



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BLOK UZUNLUĞU KONTROL EDİLEBİLİR BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Betül ERTEKİN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos– 2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BLOK UZUNLUĞU KONTROL EDİLEBİLİR BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Betül ERTEKİN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2012, 150 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Haşim YILMAZ
Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Doç. Dr. Mahmut KUŞ
Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada kendiliğinden toplanan blok kopolimer ince filmlerin mikrofaz ayrılması ile dizinlerinin oluşturulması amaçlanmaktadır. Bu amaçla ince film bazında blok kopolimer morfolojisine etki eden parametreler değiştirilerek, blokların ayrılması için yöntem belirleme ve blok uzunluklarının kontrolü üzerinde çalışılmıştır.

İlk olarak Kontrollü/Yaşayan Polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) tekniği kullanılmış ve deneysel parametreler değiştirilerek önce Polistiren makrobaşlatıcı ve ardından Poli(stiren-b-metilmetakrilat) (PS-b-PMMA) blok kopolimeri sentezlenmiştir. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indisleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak tespit edilmiş, yapısal karakterizasyonu H-NMR ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen blok kopolimerler mikrofaz ayrılması çalışmalarında kullanılmıştır.

İkinci kısımda ise, sentezlenen polimerlerin yanı sıra ticari olarak temin edilen PS-b-PMMA blok kopolimerleri de kullanılarak nano desen oluşturulması üzerinde yoğunlaşılmıştır. Mikrofaz ayrılması davranışı üzerine; çözücü ve çözücü karışımlarının etkisi, film kaplama yönteminin etkisi, yüzey modifikasyon çeşitinin etkisi, katkılama etkisi ve ısıl işlem sıcaklığının etkisi incelenmiş, istenilen özelliklere sahip desenlerin hazırlanmasında en uygun şartların belirlenmesine çalışılmıştır. Mikrofaz ayrılmaları üzerine mikrodalga işleminin etkisi ilk defa incelenmiş ve hem yüksek hem de düşük molekül ağırlıklarında blok kopolimerler kullanılarak mikrofaz ayrılmaları gerçekleştirilebilmiştir. Mikrofaz ayrılmaları Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılarak görüntülenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak nanoteknoloji uygulamalarında faydalanılacak blok kopolimer şablonların hazırlanmasına yönelik reçeteler belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrofaz ayrılması, blok kopolimer şablonlar, nanodesenler, ATRP.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BLOCK SIZE CONTROLLABLE BLOCK COPOLYMERS

Betül ERTEKİN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2012, 150 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Haşim YILMAZ
Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Assoc. Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Assist. Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

In this study it is aimed to form self assembled block copolymer thin film patterns by using microphase seperation technique. For this purpose, parameters that effect the block copolymer morphology on thin film formation has been adjusted and it has been worked on determining a method to separate blocks and controlling the block sizes.

Firstly, Atom Transfer Radical Polimerization (ATRP) method which is a Controlled/Living Polymerization Technique was used with adjusting experimental conditions to synthesize polystyrene macroinitiator and Poly(styrene-b-methylmethacrylate) block copolymer, respectively. Synthesized block copolymers' molecular weight and polydispersity values have been analyzed with gel permeation chromatography (GPC). Structural characterizations have been examined with H-NMR and FT-IR Spectroscopy. These block copolymers have been used in microphase separation studies.

In the second part not only synthesized but also commertially purchased PS-b-PMMA block copolymers were used and it has been concentrated on obtaining nanopatterns. The effects of solvent and solvent mixture, polymer film casting technique, surface modification type, additives and thermal annealing temperature have been investigated on microphase seperation behaviour. It was studied to determine optimum conditions to prepare expedient block copolymer patterns. Microwave annealing effect is investigated first time both high and low moleculer weighted block copolymers thus, we have been able to get microphase separation. Microphase separations were monitored with Atomic Force Microscopy (AFM). With using the obtained data, experimental conditions for preparation of block copolymer templates which useful for nanotechnology applications were determined.

