplamalar ölçeklendirilebilir ve sanayiye entegrasyonları mümkündür. Bu nedenle bu proje kapsamında geliştirilen yöntem ve ileri malzemeler önemli bir iki boyutlu nano yapı olan CVD-grafenin ülkemizde seri imalatının ve daha büyük ölçekli sistem üretimlerine entegrasyonunun yolunu açar niteliktedir.

Bu sonuçlar ve proje faaliyetleri sırasında edinilen tecrübeler ışığında aşağıda listesi verilen öneriler dikkate alınmalıdır:

Öneriler

- Proje kapsamında yapılan deneysel çalışmalar neticesinde iCVD kullanılarak bir çok farklı yüzeye konformal olarak ve yüksek hızlarda PSA kaplamalarının yapılabilirliği gösterilmiştir. Bu tür PSA kaplamalar kullanılarak grafen gibi önemli bir 2D malzeme proje kapsamında çalışılan yüzeylerin haricinde de birçok uygulama yüzeyine transfer

edilebilir. Bu hem akademik hem de endüstriyel açıdan grafene çok sayıda yeni uygulama alanı kazandırabilir.

- Grafen haricinde çok sayıda 2D malzeme mevcut olup, benzer PSA-temelli transfer yöntemi ile bu tür 2D malzemeler de sentez yüzeylerinden uygulama yüzeylerine transfer edilebilir.
- Geniş alan grafen üretiminde proses kontrol ekipmanları hayati öneme sahip olup, tekrarlanabilir ve üstün kalitede grafen sentezi için son derece hassas basınç, sıcaklık ve akış hızı kontrol yöntem ve ekipmanları seçilmeli ve bu ekipmanların kalibrasyonları devamlı surette kontrol edilmelidir.
- Geniş alanda üniform ve yüksek kaliteli grafen üretimi için katalizör seçimi ve yüzey temizliği oldukça önemli olup grafen sentezine geçmeden önce projede önerilen yüzey hazırlık işlemleri mutlaka yapılmalıdır.
- Proje kapsamında geliştirilen PSA kaplamalar, üstün ve ayarlanabilir yapışma özellikleri ile sadece grafen transferi için değil, birçok farklı yapışma gerektiren uygulama için kullanılabilir. iCVD reaktörüne eş zamanlı olarak farklı fonksiyonel monomerler beslenerek PSA yapısına yapışmanın yanı sıra ilave fonksiyonellikler kazandırılarak son derece yenilikçi yüzey kaplamaları geliştirilebilir.
- Gerek grafen üretiminde kullanılan LPCVD, gerekse PSA üretiminde kullanılan iCVD teknikleri roll-to-roll üretime olanak verebilecek teknikler olup, bu tür üretimler için öncelikle pilot ölçekte vakum reaktörleri tasarlanabilir.

KAYNAKLAR

- Akın, Ü., Sayın, S., Tuğluoğlu, N., Yüksel, Ö. F. 2021. "Investigation of Optical and Diode Parameters of 9-[(5-Nitropyridin-2-Aminoethyl) Iminiomethyl]-Anthracene Thin Film", *Journal of Electronic Materials*, 50, 2148-2156.
- Alf, M. E., Hatton, T. A., Gleason, K. K. 2011. "Initiated chemical vapor deposition of responsive polymeric surfaces", *Thin Solid Films*, 519(14), 4412-4414.
- Ambrosi, A., Pumera, M. 2014. "The CVD graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties", *Nanoscale*, 6 (1), 472-476.
- Baek, S.-S., Hwang, S.-H. 2016b. "Preparation and adhesion performance of transparent acrylic pressure-sensitive adhesives containing menthyl acrylate", *Polymer Bulletin*, 73(3), 687-701.
- Baek, S.-S., Hwang, S.-H. 2016a. "Eco-friendly UV-curable pressure sensitive adhesives containing acryloyl derivatives of monosaccharides and their adhesive performances", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 70, 110-116.
- Baek, S.-S., Hwang, S.-H. 2017. "Preparation of biomass-based transparent pressure sensitive adhesives for optically clear adhesive and their adhesion performance", *European Polymer Journal*, 92, 97-104.
- Ballesio, A., Parmeggiani, M., Verna, A., Frascella, F., Cocuzza, M., Pirri, C. F., Marasso, S. L. 2019. "A novel hot embossing Graphene transfer process for flexible electronics", *Microelectronic Engineering*, 209, 16-19.
- Barquins, M., Maugis, D., 1981. "Tackiness of Elastomers, *The Journal of Adhesion*, 13(1), 53-65.
- Belyaeva, L. A., Tang, C., Juurlink, L., Schneider, G. F. 2021." Macroscopic and Microscopic Wettability of Graphene", *Langmuir*, 37(14), 4049-4055.
- Berber, S., Kwon, Y. K., Tománek, D. 2000. "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes", *Physical review letters*, 84(20), 4613.
- Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N. ve de Heer, W. A. 2006. "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene", *Science*, 312 (5777), 1191.
- Braunecker, W., Matyjaszewski, K. 2007. "Braunecker, W. A., Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives", *Prog. Polym. Sci.* 32, 93-146, *Progress in Polymer Science*, 32, 93-146.
- Briggs, D., Beamson, G. 1993. "XPS studies of the oxygen 1s and 2s levels in a wide range of functional polymers", *Analytical Chemistry*, 65(11), 1517-1523.
- Chan, K., 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(19), 8930-8939.

