



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SICAK FİLAMENT DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SÜPER SU İTİCİ NANO KAPLAMA SENTEZİ

Nihat ÇABUK

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Nihat ÇABUK

Tarih: 23.07.2012

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SICAK FİLAMENT DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SÜPER SU İTİCİ NANO KAPLAMA SENTEZİ

Nihat ÇABUK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

2012, 87 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAMAN
Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Yrd. Doç. Dr. Özcan KÖYSÜREN

Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile poli(1H, 1H, 2H, 2H-perflorodesil akrilat) (PPFDA) ve poli(2-(diizopropilamino)etil metakrilat) (PDPAEMA) ince filmleri çeşitli yüzeyler üzerine başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Biriktirilen filmlerin kimyasal yapıları Fourier Transform Infrared Spectroskopi ve X-Ray Fotoelektron Spektroskopi analizleri ile açığa çıkarılmıştır. PPFDA ve PDPAEMA filmleri sırasıyla 22 ve 38 nm/dk hızlarında ve düşük filament sıcaklıklarında biriktirilmiştir. PPFDA ile kaplanan yüzeyler su itici özellik kazanırken, PDPAEMA ile kaplanan yüzeylerin ıslanma özellikleri pH uyaranına karşı hızlı ve tekrarlanabilir şekilde değişmektedir.

AFM sonuçlarına göre, PPFDA filmlerinde yüzey pürüzlülüğü sağlayan granüllü yapılar tespit edilmiştir. Bu granüllü yapıların sağladığı nanopürüzlülük sayesinde PPFDA filmi ile kaplanmış düz yüzeylerde bile 140^0 gibi oldukça yüksek bir statik su temas açısı gözlemlenmiştir. PPFDA filmi ile kaplanmış makro pürüzlü yüzeyler de ise 160^0 ve üzeri statik su temas açıları gözlemlenmiştir.

PDPAEMA filmleri kaplanmış düz silikon yüzeyler ise, sırasıyla yüksek ve düşük pH çözeltileri ile muamele edildiklerinde temas açısı değerlerinin tersinir bir şeklide 87^0 ve 28^0 arasında değişim gösterdiği gözlemlenmiştir. Aynı işlem PDPAEMA kaplı PMMA fiberleri üzerine yapıldığında ise temas açısı değerlerinin 155 ± 3^0 ve 22 ± 5^0 aralığında değiştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fonksiyonel polimerik yüzeyler, ince film, PDPAEMA, PPFDA, sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme, süper su itici kaplamalar

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF SUPERHYDROPHOBIC NANOCOATINGS BY USING HOT FILAMENT CHEMİCAL VAPOR DEPOSITION METHOD

Nihat ÇABUK

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

Advisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

2012, 87 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Asst. Prof. Dr. Özcan KÖYSÜREN

Poly (1H, 1H, 2H, 2H-perflorodecyl Acrylate) (PPFDA) and poly (2- (diisopropylamino)ethyl methacrylate) (PDPAEMA) thin films have been successfully deposited on different surfaces by using hot filament chemical vapor deposition method. The chemical structure of deposited films was examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy analyses. PPFDA and PDPAEMA films were deposited with 22 and 38 nm/min deposition rates respectively at low filament temperatures. The surfaces which were coated with PPFDA showed hydrophobic or superhydrophobic properties, while the surfaces coated with PDPAEMA films showed fast and reproducible pH induced changes in their wetting behaviors.

According to the AFM results, as-deposited PPFDA film showed granular morphology which provide surface roughness. Because of that nano roughness, flat smooth surfaces coated with PPFDA films showed static water contact angles as high as 140^0. The micro rough surfaces coated with PPFDA surfaces showed superhydrophobic behaviour with contact angles as high as 160^0.

As-deposited PDPAEMA thin films on flat Si surfaces showed a reversible switching of water contact angle values between 87^0 and 28^0, after successive treatments of high and low switching pH water solutions, respectively. Same process for PMMA fiber mat showed a contact angle values between155 ± 3^0 and 22 ± 50^0.

Keywords: Functional polimeric surfaces, Hot Filament assisted chemical vapor deposition, PDPAEMA, PPFDA, superhydrophobic coatings, thin films

ÖNSÖZ

Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Süper Su İtici Nano kaplama Sentezi isimli bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Mustafa Karaman yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Çalışma süresi boyunca benden bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendirmemde büyük emeği olan değerli hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Mustafa Karaman' a

Tez çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Özcan Köysüren' e

Yüksek lisans bitirme tezimin hazırlanmasında büyük emeği olan değerli çalışma arkadaşım Demet Özyurt' a

Finansal desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel Araştırma Kurumu' na (TÜBİTAK) ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü' ne

Yüksek Lisans bitirme tezim süresince benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nihat ÇABUK
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Biyo-benzetim ve Doğal Süper Su İtici Yüzeyler 2
1.1. Islanma Olayları 4
1.1.1. Yüzey gerilimi 4
1.1.2 Yüzey ıslanması ve temas açısı 5
1.1.4. Temas açısı ve pürüzlü yüzeyler için klasik modeller 7
1.2. Süper Su İtici Yüzey Üretimi İçin Uygulanan Yöntemler 11
1.2.1. Islak kimyasal sentezler ve hidrotermal yöntemler 11
1.2.2. Elektrokimyasal biriktirme 12
1.2.3. Moleküllerin kendiliğinden bağ oluşturması ve molekül tabakalarını üst üste biriktirme yöntemi 12
1.2.4. Sol-jel metodu 12
1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme 13
1.3.1 Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi 17
1.3.2. Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme 18

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **20**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **22**

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 22
3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar 22
3.2.1 CVD sisteminde kullanılan cihazlar 22
3.2.3 Elektro eğirme sistemi 27
3.2.4. Kaplamaların kimyasal analizlerinde kullanılan cihazlar 30
3. 3. Deneysel Kurulum 30
3.3.1. Deneysel prosedür 33
3.4. Düşük Yüzey Enerjili ve Yüksek Pürüzlü Poli(1H, 1H, 2H, 2H, Perflorodesil)akrilat Kaplamalarının iCVD Yöntemi ile Sentezi 34
3.5. iCVD Yöntemi ile pH Uyaranına Karşı Cevap Verebilen Poli(2diizopropilamin)etil Metakrilat Sentezi 35

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **37**

4.1. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Poli(1H, 1H, 2H, 2H, Perflorodesil) Akrilat Sentezi 37

4.2. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Tekstil ve Fiber Mat Yüzeyleri Üzerine Poli(1H, 1H, 2H, 2H, Perflorodesil) Akrilat Sentezi 42
4.3.1. Kaplanan PPFDA filmlerinin FTIR Analizi 56
4.3.2.Kaplanan PPFDA filmlerin XPS analizi 59
4.4. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle PDPAEMA Sentezi 63
4.5. Düzgün Yüzeylere Kaplanmış pH Uyaranına Karşı Islanma Özellikleri Değişebilen iCVD Yöntemi İle Üretilmiş PDPAEMA İnce Filmler 68
4.6. Pürüzlü ve Hassas Yüzeylere Kaplanmış pH Uyaranına Karşı Islanma Özellikleri Değişebilen iCVD Yöntemi ile Üretilmiş PDPAEMA İnce Filmler 70
4.7. Lazer İnterferometre İle Film Kalınlıklarının Gerçek Zamanlı Ölçümü 73

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 79

5.1 Sonuçlar 79
5.2 Öneriler 80

KAYNAKLAR 81

EKLER 85

ÖZGEÇMİŞ.....87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C : Karbon
cm : santimetre
d : Film kalınlığı
F : Flor
F_c : Taşıyıcı gaz akış hızı
F_m : Monomer gaz akış hızı
F_r : Akış hızı
Kv : Kilovolt
N : Azot
nm : Nanometre
n_1 : Film üzerindeki ortamın kırılma indisi
n_2 : Kaplanan filmin kırılma indisi
NaOH : Sodyumhidroksit
M : Molarite
O : Oksijen
Pa : Pascal
P_0 : Gaz verici sistem çıkış basıncı
P_r : Gaz verici sistem sıcaklığındaki başlatıcının buhar basıncı
Preak : Reaktör basıncı
P_{sat} : Doyma basıncı
S : Yayılma parametresi
sccm : cm^3 / dk (standart)
T_b : Gaz verici sistem sıcaklığı
T_f : Filament sıcaklığı
T_s : Substrat sıcaklığı
V : Reaktör hacmi
θ_a : İlerleyen su temas açısı
θ_c : Su temas açısı
θ_{cB} : Cassie-Baxter su temas açısı
θ_{hys} : Histeris açısı
θ_r : Gerileyen su temas açısı
θ_w : Wenzel su temas açısı
θ_1 : Gelen ışığın film yüzey normali ile yaptığı açı
θ_2 : Film içerisinde kırılan ışığın yüzey normali ile yaptığı açı
f_s : Katı yüzey üzerindeki sürtünme katsayısı
f_r : Gaz yüzey üzerindeki sürtünme katsayısı
Υ : Yüzey gerilimi
Υ_{lv} : Sıvı - buhar arasındaki yüzey gerilimi
Υ_{sl} : Katı - sıvı arasındaki yüzey gerilimi
Υ_{sv} : Katı - gaz arasındaki yüzey gerilimi
λ : Gelen ışığın dalga boyu
µL : Mikrolitre

Kısaltmalar

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
BE	: Bağlanma Enerjisi
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DPAEMA	: 2-diizopropilamin etilmetakrilat
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopi
HFCVD	: Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
HFPO	: Hekzafloropropilenoksit
iCVD	: Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme
MFC	: Akış Kontrol Edici
MOCD	: Metalorganik Kimyasal Buhar Biriktirme
PDPAEMA	: Poli(2-(diizopropilamin)etilmetakrilat)
PECVD	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PFDA	: 1H, 1H, 2H, 2H-Perflorodesilakrilat
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PPFDA	: Poli(1H, 1H, 2H, 2H-perflorodesilakrilat)
RMS	: Gerilim ortalama değeri karekökü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBPO	: Tersiyer-bütilperoksit
THF	: Tetrahidrofuran
XPS	: X-ray Photo Electron Spektroskopi

1. GİRİŞ

Su temas açıları (θ_c) 150^o den büyük olan süper su itici yüzeyler, kirlenmeye yapışmaya ve kir tutmaya karşı gösterdikleri direnç nedeniyle bilimsel ve endüstriyel uygulama alanları için arzu edilen malzemelerdir (Ma ve ark., 2007). Araştırmacılar süper su itici özellik gösteren yapılara sahip olan birçok canlı türü üzerinde incelemelerde bulunmuşlardır. Örneğin, lotus (Nelumbo nucifera) bitkisi bataklık gibi çamurlu ortamlarda yaşamasına rağmen, lotus yapraklarının dış yüzeyleri her zaman kuru parlak ve temiz durmaktadır ve bu özelliklerini düşük yüzey enerjilerinin yanı sıra hiyerarşik bir biçimde sıralanmış mikro ve nano boyuttaki pürüzlülüğe borçludurlar (Feng ve ark., 2002).

Lotus yaprakları çok yüksek bir su temas açısı (yaklaşık olarak 161^0) ve çok düşük bir kayma açısı (yaklaşık olarak 2^0) göstermektedirler (Guo ve ark, 2008). Bu özellik neticesinde yağmur damlası lotus yaprakları üzerinde her zaman inci tanesi şeklinde durmakta ve en küçük bir kuvvetin etkisinde yüzeyden kolayca ayrılmaktadır. Yuvarlanan su tanecikleri lotus yaprakları üzerindeki kirleri de beraberinde götürür. Literatürde lotus yapraklarının kendi kendini temizleyebilme özelliği lotus etkisi diye bilinmektedir (Barthlot ve Fürstner, 2005). Şekil 1.1.' de süper su itici özellik gösteren lotus yaprağı görülmektedir.



Şekil 1.1. Lotus yaprağı

1.1. Biyo-benzetim ve Doğal Süper Su İtici Yüzeyler

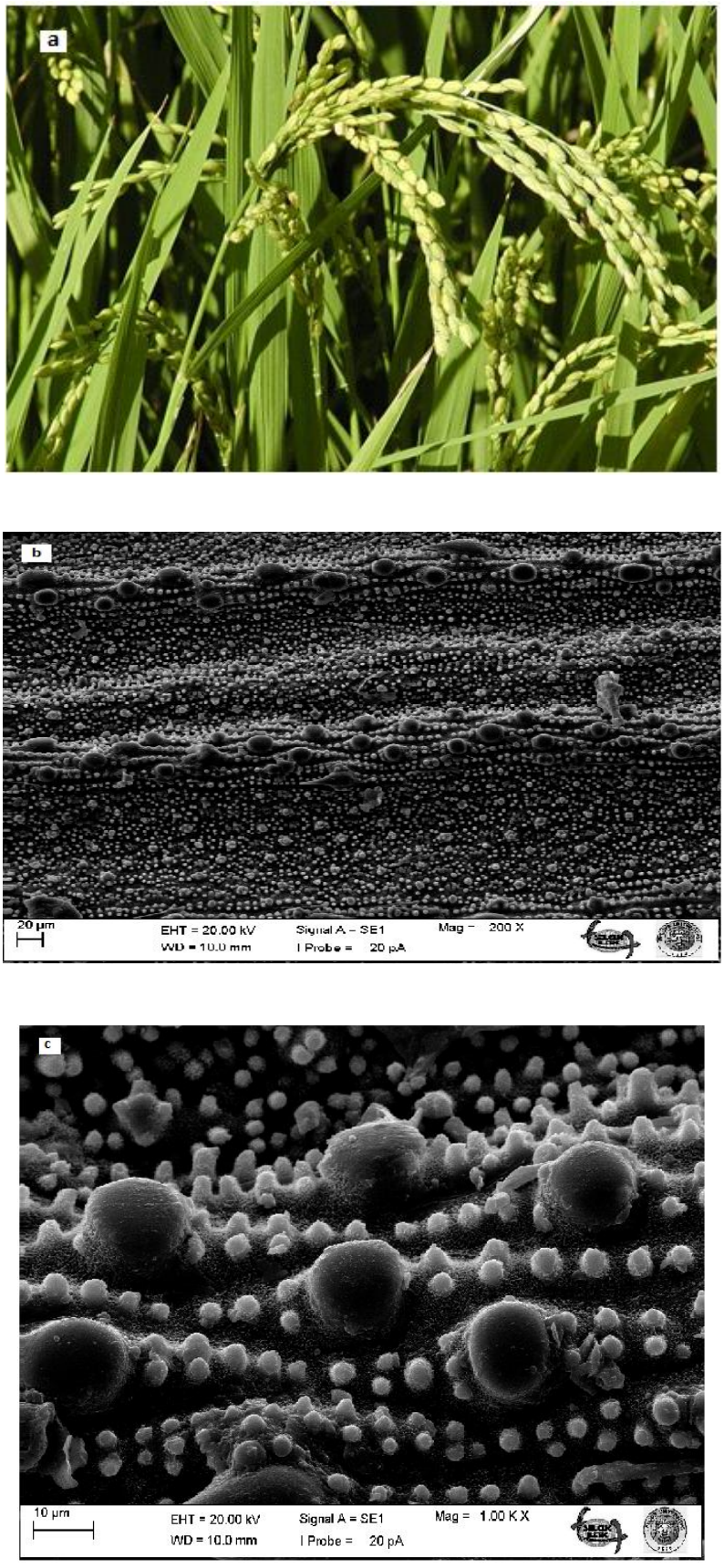
Biyolojik olarak esinlenen tasarımlar, uyarlamalar, ya da doğadan türetimler 'biomimetik' ya da 'biyobenzetim' olarak adlandırılır. Biyobenzetim şöyle de tanımlanabilir: Biyolojik olarak üretilen maddelerin ve malzemelerin, oluşumunu yapısını ve fonksiyonlarını inceleyen ve doğayı taklit ederek yapay malzemeler üretmek için biyolojik mekanizmalardan ve proseslerden faydalanan bir inceleme alanıdır (Brushan ve Jung, 2011).

Doğada su iticilik özellikleri ticari olarak da kullanılabilecek birçok biyolojik örnek mevcuttur. Lotus yaprakları gibi bazı bitkilerin yaprakları su itici özellik göstermektedir. Lotus yaprakları hiyerarşik pürüzlükten (mikro çıkıntılar ile birleştirilmiş nano yapılar) ve bu yapıları kaplayan su itici mumsu yapıların varlığından dolayı süper su itici ve kendi kendini temizleyebilme özellikleri göstermektedir. Bu olaya sebep olan mekanizma 1960'lı yıllarda taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazının gelişimiyle birlikte açıklığa kavuşturulmuştur. Geçmiş yıllarda yapılan incelemelere göre süper su itici bitkiler makroskopik olarak düz yüzeylere sahip olsalar bile genellikle mikroskopik olarak farklı boyutlarda pürüzlülük gösterdikleri ve yüzeydeki mikro ve nano yapıları kaplayan düşük yüzey enerjili su itici mumsu yapılar ile birlikte süper su itici özellik gösterdikleri SEM cihazı ile anlaşılmıştır.

Lotus yapraklarının SEM görüntülerine bakıldığı zaman, yüzeyin 3 ve 10 mikrometre boyutunda çıkıntılar (papillalar) ve çukurların üzerlerinde 70 ve 100 nanometre (nm) boyutları arasında değişen su itici özellik gösteren materyaller görülür. Ayrıca boyutları ortalama olarak 50 nm olan nano parçacıklar yüzey üzerinde rastgele dağılmışlardır. Hiyerarşik yapı üzerine nano boyutta bir pürüzlülük sağlanması süper su itici özelliği meydana getirmektedir ve lotus yapraklarının statik su temas açısı 162^{o} civarında ölçülmektedir (Guo ve ark., 2011).

Benzer bir yüzey yapısı ve ıslanabilme özelliğini pirinç yaprakları da göstermektedir. Yüzeyin üzerinde büyüklüğü 5 ile 8 mikrometre arasında değişen papillalar, tek yönlü olarak yüzeye paralel bir şekilde dizilmiştir ve lotus yapraklarından ana farkı hiyerarşik yapının bu diziliş özelliğidir (Guo ve ark., 2011).

Şekil 1.2.' de pirinç yaprağının SEM görüntülerinde, pirinç yapraklarına süper su itici özellik kazandıran pürüzlü yapılar gösterilmiştir. Bu pürüzlü yapıdaki papillalar tek sıra halinde yüzey üzerine dizilmişlerdir.



Şekil 1.2. a. Pirinç yaprağı **b.** 200 büyütmede pürüzlü pirinç yaprağı SEM görüntüsü **c.** 1000 büyütmede yüzey pürüzlülüğünü sağlayan papillalar SEM görüntüsü

Süper su itici yüzey üretimi için uygulanan yöntemleri daha iyi anlayabilmek için ıslanma olayları ile ilgili bazı kavramları ve teorileri bilmek gerekmektedir.

Biyo- benzetim yoluyla süper su itici yüzey üretimi için doğal süper su itici yapıların incelenmesi yanında, ıslanma olayları ile ilgili teorik kavramların da bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca süper su itici yüzey üretimi için uygulanan yöntemler de ıslanma olayları ile ilgili temel prensipler baz alınarak geliştirilmiştir.

1.1. Islanma Olayları

1.1.1. Yüzey gerilimi

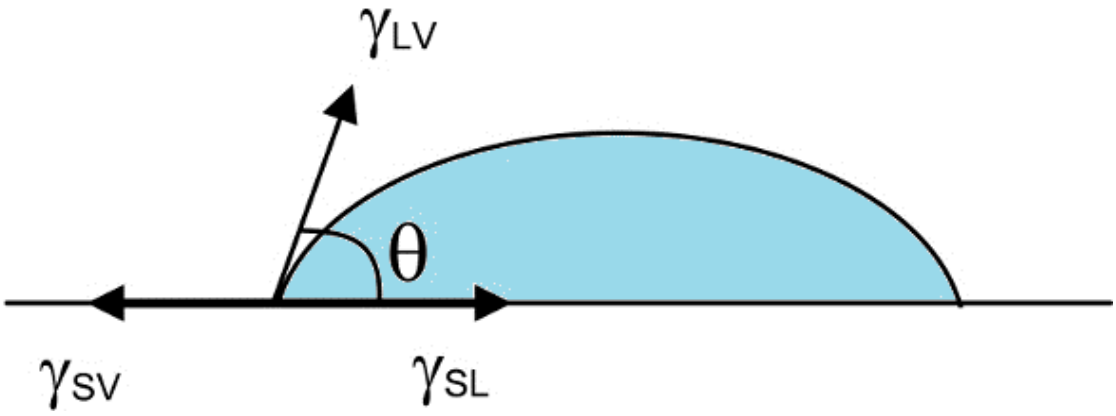
Bir sıvının, katı bir yüzey ile nasıl bir etkileşim içinde olduğunu anlamak için ilk olarak iki fazın yüzey özelliklerini göz önünde bulundurmaya ihtiyaç vardır. Yüzey gerilimi, yüzeydeki çekici güçlerin dengesizliğinden dolayı meydana gelir. Yüzey molekülleri, atomları ya da iyonları benzer türler tarafından yakın ya da uzak komşuları tarafından sarmalanırlar. Özellikle sıvılar için bu durum sıvı moleküllerinin enerjilerini istenmeyen şekilde artırır ve bu yüzden oluşan bu enerjiyi azaltmak için yüzey tarafından bir güç oluşturur. Bu güç genellikle sıvılar için yüzey gerilimi (Υ) olarak bilirken katı yüzeyler içinse serbest yüzey enerjisi olarak tanımlanır.

Serbest yüzey enerjisi sabit basınç ve sıcaklıkta bir birim yüzey alanı oluşturmak için gerekli enerji miktarıdır. Bu birimler şöyle yorumlanabilir: Bir sıra uzunluk başına düşen yüzey gerilimi (N/m) ya da yüzeydeki her birim yüzey alanı için gerekli enerji (J/m^2).

Yüzey üzerindeki bir sıvının yapmış olduğu adhezyon işi, $W_{sl,}$ Dupree eşitliği ile tanımlanabilir (Dupree A., 1869)

$$W_{sl}=\Upsilon_{sv}+\Upsilon_{lv}-\Upsilon_{sl} \qquad (1.1)$$

Burada Υ_{sv}, $\Upsilon_{lv,}$ Υ_{sl} sırasıyla, katı-gaz, sıvı-gaz, katı-sıvı arasındaki üçlü faz ara yüzey gerilimleridir. Şekil 1.3.' de katı yüzeyler üzerinde duran bir sıvı damlasının üçlü faz ara yüzey gerilimi gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Herhangi bir sıvının katı yüzey üzerindeki davranışı

1.1.2 Yüzey ıslanması ve temas açısı

Bir sıvı damlacığının; katı bir yüzeyi ıslatması üçlü faz ara yüzey gerilimlerine bağlıdır ve yayılma parametresi 'S' ile tanımlanır.

$$S= \Upsilon_{sv}-(\Upsilon_{lv}+\Upsilon_{sl}) \quad (1.2)$$

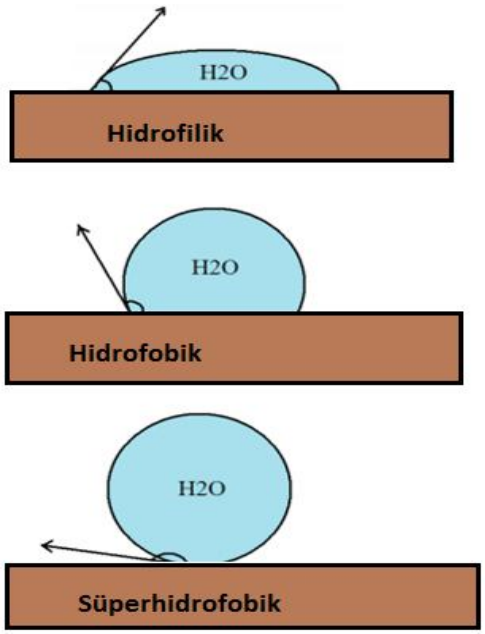
Eğer yayılma parametresi sıfırdan büyük ise sıvı yüzeye yayılma eğilimindedir. Yayılma parametresi sıfırdan küçükse sıvı yüzeye kısmi olarak yayılır ve yüzeyde küresel şekiller oluşturarak bir temas açısı meydana gelir. Temas açısı ise ıslanma olaylarının nicel analizi için kullanılır. Temas açısının değeri üçlü faz ara yüzey gerilimleri tarafından saptanır ve üç fazın kimyasal potansiyelleri eşit olmak zorundadır. Bu yüzden θ_c, katı yüzey üzerindeki üçlü faz arasındaki dengeden türer.

$$\cos(\theta_c)=(\Upsilon_{sv}-\Upsilon_{lv})/\Upsilon_{sl} \quad (1.3)$$

Young eşitliği adı verilen bu denklem temas açısı hesaplanması için kullanılır (Young, T., 1804). Yüzeylerin ıslanma özellikleri statik ya da dinamik temas açıları ölçümü ile karakterize edilir. $0^o < \theta_c < 90^o$ ise sıvı yüzey üzerinde yayılma eğilimindedir. Bu yüzeyler su seven (hidrofilik) yüzeyler olarak tanımlanır.

$90^o < \theta_c < 180^o$ ise sıvı ıslanma alanı çekilme eğilimindedir ve bu yüzeyler genel olarak su itici (hidrofobik) yüzeyler olarak bilinir. Su temas açısı 150^o ile 180^o arasında değişiyorsa böyle yüzeyler süper su itici (süperhidrofobik) yüzeyler olarak bilinir.

Şekil 1.4.' de sıvı damlalarının katı yüzeyler üzerinde meydana getirdikleri şekillere göre nasıl adlandırıldıkları gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Sırasıyla hidrofilik, hidrofobik ve süper hidrofobik yüzeyler

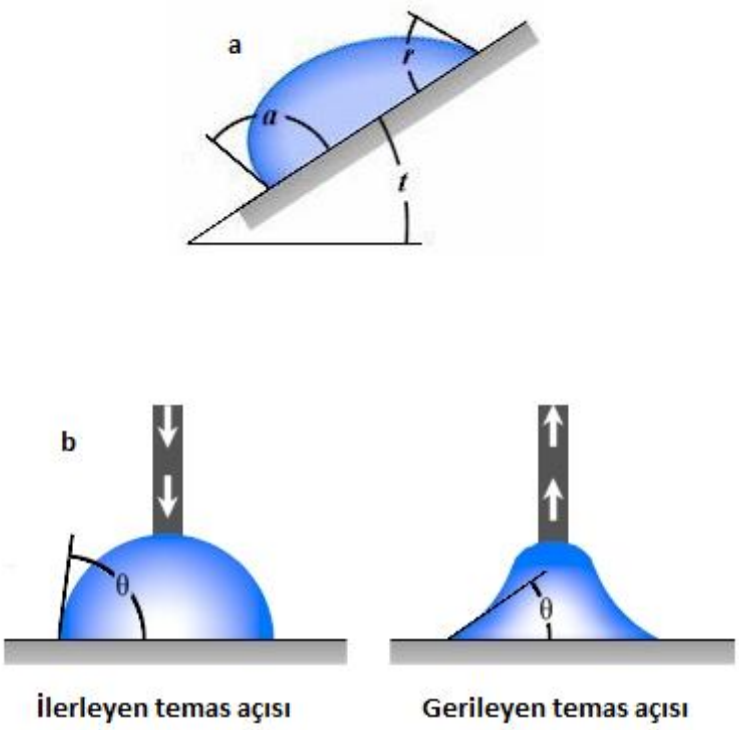
1.1.3 Temas açısı histerisi

Statik temas açısının yanında temas açısı histerisi, katı bir yüzeyin su iticilik özelliklerini belirlemede önemli bir faktördür. Temas açısı histerisi katı-sıvı ara yüzeyinde önemli bir karakteristiktir. Bu karakteristik yüzeyde pürüzlülük ve kimyasal farklılık nedeniyle oluşur. Süper su iticilik için yüksek temas açısı ve düşük histeri açısı (θ_{hys}) bir arada bulunmalıdır.

$$\Delta\theta_{hys} = \Delta\theta = \theta_a - \theta_r \qquad (1.4)$$

Burada; Θ_a ilerleyen temas açısı, Θ_r gerileyen temas açısı anlamına gelmektedir.

Şekil 1.5.' de eğme yöntemi ve statik su temas ölçer cihazı ile ilerleyen ve gerileyen temas açılarının nasıl oluşturulacağı gösterilmiştir.