Keywords: Microphase separation, block copolymer templates, nanopatterns, ATRP.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Tez projemin planlanması ile başlayan ve çalışmalarım boyunca devam eden dönemde destek ve yardımlarını gördüğüm danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e, tez projemin konusu hakkındaki tecrübesi, sağladığı laboratuar imkanı ve manevi desteği ile çalışmalarım boyunca yanımda olan Sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ'a, çalışmalarımda yardımlarını fazlasıyla gördüğüm grup arkadaşlarım Dr. Mustafa ÖZMEN, Leyla GÜRFİDAN, Ayşenur ERDOĞAN ve Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ' ye ve Tez İzleme Komitesi'nde yer alan Sayın Prof. Dr. Salih YILDIZ'a ve Sayın Prof. Dr. Haşim YILMAZ'a, teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca her türlü özveriyi göstererek maddi ve manevi anlamda desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürü borç bilirim.

Betül ERTEKİN

Konya - 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **İV**

ABSTRACT ..... **V**

ÖNSÖZ ..... **Vİ**

İÇİNDEKİLER ..... **Vİİ**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **Xİ**

1. GİRİŞ **1**

2. BLOK KOPOLİMERLER VE SENTEZİ **3**

2.1. KONTROLLÜ/YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYON (CLRP) 5

2.1.1. CLRP' nin temel prensipleri *6*

2.1.1.1. Aktıf ve cansız türler arasındaki denge (Tersinir aktivasyon prosesi) *6*

2.1.1.2. Sürekli radikal etki *9*

2.1.2. Kontrollü/yaşayan polimerizasyonu diğer yöntemlerden ayıran özellikler *10*

2.1.3. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) *14*

2.1.4. Atom transfer radikal polimerizasyonunda molekül ağırlığı dağılımı *17*

2.1.5. Atom transfer radikal polimerizasyonunun bileşenleri *18*

2.1.5.1. Monomerler *18*

2.1.5.2. Başlatıcılar *19*

2.1.5.3. Katalizörler *20*

2.1.5.4. Cu/PMDETA kompleks sistemleri *23*

2.1.5.5. ATRP reaksiyonları üzerine çözücü etkisi *24*

2.1.5.6. ATRP reaksiyonları üzerine reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkisi *24*

2.1.5.7. ATRP' de kullanılabilecek katkı maddeleri *25*

2.1.6. Atom transfer radikal polimerizasyonu ile blok kopolimer sentezi *25*

3. KENDİLİĞİNDEN TOPLANMA VE MİKROFAZ AYRILMASI **27**

3.1. NANO ÖLÇEKTE MALZEMELERİN FABRİKASYONU 31

3.1.1. Yukarıdan aşağı (top-down) üretim yöntemleri *31*

3.1.2. Aşağıdan yukarı (buttom-up) üretim yöntemleri *33*

3.2. NANOMETRE ÖLÇEĞİNDE DİZİLİMİN GÖRÜNTÜLENMESİ VE ANALİZİ 34

3.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) *34*

3.2.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) *36*

3.2.3. X-ışınları veya nötron yansıtırlık ölçümleri (GISAXS ve/veya GISANS) *37*

3.2.4. Optik mikroskopi *38*

3.2.5. Elipsometri *39*

3.3. BLOK KOPOLİMER İNCE FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI 40

3.3.1. Döndürerek kaplama (spin coating), daldırarak kaplama (dip coating) ve çözelti dökme (solvent casting) yöntemleri *40*