Chan, K., Gleason, K. K. 2006. "Air-Gap Fabrication Using a Sacrificial Polymeric Thin Film Synthesized via Initiated Chemical Vapor Deposition", *Journal of The Electrochemical Society*, 153(4), C223.

Chan, J., EECS 143 Microfabrication Technology. 1994. "Four Point-Probe Manual".
https://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/fa10/lab/four_point_probe.pdf
Son Erişim tarihi: 02.04.2021

Chang, E. P. 1997. "Viscoelastic Properties of Pressure-Sensitive Adhesives", *The Journal of Adhesion*, 60(1-4), 233-248.

Chen, M., Stekovic, D., Li, W., Arkook, B., Haddon, R. C., Bekyarova, E. 2017. "Sublimation-assisted graphene transfer technique based on small polyaromatic hydrocarbons", *Nanotechnology*, 28 (25), 255701.

Chen, S., Cai, W., Chen, D., Ren, Y., Li, X., Zhu, Y., Kang, J., Ruoff, R. S. 2010. "Adsorption/desorption and electrically controlled flipping of ammonia molecules on graphene", *New Journal of Physics*, 12 (12), 125011.

Chen, X., Zhang, L., Chen, S. 2015. "Large area CVD growth of graphene", *Synthetic Metals*, 210, 95-108.

Cho, J. 2014. "Compression behavior of a pressure-sensitive adhesive material", *Macromolecular Research*, 22(11), 1238-1241.

Coclite, A. 2013. "Smart surfaces by initiated chemical vapor deposition". *Surface Innovations*, 1, 6-14.

Creton, C. 2003. "Pressure-sensitive adhesives: an introductory course", *MRS Bulletin*, 28(6), 434-439.

Creton, C., Hooker, J., Shull, K. R. 2001. "Bulk and interfacial contributions to the debonding mechanisms of soft adhesives: extension to large strains", *Langmuir*, 17(16), 4948-4954.

Czech, Z., Milker, R. 2005. "Development trends in pressure-sensitive adhesive systems". *Materials Science-poland*.

Czech, Z., Wesolowska, M. 2007. "Development of solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives", *European Polymer Journal*, 43(8), 3604-3612.

Çıtak, E., İstanbullu, B., Şakalak, H., Gürsoy, M., Karaman, M. 2019. "All-Dry Hydrophobic Functionalization of Paper Surfaces for Efficient Transfer of CVD Graphene", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 220(22), 1900277.

Caldwell, J. D., Anderson, T. J., Culbertson, J. C., Jernigan, G. G., Hobart, K. D., Kub, F. J., Tadjer, M. J., Tedesco, J. L., Hite, J. K., Mastro, M. A., Myers-Ward, R. L., Eddy, C.R., Campbell, P.M., Gaskill, D. K. 2010. "Technique for the dry transfer of epitaxial graphene onto arbitrary substrates", *ACS Nano*, 4, 1108–1114.

Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. ve Ruoff, R. S. 2010. "The chemistry of graphene oxide", *Chemical Society Reviews*, 39 (1), 228-240.

Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. 2010. "The chemistry of graphene oxide", *Chem Soc Rev.*, 39(1), 228-40.