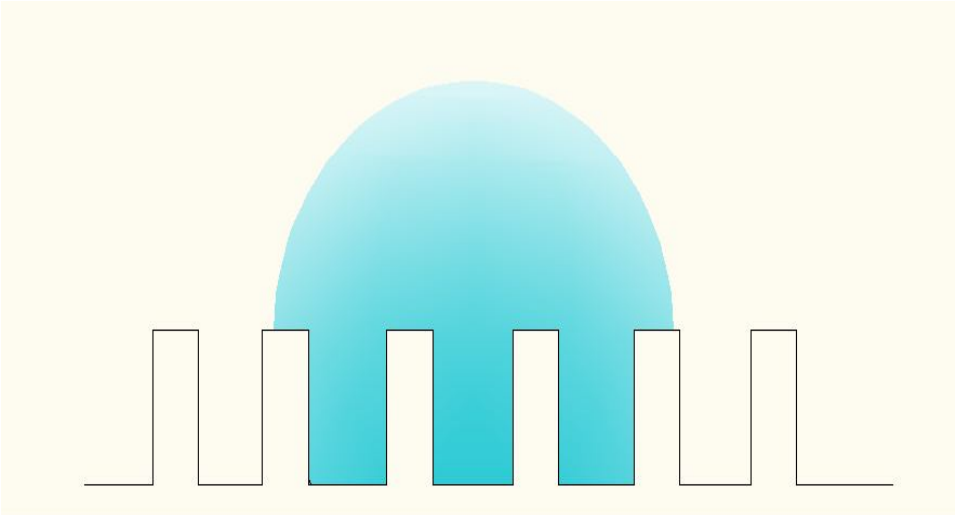
Şekil 1.5. a. Eğme yötemi (t) ile elde edilen ilerleyen ve gerileyen temas açıları **b.** Temas açısı ölçer cihazı ile elde edilen ilerleyen ve gerileyen temas açıları

1.1.4. Temas açısı ve pürüzlü yüzeyler için klasik modeller

1.1.4.1 Homojen sıvı-katı arayüzeyi: Wenzel metodu

Young eşitliği az sayıda atomik olarak düz ve kimyasal olarak homojen yüzeyler için geliştirilmiştir. Fakat az sayıda katı yüzey atomik olarak pürüzsüzdür. Pürüzlü yüzeylerde ıslanma olayları ilk olarak Wenzel tarafından göz önüne alınmıştır (Wenzel, 1936).

Şekil 1.6.'da gösterilen Wenzel durumunda sıvı pürüzlü yüzeyin tüm boşluklarına nüfuz ederek pürüzlü yüzey üzerindeki çukurları doldurmaktadır.



Şekil 1.6. Wenzel eşitliği

Wenzel eşitliğinde tüm pürüzlü oyukların sıvı ile dolduğu düşünülmüştür.

$$Cos(\theta_w) = R_f[(\Upsilon_{sv} - \Upsilon_{lv}) / \Upsilon_{sl}] \quad (1.4)$$

Burada;

R_f , gerçek alan/ön görülen alan'dır. θ_w ise Wenzel su temas açısı diye adlandırılmaktadır. Young eşitliği ile Wenzel Eşitliği birleştirilirse :

$$Cos(\theta_w) = R_f .cos(\theta_c) \quad (1.5)$$

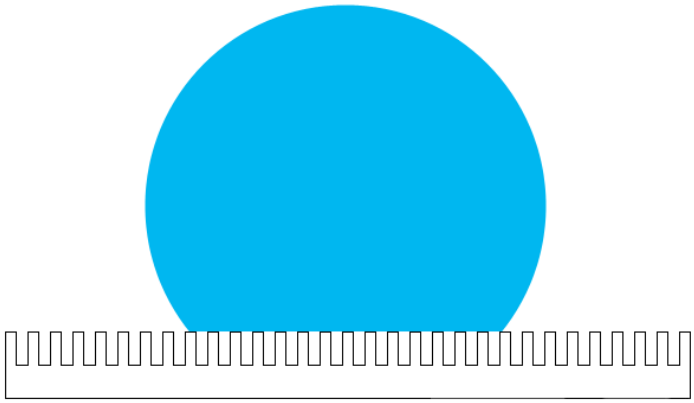
Formülü elde edilir.

1.1.4.4. Heterojen katı-sıvı ara yüzeyi: Cassie-Baxter metodu

Wenzel metodunda homojen bir ıslatma olduğu düşünülmüştür. Ayrıca sıvının oyuklara tamamen nüfuz ettiği varsayılmıştır. Fakat bazı durumlarda özellikle heterojen pürüzlü yüzeylerde, sıvı ile katı yüzey arasında hava paketçikleri oluşarak kompozit bir ara yüzey meydana getirirler.

Şekil 1.7'de Cassie-Baxter durumunda heterojen pürüzlü yüzey üzerinde duran bir sıvı damlası görülmektedir. Yüzey üzerinde heterojen yani hem nano hem de mikro seviyede pürüzlülük olduğu için sıvı damlası ile katı yüzey arasında hava sıkışarak sıvı

damlasının yüzey üzerine yapışmasına engel olur. Sıvı damlası yüzey üzerinde küresel bir şekilde durur.



Şekil 1.7. Cassie-Baxter eşitliği

Bu heterojen ıslanma olayı Cassie-Baxter eşitliği ile açıklanabilir (Baxter ve Cassie, 1944) :

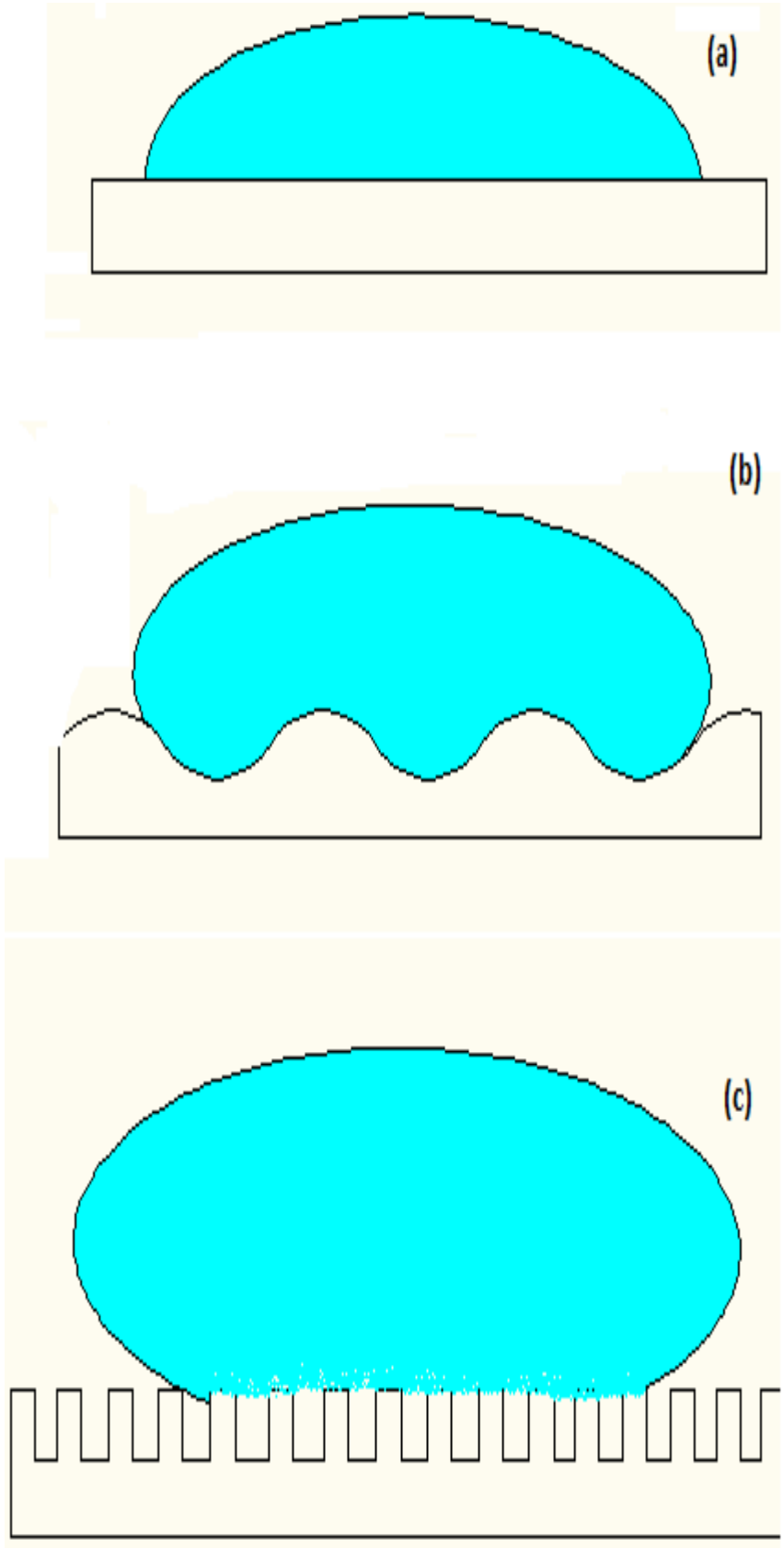
$$Cos(\theta_{CB}) = f_s . \cos(\theta_c) + f_v . Cos(\theta_{v)} \qquad (1.6)$$

Burada; f_s ve f_v katı gaz faz arasındaki sürtünme katsayılardır. Sıvı damlalarının mükemmel olarak asılı kaldığını düşünürsek, yani ($\theta_v = 180^o$) , θ_v sıvı damlasının yüzeyde asılı durduğu durumu belirtmektedir, ve $f_s+f_v=1$ olduğunda :

$$Cos(\theta_{CB}) = f_s . (\cos(\theta_c) + 1) - 1 \qquad (1.6)$$

halini alır.

Şekil 1.8.' de katı yüzeyler üzerinde sıvı damlalarının modellenmesi gösterilmiştir.



Şekil 1.8. a. Sıvı damlası ideal düz yüzey üzerinde, Young eşitliği **b.** Sıvı pürüzlü yüzey üzerinde, Wenzel eşitliği **c.** Sıvı damlası ile yüzey arasında havanın sıkıştığı yüzeyler, Cassie-Baxter eşitliği.

Cassie-Baxter durumunda sıvı damlacıkları yüzey üzerine tam olarak oturmadıkları için çok düşük histeri ve kayma açısı gösterirler. Bu yüzden damlacıklar yüzeyler üzerinden kolayca yuvarlanabilmektedirler. Süper su itici yüzey uygulamaları için Casie-baxter durumu arzu edilen ıslanma olayı türüdür. Cassie-Baxter durumuna göre süper su itici yüzey elde etmek için; ya kendisi su itici olan bir yüzey pürüzlü hale getirilir ya da pürüzlü bir yüzey kimyasal enerjisi düşük bir maddeyle kaplanır. Süper su itici yüzey üretimi için kullanılan teknikler de, yüzey modifikasyonları ve düşük yüzey enerjili materyallerle pürüzlü yüzeyleri kaplamak üzerine kurulmuştur.

1.2. Süper Su İtici Yüzey Üretimi İçin Uygulanan Yöntemler

Günümüzde tekstil kumaşlarından, boru hatlarına kadar birçok malzemeye süper su itici özellik kazandırmak mümkündür. Son zamanlarda süper su itici yüzeyler elde etmek için geliştirilen yöntemler arasında; ıslak kimyasal sentezler, elektrokimyasal biriktirme, moleküllerin kendiliğinden bağ oluşturması yöntemi (self-assemly), molekül tabakalarını üst üste biriktirme (layer- by –layer) yöntemi, sol-jel metodu, şablon çıkarma, kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemler gösterilebilir.

1.2.1. Islak kimyasal sentezler ve hidrotermal yöntemler

Islak kimyasal yöntemler, nano ve mikro skaladaki materyaller için, verimli bir şekilde büyüklük, sekil ve çap kontrolü sağlayan pürüzlü yüzeyler elde etmek için uygulanan basit ve kolay yöntemlerdir. Wang ve ark. (2006) tetradokanik aside bakır numuneyi batırarak 1 hafta beklettiklerinde süper su itici yüzey için pürüzlü yüzeyler elde etmişlerdir. Elde edilen pürüzlü yüzeyi floro alkil silan ile muamele ettiklerinde süper su itici özellik gösteren yüzeyler elde etmişlerdir.

Yeni gelişen bir teknik olan hidrotermal yöntem ise, fonksiyonel malzemelere değişik özellikte motifler ve morfolojiler vermek amacıyla uygulanan etkili bir prosestir. Dolayısıyla süper su itici yüzeyler elde etmek için kullanılmaya başlanmıştır. Srinivasan ve ark., (2008) titanyum üzerinde nano metal yapıları eş zamanlı olarak hidrotermal yöntemle üretmişlerdir.

Diğer metotlarla karşılaştırıldığında hem ıslak kimyasal reaksiyonlar hem de hidrotermal reaksiyonlar basitlikleri, zaman tasarruflu olmaları ve büyük skalalarda uygulanabilir olmaları gibi avantajlara sahiptirler.

1.2.2. Elektrokimyasal biriktirme

Elektrokimyasal biriktirme, mikro boyutta ve nano boyutta yapılar hazırlamak için çok yönlü bir teknik olup, bio-benzetimli süper su itici yapılar oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu yöntemle Bell ve ark. (2007) metal üzerine metalik tuz çözeltilerinden galvonik biriktirme ile su temas açısı 173 ^{o} olan süper su itici yüzey elde etmişlerdir.

1.2.3. Moleküllerin kendiliğinden bağ oluşturması ve molekül tabakalarını üst üste biriktirme yöntemi

Moleküllerin kendiliğinden bağ oluşturması ve molekül tabakalarını üst üste biriktirme yöntemleri de diğer teknikler gibi basit ve pahalı olmayan metotlar olarak mikro ve nano skalada süper su itici yapılar oluşturabilen yöntemlerdir. Moleküllerin kendiliğinden bağ oluşturması yöntemi ile yüzeyi modifiye edilmiş karbon nano tüplerin pamuk fiberler üzerinde toplanması sağlanmıştır (Zhou ve ark., 2009). Bu sayede lotus yapraklarına benzer pürüzlü yüzeyler elde edilmiştir.

1.2.4. Sol-jel metodu

Metaller, camlar, silikon yüzeyler, kumaşlar, polimerler gibi çok çeşitli katı yüzeylere bio-mimetik süper su itici yüzeyler imal edilebilmesi, sol-jel proseslerin en önemli avantajıdır. Bu yöntemle tekstil kumaşlar üzerine mikro ölçüdeki silika partiküller su çekici pamuk üzerinde büyütülmüş ve perflorooktil ile modifiye edildiğinde 140 ^{o} su temas açısı göstermiştir (Ming ve ark, 2007).

Sol-jel reaksiyonları süper su itici yüzeyler imal etmek için serbest yüzey enerjisini değiştirmede ve yüzey morfolojisini uygun hale getirmede önemli bir prosestir. Yukarıda anlatılan metotlar dışında , elektro sprey, kumlama gibi tekniklerde süper su itici yüzey üretmek için tercih edilen metotlardır.

1.2.5. Şablon çıkarma

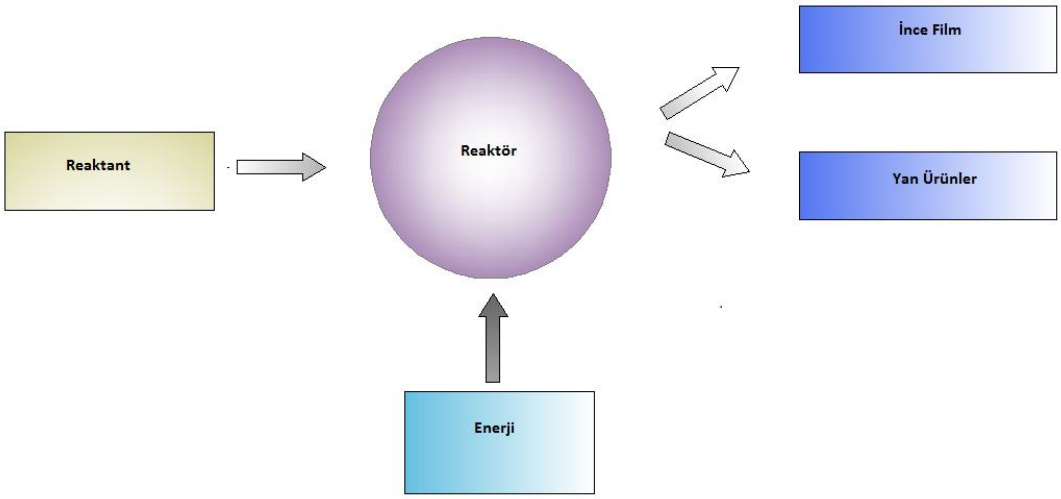
Şablon çıkarma metodu ile süper su itici özellikte olan birçok canlı türünün yüzey yapısı kolayca kopyalanabilmektedir. Şablon çıkarma prosesi genel olarak şablon kalıbı hazırlama ardından yüzeyin kopyasını çıkarma ve son olarak da şablondan ayırma basamaklarından oluşur. Bu yöntemle yüzeyler ne kadar kompleks olursa olsun yüzey yapısı kolayca kopyalanabilmektedir. Fakat bu yöntem ile geniş ölçeklerde ve büyüklüklerde süper su itici yüzey üretmek mümkün değildir.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karmaşık ve narin yüzeyler düşük yüzey enerjili kimyasallar ile yüzey yapısına zarar vermeden yüzey topografyasını tekrar edici bir şekilde kaplanabilmektedir. Son yıllarda CVD yöntemi ile üretilen süper su itici malzemeler üzerine birçok çalışma yapılmaktadır.

1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, ince film kaplamaların sentezlenmesinde, toz malzeme üretiminde, fiber esaslı yapıların ve monolitik malzemelerin üretiminde kullanılan çok yönlü bir prosestir (Pierson,1992). CVD yöntemi ile metalik malzeme üretimi, metal olmayan malzemelerin üretimi (karbon, silisyum) ve en basitinden ileri teknolojik olanlarına kadar sayısız bileşiğin üretimi mümkündür. Son olarak organik CVD ile polimerik malzemelerin üretimi de mümkün hale gelmiştir. İnorganik CVD özel bileşiklerin sentezlenebilmesi konusunda sağladığı esneklikler ve teknolojik üstünlükler ile karbür, borür, nitrür gibi özel seramiklerin oksit esaslı bileşiklerin üretilmesinde, elektronik malzemelerin üretimi, yarı iletkenler ve magnetik malzemelerin üretiminde, aşınmaya dirençli yüzeylerin elde edilmesinde, optik malzemelerin üretimi, optoelektronik yüzeylerin sentezlenmesinde ve malzemelerin korozyon özelliklerinin geliştirilmesine yönelik proseslerde yaygın olarak kullanılır (Pierson, 1992). Organik CVD ile mikro ve nano skala ölçülerinde fonksiyonel polimerik ince film kaplamalar tüm yüzeylere homojen bir şekilde yüzey topografyasını tekrar edecek şekilde kaplanabilmektedir (Alf ve ark., 2010). Böylece ıslanabilirlik, adezyon ve yağlanma gibi yüzey özellikleri organik CVD ile kontrol edilebilir hale gelmiştir ve bazı fonksiyonel gruplar, yüzeyleri çeşitli uyaranlara karşı cevap verebilen akıllı yüzeyler haline getirmiştir (Alf ve ark., 2010).

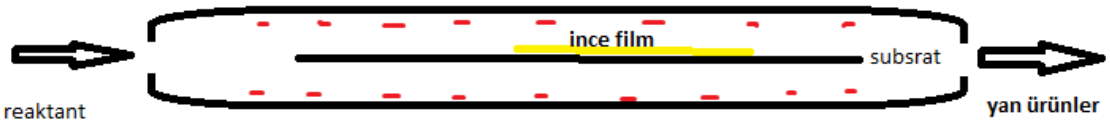
Şekil 1.9' da gösterildiği gibi en genel anlamıyla CVD, gaz ya da buhar haline getirilen reaktantların reaktör haznesine ulaştırılması ile çeşitli enerji kaynakları vasıtasıyla (ısı, ışık, plazma) aktif hale getirilen bu reaktantların substrat üzerinde ince film oluşturmak üzere tepkimeye girmesi olarak tanımlanır. CVD, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir prosestir ve bu kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır. CVD sistemleri kimyasal reaksiyonları aktive etmek için uygulanan enerji yöntemlerine (sıcaklık, foton, plazma) göre birbirlerinden ayrılırlar (Chan, K., 2005).



Şekil 1.9. Genel CVD prosesi

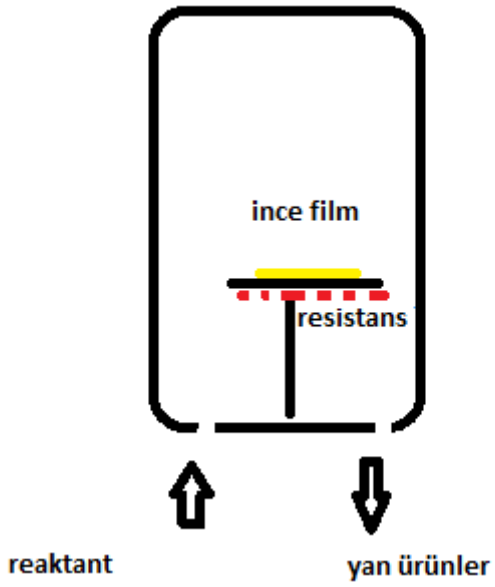
Enerji girdisi olarak sıcaklık kullanılan sistemler termal CVD diye bilinmektedir. Termal CVD için 800 ^{0}C'den 2000 ^{0}C'ye kadar çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır bu sıcaklıklar rezistans ısıtma, radyan ısıtma veya yüksek frekanslı indüksiyon ısıtma vasıtasıyla elde edilir. Termal CVD sıcak duvarlı ve soğuk duvarlı CVD olmak üzere ikiye ayrılır. Sıcak duvarlı CVD reaktörleri genellikle borusal şekilde olup ısıtma işlemi reaktörü çevreleyen rezistans elemanlarıyla tüm reaktör boyunca gerçekleşir. Sıcak duvarlı CVD yöntemi ile çeşitli kesme takımları TiC, TiN gibi inorganik materyallerle kaplanabilmektedir, ayrıca yüksek kalitede epitaksiyal ince film kaplamalar için de kullanılır (Ohring, 1992).

Şekil 1.10.' da sıcak duvarlı termal CVD sistemi gösterilmektedir. Termal CVD sisteminde tüm reaktör yüksek sıcaklığa maruz kalırken susbrat üzerinde ince film oluşumu gözlenir.



Şekil 1.10. Sıcak duvarlı termal CVD

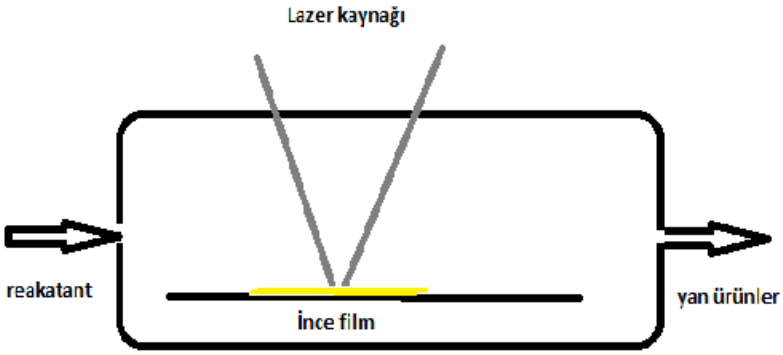
Şekil 1.11.'deki soğuk duvarlı CVD yönteminde ise sadece alt tabaka ısıtılmaktadır ve böylece reaksiyon sadece substrat üzerinde gerçekleşmektedir ve bu yöntemle SiO_2 ince filmler kaplanabilmektedir (Ohring, 1992).



Şekil 1.11. Soğuk duvarlı termal CVD

CVD proseslerini birbirinden ayıran bir özellik de proses işletim koşullarıdır. Özellikle basıncın, biriktirilen filmler üzerinde etkisi göz ardı edilemeyecek kadar önemlidir.

Şekil 1.12.' de enerji girdisi olarak yüksek enerjili foton ışınları ile de CVD reaksiyonları başlatılabilmektedir. Lazer CVD yöntemiyle de termal CVD ile üretilen inorganik kaplamaları elde etmek mümkündür (Ohring, 1992) .

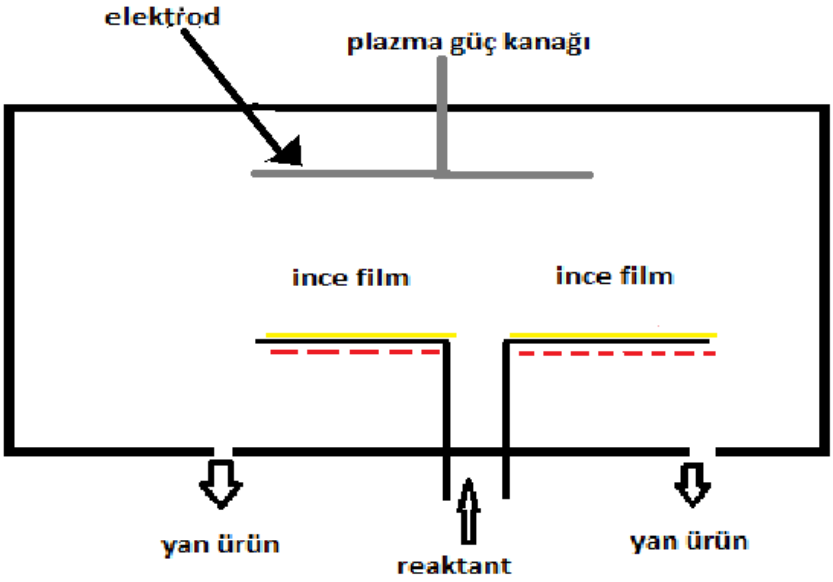


Şekil 1.12. Lazer CVD

Metalo-organik CVD (MOCVD) epitaxial yarı iletken filmler üretmek için geliştirilmiş bir metottur. MOCVD klasik termal CVD yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir ve yüksek kalitede epitaksiyal büyümeler gözlenmektedir. Metal-organik bileşiklere, adından da anlaşılacağı üzere trimetil-galyum veya trimetil-indiyum gibi bileşikler örnek olarak verilebilir. Bu bileşikler periyodik tabloda 5A gurubundaki hibrit bileşikler ile piroliz reaksiyonuna girerek yarı iletken bileşikleri meydana getirirler. MOCVD yarı iletken ve opto elektronik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Ohring, 1992).

Kimyasal reaksiyonları aktive etmek için plazma enerjisi kullanılan CVD yöntemine plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) denilmektedir. Birikim sıcaklıkları klasik termal CVD' ye göre çok daha düşüktür. Termal CVD çok yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için biriktirilmesi mümkün olmayan düşük sıcaklıklar gerektiren malzemeler PECVD sistemi ile kolaylıkla biriktirilebilmektedir. Örnek olarak düşük sıcaklıklar gerektiren alüminyum, yarı iletkenler için dopant madde olarak kullanılan boron ve fosfor, ve organik polimerler gibi malzemeler PECVD ile kaplanabilmektedir.

Organik ince filmler ilk olarak PECVD yöntemi ile biriktirilmiştir (Asatekin ve ark., 2010). Şekil 1.13.' deki PECVD metodunda reaktör içerisindeki gazlar, plazma güç kaynağı tarafından yüksek enerjili nötronlar, radikaller ve iyonlar halinde aktif hale getirilirler. Yüksek enerjili bu türler polimerleşme reaksiyonları sonucu subsrat üzerinde ince filmler halinde biriktirilir.