3.3.2. Isıl işlem ve çözücü işlemi yöntemleri *42*

3.3.3. Çözücünün mikrofaz ayrılmaları üzerine etkisi *43*

3.3.4. Yüzeylerin Modıfikasyonu *43*

4. BLOK KOPOLİMERLERLE GERÇEKLEŞTİRİLEN NANO FABRİKASYON UYGULAMALARI 45

4.1. HAVA BOŞLUĞU FABRİKASYONU 46

4.2. KAPASİTÖRLER 47

4.3. HAFIZA AYGITLARI 49

4.4. ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLER (FET) 50

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI 51

5.1. BLOK KOPOLİMERLER 51

5.2. MİKROFAZ AYRILMASI VE KENDİLİĞİNDEN TOPLANMA 56

5.3. BLOK KOPOLİMER NANODESENLERİN UYGULAMALARI 63

6. MATERYAL VE METOT 66

6.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 66

6.2. ALET, CİHAZ VE TEKNİKLER 67

6.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) *67*

6.2.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) *67*

6.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) *67*

6.2.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) *68*

6.2.5. Yüzey temas açısı ölçümü cihazı (Contact Angle) *68*

6.2.6. Döndürerek Kaplama Sistemi (Spin Coater) *68*

6.2.7. Mikrodalga fırın *69*

6.2.8. Vakum fırını *69*

7. DENEYSEL KISIM 70

7.1. KIMYASALLARIN SAFLAŞTIRILMASI 70

7.2. CAM MALZEMELERİN TEMİZLİĞİ 70

7.3. POLİSTİREN MAKROBAŞLATICILARIN SENTEZİ 71

7.4. PS-B-PMMA BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ 72

7.5. PS-R-PMMA GELİŞİGÜZEL POLİMERİNİN SENTEZLENMESİ 73

7.6. POLİMERLERİN SAFLAŞTIRILMASI 74

7.7. KATI SUBSTRAT YÜZEYİNİN MODİFİKASYONU 75

7.7.1. Polimer fırça çözeltilerinin hazırlanması ve yüzey ile muamelesi 75

7.7.2. Silan bileşiklerinin çözeltilerinin hazırlanması ve yüzey ile muamelesi 76

7.8. BLOK KOPOLİMER İNCE FİLMLERİNİN KAPLANMASI 77

7.9. BLOK KOPOLİMER İNCE FİLMLERİNE UYGULANAN KATKILAMA İŞLEMLERİ 77

7.10. MİKRODALGA İLE ISIL İŞLEM UYGULANMASI 78

8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 80

8.1. ATRP YÖNTEMİ İLE MAKROBAŞLATICI VE BLOK KOPOLİMER SENTEZİNE AİT ARAŞTIRMASONUÇLARI 80

8.1.1. ATRP İle PS Makrobaşlatıcı Sentezi Kinetiğinin İncelenmesi 80

8.1.2. PS makrobaşlatıcı sentezi ve karakterizasyonu 85

8.1.3. PS-b-PMMA blok kopolimer sentezi ve karakterizasyonu 88

8.2. YÜZEY ÇALIŞMALARI VE MİKROFAZ AYRILMALARINA AİT ARAŞTIRMA SONUÇLARI 91

8.2.1. Yüzeylerin temizlenmesi 91

8.2.2. Yüzeylerin modifikasyonu 92

8.2.3. Mikrofaz ayrılmaları üzerine çözücü ve çözücü karışımlarının etkisi 92

8.2.4. Mikrofaz ayrılmaları üzerine film kaplama yönteminin etkisi 99

8.2.5. Mikrofaz ayrılmaları üzerine modifikasyon çeşidinin etkisi 100

8.2.6. Mikrofaz ayrılmaları üzerine katkılama etkisi 105

8.2.7. Mikrofaz ayrılmaları üzerine ısıl işlem sıcaklığının etkisi 108

8.2.8. Molekül ağırlığının bloklar arası mesafeye etkisi 110

8.2.9. Mikrofaz ayrılmaları üzerine mikrodalga işleminin etkisi 110

8.2.9.1. Yüksek molekül ağırlıklı blok kopolimer ile gerçekleştirilen mikrodalga işlemleri 111

8.2.9.1.1. Tetrahidrofuran ortamında gerçekleştirilen mikrodalga işlemi 112

8.2.9.1.2. Klorobenzen ortamında gerçekleştirilen mikrodalga işlemi 114
8.2.9.1.3. Diklorobenzen ortamında gerçekleştirilen mikrodalga işlemi 115
8.2.9.1.4. Toluen ortamında gerçekleştirilen mikrodalga işlemi 117