Fechine, G.J., Martin-Fernandez, I., Yiapanis, G., Bentini, R., Kulkarni, E.S., de Oliveira, R.V.B., Hu, X., Yarovsky, I., Neto, A.H.C., Oezylmaz, B. 2015. "Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates", *Carbon*, 83, pp.224-231.

Geim, A. K., Novoselov, K. S. 2010. "The rise of graphene", *Nanoscience and technology*, 11-19.

Ghimire, P.P., Jaroniec, M. 2021. "Renaissance of Stöber method for synthesis of colloidal particles: New developments and opportunities", *Journal of Colloid and Interface Science*, 584 838–865.

Gómez-Navarro, C., Burghard, M., Kern, K. 2008. "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets", *Nano letters*, 8(7), 2045-2049.

Gutsche, C. 2005. "Pressure-sensitive adhesives and applications". István Benedek, second edition, 2004 Marcel Dekker, Inc., New York, ISBN~0-8247-5059-4, 747 *Colloid and Polymer Science*, 283(4), 465-465.

Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., Coleman, J. N. 2008. "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nature nanotechnology*, 3(9), 563-568.

Kang, J., Hwang, S., Kim, J. H., Kim, M. H., Seo, S. J., Hong, B. H., Kim, M. K., Choi, J.-B. 2012. "Efficient transfer of large-area graphene films onto rigid substrates by hot pressing", *ACS Nano*, 6, 5360–5365.

Jovanović, R., Dubé, M. A. 2004. "Emulsion-Based Pressure-Sensitive Adhesives: A Review", *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 44(1), 1-51.

Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y., Hong, B. H. 2009. "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, 457, 706–710.

Kajtna, J., Krajnc, M. 2011. "Solventless UV crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(8), 822-831.

Kakaei, K., Esrafil, M. D. ve Ehsani, A. 2019. "Chapter 8 - Graphene and Anticorrosive Properties", In: *Interface Science and Technology*, Eds: Kakaei, K., Esrafil, M. D. ve Ehsani, A.: Elsevier, p. 303-337.

Kang, J., Shin, D., Bae, S. Hong, B.H. 2012. "Graphene transfer: key for applications", *Nanoscale*, 4(18), pp.5527-5537.

Karimi Shamsabadi, M., Moghbeli, M. R. 2017. "Cellulose nanocrystals (CNCs) reinforced acrylic pressure-sensitive adhesives (PSAs) prepared via miniemulsion polymerization", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 78, 155-166.

Kim, H. H., Chung, Y., Lee, E., Lee, S. K., Cho, K. 2014. "Water-Free Transfer Method for CVD-Grown Graphene and Its Application to Flexible Air-Stable Graphene Transistors", *Advanced Materials*, 26(20), 3213-3217.

Kowalski, A., Czech, Z., Byczyński, Ł. 2013. "How does the surface free energy influence the tack of acrylic pressure-sensitive adhesives (PSAs)", *Journal of Coatings Technology and Research*, 10(6), 879-885.

Lau, K. K. S, Gleason K. K. 2006. "Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of poly (alkyl acrylates): an experimental study", *Macromolecules*, 39(10), 3688-3694.

Lee, H., Kang, J., Cho, M. S., Choi, J. B., Lee, Y. 2011. "MnO₂/graphene composite electrodes for supercapacitors: the effect of graphene intercalation on capacitance", *Journal of Materials Chemistry*, 21(45), 18215-18219.

Leon, V., Quintana, M., Herrero, M. A., Fierro, J. L., de la Hoz, A., Prato, M., Vazquez, E. 2011. "Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine", *Chemical communications*, 47(39), 10936-10938.

Li, Z. ve Aik Khor, K., 2019. "Preparation and Properties of Coatings and Thin Films on Metal Implants", In: *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, Eds: Narayan, R., Oxford: Elsevier, p. 203-212.

Lin, S. B., Durfee, L. D., Ekeland, R. A., McVie, J., Schalau, G. K. 2007. "Recent advances in silicone pressure-sensitive adhesives", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 21(7), 605-623.

Lock, E. H., Baraket, M., Laskoski, M., Mulvaney, S. P., Lee, W. K., Sheehan, P. E., Hines, D. R., Robinson, J. T., Tosado, J., Fuhrer, M. S., Hernández, S. C. 2011. "High-quality uniform dry transfer of graphene to polymers", *Nano letters*, 12(1), 102-7.