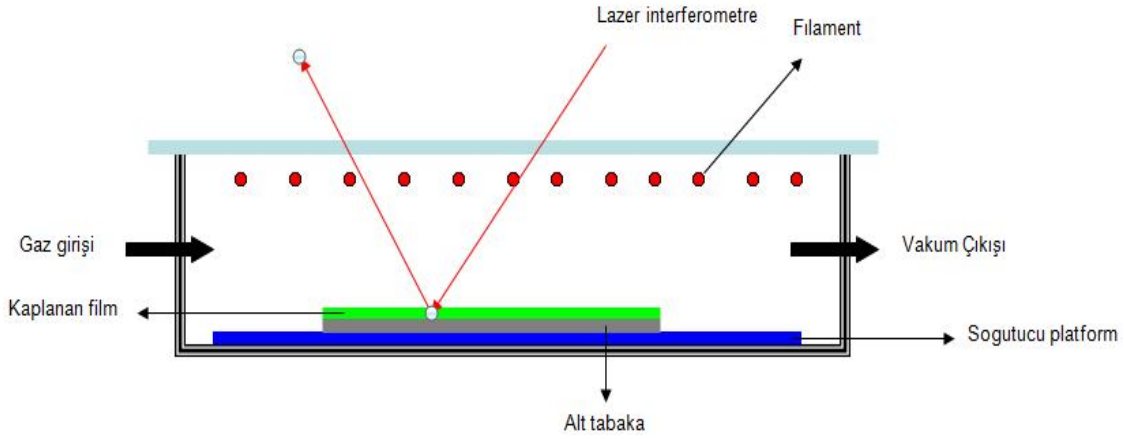
Şekil 1.13. Plazma destekli CVD

1.3.1 Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Polimerik ince film kaplamalar PECVD yönteminin dışında sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme (HFCVD) sistemi ile de üretilebilmektedir. HFCVD yönteminde enerji girdisi olarak ısı enerjisi kullanılmaktadır. HFCVD sisteminin klasik bir CVD reaktörünün görünümünden tek farkı ısı kaynağının susbrat üzerinde yer alan birbirine parelel dirençli tellerden oluşmasıdır (Chan, 2005). İnorganik kaplamaların üretildiği termal CVD ve MOCVD yöntemlerinde alt tabaka çok yüksek sıcaklıklarda tutulurken HFCVD sisteminde susbrat oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda tutulur. HFCVD yöntemi ile orgono-silikonlar (Hilton ve ark., 2001) ve florokarbonlar (Lau ve ark., 2000) üretilmektedir. HFCVD yöntemi ile yari iletken sanayinde ara yüzey olarak kullanılan polioksimetilen Lee ve Gleason tarafından 2001 yılında sentezlenmiştir.

PECVD sisteminde serbest radikaller ve iyonlar gibi çok yüksek enerjili türler meydan geldiği için, PECVD sistemi çok kompleks bir mekanizmaya sahiptir. Bu yüzden PECVD sistemi ile üretilen polimerik ince filmlerde kimyasal kontrol ve fonksiyonel grupların yüzeylere tutunması sınırlı kalmaktadır (Asatekin ve ark., 2010) . HFCVD sisteminde ise polimerizasyon işlemini başlatmak için PECVD sistemine nazaran çok daha düşük enerji girdileri kullanıldığı için oluşan radikalik türler kimyasal bakımından çok daha az bozunmaya uğrarlar ve HFCVD yöntemi ile üretilen filmlerde kimyasal kontrol ve fonksiyonel grupların yüzeylere tutunma yüzdesi oldukça iyidir.

Şekil 1.14.' de HFCVD sisteminde reaksiyonlar vakum altında gerçekleşirken film oluşumu için gerekli enerji filament tellerden sağlanmaktadır. Oluşan filmin kalınlık kontrolü lazer interferometre sistemi ile eş zamanlı olarak yapılmaktadır.



Şekil 1.14. HFCVD sistemi

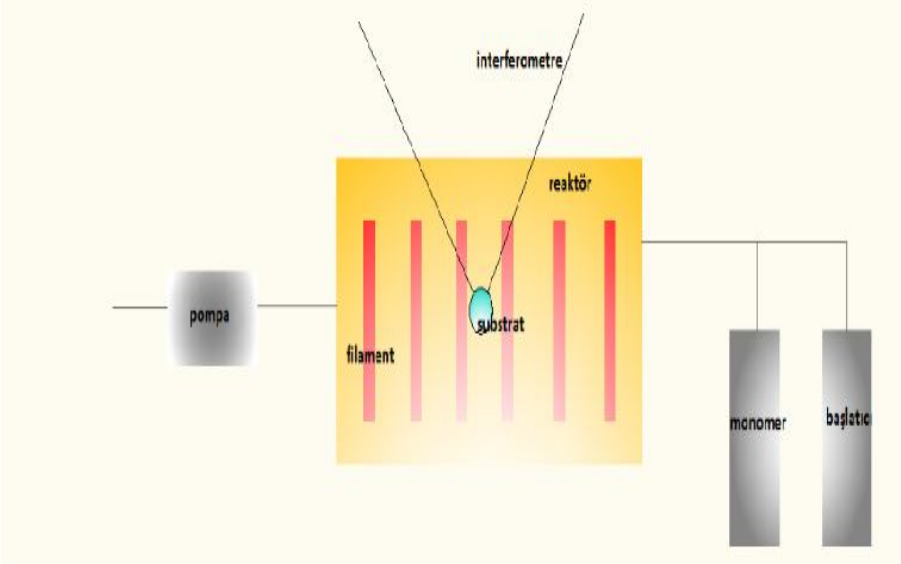
1.3.2. Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yönteminde termal olarak bozunabilen başlatıcılar HFCVD sistemine gönderilir. iCVD yönteminin HFCVD yönteminden tek farkı reaktöre, reaksiyonları düşük filament sıcaklıklarında başlatabilecek başlatıcı adı verilen bileşiklerin beslenmesidir. Başlatıcıların bozunması ile oluşan radikalik türler ile monomerler polimerleşme reaksiyonlarına girerek subsrat üzerinde katı ince film oluştururlar. Monomer yapıları bozunmadan ince filmler oluşturdukları için ince filmlerin morfolojik yapıları geleneksel polimerleşme metotlarıyla üretilen polimerlere çok benzerdir. Ayrıca monomer yapıları bozunmaya uğramadan biriktirildiği için yüzeylere çok çeşitli fonksiyonel özellikler kazandırmak mümkün hale gelmektedir. Başlatıcıların kullanılması ile birlikte film birikim hızlarında da HFCVD prosesine göre önemli artışlar gözlemlenmiştir.

iCVD yöntemi ile doğrusal yapılı polimerler yüksek birikim hızlarında birçok ticari monomerden elde edilebilir, ayrıca çok çeşitli homopolimerler ve düzensiz kopolimerler radikalik zincir polimerleşmesine göre üretilmektedir (Asatekin ve ark.,2010). iCVD prosesinde radikalik zincir polimerleşme reaksiyonlarına göre, poli tetrafloroetilen, akrilatlar, metakrilatlar, stirenler, vinilprolidinler ve maleik anhidridler ince film halinde yüzeylere kaplanabilmektedir (Mahriah ve ark.,2010). iCVD yöntemi ile ultra hidrofobik, hidrofilik, kimyasal olarak dirençli yüzeyler, hidrojel ve peptidler

ile fonksiyonelleştirilmiş polimerik yüzeyler başarıyla elde edilmiştir (Xu ve ark., 2011).

Şekil 1.15.' de görüldüğü üzere, iCVD sisteminin HFCVD sisteminden tek farkı başlatıcı içeren monomer kaplarının iletim hattına eklenmesidir. Başlatıcıların reaktöre gönderilmesi ile daha düşük sıcaklıklarda polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir.



Şekil 1.15. iCVD sistemi

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Asatekin ve ark. (2010) yılında yapmış oldukları çalışmada, HFCVD, iCVD ve oksidatif kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen polimerik ince film kaplamaların temellerini ve uygulama alanlarını anlatmışlardır. iCVD yöntemi ile polimerik kaplamalar yapabilmek için genelde ne tür monomerlerin kullanıldığı ve hangi şartlar altında nasıl polimerleşme reaksiyonları gösterdikleri irdelenmiştir. Bu bilgiler göz önüne alınarak yeni bir fonksiyonel polimerik yüzey elde etmek için seçilecek monomer ve başlatıcı türlerinin ne gibi özelliklere sahip olması gerektiği kavranmıştır. CVD yöntemi ile üretilen polimer kaplamaların, ileri teknoloji ürünlerinde her geçen gün daha çok yer alacağı yapılan çalışmaların uygulama sahalarına bakılarak öngörülmüştür.

Mahriah ve ark. (2010) yılında yapmış oldukları çalışmada CVD yöntemi ile yapılan polimerik ince film kaplamaların özelliklerini ve hangi tür monomerleden elde edildiklerini ve çeşitli uyaranlara karşı cevap verebilen polimerik yüzeylerin nasıl elde edildiğini ve ne tür monomerler kullanıldığını ayrıntılı bir şekilde anlatmışlardır. iCVD yönteminde gerçekleşen polimerik kaplamaların kinetik çalışmaları ve iCVD sisteminde gerçekleşen reaksiyonların teorik çalışmaları ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. iCVD yöntemi ile elde edilecek polimerik filmler için en uygun şartlar belirlenebilmektedir.

Hsu ve ark. (2011) yılında yapmış oldukları çalışmada ıslanma olaylarını ayrıntılı bir şekilde anlattıktan sonra, doğada süper su itici özellik gösteren bitki ve hayvan türleri hakkında geniş bilgiler vermişlerdir ve elde edilen bulgular neticesinde yapay olarak süper su itici yüzey üretimi için nasıl bir yol izlenmesi hakkında bilgilere yer vermişlerdir. Mikro ve nano boyutta pürüzlük ve bu pürüzlü yüzey üzerine yapılan düşük yüzey enerjili bir materyalle kaplama sonucu süper su itici yüzeyler elde edilmektedir.

Yao ve ark. (2011) yılında süper su itici yüzeylerin hangi metotlarla üretildiği ve süper su itici yüzeylerin uygulama alanlarının neler olduğu üzerine ayrıntılı bir çalışma yapmışlardır. Süper su itici yüzey üretimi için bahsedilen metotlar arasında CVD yönteminin diğer yöntemlere göre en önemli avantajı çok narin yüzeylere bile nanometre seviyesinde düşük yüzey enerjili materyallerin kolaylıkla kaplanabilmesidir.

Starakis ve ark. (2010) yılında yapmış oldukları çalışmada poli(2-(diizopropilamin)etilmetakrilat) (PDPAEMA) polimerini atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi ile Si wafer üzerine kaplamışlardır. PDPAEMA

polimeri yüzeylere kaplandığı zaman, o yüzeyler pH uyaranına karşı cevap verebilen yüzeyler haline gelmektedir.

Lau ve Gleason (2000) yılında yapmış oldukları çalışmada PECVD yöntemi ile hekzafloropropilenoksit, 1,1,2,2 tetrafloroetan kaplamışlardır. PECVD yöntemi ile elde edilen kaplamalarda puls zamanı artıkça daha liner CF_2 grupları elde edilmiştir. PECVD yöntemi ile çapraz bağlı polimerler ya da doymuş oligomerler oluşurken HFCVD yöntemi ile doğrusal CF_2 içeren polimerler elde edilmektedir.

Lau ve ark. (2003) yılında HFCVD yöntemi ile çok düşük dielektrik sabitine sahip hekzafloropropilenoksit (HFPO) kaplamaları sentezlemişlerdir ve ayrıca HFPO ile çeşitli monomerlerle başarılı kopolimerler elde etmişlerdir. Çalışmanın sonucuna göre HFCVD düşük dielektrik florokarbon malzemeler üretmek için çok iyi bir yöntemdir ve kopolimerleşme reaksiyonları daha sağlam ve dayanıklı polimerler elde etmek mümkündür.

Lin ve ark. (2003) yılında kumaş yüzeylere maleik anhidrid ile serbest radikalik aşılama yöntemi kapladıktan sonra polietilemini bu yüzeylere tutturmuşlardır ve son olarak N- alkalinazyon işlemi ile bakteriler ve mantarlara karşı koruyucu olan yüzeyler elde etmişlerdir. Anti bakteriyel olan bu yüzeylerde (kumaşlar) HFCVD yöntemi ile florokarbon- orgonosilikon (Polimer I) 1,3,5-trivinil-1,3,5 trimetilsiklosilan ve perflorooktan sülfonil florid monomerlerinin karışımı ile kaplayarak süper su itici ve anti mikrobiyal kumaşlar elde etmişlerdir. HFCVD yöntemi ile florokarbon bileşikler daha önceden modifiye edilmiş yüzeylere yüzey topografyasını tekrar edici şekilde kaplanabilmektedir.

Lau ve ark. (2003) yılında PECVD yöntemi ile karbon nano tüpleri silikon tabaka üzerinde dikey pozisyonda büyütmüşlerdir. Daha sonra HFCVD yöntemi ile politetrafloroetilen karbon nano tüp ormanı üzerine kaplanmıştır. Bu yöntem ile karbon nano tüplerin sağladığı pürüzlü yüzeyler üzerine, düşük yüzey enerjili monomerler kaplandığı zaman doğadaki örneklerine çok benzer çok yüksek temas açısı gösteren ve kendi kendini temizleyebilen yüzeyler elde edilmiştir.

Ma ve ark. (2007) yılında mikro ve nano boyutta hiyerarşik pürüzlü yüzeyler elde etmek için elektro eğirme yöntemi ile ortalama çapı 1.7 mikrometre olan polimetilmetakrilat (PMMA) fiberleri üretmişlerdir.. iCVD yöntemi ile bu pürüzlü yapılı fiberler perfloroalkiletil metakrilat ile kaplanarak temas açısı 160 ^{o} olan süper hidrofobik fiber matlar elde edilmiştir. Nano ve mikro boyuttaki hiyerarşik pürüzlülük sayesinde su damlacığı fiber matlar üzerinde bozunmadan daha uzun süreli kalmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler	Alınan firma	Saflık derecesi
Tersiyer bütil peroksit (TBPO)	Sigma Aldrich	%95
Perflorodesilakrilat (PFDA)	Sigma Aldrich	%98
Diizopropilamin etil metakrilat (DPAEMA)	Sigma Aldrich	%97
Aseton	Sigma Aldrich	%98
Etil alkol	Sigma Aldrich	%96
İzopropil alkol	Sigma Aldrich	%95

3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

3.2.1 CVD sisteminde kullanılan cihazlar

Şekil 3.1.' deki CVD sistemi genel olarak; reaktör ve iletim hattı, vakum pompası, ısıtıcı elemanlar ve çeşitli kontrol ekipmanlarından oluşmaktadır.



Şekil 3.1. CVD sistemi

3.2.1.1. Reaktör ve iletim hattı

Şekil 3.2.' de kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği reaktör haznesi ve iletim hatları görülmektedir. Reaktör haznesi CVD sisteminde reaksiyonların gerçekleştiği bölümdür. Reaktör haznesinin alt tarafında kaplanacak materyallerle birlikte kaplama kalınlığını ölçebilmek için yapılan ve kaplamaların kimyasal analizini yapabilmek için silikon malzemeler yerleştirilir. Reaktör haznesinin üst tarafında ise iletim hatları vasıtasıyla reaktör haznesine ulaşan gazları kimyasal olarak aktive etmek için kullanılan filament çerçeve yer alır. Filament çerçeve birbirine paralel olarak sıralanmış dirençli tungsten tellerden oluşmaktadır. Reaktör haznesi 2 cm kalınlığında kırılmaz quartz cam ile kapatılarak vakum altına alınmaktadır. Reaktör ile quartz cam arasında o-ring bulunmaktadır. O-ring, reaktör ile cam arasına girerek, reaktör ve cam arasında sızdırmazlık elemanı olarak görev yapar.



Şekil 3.2. CVD sistemi reaktör haznesi ve iletim hattı

3.2.1.2. Vakum pompası

Vakum pompası, reaktör haznesini ve iletim hatlarını vakum koşularında tutmak için kullanılmaktadır. CVD sistemi sürekli vakum altında tutulduğu için yapılan kaplamalar çok temiz bir ortamda yapılmaktadır.

3.2.1.3. Isıtıcı elemanlar

CVD yöntemi ile polimerik kaplamalar yapabilmek için subsratın oda koşullarında ya da daha düşük sıcaklıklarda tutulması gerekmektedir. Bu yüzden reaktör tabanı şekil 3.3.' de görülen Thermo (Neslap) markalı geri çevirmeli soğutucu ile soğutulmaktadır. Reaktörün alt bölgesinde geri çevirmeli soğutucudan gelen suyun dolaştığı bir ısı aktarıcısı mevcuttur. Geri çevirmeli soğutucu PID kontrol sistemine sahip olduğundan reaktörden gelen suyun sıcaklık değerine göre reaktöre gönderilecek suyun sıcaklığını sabit tutmaktadır. Alt tabakalar reaktör tabanındaki ısı aktarıcısı üzerine yerleştirilirler.

Reaktör bölmesinde yer alan ve kimyasal reaksiyonlar için aktivasyon enerjsini sağlayan filament tellerini ve reaktör duvarını ısıtmak için varyaklar kullanılmaktadır.



Şekil 3.3. Geri çevirmeli soğutucu

3.2.1.4 Kontrol ekipmanları

CVD sisteminde sıcaklık, basınç ve akış kontrol edici sistemleri bulunmaktadır. Ayrıca film kalınlığını ölçmek için lazer interferometre sistemi kullanılmaktadır. Kontrol ekipmanları kaplanan filmin özelliklerinin belirlenmesinde çok büyük öneme sahiptirler.

Sıcaklık kontrol edici ekipmanı, ısıtıcı bantlar, termometre ve sıcaklık kontrol ediciden oluşmaktadır. Sıcaklık kontrol edici sisteminde PID kontrol yapılmaktadır.

Monomer kaplarının ve iletim hattının ısıtılmasında şekil 3.4.' de görülen sıcaklık kontrol edici sistemi kullanılmaktadır.



Şekil 3.4. Sıcaklık kontrol sistemi

Basınç kontrol edici sistemi, kelebek vana, MKS baratron basınç sensörü ve MKS 500 basınç kontrol ediciden oluşmaktadır. Şekil 3.5' de görülen basınç kontrol edici sisteminde PID kontrol yapılmaktadır.



Şekil 3.5. Basınç kontrol edici

Şekil 3.6.' da reaktör basıncını ölçen MKS baratron tipi basınç sensörü görülmektedir. Şekil 3.7.' de kelebek vana basınç kontrol ediciden gelen bilgilere göre açılıp kapanarak reaktör basıncını istenilen basınç değerinde tutar.



Şekil 3.6. Basınç sensörü



Şekil 3.7. Kelebek vana

CVD sisteminde reaktörü temizlemek, doldurmak ya da taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot gazı akış hızları ve başlatıcı olarak kullanılan TBPO'nun akış hızları, Şekil 3.9.' da görülen MKS marka kütle akış kontrol edici cihazları ile ayarlanmaktadır.



Şekil 3.9. Akış ölçer

Şekil 3.10.' da görülen lazer interferometre sistemi ile silikon wafer üzerinde biriken film kalınlığını eş zamanlı olarak ölçmek mümkündür. Bu özellik sayesinde iCVD sistemi ile yapılan kaplamaların kalınlığı diğer kaplama yöntemleri ile yapılan kaplamaların kalınlıklarına göre daha hassas ve güvenilir bir şekilde ölçülmektedir.

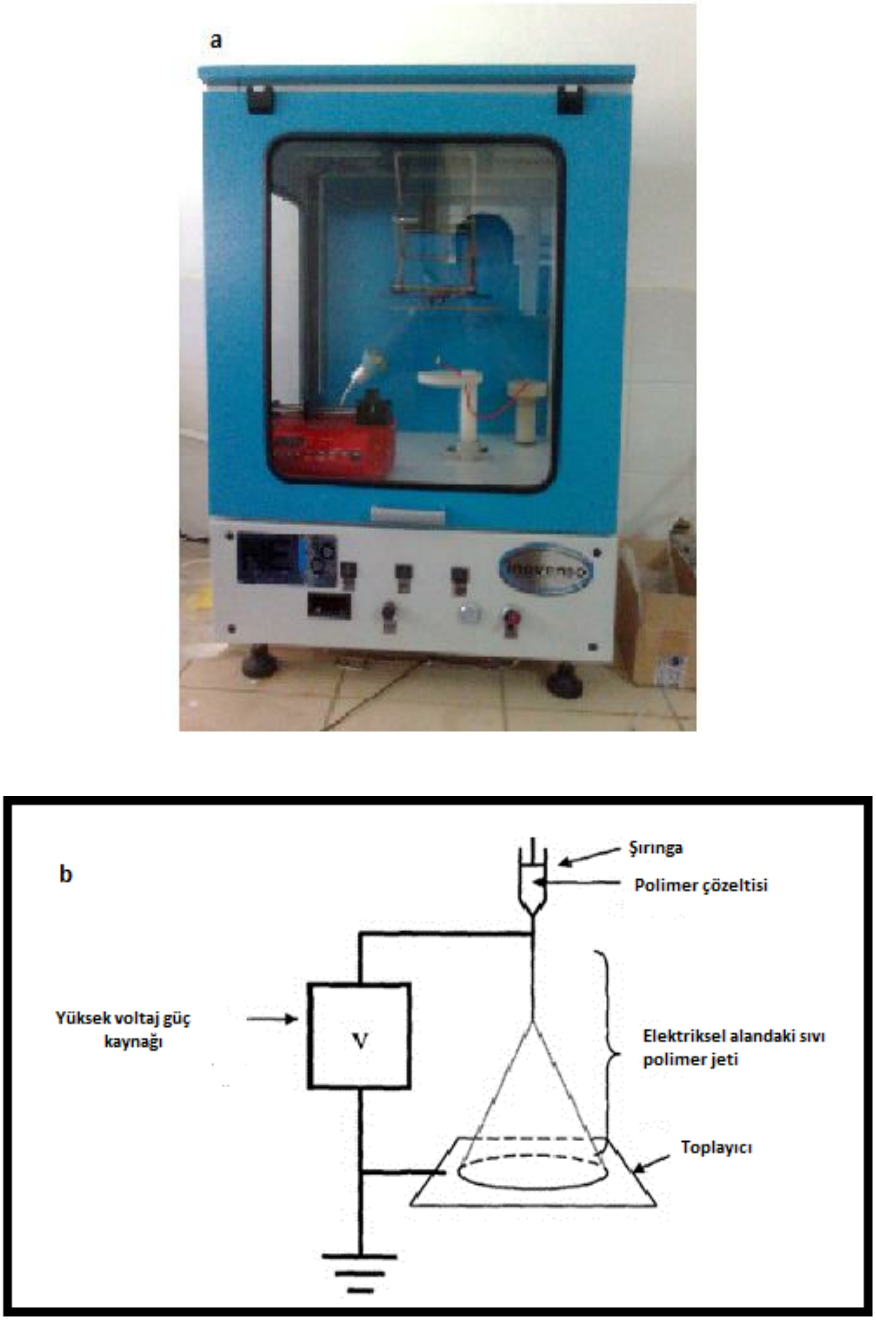


Şekil 3.10. lazer interferometre

3.2.3 Elektro eğirme sistemi

Polimerik çözeltilerin ya da karışımların yüksek elektrik yüklü bir alana, bir jet vasıtasıyla aktarılması sonucu nano fiber üretme prosesine elektro eğirme denir. Elektro eğirme yöntemi ile nano ve mikro boyutta pürüzlü yüzeyler elde edilir.

Şekil 3.11’ de elektro eğirme sistemi gösterilmektedir. Elektro eğirme sistemi genel olarak, polimer çözeltisinin yer aldığı bir boru (şırınga), kV skalasında bir DC voltaj güç kaynağı ve iki elektroddan oluşmaktadır. Polimer jeti yüksek elektrik akımı sonucu toplayıcıda fiber olarak biriktirilmektedir. Elektro eğirme sisteminde polimer çözeltisinin akış hızı, toplayıcı ile şırınga arası uzaklık ve uyguladığımız voltaj miktarı fiber çapını ve morfolojisini etkilemektedir. Elektro eğirme sistemi olarak laboratuar ölçeklerinde olan İnovenso markalı elektro eğirme cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.11. a. Elektro eğirme cihazı **b.** Elektro eğirme cihazı şematik gösterimi

3.2.4. Kaplamaların kimyasal analizlerinde kullanılan cihazlar

Kaplamaların kimyasal analizleri Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) (Nicolet 380) ve X-ray Fotoelektron Spektrometresi (XPS) (Specs EA 300) ile açığa çıkarılmıştır.

Kaplamaların morfolojik analizleri ise Taramalı Elektron mikroskobu (SEM-Zeiss Evo LS-10) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) (MDT-NT) ile açığa çıkarılmıştır.

Su temas açısı ölçümleri ise Krüss Easy Drop su temas açısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

3. 3. Deneysel Kurulum

Şekil 3.12' de iCVD sistemi deney düzeneği görülmektedir. iCVD sisteminde monomer kaplarında sıvı halde bulunan monomerleri buhar halinde reaktör haznesine ulaştırmak için monomer kapları ısıtıcı bantlar ile ısıtılmaktdır. Sıcaklık kontrol edici yardımı ile monomer kapları belli sıcaklıklarda tutulmaktadır. Buhar haline getirilen monomerler hatlardan geçerek reaktör haznesine ulaşmaktadır. Hatlar da yine ısıtıcı bantlar ve sıcaklık kontrol edici sistem aracılığı ile belli sıcaklık aralıklarında tutulmaktadır.

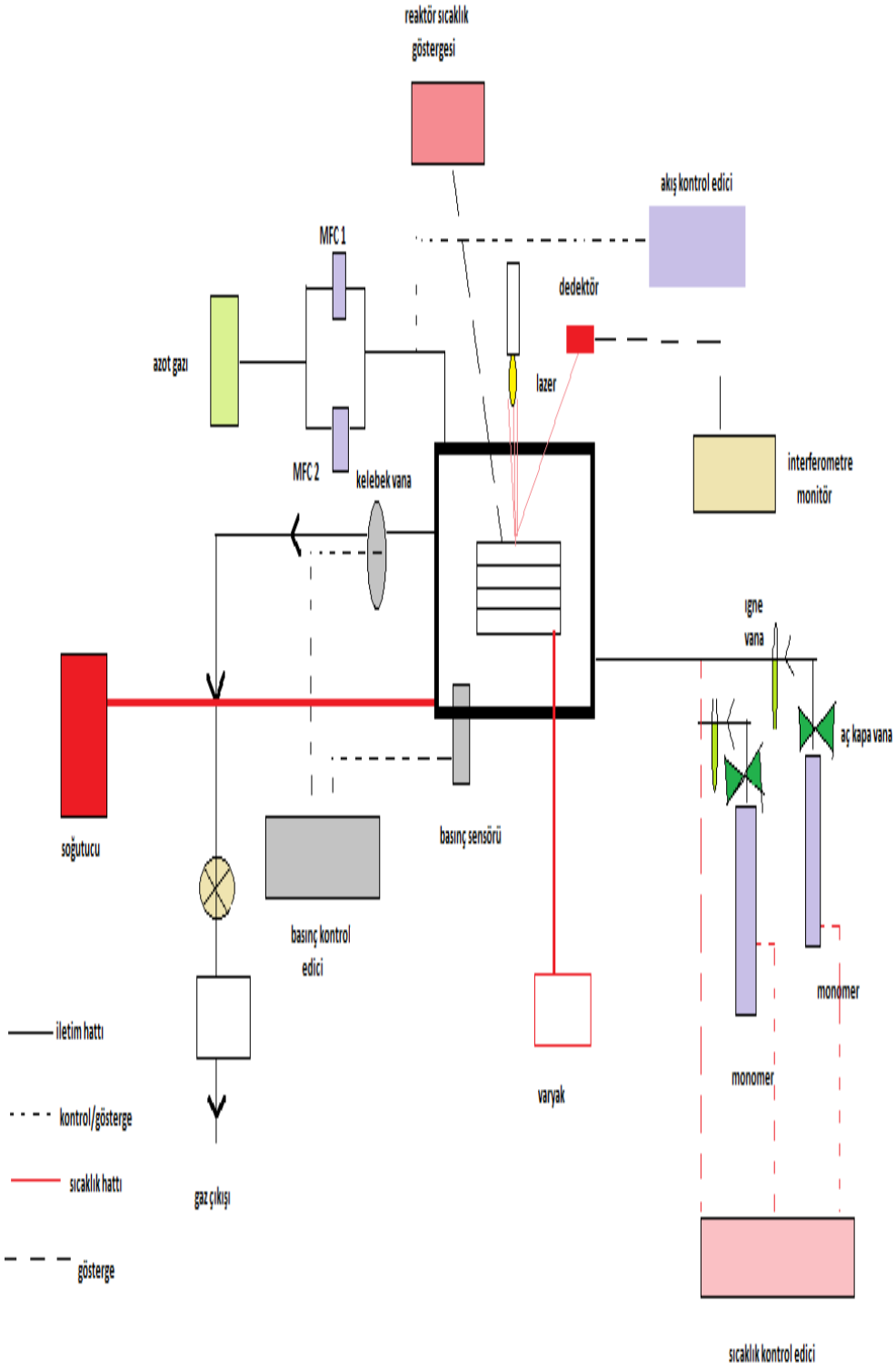
iCVD sistemi pompa vasıtasıyla vakum altında tutulmaktadır. iCVD sisteminde genellikle 0.1 ile 1 torr basınç aralığında çalışılmaktadır. iCVD sisteminde reaktör basıncı kelebek vana vasıtasıyla ayarlanır. Reaktör haznesine bağlı olan basınç sensörü, reaktör içerisindeki basıncı ölçerek okunan değeri basınç kontrol ediciye gönderir ve basınç kontrol ediciden gelen sinyallere göre kelebek vana açılıp kapanarak reaktör basıncını ayarlanan değerde tutar.

iCVD reaksiyonlarında kullanılan başlatıcı ve reaktörü temizlemek için kullanılan azot gazı akış hızları akış kontrol ediciler (MFC) aracılığıyla kontrol edilmektedir. Monomer buharının akış hızı iğne vana kullanılarak ayarlanır. Deneylerde kullanılan MFC ve iğne vanaların kalibrasyon eğrileri Ek-1' de verilmektedir.