8.2.9.2. Düşük molekül ağırlıklı blok kopolimer ile gerçekleştirilen mikrodalga işlemleri 119

9. SONUÇ 128

KAYNAKLAR 130

ÖZGEÇMİŞ 138

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

1-PhEBr	: (1-bromoetil)benzen (1-fenil etil bromür)
2-PhEBr	: (2-bromoetil)benzen (1-fenil etil bromür)
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopu
AIBN	: Azobisizobutironitril
APTES	: (3-aminopropil)trietoksisilan
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
Bpy	: Bipiridin
CLRP	: Kontrollü/Yaşayan Radikalik Polimerizasyon
CRP	: Kontrollü Radikalik Polimerizasyon
DBN	: Di-t-butil Nitroksit
DEPN	: N-t-butil-N-(1-dietilfosfono-2,2-dimetil)propil nitroksit
DP_n	: Polimerizasyon Derecesi
EBIB	: Etilenbromürisobütirat
f	: Blok Kopolimer Kompozisyonu
FET	: Alan Etkili Transistör
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GISANS	: Grazing İncidance Dar Açılı Nötron Saçılımı
GISAXS	: Grazing İncidance Dar Açılı X-Işınları Saçılımı
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HI	: Heterojenlik İndisi (Polidispersite)
LRP	: Yaşayan Radikalik Polimerizasyon
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	: Kütlece Ortalama Molekül Ağırlığı
NMP	: Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OTS	: Trikloro(oktadesil)silan
PBMA-b-PMMA	: Poli(bütilmetakrilat-blok-metilmetakrilat)
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PEDOT:PSS	: poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stirensülfonat)
PMDETA	: *N*,*N*,*N'*,*N''*,*N''*-Pentametildietilentriamin

PMMA : Polimetilmetakrilat

PS : Polistiren

PS-b-PB : Poli(stiren-blok-bütadien)

PS-b-PMMA : Poli(stiren-blok-metilmetakrilat)

PS-Br : Zincir Ucunda Brom Bulunan Polistiren Homopolimeri

PS-r-PMMA : Poli(stiren-random-metilmetakrilat)