Lu, J., Yang, J. X., Wang, J., Lim, A., Wang, S., Loh, K. P. 2009. "One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids", *ACS nano*, 3(8), 2367-2375.

Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K. K., Rutledge, G. C. 2005. "Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition", *Macromolecules*, 38(23), 9742-9748.

Martin, T. P., Kooi, S. E., Chang, S. H., Sedransk, K. L., Gleason, K. K. 2007. "Initiated chemical vapor deposition of antimicrobial polymer coatings", *Biomaterials*, 28(6), 909-915.

Martin, T. P., Lau, K. K. S., Chan, K., Mao, Y., Gupta, M., Shannan O'Shaughnessy, W., Gleason, K. K. 2007. "Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings", *Surface and Coatings Technology*, 201(22), 9400-9405.

Matyjaszewski, K., Tsarevsky, N. 2009. " Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization", *Nat. Chem.* 1, 276-288.

McClure, J. W. 1960. "Theory of diamagnetism of graphite", *Physical review*, 119(2), 606.
Mehravar, E., Gross, M. A., Agirre, A., Reck, B., Leiza, J. R., Asua, J. M. 2018. "Importance of film morphology on the performance of thermo-responsive waterborne pressure sensitive adhesives", *European Polymer Journal*, 98, 63-71.

Mespouille, L., Coulembier, O., Paneva, D., Degee, P., Rashkov, I. ve Dubois, P. 2008. "Novel biodegradable adaptive hydrogels: controlled synthesis and full characterization of the amphiphilic co-networks", *Chemistry*, 14 (21), 6369-6378.

- Moon, H., Jeong, K., Kwak, M. J., Choi, S. Q., Im, S. G. 2018. "Solvent-Free Deposition of Ultrathin Copolymer Films with Tunable Viscoelasticity for Application to Pressure-Sensitive Adhesives", *ACS Appl Mater Interfaces*, 10(38), 32668-32677.
- Moon, H., Seong, H., Shin, W. C., Park, W.T., Kim, M., Lee, S., Bong, J.H., Noh, Y. Y., Cho, B. J., Yoo, S. Im, S. G. 2015. "Synthesis of ultrathin polymer insulating layers by initiated chemical vapour deposition for low-power soft electronics", *Nature materials*, 14(6), 628-635.
- Murthy, S. K., Olsen, B. D., Gleason, K. K. 2002. "Initiation of Cyclic Vinylmethylsiloxane Polymerization in a Hot-Filament Chemical Vapor Deposition Process", *Langmuir*, 18(16), 6424-6428.
- Lee, N., Park, C., Whitesides, G. M. 2003. "Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices", *Anal. Chem.*, 75, 6544-6554.
- Nejati, S., Lau, K. K. S. 2011. "Integration of polymer electrolytes in dye sensitized solar cells by initiated chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 519(14), 4551-4554.
- Nguyen, N.-T. 2012. "Chapter 4 - Fabrication technologies, In: *Micromixers*" (Second Edition), Eds: Nguyen, N.-T., Oxford: William Andrew Publishing, p. 113-161.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I., Firsov, A. A. 2005. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature*, 438(7065), 197-200.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306(5696), 666-669.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. 2004. "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *SCIENCE*, 306 (5696), 666.
- Ohta, T., Bostwick, A., McChesney, J. L., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E. 2007. "Interlayer interaction and electronic screening in multilayer graphene investigated with angle-resolved photoemission spectroscopy", *Physical Review Letters*, 98(20), 206802.
- Park, H. J., Yu, S. J., Yang, K., Jin, Y., Cho, A. N., Kim, J., Cho, S. W. 2014. "Paper-based bioactive scaffolds for stem cell-mediated bone tissue engineering", *Biomaterials*, 35(37), 9811-9823.
- Park, S., An, J., Suk, J. W., Ruoff, R. S. 2010. "Graphene-Based Actuators", *Small*, 6 (2), 210-212.
- Paton, K. R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O'Neill, A., Coleman, J. N. 2014. "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids", *Nature materials*, 13(6), 624-630.
- Pirkle, A., Chan, J., Venugopal, A., Hinojos, D., Magnuson, C. W., McDonnell, S., Colombo, L. Vogel, E. M., Ruoff R. S., Wallace R. M. 2011. "The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂", *Appl. Phys. Lett.*, 99, 122108.