Reaktör tabanında yer alan alt tabaka istenilen sıcaklık değerlerinde tutulmaktadır. Isı değiştirmek için gerekli olan soğutma işlemi Thermo Neslap markalı geri çevirmeli soğutucu tarafından yapılmaktadır.

Şekil 3.12’ de reaktör haznesine gönderilen gazların polimerizasyon reaksiyonları başlatmak için subsrat yüzeyinin üzerinde 2-3 cm yukarısında yer alan birbirine parelel dirençli tungsten tellerinden oluşmuş filament ızgarası gösterilmektedir.

Filamentin üzerinde reaktörü kapatacak şekilde quartz cam bulunmaktadır. Quartz cam kırılma indisi çok düşük ve ısıya çok dayanıklı bir cam çeşididir. Quartz camın bu özelliklerden dolayı çok düşük vakum koşularında rahatça kullanılabilirken subsrattan lazer interferometreye yansıyan ışınlar kırılmadan lazer dedektörüne iletebilmektedir. Film kalınlığı artıkça lazer ışınının kırılma indisindeki değişikliğe göre interferometre aracılığıyla monitörde oluşan tepecik ve çukurlara göre yaklaşık olarak kaç nanometre film kaplandığı ölçülebilmektedir. Bu özellik sayesinde film gerçek birikim hızı eş zamanlı olarak takip edilebilmektedir.



Şekil 3.12. iCVD sistemi deneysel düzeneği

3.3.1. Deneysel prosedür

CVD sisteminde başarılı ve kontrollü bir film birikimi için sistem basıncı, monomer, iletim hattı ve alt tabaka sıcaklıkları, sisteme gönderilecek monomer, başlatıcı ve azot gazlarının akış hızları gibi birçok parametre dikkatlice gözden geçirilmedir. Bunun yanı sıra pompa ve lazer interferometre sisteminin düzgün çalışıp çalışmadığı kontrol edilmelidir. CVD sisteminde yapılan deneylerde her bir kaplama için aşağıdaki prosedür uygulanmaktadır:

1. Vakum altındaki reaktöre, silikon wafer ve filament çerçeve yerleştirmek için pompa ile reaktör arasındaki vana kapalı pozisyona getirilerek reaktör pompadan izole edilir.
2. İzole halde bulunan reaktöre yüksek hızlarda azot gazı akış kontrol edici aracılığı ile gönderilir.
3. Azot gazı ile dolan reaktör atmosfer basıncına ulaştığında açılır. Lazer interferometre sistemi açılır ve lazerden gelen ışının reaktör tabanına değdiği yere silikon subsrat yerleştirilir.
4. Silikon wafer yerleştirildikten sonra filament çerçeve varyağa bağlı kablolara tutturulur. Elektrik kaçağının yaşanmaması için filamenet çerçevenin reaktöre temas ettirilmesine izin verilmez.
5. Isıl çift, filament teline tutturulur ve ardından varyak çalıştırılarak, filamentin sıcaklığında düzgün bir artış olduğu gözlemlenir.
6. Filament çerçeve kontrol edildikten sonra, reaktörü vakum altına almak için reaktörün üzerine guartz cam yerleştirilir. Daha sonra kapalı olan pompa vanası yavaşça açılarak reaktör vakum altına alınır.
7. Reaktör azot gazı ile temizlenir.
8. MFC sistemine bağlı olan başlatıcı tam açık pozisyonuna getirilirken, monomer veya monomerlerin iğne vanası tam açık pozisyonundayken aç kapa vanalar da açılarak azot gazı ile yaklaşık 5 dk temizlenir. Temizleme işlemi bittikten sonra vanalar eski pozisyonlarına getirilir.
9. Azot gazı ile temizlenen monomerler reaksiyon sıcaklıklarına aşamalı olarak ısıtılır. İletim hatlarının sıcaklıkları da aynı şekilde ayarlanır.
10. Monomer ve hat sıcaklıkları kararlı hale geldikten sonra, reaksiyon için gerekli akış hızları monomerler için iğne vana kalibrasyonu yapılırken, başlatıcı için MFC ile ayarlanır.

11. Reaksiyonun başlaması için son olarak basınç ölçer kontrol sistemi ile reaktör basıncı ayarlanır. Monomer ve başlatıcı ayarlanan akış hızlarında reaktöre gönderilirken, varyak ile filament çerçeve ısıtılır ve reaksiyon başlatılır.
12. Kaplanan filmin kalınlığı lazer interferometre sistemi ile takip edilir.
13. Yaklaşık olarak istenilen film kalınlıkları elde edildikten sonra monomer vanaları, varyak, monomer ısıtıcıları, alt tabaka soğutucusu kapatılırken, basınç kontrol edici tam açık pozisyonuna getirilir ve reaktör azot gazı ile 15 dk kadar temizlenir.
14. Reaktör temizlendikten sonra pompa vanası kapatılarak reaktör izole edilir. 1. Adımdaki işlemler yapılarak reaktör yeniden açılır.
15. Son olarak reaktör camı ve haznesi uygun bir çözücü ile temizlenerek, tekrar kapatılır ve vakum altına alınarak düşük hızlarda azot gazı ile temizlenir.

3.4. Düşük Yüzey Enerjili ve Yüksek Pürüzlülüğe Sahip Poli(1H, 1H, 2H, 2H, Perflorodesil)akrilat Kaplamalarının iCVD Yöntemi ile Sentezi

Poli(1H, 1H, 2H, 2H, Perflorodesil) akrilat (PPFDA) filmleri silikon wafer (100), poli(metilmetakrilat) (PMMA) elektro eğirme fiberler ve tekstil kumaşları üzerine iCVD yöntemi ile kaplanmıştır. Vakum, Edwards RV8 vakum pompası ile sağlanmıştır. Silikon waferin üzerine yerleştirildiği taban sıcaklığı, geri çevirmeli soğutucu aracılığıyla 35 ^{0} C tutulmuştur. 12 paralel tungsten telden (Alfa Easer) oluşan filament çerçeve subsrat yüzeyinin 3 cm üzerine yerleştirmiştir. Filament sıcaklığı 280 ^{0} C' de sabit tutulmuştur. Bu sıcaklık K tipi ısıl çift aracılığıyla filamentlerden birine tutturularak ölçülmüştür. 1H, 1H, 2H, 2H, Perflorodesil akrilat (PFDA) monomeri paslanmaz çelikten yapılmış bir monomer kabı içinde saklanmaktadır. Monomer sıcaklığı 80 ^{0} C' de PID sıcaklık kontrol edici ile sabit tutulmuştur. Başlatıcı gaz olan tersiyer bütil peroksit (TBPO) oda koşullarında tutulmaktadır ve reaktöre farklı bir hattan beslenmektedir. TBPO akış hızı kütle akış kontrol edici (MKS) ile kontrol edilmektedir. Reaktör basıncı 13.33 Pa basıncında sabit tutulmuştur. Reaktör basıncı kapasitans manometre (MKS Baratron) ile ölçülürken PID kontrol sistemine göre çalışan kelebek vana ile basınç ayarı yapılmaktadır.

Refraktif indisi Si wafer üzerinde oluşan film kalınlığı lazer interferometre sistemi ile izlenmiştir.

PMMA fiberleri, alüminyum folyo üzerine laboratuar ölçeklerindeki elektro eğirme cihazı (Ne-100, İnovenso) ile kaplanmıştır. Ağırlıkça % 2'lik PMMA (MW=120000, Alfa Easer) aseton çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti şırınga aracılığıyla sisteme beslenmiştir. Şırınga akış hızı 0.1 ml/sa olarak ayarlanmıştır. Şırınga ile alüminyum folyonun yerleştirildiği toplayıcı bölüm arasına 30 kVa gücünde elektrik potansiyeli uygulanmıştır. Toplayıcı ve şırınga arasındaki mesafe 10 cm olarak tutulmuştur.

Elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyon analizleri Fourier Transform İnfrared Spectroscopy (FTIR) (Nicolet 380), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Zeiss Evo LS-10) ve X ışınları foto elektron spektroskopi (XPS) (SPECS EA 300) ile yapılmıştır. FTIR spektrumu 750 ile 3500 cm^{-1} arasında 4 cm^{-1} çözünürlüğünde alınmıştır. Monomerin FTIR analizi için sıvı fazdaki monomer, potasyum bromür disk arasına sıkıştırılmıştır. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) (MDT-NT analizi tapping modunda yapılmıştır. Malzemelerin SEM analizi için Zeiss Ls-10 model mikroskop kullanılmıştır. Filmlerin yüzey temas açısı ölçümleri statik temas açısı ölçer gonyometre (Kruss Easy Dropp) ile yapılmıştır. Statik temas açısı ölçümlerinde pH değeri yaklaşık olarak 7 olan ve sıcaklığı oda koşullarında tutulan saf su kullanılmıştır.

3.5. iCVD Yöntemi ile pH Uyaranına Karşı Cevap Verebilen Poli(2diizopropilamin)etil Metakrilat Sentezi

Poli(2-diizopropilamin)etil metakrilat (PDPAEMA) filmleri Si subsrat (100) ve poli(metilmetakrilat) elektro eğirme fiberler üzerine kaplanmıştır. Subsratın üzerine yerleştirildiği taban sıcaklığı geri çevirmeli soğutucu aracılığıyla 40 ^{0} C tutulmuştur. 12 paralel tungsten telden (Alfa Easer) oluşan filament çerçeve alt tabaka yüzeyinin 3 cm üzerine yerleştirilmiştir. Filament sıcaklığı 275 ^{0} C' de sabit tutulmuştur. Bu sıcaklık K tipi ısıl çift aracılığıyla filamentlerden birine tutturularak ölçülmüştür. 2-diizopropilamin etil metakrilat (DPAEMA) monomeri reaktöre paslanmaz çelikten yapılmış gaz verici sistemi ile beslenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak ultra saflıktaki (% 99,999) azot gazı kullanılmıştır. Gaz verici sisteminin sıcaklığı PID sıcaklık kontrol edici (Omega) ile ölçülmüştür.

Reaktör iletim hattı sıcaklığı da 80 ^{0} C' de PID sıcaklık kontrol edici ile sabit tutulmuştur. Başlatıcı gaz olan TBPO oda koşullarında tutulmaktadır ve reaktöre farklı bir hattan beslenmektedir. Taşıyıcı gaz ve TBPO akış hızları MKS ile kontrol edilmiştir. Reaktör basıncı 33,3 Pa basıncında sabit tutulmuştur. Reaktör basıncı kapasitans manometre (MKS Baratron) ile ölçülürken PID kontrol sistemine göre çalışan kelebek vana ile basınç ayarı yapılmaktadır. Si wafer üzerinde oluşan film kalınlığı lazer interferometre sistemi ile izlenmiştir. iCVD yöntemi ile üretilen PDPAEMA polimerini karşılaştırmak amacıyla ATRP yöntemi ile de PDPAEMA polimeri sentezlenmiştir. TBPO, N, N, N', N'', N'''-pentametildietilentriamin (Fluko, %98) ve bakır(I)bromür sırasıyla başlatıcı, ligand ve katalizör olarak kullanılmıştır. ATRP ile yapılan sentez literatürdeki prosedüre uygun olarak yapılmıştır (Starakis ve ark., 2010)

PMMA elektro eğirme fiberler alüminyum folyo üzerine laboratuar ölçeklerindeki elektro eğirme cihazı (Ne-100, İnovenso) ile hazırlanmıştır. Ağırlıkça % 2'lik PMMA (MW=120000, Alfa Easer) aseton çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti şırınga aracılığıyla sisteme beslenmiştir. Şırınga akış hızı 0.1 ml/sa olarak ayarlanmıştır. Şırınga ile alüminyum folyonun yerleştirildiği toplayıcı bölüm arasına 30 kva gücünde elektrik potansiyeli uygulanmıştır. Toplayıcı ve şırınga arasındaki mesafe 10 cm olarak ayarlanmıştır.

Elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyon analizleri Fourier Transform İnfrared Spektroskopi (FTIR) (Nicolet 6700) ve X ışınları foto elektron (XPS) ile yapılmıştır. FTIR spektrumu 750 ile 3500 cm^{-1} arasında 4 cm^{-1} çözünürlüğünde ayarlanmıştır. Monomerin FTIR analizi için sıvı fazdaki monomer, potasyum bromür disk arasına sıkıştırılmıştır. Silikon wafer üzerindeki filmin pürüzlülüğü Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile tapping modunda analiz edilmiştir. Malzemelerin SEM analizi için Zeiss Ls 10 model mikroskop kullanılmıştır. Filmlerin yüzey temas açısı ölçümleri temas açısı ölçer gonyometre (Kruss Easy Dropp) ile yapılmıştır. Statik temas açısı ölçümlerinde pH değeri yaklaşık olarak 7 olan ve sıcaklığı oda koşullarında tutulan saf su kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Poli(1H, 1H, 2H, 2H, Perflorodesil) Akrilat Sentezi

iCVD yöntemi ile üretilen PPFDA filmleri 22 nm / dk oluşum hızında silikon wafer üzerine homojen bir şekilde başarı ile biriktirilmiştir. iCVD yöntemi ile homojen kaplamalar elde edebilmek için subsrat ve filament sıcaklıkları ile reaktör basıncı belirlenmelidir. Bu parametreler belirlendikten sonra başlatıcı ve monomer akış hızlarına karar verilir. Yapılan deneylerde TBPO akış hızı 0.8 sccm ve PFDA monomer akış hızı ise 0.16 sccm olarak ayarlanmıştır. Ayarlanan akış hızlarının yanında çizelge 4.1. de verilen deneysel parametreler eşliğinde düşük yüzey enerjili, yüksek pürüzlü PPFDA ince filmleri çeşitli kalınlıklarda elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. iCVD yöntemi ile üretilen PPFDA filmi deneysel parametreleri

Kaplanan Polimer	Substrat Sıcaklığı	Filament Sıcaklığı	Reaktör Basıncı	Kaplama Hızı
PPFDA	35°C	285°C	13.3 Pa	22 nm/dk

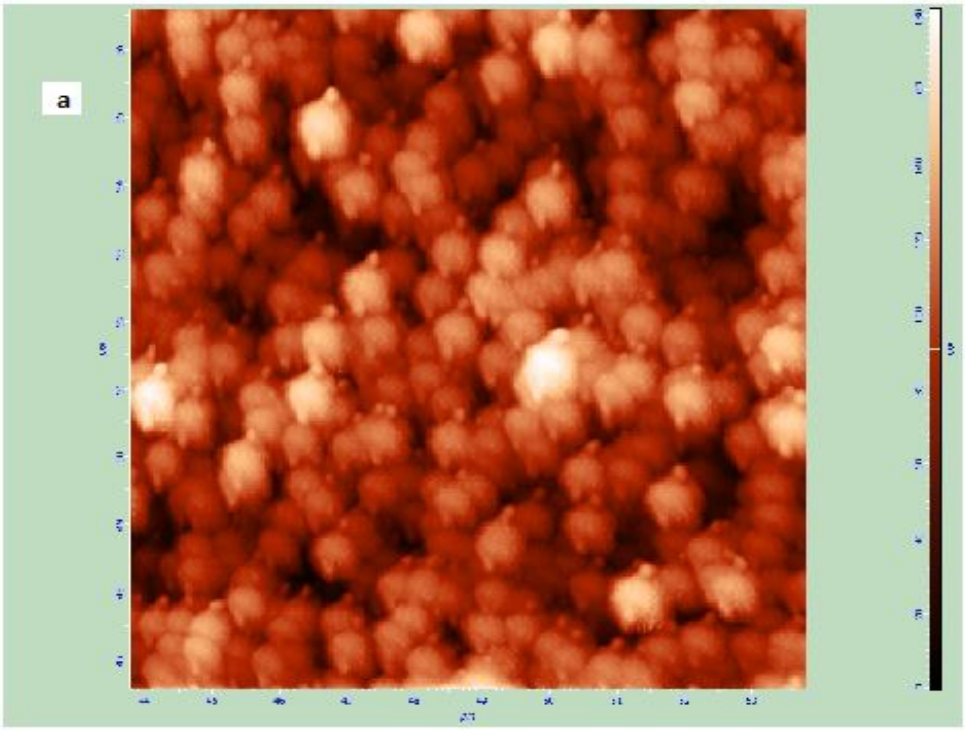
Çizelge 4.2.'de değişik kalınlıklardaki PPFDA filmlerine ait pürüzlülük değerleri ile ilerleyen ve gerileyen su temas açıları verilmiştir. Literatürde iCVD yöntemi ile yapılan PPFDA filmleri çok yüksek hızlarda elde edilmesine rağmen düz silikon wafer yüzeyinde su temas açıları en fazla 120.8^0 olarak ölçülmektedir (Gupta ve Gleason, 2006). Çizelge 4.1'deki deneysel koşullarda yapılan kaplamalarda ise, düz silikon wafer yüzeyinde 130^0 ve üzeri statik temas açıları elde edilmiştir. Ayrıca temas açısı histeri değerlerinin de son derece yüksek oldukları gözlemlenmiştir. Temas açısı değerlerinin deneysel parametrelerle çok fazla değişmediği tespit edilmiştir.

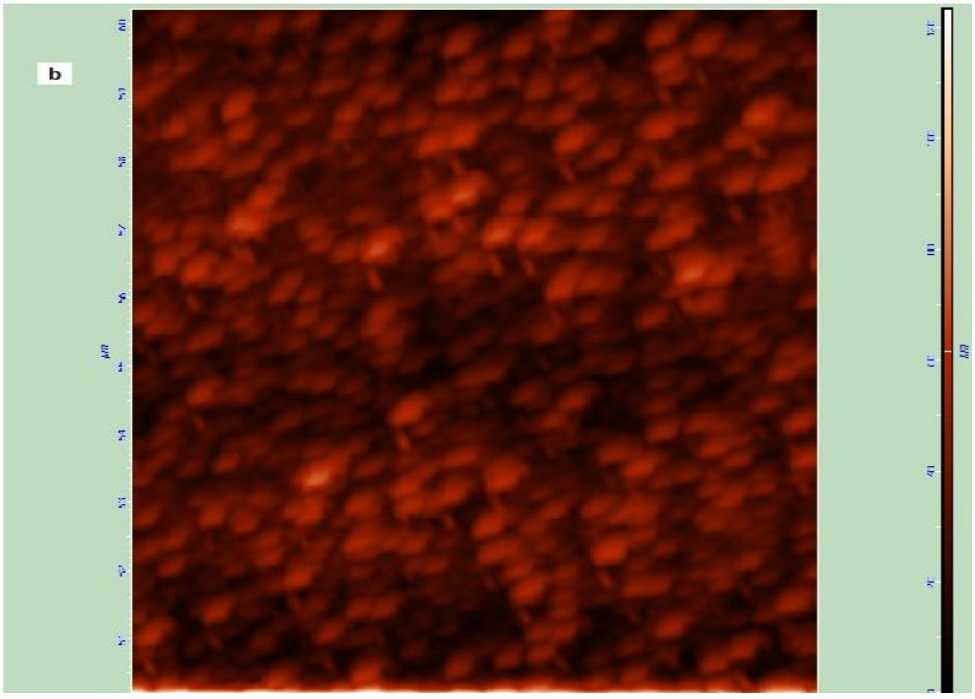
Çizelge 4.2. PPFDA filmlerine ait yüzey pürüzlülükleri ve su temas açıları

Film kalınlıkları	**İlerleyen temas açısı**	**Gerileyen temas açısı**	**Temas Açısı Histerisi**	**Yüzey Pürüzlülüğü RMS (nm)**
10	140	55	85	31,3
25	130	70	60	12,4
50	130.6	67	63.6	19,4
75	135	72	63	18,8
100	136	72	64	13,6
150	136	72	64	14,0

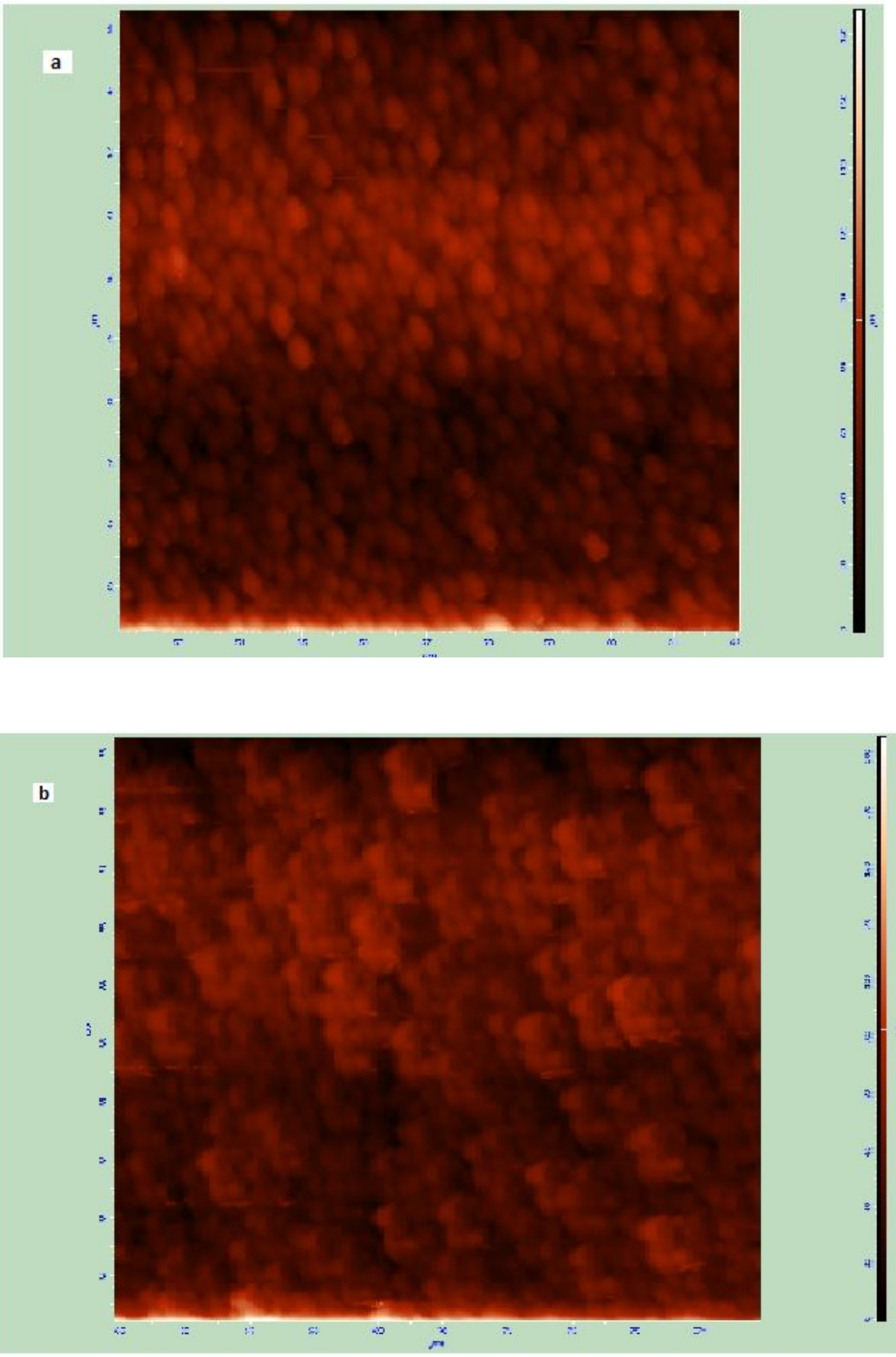
Deneylerde kullanılan silikon yüzeyinin pürüzlülük değeri çok düşük olup, elde edilen yüksek temas açısı değerinin kaplama pürüzlülüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplamaların pürüzlü yapısı AFM analizi ile açığa çıkarılmıştır.

Şekil 4.1.'deki, 4.2.' deki, ve 4.3.'deki AFM görüntülerden de anlaşılacağı üzere iCVD yöntemi ile üretilen PPFDA ince filmleri silikon wafer yüzeyine pürüzlü granül yapılar oluşturacak şekilde biriktirilmiştir. Sentezlenen 10 nm kalınlığındaki PPFDA filminin RMS pürüzlülüğü diğer kaplamalara göre daha yüksek çıkması, bu kaplama için ölçülen yüksek temas açısı değerini açıklamaktadır. Ayrıca, 10 nm kalınlığındaki kaplamanın temas açısı histerisi de diğer kalınlıklarda yapılan kaplamalardan yüksektir. 10 nm üzeri kalınlıklarda yapılan kaplamaların pürüzlülük değeri kaplama kalınlığı ile önemli bir değişim göstermemekte olup, ölçülen temas açısı değerleri de yaklaşık olarak sabit kalmaktadır. Bu sonuçlara göre, iCVD yöntemi ile yapılacak PPFDA içeren su itici kaplamalarda, 10 nm gibi çok düşük kalınlıkların yeterli ve gerekli olduğu söylenebilir.