RAFT : Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopu

SFRP : Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu

SPM : Scanning Probe Mikroskobu

TBAHFB : Tetrabutilamonyum hegzafloroborat

TEM : Transmisyon Elektron Mikroskopisi

TEMPO : 2,2,6,6,-tetrametilpiperidinil-1-oksi

TERP : Organotellür Merkezli Yaşayan Radikal Polimerizasyonu

THF : Tetrahidrofuran

TIPNO : 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azohekzan-3-oksi

γ_p : Kaplanacak Polimerin Yüzey Enerjisi

γ_{ps} : Polimer-Yüzey Arayüz Enerjisi

γ_s : Substratın Yüzey Enerjisi

χ : Flory-Huggins Etkileşim Parametresi

χN : İki Bloğun Birbirinden Ayrılma Kuvveti

1. GİRİŞ

Teknoloji alanındaki boyutsal küçülmeye duyulan ilgi, gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelen polimerik malzemelerin nanoteknoloji bilimi ile ortak bir paydada buluşmasını sağlamıştır. Elektronik cihazların yapımında kullanılan elemanların minyatürleştirilmesi gelişen teknolojinin bir gereğidir. İlk olarak ünlü fizikçi Richard Feynman (1960) tarafından ortaya atılan ve nanoteknolojinin başlangıç adımları olarak sayılabilen minyatürleşme fikri, mikro ya da nano elektronik alanının ortaya çıkışını sağlamıştır. Elektronikte minyatürleştirme, daha hızlı mikroişlemcilerin ve ultra yoğunluklu entegre devrelerin üretilmesi anlamına gelmektedir. Geleneksel silikon tabanlı cihazların yapısındaki boyutsal sınırlılıklardan dolayı bu cihazların nano ölçekte minyatürleşmesinin imkansızlığı hesaba katılacak olursa, moleküler ve kimyasal sistemlerin bu konuda ümit verici alternatifler olabileceği düşünülebilir. Atomik boyutta malzemeler ve cihazlar üretimi ve kullanımını içeren moleküler elektronik biliminin hedefi, nanometre ölçeğinde kablolar, doğrultucular, opto-elektronik tetikleme anahtarları, transistörler ve bellekler gibi yüksek yoğunluktaki cihazları üretebilmek için moleküler düzeyde sentez, montaj ve minyatürleşmeden yararlanabilmektir (Fu ve ark., 2004).

Blok kopolimerler, polimerik malzemelerin "yumuşak malzemeler" (*soft materials*) olarak bilinen büyük bir ailesine ait etkileyici bir sınıfını oluşturmaktadır. Blok kopolimerlerin boyutlarının, şeklinin ve kompozisyonunun ayarlanabilirliğinden dolayı blok kopolimerik malzemeler, nanoteknoloji araştırmaları açısından çok ilgi çekicidir. Kapasitörler, alan etkili transistörler, hafıza aygıtları ve benzeri veri depolama araçları gibi nanoyapıların fabrikasyonunda başvurulan ara elemanlar olarak kullanılabilmektedirler. Blok kopolimerlerin kendiliğinden toplanması, moleküler mimarilerinin kesin olarak kontrol edilebildiği, 30-100 nm aralığında sıralı dizinler halinde nano-kalıpların oluşturulabildiği kolay uygulanan ve güvenilir bir yöntemdir. Ayrıca diğer litografik yöntemlere oranla ucuz oluşu nedeniyle çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Polimer dizaynının geliştirilmesi her geçen gün daha da artan bir öneme sahip olmaktadır. İki ya da daha fazla polimerik zincirin kovalent bağlanmasıyla meydana gelen bu polimerler, kendiliğinden toplanma (*self assembly*) ile nanometre ölçeğinde dizinler oluşturma yeteneği sayesinde nanolitografik maskeler veya şablonlar hazırlamak üzere tasarlanmaktadır. Yakıt hücreleri, bataryalar, veri işleme cihazları ve optoelektronik alanlarındaki yeni uygulamaların, blokların kendiliğinden toplanması

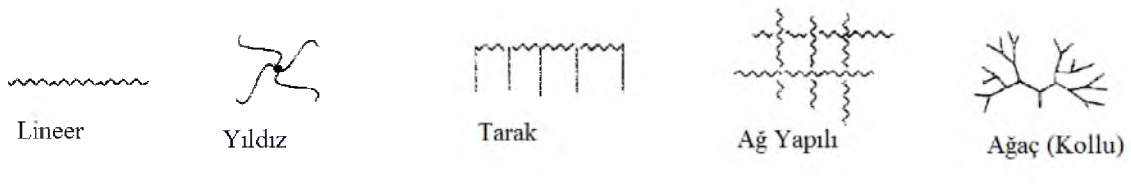
sonucunda ortaya çıkan, moleküler boyutlarda kusursuz düzenlenmiş dizinler kullanılarak tasarlanmasıyla birlikte, bilgi işleme hızının son derece arttığı ve enerji kullanımının da çok aza indiği aygıtlar üretilebilmektedir. Bu noktada, blok kopolimerlerden oluşan bu dizinlerin geniş ebatlarda kusursuz olarak düzenlenebilmesinin önemi ortaya çıkmaktadır. Bloklar arası mesafenin yetersizliği, ya da kendiliğinden toplanan dizinlerde gözlenen yapısal kusurların kontrol edilebilmesi için pek çok şey önerilebilir.