Polat, E. O., Balci, O., Kakenov, N., Uzlu, H. B., Kocabas, C., Dahiya, R. 2015. "Synthesis of large area graphene for high performance in flexible optoelectronic devices", *Scientific reports*, 5, 16744.

Rafiee, J., Mi, X., Gullapalli, H., Thomas, A.V., Yavari, F., Shi, Y., Ajayan, P.M., Koratkar, N.A., 2012. "Wetting transparency of graphene", *Nature materials*, 11(3), 217-222.

Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K., Thomas, S., 2018. "Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites", In: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Eds: Mohan Bhagyaraj, S., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N. ve Thomas, S.: Woodhead Publishing, p. 121-139.

Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A. 2009. "Graphene, the new nanocarbon", *Journal of Materials Chemistry*, 19(17), 2457-2469.

Ryu, J., Kim, Y., Won, D., Kim, N., Park, J. S., Lee, E.-K., Cho, D., Cho, S.-P., Kim, S. J., Ryu, G. H., Shin, H.-A. S., Lee, Z., Hong, B. H., Cho, S. 2014. "Fast Synthesis of High-Performance Graphene Films by Hydrogen-Free Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition", *ACS Nano*, 8 (1), 950-956.

Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y. I., Kim, Y.-J., Kim, K. S., Ozyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B. H., Iijima, S. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nat. Nanotechnol.*, 5, 574–578.

Saeed, M., Alshammari, Y., Majeed, S. A., Al-Nasrallah, E. 2020. "Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review", *Molecules*, 25(17), 3856.

Sahoo, S. K., Manoharan, B. ve Sivakumar, N. 2018. "Chapter 1 - Introduction: Why Perovskite and Perovskite Solar Cells", In: *Perovskite Photovoltaics*, Eds: Thomas, S. ve Thankappan, A.: Academic Press, p. 1-24.

Sato, E., Yamanishi, K., Inui, T., Horibe, H., Matsumoto, A. 2015. "Acetal-protected acrylic copolymers for dismantlable adhesives with spontaneous and complete removability", *Polymer*, 64, 260-267.

Semenoff, G. W. 1984. "Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly", *Physical Review Letters*, 53(26), 2449.

Shibakami, M., Sohma, M. 2018. "Thermal, crystalline, and pressure-sensitive adhesive properties of paramylon monoesters derived from an euglenoid polysaccharide", *Carbohydrate Polymers*, 200, 239-247.

Song, J., Kam, F.Y., Png, R.Q., Seah, W.L., Zhuo, J.M., Lim, G.K., Ho, P.K., Chua, L.L., 2013. "A general method for transferring graphene onto soft surfaces", *Nature nanotechnology*, 8(5), 356-362.

Sun, S. m., Li, M., Liu, A. 2013. "A review on mechanical properties of pressure sensitive adhesives", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 41, 98-106.

Sun, S., Li, M., Liu, A. 2013. "A review on mechanical properties of pressure sensitive adhesives", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 41, 98-106.