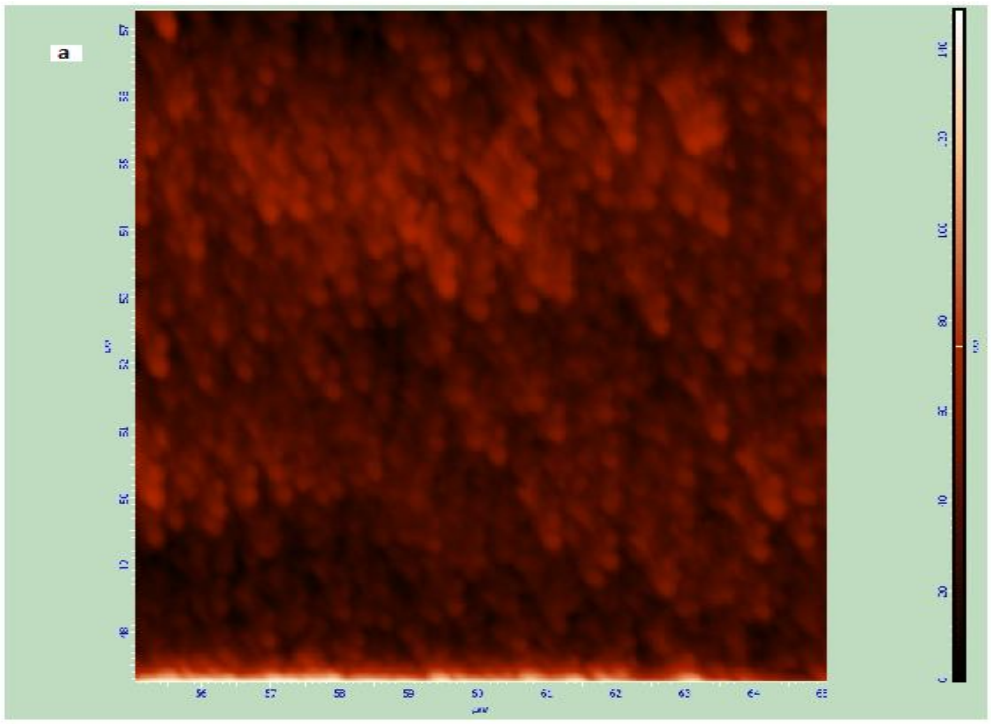


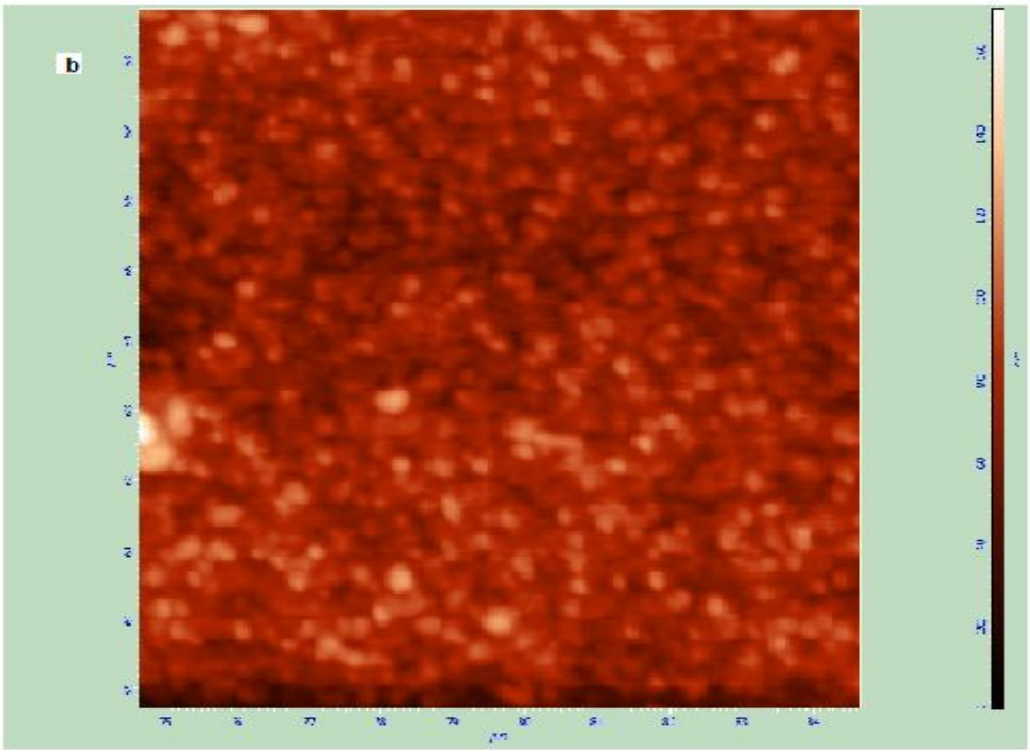


Şekil 4.1. a. 10 nm silikon wafer üzerine kaplanmış PPFDA filmi AFM görüntüsü **b.** 25 nm silikon wafer üzerine kaplanmış PPFDA filmi AFM görüntüsü



Şekil 4.2. a. 50 nm silikon wafer üzerine kaplanmış PPFDA film AFM görüntüsü **b.** 75 nm silikon wafer üzerine kaplanmış PPFDA film AFM görüntüsü



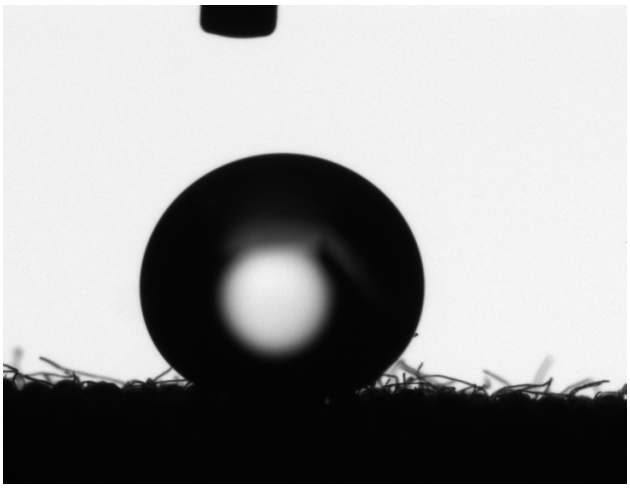


Şekil 4.3. a. 100 nm silikon wafer üzerine kaplanmış PPFDA film AFM görüntüsü **b.** 150 nm silikon wafer üzerine kaplanmış PPFDA film AFM görüntüsü

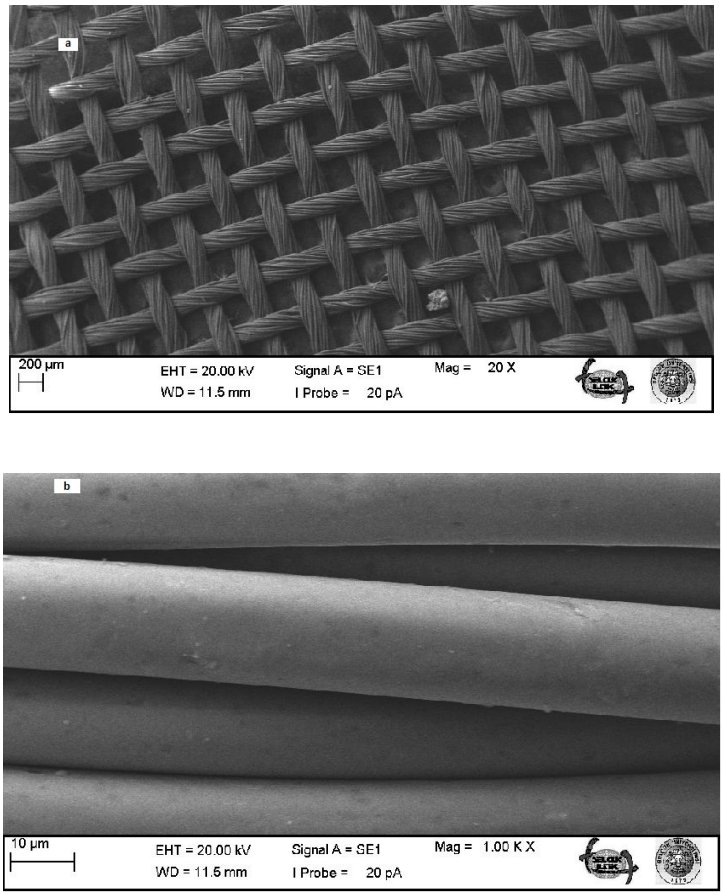
4.2. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Tekstil ve Fiber Mat Yüzeyleri Üzerine Poli(1H, 1H, 2H, 2H, Perflorodesil) Akrilat Sentezi

Düz yüzeylere iCVD yöntemi ile yapılan PPFDA ince film kaplamaları kendiliğinden oluşan, pürüzlülük sağlayan granüllü yapılar sayesinde 140^0 gibi çok yüksek su temas açısı göstermiştir. iCVD yöntemi ile kaplama yapılacak yüzeyler düşük substrat sıcaklığında (25^0 C - 55^0 C) tutulduklarından dolayı tekstil ve fiber matlar gibi çok narin yüzeyler kolaylıkla kaplanabilmektedir. Tekstil kumaşlarının ve PMMA fiber matların yüzeyleri iCVD yöntemi ile PPFDA ince filmleri ile kaplanmıştır. Tekstil kumaşı ve elektro eğirme cihazı (Ne-100, İnovenso) ile laboratuvarda üretilen PMMA fiber matları mikro pürüzlülüğe sahip yapılardır. Bu mikro pürüzlü yüzeyler, iCVD yöntemi ile nano pürüzlülükte düşük yüzey enerjili PPFDA filmleri ile kaplandığı zaman süper su itici yüzeyler haline gelmişlerdir.

Şekil 4.4.'de gösterilen tekstil kumaşının yüzeyi 10 nm PPFDA polimeri ile kaplandığı zaman su temas açısı 164^0 olup, kumaş süper su itici özellik göstermektedir. Bu kumaşın kaplama öncesi SEM görüntüleri Şekil 4.5.'de verilmiştir.

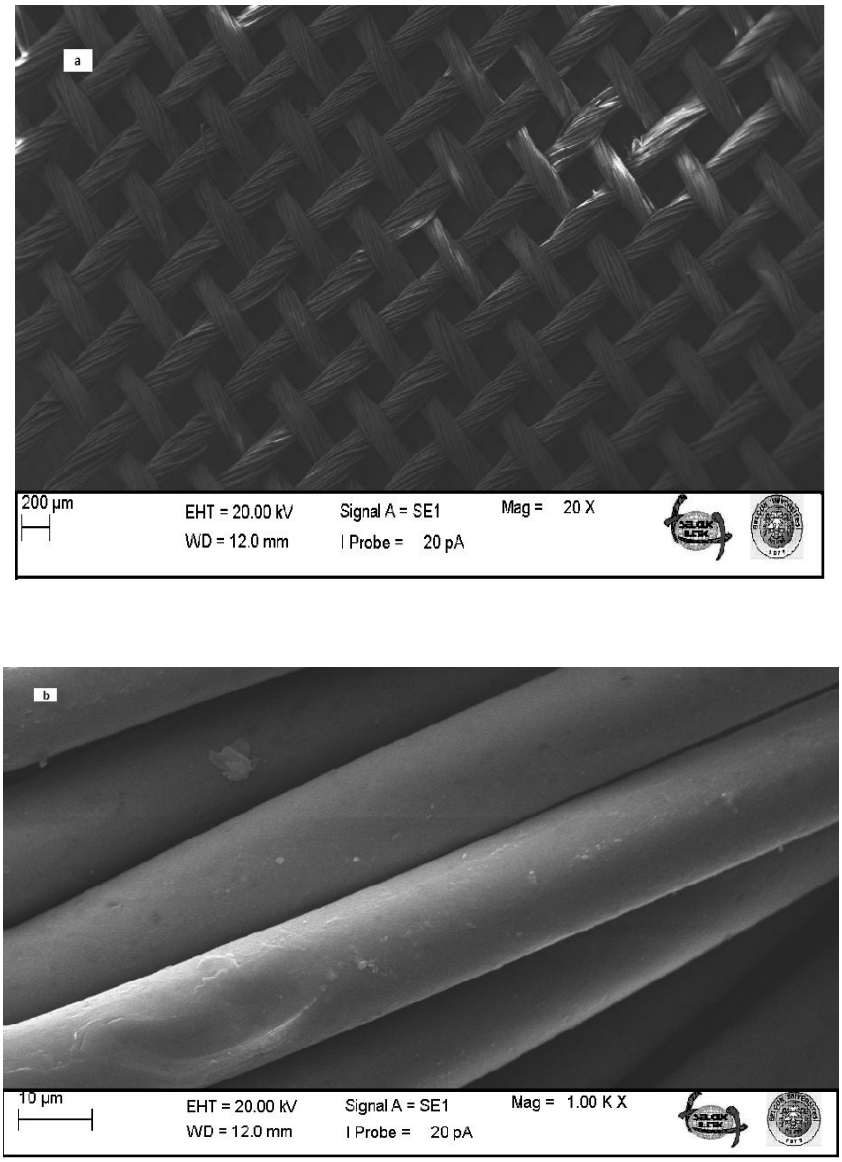


Şekil 4.4. 164^0 su temas açısı gösteren süper su itici PPFDA kaplı tekstil



Şekil 4.5. a. 20 büyütmede boş kumaş SEM görüntüsü b. 1000 büyütmede boş kumaş SEM görüntüsü

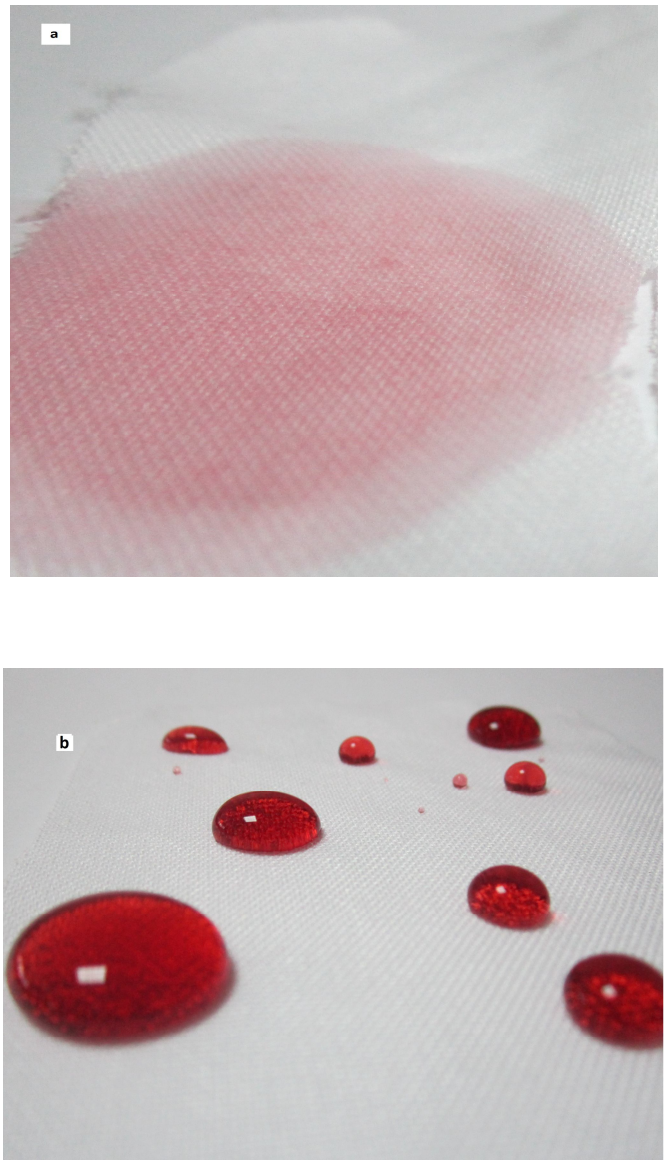
Şekil 4.6.’ da gösterilen kumaş Sem görüntüleri şekil 4.5.’ deki kumaş SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, kumaş fiberlerinin çaplarında kaplanan filmin kalınlığı çok düşük olduğu için, çap artışı gözlemlenmemiştir. Kumaş fiberlerinin süper su itici özellik göstermesi, kumaşın PPFDA ince filmi ile kaplandığını göstermektedir. Yapılan kaplama sonucu kumaş fiberlerinin yüzey yapısında bir değişiklik olmamıştır. iCVD yöntemi ile kumaş üzerine yapılan PPFDA ince film kaplamalarının kumaş yüzey geometrisini tekrar ederek kumaş üzerinde biriktirildiği doğrulanmıştır.



Şekil 4.6. a. 20X büyütmede iCVD yöntemi ile 10 nm PPFDA kaplı kumaş SEM görüntüsü **b.** 1000X büyütmede iCVD yöntemi ile 10 nm PPFDA kaplı kumaş SEM görüntüsü

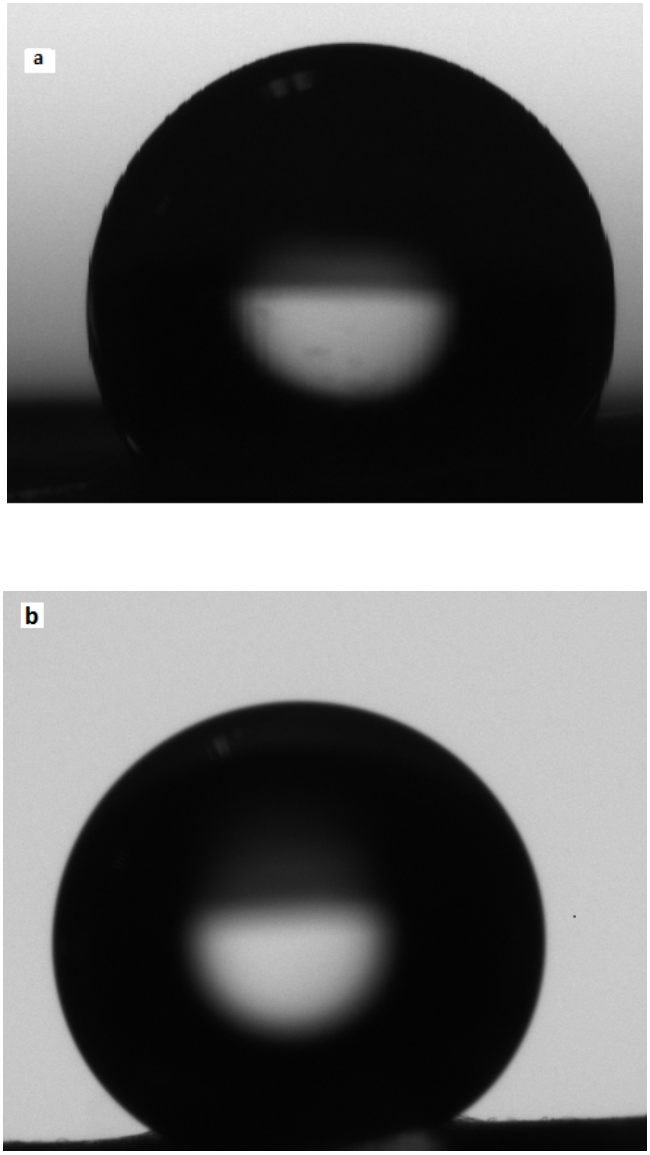
Şekil 4.7.’ de beyaz renkli pamuklu bir kumaş parçası ikiye bölünerek parçalardan bir tanesi reaktöre yerleştirilerek 10 nm kaplama yapılmıştır. Böylece PPFDA filmi ile kaplı ve kapsız iki kumaş parçası elde edilmiştir. PPFDA kaplı kumaş üzerine damlatılan meyve suyu yüzeyi ıslatmazken diğer kumaş parçası sıvıyı tamamen emmiştir. Ayrıca, makro pürüzlü yapıdaki beyaz renkli pamuklu kumaş gösterdiği

düşük temas açısı histerisi sayesinde, damlacıklar yüzeyden kolayca ayrılabilmektedir. Düz bir yüzeyde tutulan damlacıklar ise yüzeyi ıslatmadan buharlaşmaktadır.



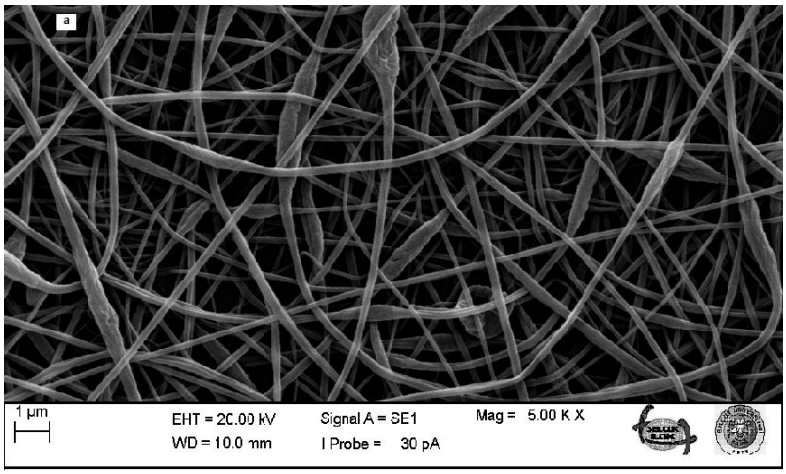
Şekil 4.7. a. Renkli sıvı ile yüzeyi tamamen ıslanmış kumaş parçası **b.** PPFDA polimeri ile kaplı aynı kumaş parçası renkli sıvı taneciklerinin kumaş yüzeyini ıslatmadan küresel şekilde durması

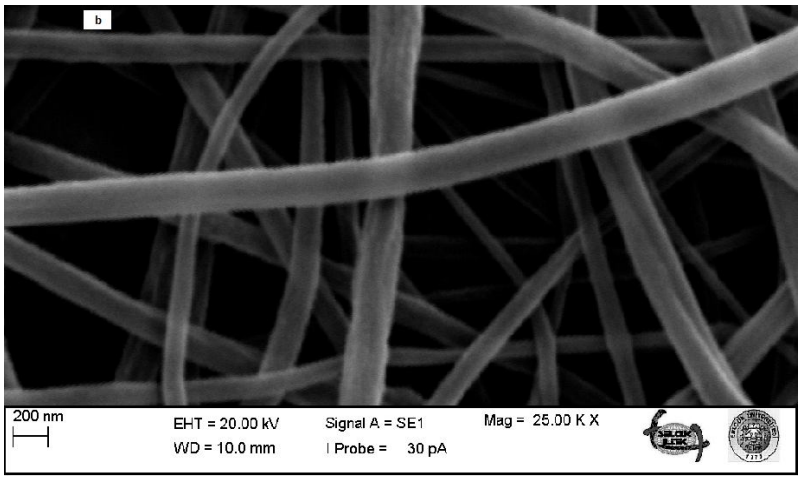
Şekil 4.8'de PMMA fiber matlarının kaplama öncesi ve sonrasına ait temas açısı görüntüleri verilmektedir. Kaplama öncesi su temas açısı 130^0 olup, kaplama sonrasında bu değer 161^0 olarak ölçülmektedir. Yüksek temas açıları yanında son derece düşük temas açısı histeri değerleri, bu tür yüzeyleri kendi kendine temizleyen yüzeyler haline getirmektedir.



Şekil 4.8. a.130 ^{0} su temas açısı gösteren PMMA fiber mat **b.** 162^{0} su temas açısı gösteren PPFDA kaplı PMMA fiber mat

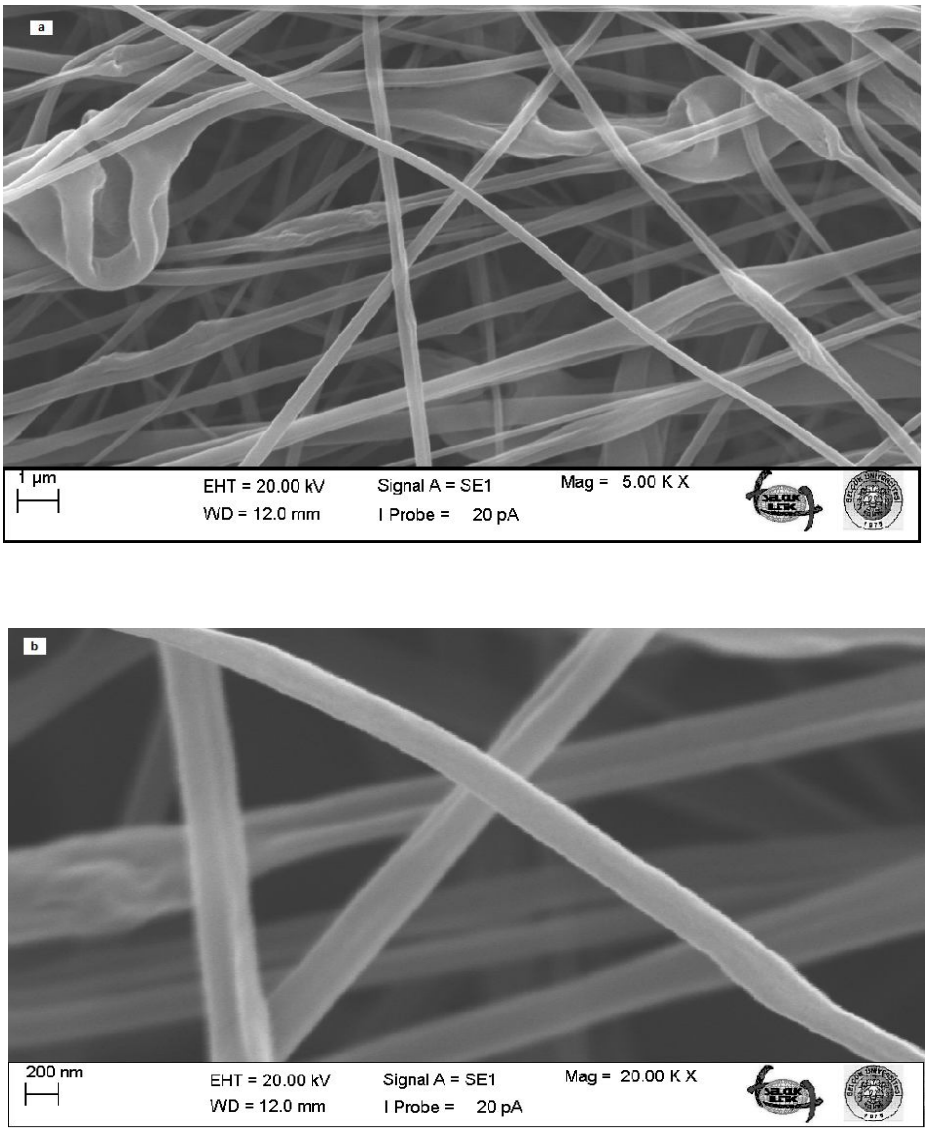
Şekil 4.9.’ da elektro eğirme yöntemi ile elde edilmiş PMMA fiber matlarının farklı büyütmelerde SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere PMMA fiber matları kendi doğasından kaynaklanan pürüzlü yapılardır. Pürüzlü yapılar sayesinde su damlaları PMMA fiber mat üzerinde yüksek su temas açısı sergilerler.





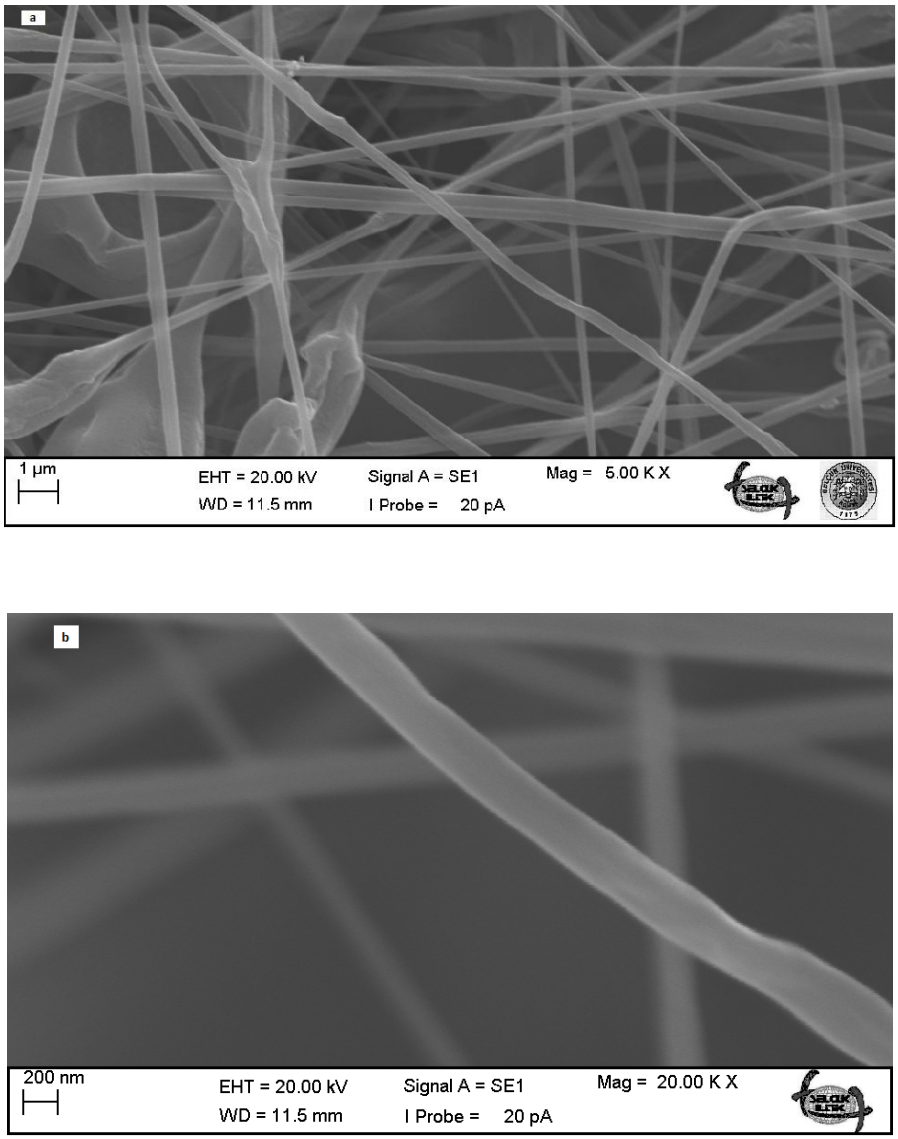
Şekil 4.9. a. 5000 büyütmede PMMA fiber mat görüntüsü **b.** 25000 büyütmede PMMA fiber mat görüntüsü

Şekil 4.10.’ da 25 nm kaplı PPFDA kaplı PMMA fiber matlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Bu şekil şekil 4.9. ile karşılaştırıldığı zaman fiber geometrilerinde önemli bir artış gözlemlenmemiştir. Bu da PMMA fiber yüzeyinin iCVD yöntemi ile bir biçimde kaplandıklarını göstermektedir. Kaplama ile birlikte fiber çaplarında az da olsa bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10. a. 5000 büyütmede iCVD yöntemi ile 25 nm PPFDA kaplı PMMA fiber mat görüntüsü **b.** 20000 büyütmede iCVD yöntemi ile 25 nm PPFDA kaplı PMMA fiber mat görüntüsü

Şekil 4.11.’ de 150 nm kaplı PPFDA kaplı PMMA fiber matlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Bu şekil şekil 4.9. ile karşılaştırıldığı zaman fiber geometrilerinde önemli bir artış gözlemlenmemiştir. Bu da PMMA fiber yüzeyinin iCVD yöntemi ile bir biçimde kaplandıklarını göstermektedir. Kaplama ile birlikte fiber çaplarında az da olsa bir artış gözlemlenmiştir.