Bu çalışmada blok kopolimerlerden oluşan kendiliğinden toplanan kusursuz dizinlerin oluşturulabilmesinin yolları araştırılmaktadır. Bu amaçla ince film bazında blok kopolimer morfolojisine etki eden parametreler değiştirilerek, blokların ayrılması için yöntem belirleme ve blok uzunluklarının kontrolü üzerinde çalışılmıştır. Bu nedenle ihtiyaç duyulan yüksek kesinlikte ve istenilen moleküler yapıda düzenli blok kopolimerlerin sentezlenmesinde en çok kullanılan yöntem olan kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniği uygulanmış ve bir seri blok kopolimer sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin yanı sıra ticari olarak satın alınan çeşitli molekül ağırlıklarına sahip blok kopolimerler de kullanılmış, mikrofaz ayrılması davranışları incelenmiştir.

2. BLOK KOPOLİMERLER VE SENTEZİ

İki ya da daha fazla homopolimer bloğunun birbirine kimyasal bağlarla bağlanması ile meydana gelen blok kopolimerler, malzemenin kazanmış olduğu çeşitli özellikler sayesinde yeni araştırma konularının açılmasına olanak sağlayan eşsiz makromoleküler yapılardır. Birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığında her blok; homopolimer halinde iken sergilediği fiziksel karakteristiklerin çoğunu sergilemeye devam eder ve aynı zamanda da birleştirilmiş özelliklere sahip yeni bir materyali oluşturur. Kimyasal bileşimleri ve moleküler yapılarına bağlı olarak blok kopolimerler, ilginç fizikokimyasal özellikler ortaya koyarak birçok uygulama alanına sahip olmaktadırlar. Bu uygulamalar arasında stabilizörler, emülsiyon yapıcılar, dispersiyon yapıcı ajanlar, elastomerik materyaller ve surfaktantlar sayılabildiği gibi, ilaç salımı, kozmetik, mikro ve nano elektronik gibi birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmektedir (Justynska, 2005).

Çoğu zaman, iki farklı homopolimer bloğu, lineer AB diblok kopolimerini oluşturmak üzere birbirine bağlanır. Üçüncü bir bloğun eklenmesiyle, bloğun yapısına bağlı olarak, ABA, BAB, ya da ABC tipinde triblok kopolimerler elde edilir. Bu yapı, eklenen blok sayısına bağlı olarak, multiblok kopolimerlere kadar genişletilebilir. Lineer düzenlenmeler dışında, yıldız ve tarak gibi diğer blok kopolimer yapıları da mevcuttur. Şekil 2-1'de çeşitli blok kopolimer yapıları sistematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2-1 Çeşitli blok kopolimer yapılarının sistematik gösterimi (Matyjaszewski ve Xia, 2001)

Geleneksel serbest radikal polimerizasyonu, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezlenmesinde başvurulan önemli bir endüstriyel işlemdir. Çok sayıda vinil monomerinin ve daha pek çok monomer türünün ılımlı şartlarda ve -80°C ile 250°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında polimerleştirilmesi için kullanıldığından çok tercih edilen bir yöntemdir (Matyjaszewski ve Gaynor, 2000). Bu yöntem, yüzey kaplaması,

boya, kontak lens, mefruşat, plastik gibi sayısız ürünün üretiminde kullanılmaktadır (Matyjaszewski ve Davis, 2002).