- Sutter, P. 2009. "Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene", *Nature Materials*, 8(3).
- Şakalak, H., 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.
- Ullah, S., Yang, X., Ta, H. Q., Hasan, M., Bachmatiuk, A., Tokarska, K., Trzebicka, B., Fu, L. ve Rummeli, M. H. 2021. "Graphene transfer methods: A review", *Nano Research*.
- Utkarsh, H., H., Tariq, M., Syed, N. A., Rizvi, G., Pop-Iliev, R. 2020. "Towards Analysis and Optimization of Electrospun PVP (Polyvinylpyrrolidone) Nanofibers", *Advances in Polymer Technology*, 4090747.
- Van Lier, G., Van Alsenoy, C., Van Doren, V., Geerlings, P. 2000. "Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene", *Chemical Physics Letters*, 326(1-2), 181-185.
- Wallace, P. R. 1947. "The band theory of graphite", *Physical review*, 71(9), 622.
- Wang DY, Huang I, Ho PH, Li SS, Yeh YC, Wang DW, Chen WL, Lee YY, Chang YM, Chen CC, Liang CT. Clean-Lifting Transfer of Large-area Residual-Free Graphene Films. *Advanced Materials*. 2013 Aug 27;25(32):4521-6.
- Wang, D.-Y., Huang, I. S., Ho, P.-H., Li, S.-S., Yeh, Y.-C., Wang, D.-W., Chen, W.-L., Lee, Y.-Y., Chang, Y.-M., Chen, C.-C., Liang, C.-T. Chen, C.-W. 2013. "Clean-Lifting Transfer of Large-area Residual-Free Graphene Films", *Advanced Materials*, 25 (32), 4521-4526.
- Wang, J. B., Ren, Z., Hou, Y., Yan, X. L., Liu, P. Z., Zhang, H., Guo, J. J. 2020. "A review of graphene synthesis at low temperatures by CVD methods", *New Carbon Materials*, 35(3), 193-208.
- Wang, M., Wang, X., Moni, P., Liu, A., Kim, D. H., Jo, W. J., Sojoudi, H., Gleason, K. K. 2017. "CVD polymers for devices and device fabrication", *Advanced Materials*, 29(11), 1604606.
- Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., Yu, G. 2009. "Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties", *Nano Letters*, 9 (5), 1752-1758.
- Wood, J. D., Doidge, G. P., Carrion, E. A., Koepke, J. C., Kaitz, J. A., Datye, I., Behnam, A., Hewaparakrama, J., Aruin, B., Chen, Y., Dong, H., Haasch, R. T., Lying, J. W. ve Pop, E., 2015. "Annealing free, clean graphene transfer using alternative polymer scaffolds", *Nanotechnology*, 26 (5), 055302.
- Wu, W., He, Q. ve Jiang, C. 2008. "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies", *Nanoscale Research Letters*, 3 (11), 397.
- Li, X., Zhu, Y. W., Cai, W. W., Borysiak, M., Han, B. Y., Chen, D., Piner, R. D., Colombo, L., Ruoff, R. S. 2009. "Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes", *Nano Lett.*, 9, 4359–4363.
- Yu, S. B., Baek, J., Choi, M., Oh, Y., Lee, H. R., Yu, S. J., Jon, S. 2016. "Polymer Thin Films with Tunable Acetylcholine-like Functionality Enable Long-Term Culture of Primary Hippocampal Neurons", *ACS Nano*, 10(11), 9909-9918.

Zhang, T., Liu, J., Wang, C., Leng, X., Xiao, Y. and Fu, L., 2017. "Synthesis of graphene and related two-dimensional materials for bioelectronics devices", *Biosensors and Bioelectronics*, 89, 28-42.

Zhang, X., Liu, H., Yue, L., Bai, Y., He, J. 2019. "Fabrication of acrylic pressure-sensitive adhesives containing maleimide for heat-resistant adhesive applications", *Polymer Bulletin*, 76(6), 3093-3112.

Zhang, X., Ning, J., Li, X., Wang, B., Hao, L., Liang, M., Zhi, L. 2013. "Hydrogen-induced effects on the CVD growth of high-quality graphene structures", *Nanoscale*, 5(18), 8363-8366.

Zhang, Y., Zhang, L., Zhou, C. 2013. "Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications", *Accounts of Chemical Research*, 46 (10), 2329-2339.

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S. 2010. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications", *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.