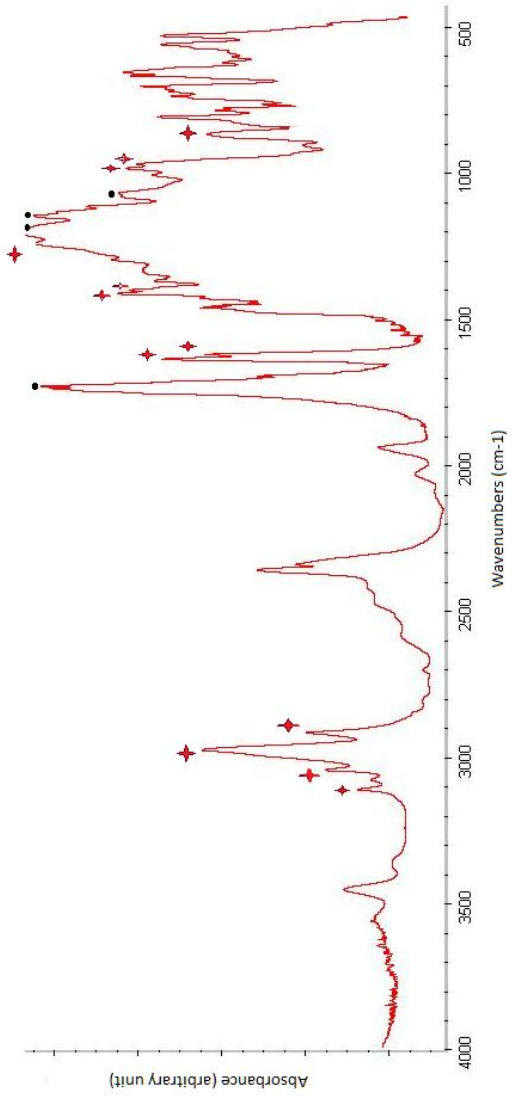


Şekil 4.11. . a. 5000 büyütmede iCVD yöntemi ile 150 nm PPFDA kaplı PMMA fiber mat görüntüsü **b.** 25000 büyütmede iCVD yöntemi ile 150 nm PPFDA kaplı PMMA fiber mat görüntüsü

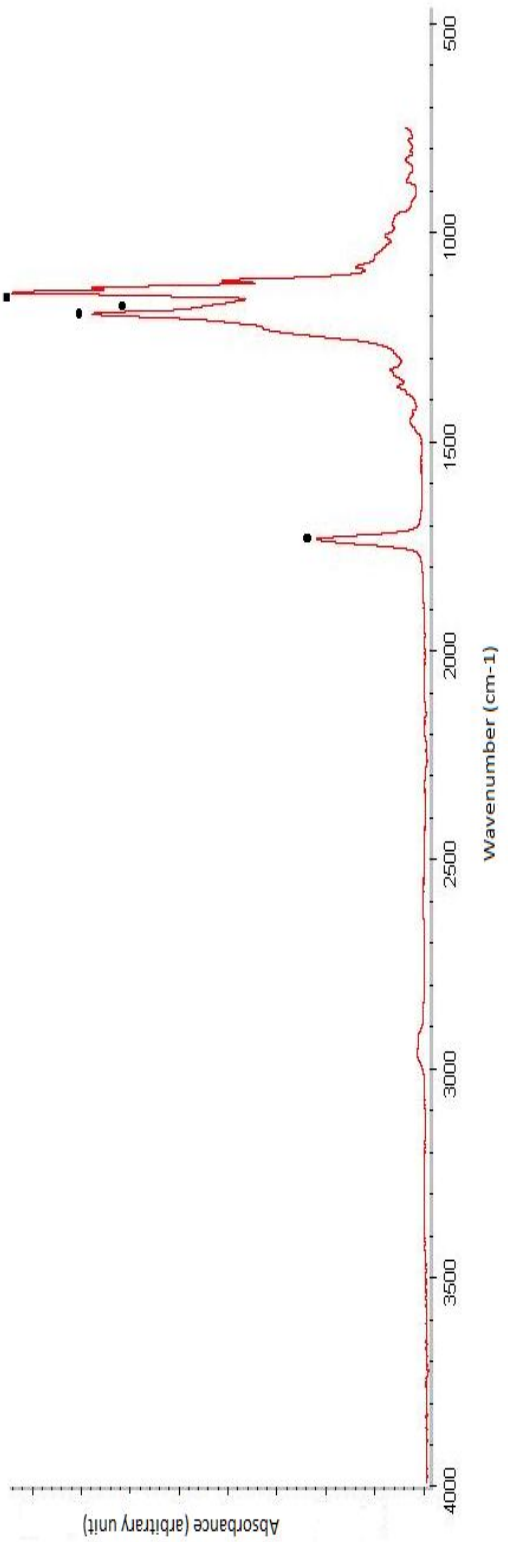
4.3. Elde Edilen PPFDA Filmlerinin Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1. Kaplanan PPFDA filmlerinin FTIR Analizi

Şekil 4.12' de PFDA monomerinin üzerleri kırmızı renkli yıldız ile belirtilmiş 1639 cm^{-1}, 1625 cm^{-1}, 1415 cm^{-1}, 1402 cm^{-1}, 1296 cm^{-1}, 1087 cm^{-1}, 1070 cm^{-1}, 990 cm^{-1}, 968 cm^{-1} pikleri gözükmektedir. Bu pikler karakteristik C = C çift bağının pikleridir (Gunzler ve Gremlich, 2002). Bu pikler şekil 4.13' de PPFDA polimer spektrumunda gözükmemektedir ve bu piklerin polimer spektrumunda yer almaması polimerizasyon reaksiyonunun C = C çift bağı üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Üzerleri siyah nokta ile belirtilmiş hem monomer hem de polimer spektrumunda görülen 1740 cm^{-1} piki C = O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca hem monomer hem de polimer spektrumunda siyah nokta ile belirtilmiş 1246 cm^{-1} ve 1207 cm^{-1} pikleri sırasıyla asimetrik ve simetrik -CF_2- gruplarının gerilmesini göstermektedir (Lin-Vien ve ark., 1991). Her iki spektrumda da yer alan siyah nokta ile belirtilmiş1153 cm^{-1} 'deki keskin pik ise –CF_2-CF_3- bağına aittir. Siyah nokta ile belirtilmiş flor gruplarına ait bu keskin piklerin hem monomer hem de polimer spektrumlarında görülmesi; PFDA monomerinde yer alan fonksiyonel -CF_2- ve –CF_2-CF_3- gruplarının iCVD yöntemi ile bozunmadan polimerleştirerek yüzeylere kaplanabileceğini doğrulamaktadır. PFDA monomer spektrumunda kırmızı yıldız ile belirtilmiş 3090 $cm^{-1,}$ 3075 cm^{-1}, 3020 cm^{-1} ve 2980 cm^{-1} pikleri C = C çift bağı ile ilgilidir (Syzmanski ve Ericson, 1970). Polimer spektrumunda bu pikler görünmemektedir fakat bu pikler yerine 2969 cm^{-1} ve 2965 cm^{-1} arasında gözlemlenen düşük şiddetli pikler C-H gerilmesine ve CH_2 titreşimlerine aittir (Lin-Vien ve ark., 1999).



Şekil 4.12. PFDA monomer FTIR sonucu

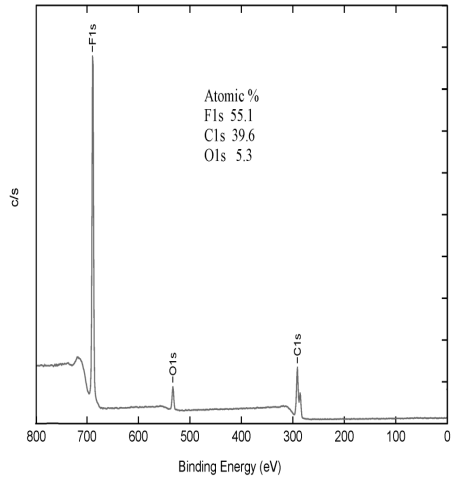


Şekil 4.13. PPFDA polimer FTIR sonucu

4.3.2.Kaplanan PPFDA filmlerin XPS analizi

Silikon wafer yüzeyine kaplanan PPFDA filmlerinin kimyasal yapısı XPS analizi (SPECS EA 300) ile açığa çıkarılmıştır. Yapılan analizler sonucunda malzemeyi oluşturan atomların birbirlerine oranlarını veren genel tarama grafikleri ve kimyasal bağlanma enerji grafiklerini veren ham datalar elde edilmiştir.

Şekil 4.14'de PPFDA filmine ait genel tarama grafiği verilmiştir. Genel taramada beklendiği üzere karbon, oksijen ve flor atomları görülmüştür.



Şekil 4.14. PPFDA genel tarama spektrumu

Çizelge 4.3. XPS genel tarama spektrumuna göre C, O, ve F atomlarının yüzde oranları

Atom	Deneysel Yüzde Oranı	Literatür Yüzde Oranı
C	39.6	40.625
O	5.3	6.25
F	55.1	53.125

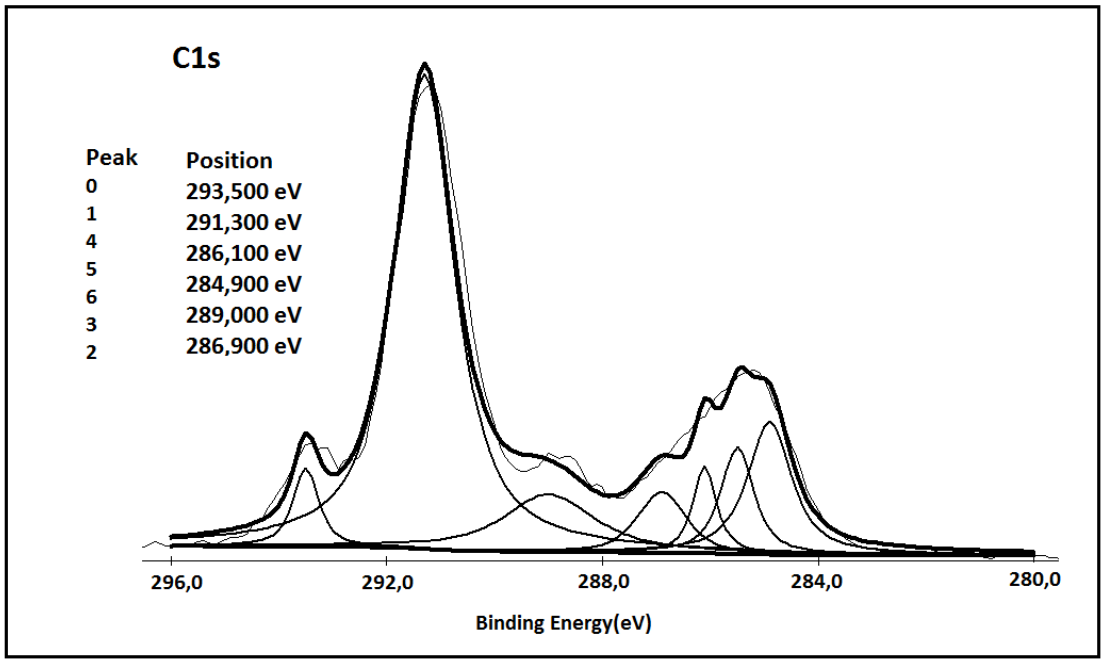
Çizelge 4.3'de PPFDA'yı oluşturan atomların XPS genel taramasından elde edilen yüzde oranları deneysel olarak verilmiştir. Bu atomların birbirlerine oranları literatür değerleri ile uyumlu olup yapılan kaplamanın PPFDA polimerine ait olduğu FTIR analizi yanında XPS ile de doğrulanmıştır (Powel, 2003).

4.3.2.1. Yüksek çözünürlüklü C1s spektrum çözümlemesi (dekonvolisyonu)

Numuneler XPS çemberinde bir gece boyunca vakum altında tutularak safsızlıklarından arındırılmıştır. Her bir numune için ayrı ayrı ham XPS verileri elde

edilmiş ve elde edilen veriler sonucu deneysel verileri en iyi karşılayan bağlanma enerjisi değerleri XPS PEAK 4.1 programı yardımıyla bulunmuştur (Morton, 2001).

Şekil 4.15'de PPFDA kaplı silikon wafer yüzeyine ait bağlanma enerjisi pikleri görülmektedir. HFCVD yöntemi ile elde edilen PPFDA polimeri yedi farklı türde karbon türü içermektedir



Şekil 4.15. PPFDA kaplı silikon wafer yüzeyine ait C1s spektrumu

Yedi farklı bağlanma gösteren karbon türlerinin kimyasal yapıları ve literatür ve deneysel bağlanma enerjileri Çizelge 4.4'de verilmiştir (Gupta ve Gleason, 2006).

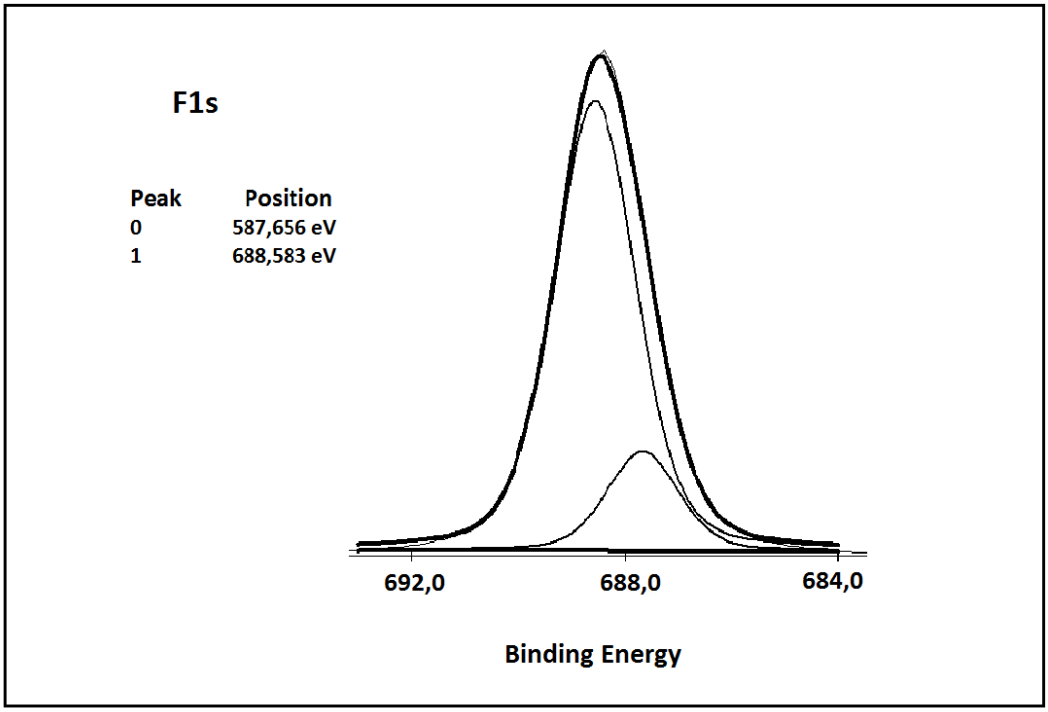
Çizelge 4.4. C1s spektrumuna ait teorik ve deneysel bağlanma enerjisi değerleri

	Literatür Bağlanma Enerjisi	**Deneysel Bağlanma Enerjisi**
$-CF_3$	293.3	293.5
$-CF_2$	291.2	291.3
-C=O	289.2	289
$-CH_2-CH_2-CF_2-$	286.8	286.9
$-O-CH_2-CH_2-$	286.7	286.1
-CH-CO-	285.7	285.5
$-C-CH_2-C-$	285	284.9

Elde edilen bağlanma enerjisi değerleri literatür bağlanma enerjisi değerleriyle uyumludur. C1s bağlanma enerji verilerine göre yapılan kaplamanın PPFDA filmine ait olduğu doğrulanmıştır.

4.3.2.2. Yüksek çözünürlüklü F1s spektrum çözümlemesi (dekonvolisyonu)

Şekil 4.16'da PPFDA kaplı silikon wafer yüzeyine ait bağlanma enerjisi pikleri görülmektedir. HFCVD yöntemi ile elde edilen PPFDA polimeri iki farklı kimyasal yapıda flor türü içermektedir.



Şekil 4.16. PPFDA kaplı silikon wafer yüzeyine ait F1s spektrumu

İki farklı bağlanma gösteren flor türlerinin kimyasal yapıları ve literatür ve deneysel bağlanma enerjileri Çizelge 4.5'te verilmiştir (Morton, 2001).

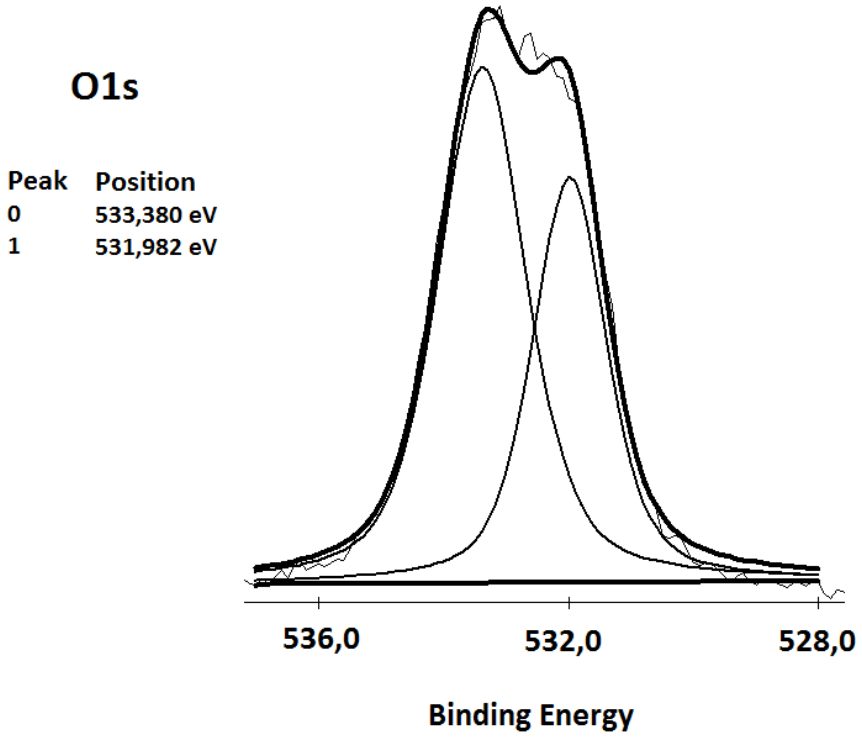
Çizelge 4.5. F1s spektrumuna ait teorik ve deneysel bağlanma enerjisi değerleri

	Literatür Bağlanma Enerjisi	**Deneysel Bağlanma Enerjisi**
(-$CHFCH_2$-)n	686.94	687.666
(-CH2CH(C(O)OCCH2CF3-)n	688.2	688.563

Elde edilen deneysel bağlanma enerjisi değerleri literatür bağlanma enerji değerleriyle uyumludur. F1s bağlanma enerji verilerine göre yapılan kaplamanın PPFDA filmine ait olduğu doğrulanmıştır.

4.3.2.3. Yüksek çözünürlüklü O1s spektrum çözümlemesi (dekonvolisyonu)

Şekil 4.17'de PPFDA kaplı silikon wafer yüzeyine ait bağlanma enerjisi pikleri görülmektedir. HFCVD yöntemi ile elde edilen PPFDA polimeri iki farklı kimyasal yapıda oksijen türü içermektedir.



Çizelge 4.17. O1s spektrumuna ait teorik ve deneysel bağlanma enerjisi değerleri

İki farklı bağlanma gösteren oksijen türlerinin kimyasal yapıları ve literatür ve deneysel bağlanma enerjileri Çizelge 4.6'da verilmiştir (Morton,2001).

Çizelge 4.6. O1s spektrumuna ait teorik ve deneysel bağlanma enerjisi değerleri

	Literatür Bağlanma Enerjisi	**Deneysel Bağlanma Enerjisi**
$(-CH_2CH(OC(O)CH_3)-)n$	533.39	533.380
(-CH2C(CH3)(C(O)CH3)-)n	531.9	531.982

Elde edilen deneysel bağlanma enerjisi değerleri literatür bağlanma enerji değerleriyle uyumludur. O1s bağlanma enerji verilerine göre yapılan kaplamanın PPFDA filmine ait olduğu doğrulanmıştır.

4.4. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle PDPAEMA Sentezi

iCVD yönteminde proses parametrelerini belirleyebilmek için monomer doymuş buhar basınçlarını bilmek çok önemlidir. Reaktör basıncı, subsrat sıcaklığı monomer ve başlatıcı akış hızları; monomer doymuş buhar basıncı bilgilerine göre ayarlanır. İnce film birikimi süresince subsrat üzerinde monomer yoğunlaşması yaşanmasın diye monomer kısmi basıncı, monomer doymuş buhar basıncının altında tutulmalıdır. Oda sıcaklığında DPAEMA doymuş buhar basıncı 0.051 mmHg tahmin edilmektedir (Bosma ve ark., 2011). Bu buhar basıncı iCVD yöntemi ile üretilen diğer monomerlerle karşılaştırıldığında çok düşük kalmaktadır (Lau ve Gleason, 2006). Böylesine düşük buhar basıncına sahip monomerler için sadece monomer kabını ısıtarak yeterli derecede yüksek ve sürekli akış hızları elde edilemez. DPAEMA monomerinin kararlı akış hızlarında reaktöre ulaşması için el yapımı gaz verici sistemi kullanılmıştır. Monomer buharı, 1 sscm sabit akış hızlarında taşıyıcı gaz olarak kullanılan nitrojen gazı ile reaktöre taşınmıştır. Monomer akış hızı (F_m) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır. Yalnız taşıyıcı gazın gaz verici sisteminin çıkışında monomer buharı ile tamamen doymuş olarak çıktığı varsayılmaktadır(Hersee ve Ballingall, 1990).

$$F_m = F_c.P_r \ / (P_0 - P_r) \qquad (4.1)$$

F_c = Taşıyıcı gaz akış hızı
P_r = Gaz verici sistemi sıcaklığındaki başlatıcının buhar basıncı
P_0 = Gaz verici sistem çıkış basıncı

Denklem 4.1.' e göre monomer akış hızı, taşıyıcı gaz akış hızı sabit olduğu sürece sadece gaz verici sistemin sıcaklığını değiştirerek ayarlanabilir. Bu bilgiye dayanarak PDPAEMA iCVD deneylerinde her set için, diğer parametreler sabit tutulmak şartıyla sadece gaz verici sistemin sıcaklığı değiştirilmiştir

Gaz verici sistem sıcaklığı her bir set için 35, 45 ve 50 ^{0}C olarak ayarlanmıştır. Çizelge 4.7' de iCVD yöntemi ile üretilen PDPAEMA filmleri için deneysel koşullar verilmiştir.

Çizelge 4.7. iCVD yöntemi ile üretilen PDPAEMA ince filmlerin deneysel parametreleri

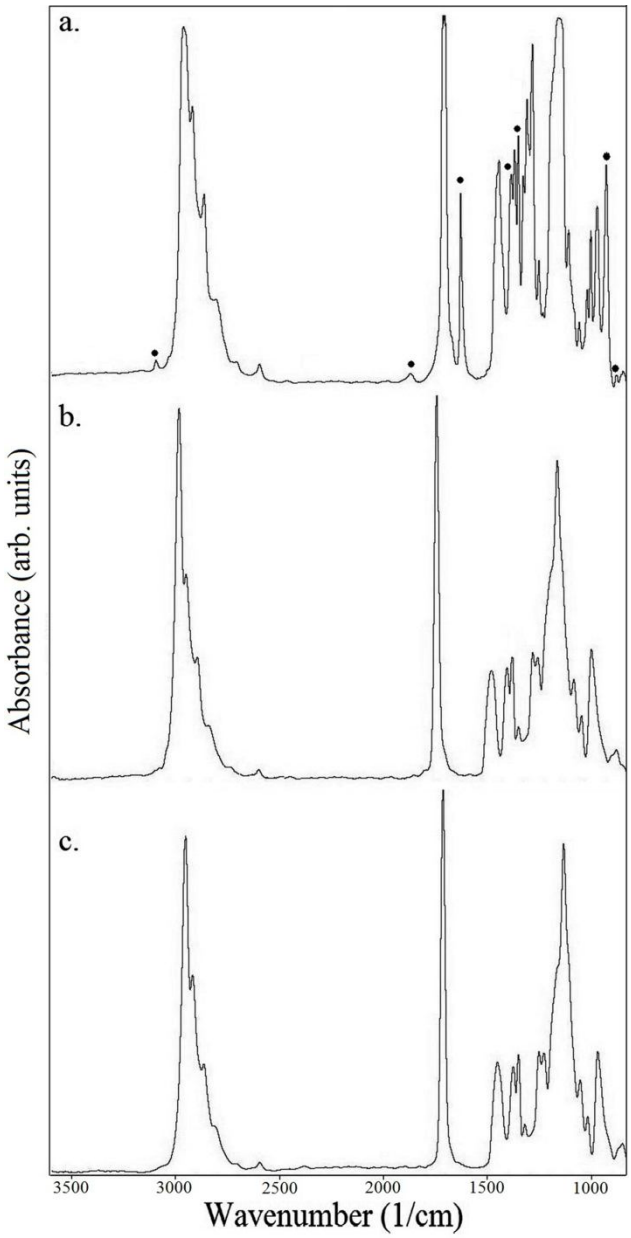
Set	T_s	T_f	P_{reak}	T_b	F_c	$F_ı$	F_m*	P_m**	P_m / P_{sat}***
1	**35**	**275**	**33.3**	**35**	**1**	**0.5**	**0.07**	**1.5**	**0.23**
2	**35**	**275**	**33.3**	**45**	**1**	**0.5**	**0.19**	**3.7**	**0.65**
3	**35**	**275**	**33.3**	**45**	**1**	**-**	**0.19**	**5.3**	**0.95**
4	**35**	**275**	**33.3**	**50**	**1**	**0.5**	**0.3**	**5.6**	**0.96**

T_s, T_f, T_b, sırasıyla subsrat filament ve gaz verici sistem sıcaklıklarıdır; F_c, $F_ı$, F_m sırasıyla taşıyıcı gaz, başlatıcı ve monomer akış hızlarıdır. $P_{reaktör}$ Pa cinsinden reaktör basıncıdır. F_m eşitlik 4.1' den; P_m Dalton yasasından; P_m / P_{sat} (Bosma ve ark., 2010) adlı referansından hesaplanır. Gaz verici sistem sıcaklığı 35 ^{0}C olduğunda monomer akış hızı çok düşük olduğu için tahmin edildiği gibi film birikimi gerçekleşmemiştir. Susbrat üzerinde düşük monomer yoğunluğundan dolayı gözlenebilecek ölçüde monomer birikimi sağlanmamıştır. Diğer parametreler sabit tutulup gaz verici sistemin sıcaklığı 45 ^{0} C'ye çıkartıldığında 38 nm / dk gibi çok yüksek kaplama hızı elde edilmiştir. Bu koşullar altında, P_m / P_{sat} oranı 0.65 olarak hesaplanmıştır ve subsrat yüzeyindeki monomer konsantrasyonu hızlı bir film birikimi için yeteri miktardadır. Üçüncü deney setinde tüm koşulların ikinci deney seti ile aynı olmasına ve hızlı bir film birikimi için yüksek konsantrasyonlarda subsrat yüzeyinde monomer bulunmasına rağmen, başlatıcı olarak TBPO gönderilmediği için film birikimi gerçekleşmemiştir. Bu sonuçlara göre iCVD reaksiyon mekanizmasının serbest radikalik polimerleşme kinetiğine göre gerçekleştiği anlaşılmaktadır (Lau ve Gleason, 2006). Reaksiyon bölgesine TBPO gönderildiğinde ise hızlı bir şekilde film birikimi başlamıştır. iCVD yöntemi ile vinil monomerler üzerine daha önce yapılan çalışmalar Riedal- Elay tipi reaksiyonuna göre başlatıcıların termal olarak bozunup radikaller oluşturarak gaz fazında adsorbe olan monomer ile reaksiyona girdiğini desteklemektedir (Baxamusa ve Gleason, 2008).