Bir radikal polimerizasyonda, serbest radikaller zincir büyüme basamağındaki aktif merkezlerdir. Bu aktif birim, ortamdaki monomere karşı duyarlı, fakat safsızlık ve neme karşı iyonik polimerizasyonda olduğu kadar duyarlı değildir. Bir başka ifade ile iyonik polimerizasyonla kıyaslandığında radikalik polimerizasyon, oksijensiz bir ortam sağlandığı sürece, su gibi safsızlıklara karşı daha toleranslıdır. Bu avantajlarının yanı sıra geleneksel radikalik sistemlerin sahip olduğu önemli kısıtlamalar da bulunmaktadır. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonunda, sentezlenen makro molekülün, mikro yapısının kontrolü oldukça zayıftır. Heterojenlik indisinin oldukça yüksek olması, (1,5 veya 2,0 gibi) blok kopolimer veya diğer gelişmiş yapıların sentezlenmesini pratik olarak zorlaştırır.

Geleneksel yönteme alternatif olarak, polimer özelliklerini etkileyen önemli çeşitliliklerin kontrolü sayesinde iyi düzenlenmiş polimerlerin hazırlanmasını sağlayan yeni yöntemlerin varlığına ihtiyaç doğmuştur. Yaşayan polimerizasyon tekniği, (Szwarc, 1956; Szwarc ve ark., 1956; Webster, 1991), önceden tahmin edilebilen mimaride, iyi düzenlenmiş polimerlerin, maksimum derecede kontrolünü sağlayan iyi bir yöntemdir. İlk olarak Szwarc tarafından gerçekleştirilen bu denemede, tetrahidrofuran ortamında stirenin sodyum naftalenür ile anyonik polimerizasyonu, tersinmez zincir transferi ve zincir sonlanmaları olmaksızın başarılmıştır (1956). Son yıllara kadar, iyonik polimerizasyon (anyonik ve katyonik), vinil polimerlerinin moleküler yapısını etkin bir şekilde kontrol edebilen tek yaşayan polimerizasyon tekniği oldu. İyonik yöntem, kontrol edilebilir molekül ağırlığında ve düşük heterojenlik indisine sahip polimerler üretilmesine olanak tanımasına rağmen, çok sayıda fonksiyonel vinil monomerinin polimerleştirilmesinde ve kopolimerleştirilmesinde kullanılabilecek etkin bir yöntem olamamaktadır. Bu kısıtlamalar, büyüyen polimer ucunun (anyonik ya da katyonik) çok sayıda fonksiyonel grup ile uyumsuz oluşundan kaynaklanmaktadır (Quirk ve ark., 1989). Dahası, bu polimerizasyon teknikleri, çok saf reaktantların kullanılması, oksijen ve nemin ortamdan tamamen uzaklaştırılması gibi çok katı reaksiyon şartları gerektirmektedir. Bu kısıtlamaların üstesinden gelebilmek amacıyla, yaşayan polimerizasyon yönteminin karakteristikleri, serbest radikal polimerizasyon prosedürünün avantajları ile birleştirilmiş ve yeni bir polimerizasyon yöntemi ortaya çıkarılmıştır (Wang ve Matyjaszewski, 1995a). 'Yaşayan' terimi, zincir transferi ve sonlanma reaksiyonlarını bulunduran radikal polimerizasyonu için çok

uygun olmadığından, bu yeni yöntem, Kontrollü Radikalik Polimerizasyon (CRP) veya Yaşayan Radikalik Polimerizasyon (LRP), ya da en doğru ifade ile Kontrollü/Yaşayan Radikalik Polimerizasyon (CLRP) gibi isimler alabilmektedir (Matyjaszewski, 1995; Percec ve Tirrel, 2000).

Bu tezdeki deneysel çalışmada Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyon tekniklerinden biri olan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu kullanılmıştır. Bu nedenle bu bölümde CLRP yöntemi detaylarıyla anlatılacak, ardından CLRP yöntemlerinden biri olan ATRP tekniği üzerinde durulacaktır.