Zosel, A. 1998. "The effect of fibrillation on the tack of pressure sensitive adhesives", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18(4), 265-271.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MUSTAFA KARAMAN
Proje No:	118M041
Proje Başlığı:	Yenilikçi Bir Nano-İmalat Teknolojisinin Geniş Alan Grafen Transfer Yöntemi Olarak Geliştirilmesi
Proje Türü:	1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama)
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	ÖMER FARUK YÜKSEL
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	KONYA TEKNİK Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/09/2018 - 15/03/2021
Onaylanan Bütçe:	483800.0
Harcanan Bütçe:	433247.74
Öz:	<p>Sahip olduğu üstün özellikleri ile grafen son yılların en ilgi çekici malzemelerinden birisi olmuştur. Ticari uygulamalar için gerekli geniş alanda yüksek kaliteli grafen üretimi için geliştirilen en önemli yöntemlerden birisi kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. CVD ile üretilen grafenin nano-imalat teknolojilerinde kullanımı için sentezlendiği katalizör yüzeyinden uygulamada kullanılacağı yüzeye transferi zorunlu olup, asıl zorlayıcı kısmı bu işlem oluşturmaktadır. Bu projede kimyasal buhar biriktirme tekniği ile sentezlenen grafenin farklı potansiyel uygulama yüzeylerine transferi basınca duyarlı yapıştırıcı (PSA) nanokaplamalar aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Etilheksil akrilat (EHA) ve akrilik asit (AA) temelli p(EHA-AA) kopolimer PSA nanokaplamalar buhar fazında başlatıcılı CVD (iCVD) tekniği ile farklı yüzeylere kaplanmışlardır. Bu sayede PSA ile kaplanan yüzeyler grafenin yapışma esaslı transferine uygun hale getirilmişlerdir. iCVD tekniğinde başlatıcı olarak tert bütül peroksit kullanılmış olup, bu sayede çok düşük sıcaklıklarda 225 nm/dak. gibi yüksek kaplama hızlarına ulaşılmıştır. Düşük sıcaklıklarda, çözücü ya da plazma gibi bozucu etkiler içermeyen bir kaplama tekniği olan iCVD ile şeffaf ve fonksiyonel grup korunumu yüksek kaplamalar konformal bir şekilde narin yüzeylere bile başarıyla kaplanmışlardır. Kaplamaların kimyasal yapıları FTIR ve XPS teknikleri ile açığa çıkarılmıştır. Kaplanan filmlerin proje hedefine uygun olarak grafen transferine olanak verecek şekilde yüksek yapışma kuvveti gösterdiği mekanik testler ile kanıtlanmıştır. Filmlerin yapışma kuvvetinin film kimyasal kompozüsyonuna bağlı olduğu gösterilmiş olup en yüksek yapışma kuvveti olan 0.9 N/25 mm, en düşük AA oranında gözlemlenmiştir.</p> <p>Proje kapsamında PSA ile transfer çalışmalarında kullanılmak üzere, LPCVD tekniği ile bakır katalizör yüzeyinde geniş alanda grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Grafen sentezinde heksan karbon kaynağı olarak, hidrojen ve argon ise taşıyıcı gazlar olarak kullanılmışlardır. Yapılan deneysel çalışmalarda toplam gaz akış hızının ve sıcaklığın kaplama kalitesine ve üniformitesine etkileri Raman analizi ile incelenmiştir. Buna göre en yüksek kalitede (tek tabakalı ve kusursuz) ve geniş alanda (15 x 20 cm) üniform grafen 50 sccm toplam taşıyıcı gaz akış hızı ve 870 oC sıcaklık koşullarında elde edilmiştir. Proje kapsamında geliştirilen PSA tekniğinde, bakır folyo üzerindeki grafen ile üzerinde iCVD-PSA kaplaması olan alıtış yüzeyleri temas ettirilerek düşük değerlerde belirli bir kuvvet ile ısı kullanmadan sıkıştırılmışlardır. Alıtış üzerindeki PSA'nın uygun yapışma özelliği sayesinde grafenin bakır folyodan sıyrılarak alıtış yüzeyine başarılı bir şekilde transferi Raman analizi ile kanıtlanmıştır. Yapılan elektriksel ve optik ölçümler de PSA tekniği ile transfre edilen grafenin bir çok açıdan klasik tekniğe göre daha üstün özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Optik analizlerde yeni yöntemle transfer edilen grafenin keskin soğurma piki vermesi, yapının daha homojen olduğunu, daha az kusur ve safsızlık içerdiğini göstermektedir.</p> <p>Projede geliştirilen CVD teknikleri ve ilgili kaplamalar ölçeklendirilebilir ve sanayiye entegrasyonları mümkündür. Bu nedenle bu proje kapsamında geliştirilen yöntem ve ileri malzemeler önemli bir iki boyutlu nanoyapı olan CVD-grafenin ülkemizde seri imalatının ve daha büyük ölçekli sistem üretimlerine entegrasyonunun yolunu açar niteliktedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Grafen, CVD, başlatıcılı CVD (iCVD), basınca duyarlı yapıştırıcı (PSA), grafen transferi

Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- All-dry synthesis of poly(2-ethylhexyl acrylate) nanocoatings using initiated chemical vapor deposition method (Makale - Diğer Hakemli Makale),

TÜBİTAK