Benzer şekilde filament sıcaklığının bir fonksiyonu olarak birikim hızları, gaz faz radikal konsantrasyonu artıkça artmalıdır. Bu yüzden yüksek film birikim hızları elde etmek için filament sıcaklığı artırılmalıdır fakat yüksek filament sıcaklığı fonksiyonel amin gruplarının bozunmasına ve istenmeyen peroksit reaksiyonlarına

neden olabilir (Ozaydın-Ince ve Gleason., 2009). Bu çalışmada yüksek oranda fonksiyonel amin grupları içeren PDPAEMA filmleri elde etmek için filament sıcaklığı 275 ^{0} C' de sabit tutulmuştur. Bu sıcaklık TBPO başlatıcısının bozunması için yeterli bir sıcaklıkken, tersiyer amin gruplarının bozunmadan kalmasını sağlayan bir sıcaklıktır. Film birikim hızını artırmanın diğer bir yolu da substrat sıcaklığını düşürmektir. Böylece subsrat üzerine daha çok monomer adsorbe olmaktadır. Subsrat sıcaklığının çok düşük olmasını engelleyen neden monomer doyma buhar basıncı ile ilgilidir. Subsrat sıcaklığı düştükçe oluşan filmde monomer spotları artmaktadır ve bu da film kalitesini düşürmektedir. Bu çalışmada P_m / P_{sat} oranı yaklaşık olarak 0.65 civarındadır ve bu oranın yüksek film hızları ve yüksek kalitede film oluşumu için yeterli bir oran olduğu düşünülmektedir. Gaz verici sistem sıcaklığı 55 ^{0} C yapıldığında yüksek monomer akış hızları elde edildiğinden P_m / P_{sat} oranı yaşlık olarak 1 olduğu için reaktör tabanında ve subsratta kondensasyon spotları oluşmaya başlamıştır.

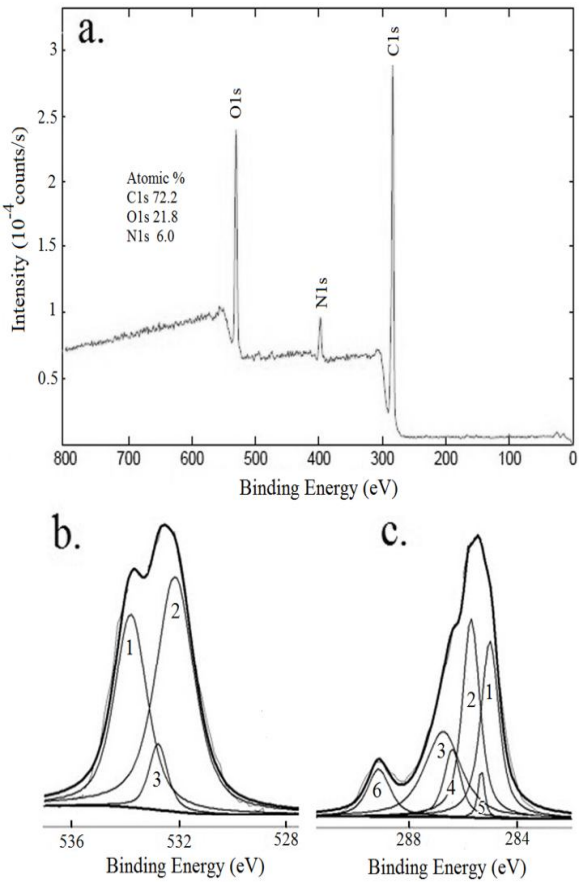
Şekil 4.18.a.' da DPAEMA monomerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. 3104, 1883, 1639, 1397, 1264, 939, 887 cm-^{1} görülmektedir. Bu pikler C=C çift bağları için karakteristik absorbans bantlarıdır (Gunzler ve Gremlich, 2002). iCVD ve bulk polimerizasyon spektrumunda bu pikler gözlenmez. Bu sonuç, polimerizasyon işleminin doymamış C=C çift bağlarından ilerlediğini göstermektedir. Tüm spektrumlarda metakrilat gruplarına ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir: 3100 ve 2800 cm^{-1} pikleri arasında C-H gerilme bağları, 1730 cm^{-1}' de C=O bağları, 1500-1350 cm^{-1}' de C-H bükme bağları, 2948, 2920 ve 2890 cm-1' de $-N(C_3H_7)_2$ grubundaki farklı C-H bağlarındaki titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1025 cm^{-1}'de pik de diizopropil amin gruplarından kaynaklanan C-N gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 4.18.a. DPAEMA monomer FTIR sonuçları. **b.** Bulk sentez PDPAEMA FTIR sonuçları. **c.** İCVD PDPAEMA FTIR sonuçları

Şekil 4.19. a.' da iCVD yöntemi ile üretilmiş PDPAEMA polimerinin XPS tarama sonuçları görülmektedir. Bu spektrumda beklenildiği gibi PDPAEMA polimerine ait karbon, oksijen ve azot pikleri gözlemlenmiştir. Tarama sonuçlarına göre C / N atomik oranı 12.03' dür. Bu oran da PDPAEMA polimerindeki C / N sitokiyometrik oranını vermektedir. Oksijen konsantrasyonu sitokiyometrik orandan daha yüksek çıkmıştır. Yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu, BE (Bağlanma Enerjisi) 289.1, 285.0, 285.7, 286.8, 286.4 ve 283 eV olan bileşenlere ait pikler ile eğri-bulma yöntemi ile oluşturulduğunda bu piklerin -C*=O, -C*H_3, -C*-(CH_3)-CO-, -O-C*H_2-, -N-C*H_2- ve -C*H-N- türlerine sırasıyla ait olduğu anlaşılmıştır (Beamson ve Brings.,

1993). O1s için yer alan ekstra BE değeri 532.77 eV değerine denk pikin havadaki oksidasyonundan ya da su kalıntısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu olaya sebep olarak, film birikimi ile XPS analizi geçen uzun süre zarfından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu gözlem film üzerinde neden çok yoğun şekilde oksijen piklerinin görüldüğünü açıklamaktadır. N1s spektrumuna ait BE 399.4 eV noktasına denk pikin iCVD yöntemi ile üretilmiş PDPAEMA polimerindeki tersiyer amin gruplarına aittir (Wank ve ark., 2011).



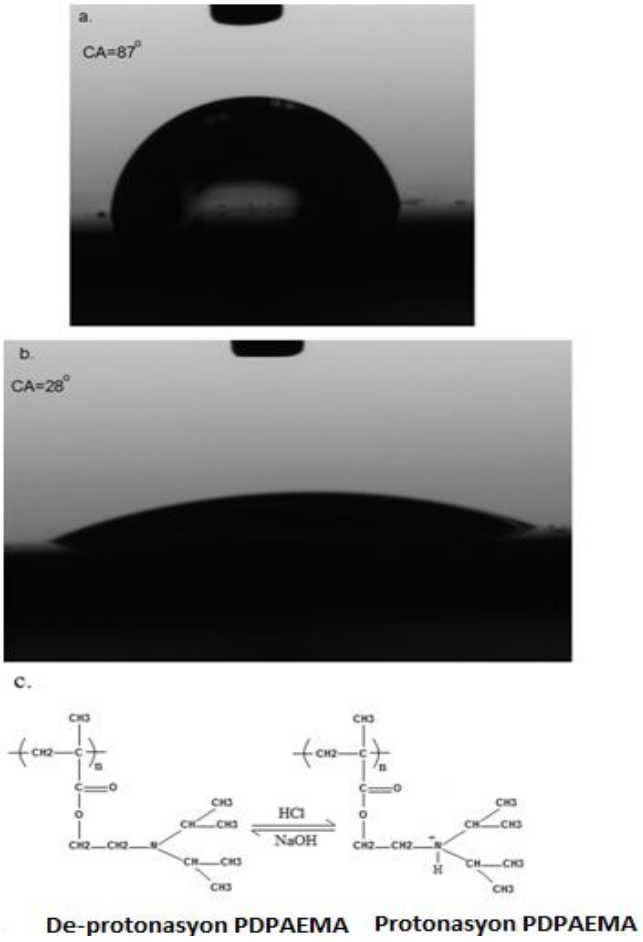
Şekil 4.19. iCVD yöntemi ile üretilmiş PDPAEMA XPS sonuçları

Hem FTIR hem de XPS sonuçları iCVD yöntemi ile üretilen PDPAEMA filmlerinin bulk polimerizasyon ile üretilen PDPAEMA polimeri ile aynı özellikte olduğunu ve film yapısın fonksiyonel amin gruplarını içerdiği hipotezini desteklemektedir. Ayrıca elde PDPAEMA filmleri tetra hidro furan (THF) çözücüsünde tamamen çözündüğü için, iCVD yöntemi ile üretilen polimerin lineer yapıda olduğunu göstermektedir.

4.5. Düzgün Yüzeylere Kaplanmış pH Uyaranına Karşı Islanma Özellikleri Değişebilen iCVD Yöntemi İle Üretilmiş PDPAEMA İnce Filmler

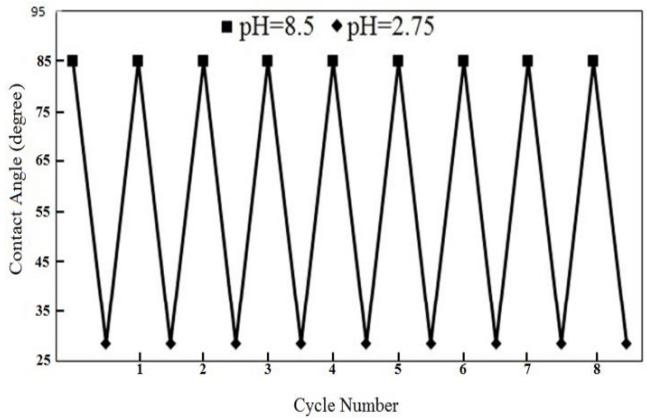
Tersiyer amin grupları ile modifiye edilmiş yüzeyler pH uyaranına karşı protonasyon durumlarına göre değişebilir ıslanma özellikleri göstermektedir. Düz yüzeylere iCVD yöntemi ile biriktirilmiş PDPAEMA ince filmlerinin pH uyaranına karşı davranışlarını inceleyebilmek için ph değeri 2.75 olan 1.8x10-4 M asidik HCl çözeltisi ve pH değeri 8.5 olan 3.15x10-6 M bazik NaOH çözeltisi ile başarıyla muamele edilmiştir.

Silikon wafer üzerine biriktirilen PDPAEMA filmlerinin statik temas açısı 87.1±1 0 olarak ölçülmüştür. AFM analizlerine göre silikon wafer üzerine biriktirilmiş PDPAEMA filmlerinin RMS pürüzlülüğü 1.5 nm olarak ölçülmüştür ve bu değer film biriktirilmemiş silikon wafer yüzey yapısının RMS pürüzlülük yapısına çok benzerdir, bu yüzden elde edilen temas açsı değeri sadece yapılan kaplamanın kimyasal özellikleri ile ilgilidir. Şekil 4.20.'deki PDPAEMA filmi ile kaplı silikon wafer yüzeyinin ıslanabilirlik özelliklerinin kimyasal olarak nasıl değiştiği gösterilmektedir. PDPAEMA ile kaplı silikon wafer yüzeyinin su temas açısı ölçüldükten sonra, film pH değeri 2.75 olan çözeltiye 10 dk batırılmıştır ve bundan sonra tamamen saf olan nitrojen gazı ile kurutulmuştur. Asit muamelesinden sonra filmin su temas açısı 28 ± 1^{o} olarak ölçülmüştür. Daha sonra aynı film de-iyonize su ile yıkanıp Ph değeri 8.5 olan çözeltiye 10 dk batırılmıştır ve ardından nitrojen gazı ile kurutulmuştur. Baz ile muamele edilmiş filmin su temas açısı ilk okunan değer olan 87.1 ± 1^{0} olarak ölçülmüştür. Su temas açısı ölçümü yapılan tüm filmler farklı pH çözeltilerine daldırılana kadar temas açıları değişmeden sabit kalmıştır.



Şekil 4.20. a. 4 µL hacminde su damlatılmış bazik çözelti ile muamele edilmiş PDPAEMA yüzeyi **b.** 4 µL hacminde su damlatılmış asidik çözelti ile muamele edilmiş PDPAEMA yüzeyi **c.** Asidik ve bazik çözeltilerde PDPAEMA polimerinin protonasyon hareketleri

Şekil 4.21.' de su temas açılarının asid / baz muamelerine göre nasıl değiştiği gösterilmiştir. Defalarca tekrarlanan asit / baz muamelelerinden oluşan su temas açısı çevriminde yüzeylerin pH uyaranına karşı cevap verebilme yeteneği değişmeden kalırken, su temas açıları da hemen hemen aynı değeri vermiştir. Protonasyon ve de-protonasyona uğramış filmlerin temas açıları arasındaki fark 59 ^{0} dir ve böylesine yüksek bir su temas açısı değişiminin gözlemlenmesinin sebebi iCVD yöntemi ile üretilen PDPAEMA filmlerinin fonksiyonel tersiyer amin gruplarının bozunmadan yüzeyler üzerinde biriktirilmesidir. Ayrıca THF çözeltisine daldırılan PDPAEMA filmleri tamamen çözünmüştür bu da PDPAEMA filmlerinin lineer yapıda olduğunu göstermektedir.

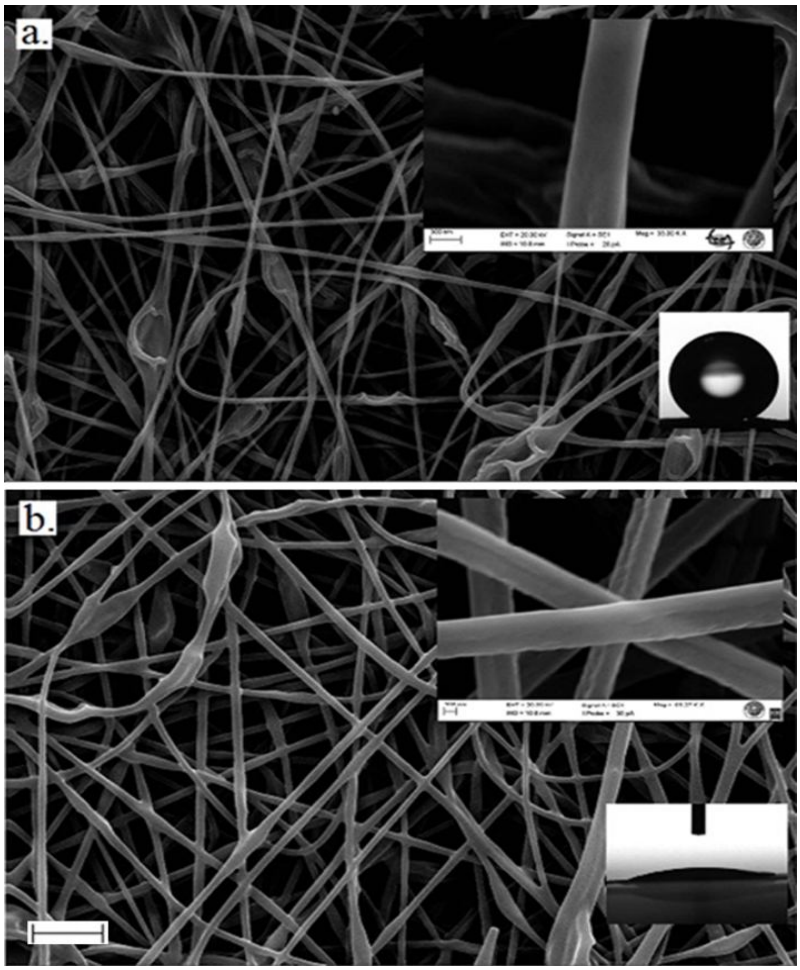


Şekil 4.21. PDPAEMA filmlerinin asit / baz muamelesine göre su temas açısı değişim çevrimi

4.6. Pürüzlü ve Hassas Yüzeylere Kaplanmış pH Uyaranına Karşı Islanma Özellikleri Değişebilen iCVD Yöntemi ile Üretilmiş PDPAEMA İnce Filmler

iCVD yöntemi ile polimerik ince filmler düşük sıcaklarda yapılan kuru bir proses olduğu için polimerler, tekstiller, biyolojik yüzeyler hatta kağıt gibi çok narin yüzeylere bile zarar vermeden kolayca kaplanabilmektedir (Yang ve ark., 2011). iCVD yöntemi, ATRP yöntemi gibi diğer ıslak proseslerle karşılaştırıldığında, yüzey morfolojisine hiç zarar vermeden ince film birikimini gerçekleştirir bu özellik yüzeylerin ıslanma özellikleri için aranan çok önemli bir özelliktir. iCVD yöntemi ile yapılan kaplamalar konformal ve yüzey yapısını koruyan özellikte olduğu için PMMA fiber yapılar DPAEMA monomeri ile iCVD yöntemiyle başarıyla kaplanmıştır.

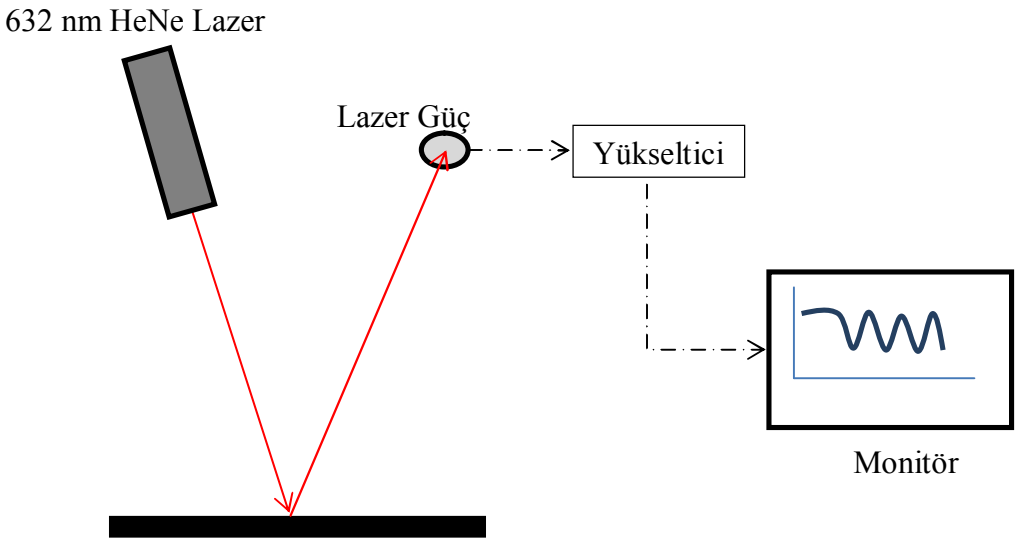
Şekil 4.22.a.' da PDPAEMA filmi ile kaplı 550 nm çapındaki PMMA fiberler görülmektedir. 4 μL büyüklüğünde su damlacığı PMMA fiber üzerine damlatıldığında su temas açısı 152 ± 3^0 değerini göstermiştir. Kaplanan PDPAEMA tabakası yüzey geometrisini değiştirmemiştir fakat fiber çapını ~1.3 μm kadar artırmıştır ve çok az da olsa su temas açısını artırmıştır (155 ± 3^0). Şekil 4.22.b.' de göründüğü gibi iCVD yönteminin konformal doğasından dolayı PMMA fiber matlar pürüzlü yapısını korumayı başarmıştır. PDPAEMA kaplı PMMA fiber 10 dakika pH değeri 2.5 olan çözelti muamele edildiğinde su süper su itici bir yüzey yapısı sergilerken su temas açısı 155 ± 3^{0}' den 25 ^{0}' ye kadar önemli derecede azalmıştır. Ayrıca yapılan asit / baz çevrimleri de başarılı sonuç vermiştir. PDPAEMA kaplı PMMA fiberler baz ile muamele edildiğinde tekrar orijinal haline dönerek 155 ± 3^0 temas açısı sergilemiştir. PDPAEMA filmleri de-protonasyon aşamasındayken pürüzlü yüzeylerde süper su itici özellik gösterecek kadar yeterince hidrofobikken, aynı şekilde protonasyon aşamasında pürüzlü yüzeylerde süper su çekici özellik gösterecek kadar hidrofiliktir.



Şekil 4.22. a. iCVD yöntemi ile PMMA fiberler,su temas açısı 152^0 **b**. asit ile muamele edilmiş İCVD yöntemi ile PDPAEMA kaplı PMMA fiberler, su temas açısı 25^0

4.7. Lazer İnterferometre İle Film Kalınlıklarının Gerçek Zamanlı Ölçümü

Gerçek zamanlı film kalınlıkları lazer interferometre sistemi ile ölçülmüştür. Şekil 4.23.' de gösterilen lazer interferometre sistemi 632 nm dalga boyunda ışın sağlayan bir He-Ne lazer kaynağı, lazer güç ölçer, yükseltici ve bilgisayardan oluşmaktadır. Lazer ışınının reaktöre kırılmadan girmesi için, reaktörün üzeri optik olarak mükemmel temizlikte quartz plaka ile kapatılmıştır. Substrat yüzeyine belirli bir açı (~10^{o}) ile gönderilen lazer ışını substrattan yansıyarak lazer güç ölçerin dedektörüne düşer. Güç ölçerin algıladığı lazer şiddeti yükselticiden geçerek bilgisayara gönderilir.



Şekil 4.23. Lazer interferometre sistemi

Bu sistemde film kalınlıklarını belirleyebilmek için Frensel Yansıma denklemleri ve Snell Yasası kullanılarak türetilmiş aşağıdaki denklem kullanılmıştır: (Bueche ve Jerda, 2010) :

Bu denklemde:

$$d = \frac{\lambda}{2(n_2^2 - n_1^2 sin^2\theta_1)^{1/2}} \qquad (4.1)$$

λ : Gelen ışığın dalga boyu olup, çalışmamızda 632 nm He-Ne lazer ışığı kullanılmıştır.

d : Film kalınlığı

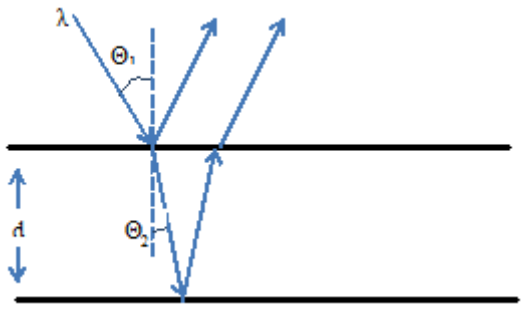
θ_1 : Gelen ışığın film yüzey normali ile yaptığı açı

θ_2 : Film içerisinde kırılan ışığın yüzey normali ile yaptığı açı

n_1 : Film üzerindeki ortamın kırılma indisi olup, çalışmamızdaki ortam havadır.

n_2 : Kaplanan filmin kırılma indisi

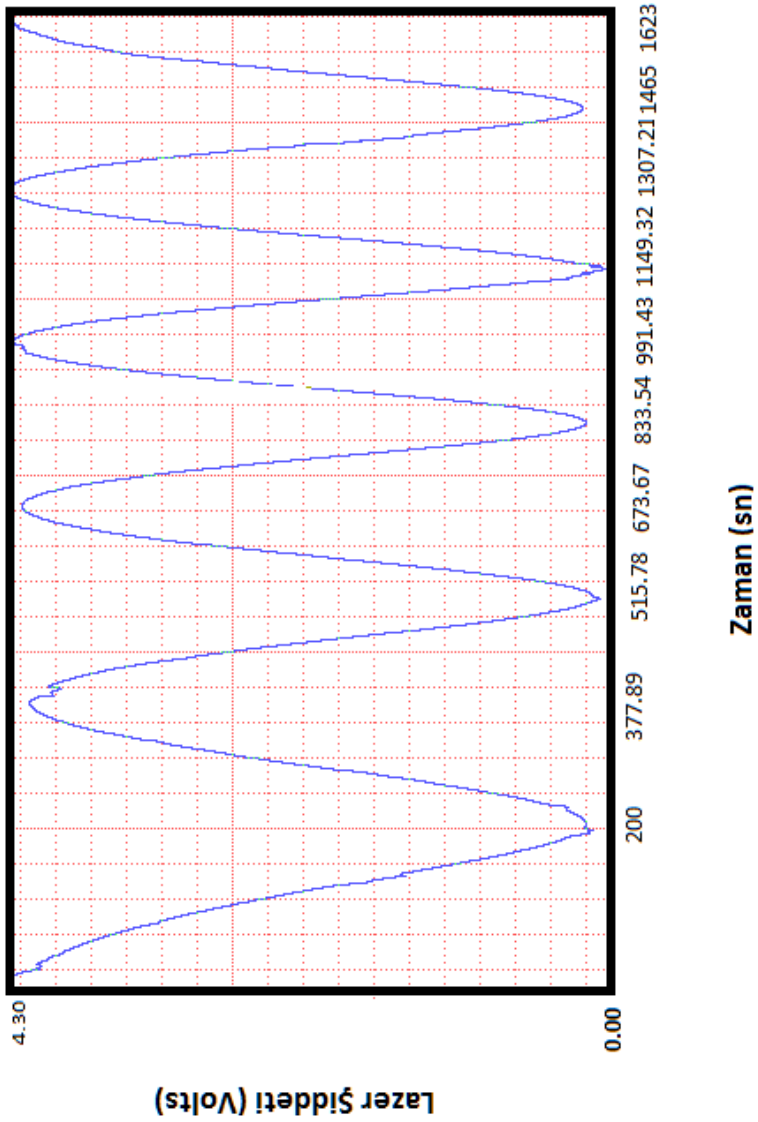
Şekil 4.24.' de denklem 4.1.' deki eşitliğe göre homojen bir film içerisinde gerçekleşen ışığın kırılması ve yansıması olayları gösterilmiştir.



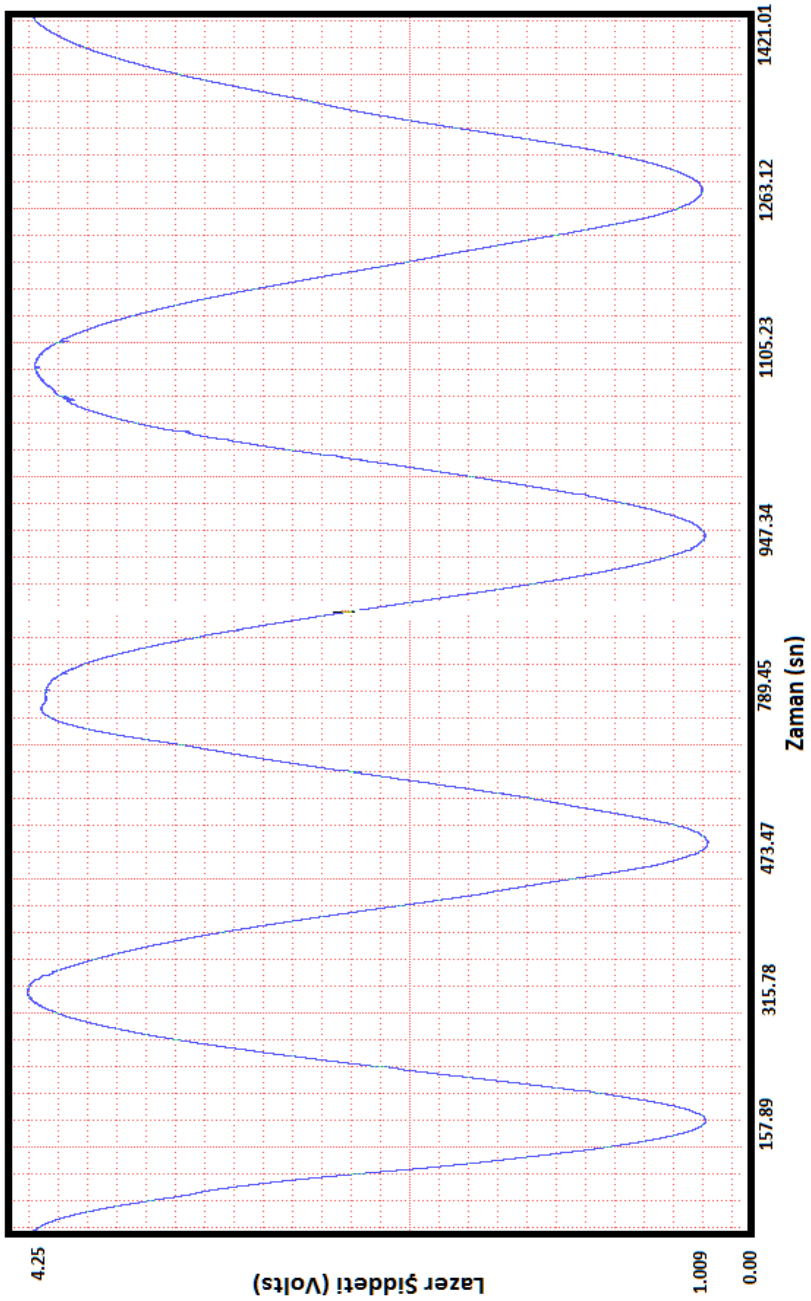
Şekil 4.24. Homojen bir film içerisinde ışığın kırılması

İnterferometre sisteminde kalınlık değerleri için bir periyodun 200 nm olduğu varsayımı yapılmıştır. Bu varsayım CVD ile kaplanan polimer filmler için genel olarak kırılma indis değerleri 1.5 alınarak yapılmıştır. Gelen lazer ışığının açısı 10 derece alınır ise, denklem 4.1.' den periyod kalınlığı yaklaşık 200 nm hesaplanır.

Şekil 4.25.' de ve şekil 4.26.' da silikon wafer üzerine 38 nm / dk film oluşum hızı ile biriktirilmiş PDPAEMA filmlerine ait lazer interferometre görüntüleri verilmiştir. Silikon wafer üzerine kaplanan PDPAEMA ince filmlerinin kırılma indisi 1.5 olarak alınlığında ve gelen lazer ışığın açısı 10^0 olarak ayarlandığında denklem 4.1.' e göre 1 periyod kalınlığı yaklaşık olarak 200 nm kabul edilir. Yapılan bu hesaplamaya göre şekil 4.25.' deki silikon wafer üzerinde oluşan ince filmin kalınlığı 1000 nm ve şekil 4.26.' da 800 nm olarak hesaplanır. Lazer interferometre sistemi ile eş zamanlı olarak yapılan film kalınlık hesapları ile çok hassas kaplamalar yapmak mümkün hale gelmiştir. Ayrıca film kalınlıkları eş zamanlı olarak ölçülebildiği için, kaplama yapıldıktan sonra ekstra bir film kalınlık ölçer cihazına ihtiyaç yoktur. Böylece zamandan tasarruf edilirken, daha düşük maliyetlerde polimerik ince filmler sentezlenmiş olur.

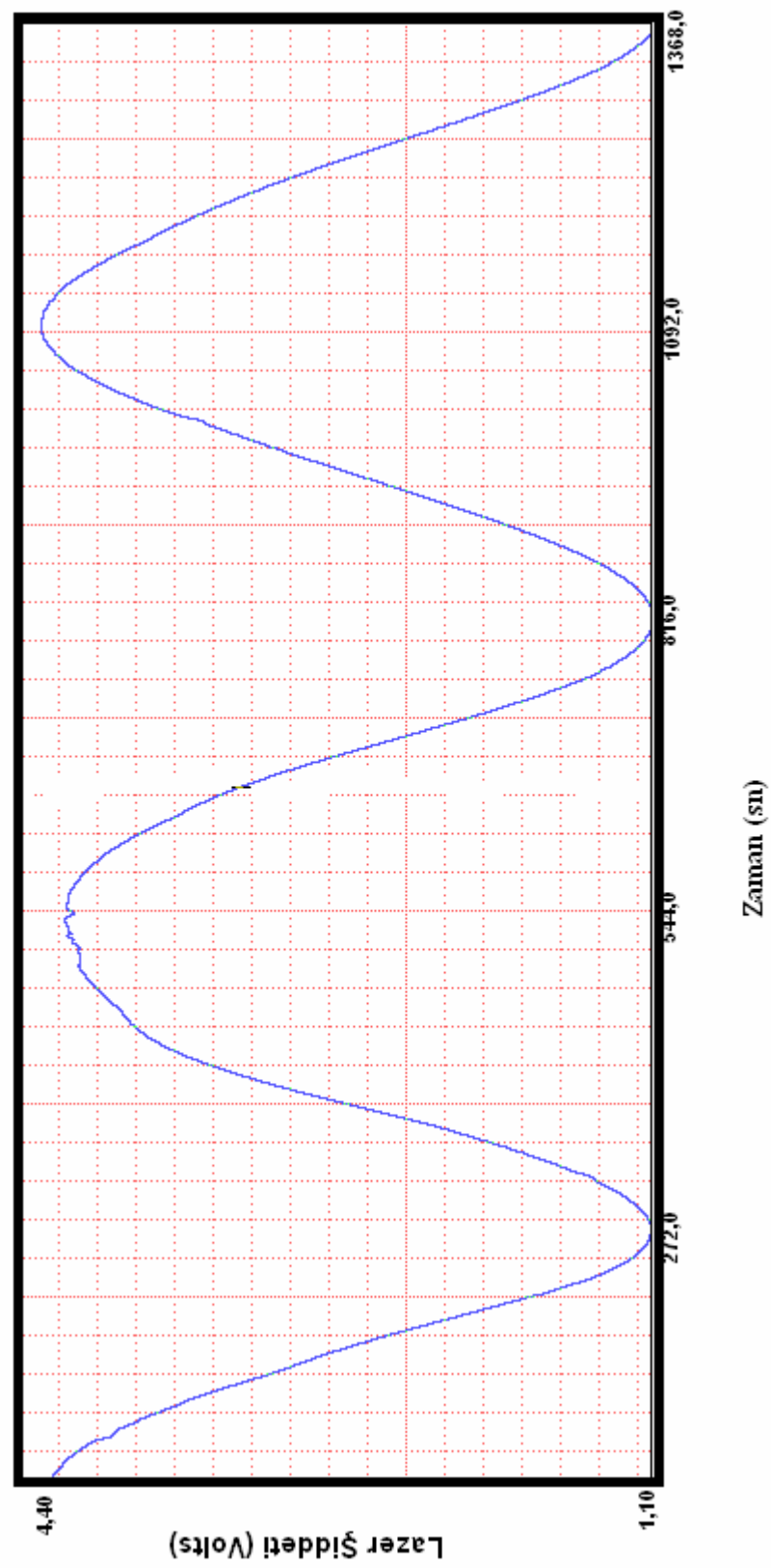


Şekil 4.25. İnterferometre ölçümlerine göre 1000 nm kalınlığındaki PDPAEMA filmi



Şekil 4.26. İnterferometre ölçümlerine göre 800 nm kalınlığındaki PDPAEMA filmi

Şekil 4.27.’ de silikon wafer üzerine 22 nm / dk film oluşum hızı ile biriktirilmiş PPFDA filmine ait lazer interferometre görüntüsü verilmiştir. Silikon wafer üzerine kaplanan PDPAEMA ince filmlerinin kırılma indisi 1.5 olarak alınlığında ve gelen lazer ışığın açısı 10^0 olarak ayarlandığında denklem 4.1.’ e göre 1 periyod kalınlığı yaklaşık olarak 200 nm kabul edilir. Yapılan bu hesaplamaya göre şekil 4.27.’ deki silikon wafer üzerinde oluşan ince filmin kalınlığı 500 nm olarak hesaplanır.



Şekil 4.27. İnterferometre ölçümlerine göre 500 nm kalınlığındaki PPFDA polimeri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

PPFDA ince filmleri düşük subsrat sıcaklıklarında, başlatıcı olarak TBPO kullanılarak iCVD yöntemi ile başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Düşük filament sıcaklıklarında 22 nm /dk film oluşum hızı elde edilmiştir.

Elde edilen filmlerin XPS ve FTIR analizleri sonucuna göre stokiyometrik olarak düzgün yapıda PPFDA filmlerinin üretildiği gözlemlenmiştir.

AFM sonuçlarından elde edilen verilere göre, çeşitli kalınlıklardaki PPFDA filmlerinin hepsinde kendiliğinden oluşan ve yüzey pürüzlülüğü sağlayan granüllü yapılar gözlemlenmiştir. Bu granül yapıları sayesinde düz yüzeylere yapılan çok ince kaplamalarda bile 140^0 gibi çok yüksek statik su temas açıları gözlenmiştir. Bu nedenle 10 nm gibi çok ince kaplamaların bile süper su itici yüzey elde etmek için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

Makro pürüzlü yüzeyler, iCVD yöntemi ile nano pürüzlülükte düşük yüzey enerjili PPFDA filmleri ile kaplandığı zaman süper su itici yüzeyler haline gelmişlerdir.

iCVD yöntemi, substrat sıcaklığından bağımsız olduğu için, narin yapıdaki yüzeyleri kaplamak için uygundur. Bu sayede bu yöntem ile elektroeğirme yöntemi ile elde edilmiş PMMA fiberleri ve pamuklu tekstil kumaşları başarılı bir şekilde PPFDA filmi ile modifiye edilmiştir. Kaplama sonrası bu yüzeylerde ki statik temas açıları 160^0 nin üzerine çıkmıştır.

Aynı yöntem ile PDPAEMA ince filmleri de benzer yüzeyler üzerine sentezlenmiştir. Film birikimi sırasında başlatıcı kullanıldığından dolayı düşük filament sıcaklığında 38 nm / dk gibi yüksek film oluşum hızı elde edilmiştir.

iCVD yöntemi ile üretilen PDPAEMA filmleri fonksiyonel tersiyer amin grupları içerdikleri için, pH uyaranına karşı hızlı ve tekrarlanabilir bir şekilde ıslanma özellikleri çok hızlı değişebilen yüzeyler haline gelmiştir.

PDPAEMA filmleri kaplanmış düz Si wafer yüzeyler düşük ve yüksek pH çözeltileri ile muamele edildiğinde,düz Si wafer yüzeylerin ıslanma özellikleri hızlı ve tekrarlanabilir bir şekilde, sırasıyla su itici (87^0) ve su çekici (28^0) olmak üzere sırasıyla değişmiştir.

PDPAEMA filmi ile kaplanmış PMMA fiber matları pH uyarına karşı süper su itici (155 ± 3^0) ve süper su çekici (22 ± 5^0) olmak üzere ıslanma özellikleri hızlı ve

tekrarlanabilir bir şekilde değişebilen fonksiyonel polimerik yüzeyler haline gelmişlerdir.

5.2 Öneriler

Günlük hayatta yoğun bir şekilde kullanılan tekstil ve ayakkabı gibi malzemelere süper su itici özellik kazındırmak için yapılan kimyasal işlemler çözücü kullanımı gerektirmektedir. Çözücü kullanımı hem maliyeti artırmaktadır hem de çevreye zarar vermektedir. iCVD yöntemi ise vakum altında, tek basamakta gerçekleşen çözücü gerektirmeyen bir prosestir. Bu yüzden endüstriyel boyutlarda PPFDA filmleri kaplamak için tasarlanan iCVD reaktörleri, çok düşük maliyetlerde ve çevreye zarar vermeden, ayakkabı ve kumaş gibi malzemelere süper su itici özellik kazandırmak için kullanılabilir.

iCVD yöntemi ile elde edilen polimerik ince filmlerin çoğu fonksiyonel grup içeren akrilik bileşikleridir. Bu yüzden iCVD yöntemi ile yüzeylere yeni özellikler kazandırmak için yapılacak monomer seçiminde fonksiyonel grup içeren akrilik bileşikler tercih edilebilir.

DPAEMA monomeri, iCVD yönteminde kullanılan monomerler ile karşılaştırıldığında çok düşük buhar basıncına sahiptir. DPAEMA monomer buharı reaktör haznesine kararlı bir şekilde ulaşmadığı için homojen kaplamalar yapmak imkansız hale gelir. DPAEMA gibi düşük buhar basıncına sahip monomerleri, iCVD yöntemi ile polimerleştirmek için, monomerlerin kararlı bir şekilde reaktör haznesine ulaşmasını sağlayan ‘gaz yıkama sistemleri’ kullanılabilir.

Sıvı damlarının herhangi bir yüzey üzerinde nasıl hareket ettiğini yüzey ıslanma özellikleri belirler. PDPAEMA ile kaplı yüzeyler pH değişimi ile yüzey ıslanma özelliklerini değiştirdikleri için sıvı damlalarının hareketlerini kontrol etmek için mikro akışkanlık gerektiren cihazlarda kullanılabilir.

Endüstriyel ve mühendislik alanında yaygın olarak kullanılan birçok malzeme yüzeyine iCVD yöntemi ile yeni özellikler kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

Alf, M. E., Asatekin , A., Barr M. C., Baxamusa S. H., Chelawat, H., Ozaydın-Ince, G., Petruczok, C. D., Sreenivasan, R., Tenhaeff , W. E., Trujillo, N. J., Vaddiraju, S., Xu, J., Gleason, K. K., 2010, Chemical Vapor Deposition of Conformal, Functional and Responsive Polymer Films, Advanced Materials, 22, 1993-2027

Asatekin, A., Barr M. C., Baxamusa, S. H., Lau K. K. S., Tenhaeff, W., Xu J., Gleason, K. K., 2010, Designing Polymer Surfaces Via Vapor Deposition, *Materials Today*, 13(5), 26-33

Barthlott, W., Fürstner, R., 2005, Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 21(3), 956-961

Baxamusa, S. H., Gleason, K. K.,2008, Thin Polymer Films with High Step Coverage in Microtrenches by Initiated CVD, *Chemical Vapor Deposition*, 14, 9-10, 313-318.

Baxter S., Cassie A. B. D., 1944, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40, 0546–0550.

Beamson, G., Briggs D., 1993, High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 Database, *Wiley Chichester*, UK ., 28-51

Bell, S.E.J., Larmour , L. A., Saunders, G. C., 2007, Sheets of Large Superhydrophobic Metal Particles Self Assembled on Water by Cheerios Effect, *Angewandte Chemie İnternational Edition*, 47(27), 5043-5047

Bosma C.,Bowen J., Burgess M., Clark M. E., Easter P., Fort, D., Gerald, N., Hemment, R., Holloman, V., Jatko, J., Klieforth, B., Knott, S., McInstosh, A., Miller, J. E., Patel, M., Reiley M., Wentworth, N., 2011, US EPA Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows [online], U.S. Enviromental Protection Agency, Washington, http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm [Ziyaret Tarihi: 9 Haziran 2012]

Brushan, B., Jung, Y. C., 2011, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity,self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, Progress in Material Science, 56, 1-108

Bueche, F. J., Jerda, D. A., 2010, Fizik İlkeleri 2, 9789757477761, Kemal, Çolakoğlu, *Palme Yayınevi*, Ankara, 2007, 320-346

Chan, K., 2005, İnitiated Chemical Vapor Deposition of Polimeric Thin Films: Mechanism and Applications, Doktora, *Massachusests Instıtıte Of Techonology*, Massachusetts, 18-25

Dupre, A., 1869, The´ orie me´ canique de la chaleur, *Gauthier-Villars*, Paris

Feng, L., Li S., Li Y., Li H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L., Zhu, D., 2002, Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artifical, *Advanced Materials*, 14(24), 1857-1860

Gunzler, H., Gremlich, H. U., 2002, IR Spectroscopy, 3-527-30146-1, *Wiley-VCH*, Weinheim, 178-203

Guo, Z., Liu, W., Su, B., Su, L., 2008, Why so strong fort the lotus leaf?, *Appl. Phys. Lett*., 93, 201909

Guo, Z., Liu, W., Su, B., Su, L., 2011, Superhydrophobic Surface:From natural to biomimetic functional, *Journal of Colloid* İnterface *Science*, 353(2011), 335-355

Gupta, M., Gleaon, K. K.,2006, Mechanistic Study of the İniated Chemical Vapor Deposition (iCVD) of Poly (1H, 1H, 2H, 2H- Perfluorodecyl Acryalate) (PPFDA) Thin Films, *Langmuir*, 22, 10047-10052

Hersee, S. D., Balingall, J. M., 1990, J. Vac. Sci. Technol. *Noyes Publications*, United States, 800-875

Hilton, G., Lewis, P., Casserly, T. B., Gleason, K. K., 2001**,** Hot-Filament Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Films from Hexamethylcyclotrisiloxane andOctamethylcyclotetrasiloxane, *Journal of Electrochemical Society*, 148(12), F212-F220

Hsu, S-H., Woan K., Sigmund, W., 2011, Biologically inspired hairy structures for superhydrophobicity, *Materials Science and Engineering R*, 72(2011) 189-201

Lau, K. K. S., Caulfield, J. A., Gleason, K. K., 2000, Structure and Morphology of Fluorocarbon Films Grown by Hot Filament Chemical Vapor Deposition, Chem. Mater., 12, 3032-3037

Lau, K.K.S., Gleason, K. K.,2000, Pulsed plasma enhanced and hot flament chemical vapor deposition of fluorocarbon, *Journal of Fluorine Chemistry*, 104(2000) 119-126

Lau, K.KS, Murthy, S. K., Lewis, H. G. P., Caulfield, J. A., Gleason, K. K., 2003, Fluorocarbon dielectries via hot filament chemical vapor deposition, *Journal of Fluorine Chemistry*, 122(2003) 93-96

Lau, K. K. S., Bico, J., Teo, K. B. K., Chhowalla, M., Amaratunga,G. J. A., Milne, W. I., McKinley, G. H., Gleason, K. K., 2003, Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests, *Nano Letters,* 3(12), 1701-1705

Lau, K. K. S., Gleason, K. K., 2006, Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) of Poly(alkyl acrylates): A Kinetic Model, *Macromolecules*, 39, 3695-3703

Lee, L.S., Gleason, K. K., 2001, Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Polyoxymethylene as a Sacrificial Layer for Fabricating Air Gaps, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(11), G81-84

Lin, J., Murthy, S. K., Olsen, B. D., Gleason, K. K., Klibanov, A. M., 2003, Making thin film polymeric materials, including fabrics, microbidical and also water-repellent, *Biotechnology Letters*, 25, 1661-1665

Lin-Vien D., Colthup N. B., Fateley, W. G., Graselli, J. G., 1991, Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, 0-12-451160-0, *Acedemic Press*, 40-42

Ma, M. Gupta M., Li, Z., Zhai L., Gleason, K. K.,Cohen, R. E.,Rubner, M. F., Rutledge, G. C., 2007, Decorated Electrospun Fibers Exhibiting Superhydrophobicity, *Advanced Materials*, 19, 255-259

Mahriah, E. A., Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa ,S. H., Chelawat, H., Ozaydın-Ince, G., Petruczok, C. D., Sreenivasan, R., Tenhaeff, W. E., Trujillo, N. J., Vaddiraju, S., Xu, J., Gleason, K. K., 2010, chemical vapor deposition of conformal, functioanal and responsive polimer films, 22, 1993-2027

Ming, W., Hoefnagels, H. F., Wu, D., With, G., 2007, Biomimetic Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textiles, *Langmuir*, 23(26), 13158-1316

Morton, S., 2001, UK Surface Analysis Forum[online], Database of Empirically Derived Atomic Sensitivity Factors for XPS, Aston University, http://www.uksaf.org/data/sfactors.html [Ziyaret Tarihi: 14 Mayıs2012]

Ohring, M., 1992, The Materials Science of Thin Films, *Acedemic Press*, San Diego California, 147-191

Ozaydın-İnce, G., Gleason ,K. K., 2009, Transition between kinetic and mass transfer regimes in the initiated chemical vapor deposition from ethylene glycol diacrylate, *J. Vac. Sci Technol*, A27(5) , 1135

Pierson, O.H., 1999, Handbook of Chemical Vapor Deposition, *Noyes Publications / William Andrew Publishing*, Norwich Newyork U.S.A, 25-110

Powel, J. C., 2003, XPS Database-SRData at NIST [online], U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, National Institute of Standards and Technology (NIST), http://srdata.nist.gov/xps/DataDefinition.aspx, [Ziyaret Tarihi: 15 Haziran 2012].

Srinivasan, S., Praveen, V. K., Philip, R., Ajayaghosh A., 2008, Bioinspired Superhydrophobic Coatings of Carbon Nanotubes and Linear π Systems Based on the "Bottom-up" Self-Assembly Approach, Angewandte Chemie İnternational Edition, 47(31), 5750-5754

Stratakis, E., Mateescu , A., Barberoglou, M., Vamvakaki, M., Fotakis, C., Anastasiadis, S. H., 2010, From superhydrophobicity and water repellency to superhydrophilicity:smart polymer-functionalized surfaces, *Chem Commun.,* 46, 4136-4138

Szymanski, H., A., Ericson, R. E., 1970, Infrared Band Handbook, 9780306651380, *IFI/PLENUM*, Newyork, 451-466

Wang S., Feng, L., Jiang, L., 2006, One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces, *Advanced Materials*, 18, 767-770

Wang, Y., Jingyi, Q., Maolin, Z., Jing, P., Ling, X., Jiugiang, L., 2011, Study on the chemical stability of the anion Exchange membrane of grafting dimethylaminoethyl methacrylate, *Journal of Membrance Science*, 376, 70-77

Wenzel, R.N, 1936, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28(8) 988–994.

Xu, J., 2011, Amine Functionalization by Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) for Interfacial Adhesion and Film Cohesion, Doktora, *Massachusests Instıtıte Of Techonology*, Massachusetts, 15-30

Yang, R., Xu, J., Ozydın-Ince, G., Wong,S. Y., Gleason, K. K., 2011, Surface-tethered zwitterionic ultrathin antifouling coatings on reverse osmosis membranes by iniated chemical vapor deposition, *Chemistry of Materials*, 23, 1263.

Yao, X., Song, Y., Jiang, L.,2011, Applications of Bio-Inspired Special Wettable Surfaces, *Advanced Materials*, 23, 719-734

Young, T., 1804, An essay on the cohesion of fluid *Philos. Trans. R. Soc.*, 95, 65-87

Zhou, Y., Wang, B., Zhang, X. H., Zhao, M., Li, E., Yan, H., 2009, The modifications of the surface wettability of amorphous carbon films. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 335(1-3), 128-132

EKLER

EK-1 Kalibrasyon Prosedürü

CVD prosesinde düzgün ve homojen bir kaplama yapmanın koşullarından da biri de monomer ve başlatıcı akış hızlarının istenilen değerlerde ayarlanmasıdır. Monomer ve başlatıcı akış hızlarını ayarlamak için iğne vana ve MKS kullanılmaktadır. Ayarlanan akış hızlarında, reaktör vakum pompası kapalı iken kalibrasyonu yapılacak monomer veya başlatıcı reaktöre gönderilir ve belli zaman aralıklarıyla reaktör basıncı kaydedilir. Elde edilen zamana karşı basınç grafiğinin eğimi aşağıdaki denklem EK-1.1.'de yerine koyularak gerçek akış hızı değeri sccm (cm^3 / s) cinsinden hesaplanır.

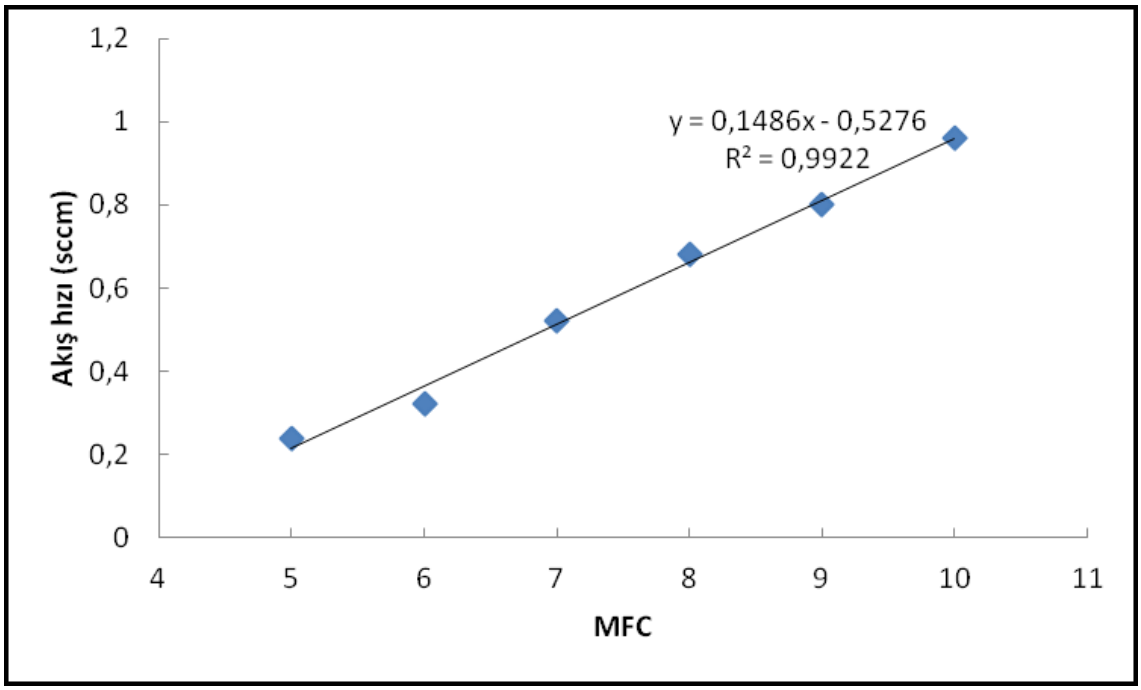
$$Fr = (dP/dt) \times (V) \times (T_o / T) \times (1 / P_o) \qquad \text{(Denklem EK1.1.)}$$

Bu denklemde:

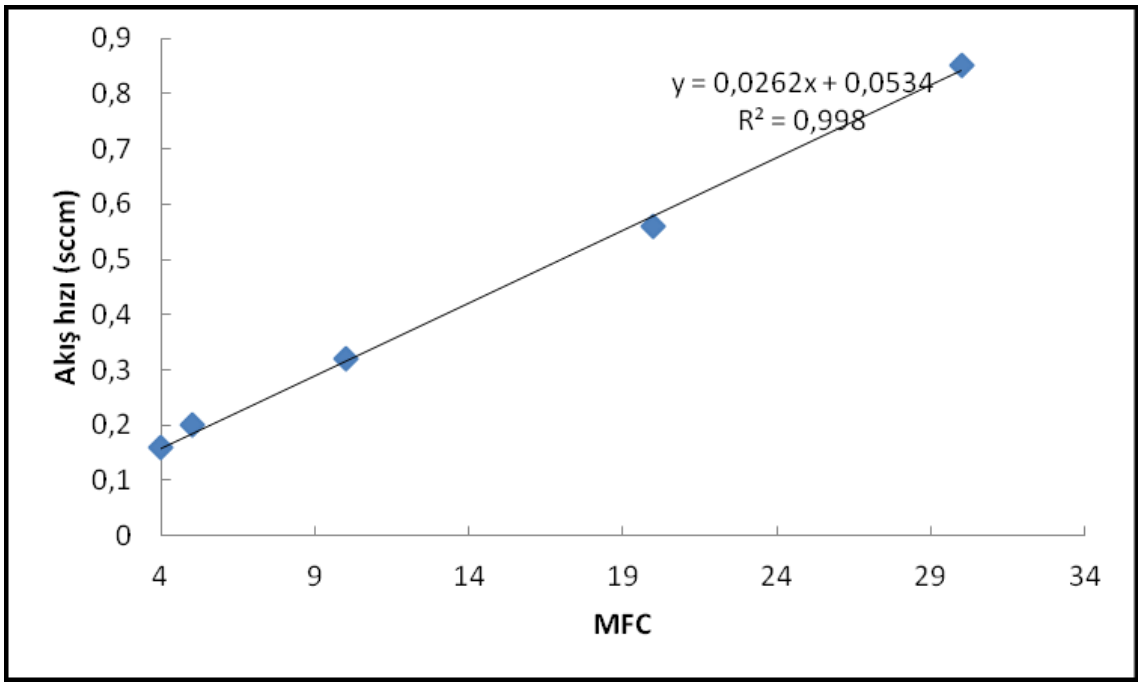
Fr : Akış hızı
dP/dt : Grafik eğimi
V : Reaktör Hacmi
T_o / T : Mutlak sıcaklığın reaktör sıcaklığına oranı
P_o : Mutlak Basınç

Deney esnasında monomer olarak PFDA, DPAEMA; başlatıcı olarak TBPO; purge gazı olarak azot gazının kalibrasyonları yapılmıştır. Aşağıdaki grafiklerde azot e TBPO için örnek kalibrasyonlar verilmiştir. Monomer türleri için aynı prosedür uygulanmıştır.

Şekil Ek.1.1' de Azot gazı için yapılan kalibrasyon eğrisi görülmektedir. Bu kalibrasyon eğrisine bakılarak Azot gazı akış hızı ayarlanmaktadır. Şekil Ek.1.2.' de deneyler sırasında başlatıcı gaz olarak kullanılan TBPO akış hızı için yapılan kalibrasyon eğrisi görülmektedir.



Şekil Ek.1.1. Azot için akış hızı-MFC grafiği



Şekil Ek 1.2. TBPO için akış hızı-MFC grafiği

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nihat ÇABUK
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara / 09.01.1986
Telefon : 0555 745 20 93
Faks : -
e-mail : nihat.cabuk@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise :	**Ankara (YDA) Lisesi, Altındağ, Ankara**	**2004**
Üniversite :	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2010**
Yüksek Lisans :	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-	-	-

UZMANLIK ALANI

Polimerik ince film kaplamalar

YABANCI DİLLER

İngilizce, Rusça (Başlangıç)

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

-

YAYINLAR

Karaman, M., Cabuk, N., 2012, Initiated chemical vapor deposition of pH responsive poly(2-diisopropylamino)ethyl methacrylate thin films, *Thin Solid Films*, 520, 6484-6488