2.1. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyon (CLRP)

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemi ile yüksek kesinlikte ve istenilen moleküler yapıda düzenli polimerler sentezlenebilmektedir. Bu durum şöyle açıklanabilir: Öncelikle bir sistemin "yaşayan" olabilmesi için başlangıç basamağının ilerleme basamağından çok daha hızlı olması gerekmektedir. Bunun aksi gerçekleştiği takdirde oluşacak ilk zincirler, sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olur. Bu da heterojenlik indisinin geniş olması anlamına gelir. Nitekim geleneksel serbest radikal polimerizasyonunda başlangıç basamağı oldukça yavaş, büyüme basamağı çok hızlıdır. Dolayısıyla reaksiyon boyunca ortamda bulunan başlatıcının yeni zincirleri aktive etmesiyle birlikte sürekli başlangıç basamağı ve ardından hızla büyüme basamağı gerçekleşir. Bu da zincir uzunluğu dağılımının geniş olması ile sonuçlanır. Yaşayan polimerizasyonda ise, başlangıç basamağı çok hızlı olduğundan, ortamdaki bütün türler ilerleme basamağından çok önce aktif olarak büyümeye hazırdır ve büyüme işlemi, ortamdaki her bir zincir için aynı anda gerçekleşir. Reaksiyonun ilk saniyelerinde başlatıcı tamamen tükendiğinden reaksiyon boyunca yeni başlama basamağı olmamakta ve sadece büyüme basamağı gerçekleşmektedir. Böylece, ortamda monomer sona erdiğinde bütün zincirler aynı uzunluktadır ve hala aktiftir. Ortama yeni monomer ilavesinde zincirler uzamaya devam eder, yani zincirler 'yaşayan' özelliktedir. Kontrollü/yaşayan polimerizasyon reaksiyonlarının aynı zamanda "kontrollü" olarak adlandırılmasının sebebi ise, aktif tür ve pasif tür arasında denge reaksiyonunun oluşudur. Bir yandan aktif tür (radikal) oluşurken, diğer yandan dengeyi sağlayacak şekilde pasif türler oluşur. Böylece çoğalma yavaşlar, sonlanma azalır, kontrollü büyüme olur. Aşağıda bu yöntemin temel prensipleri ve işleyiş mekanizması açıklanmaktadır.

2.1.1. CLRP' nin temel prensipleri

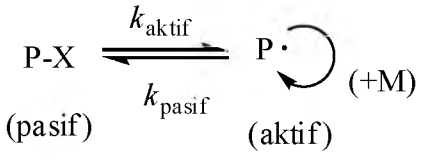
Yukarıda da bahsedildiği gibi, CLRP'de tersinir denge reaksiyonları sayesinde bütün zincirler aynı anda büyümeye başlar ve reaksiyonun sonuna kadar zincirlerin aktifliği devam eder. Bu yöntemde bulunması gereken üç temel koşul şöyledir:

- Düşük monomer dönüşümünde başlama basamağı tamamlanmalıdır.
- Zincir transfer etkilerinin üstesinden gelmek amacıyla, düşük molekül ağırlıkları hedeflenmelidir. (Polimerizasyon derecesi DP<1000) Bu durumda büyüyen zincirler yüksek konsantrasyonda olur.
- Çoğalan radikallerin konsantrasyonu ($[P^{\cdot}]<10^{-7}$ M) yeterince düşük olmalıdır böylece sonlanmalarından önce oldukça yüksek molekül ağırlığında zincir büyümesine olanak tanınabilir.

Çoğalan ve büyüyen zincirler arasındaki bu konsantrasyon farklılığı, (10^{-2} M>>10^{-7} M), cansız durumdaki büyüyen zincirlerin yüksek konsantrasyonu ile, üreyen radikallerin düşük miktarları arasındaki denge reaksiyonu ile sağlanabilir.

2.1.1.1. Aktif ve cansız türler arasındaki denge (Tersinir aktivasyon prosesi)

Genel olarak bakıldığında kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonu, geleneksel serbest radikal polimerizasyonundan (SRP) k_{akt} ve k_{deak} hız sabitine sahip bir 'tersinir aktivasyon prosesi'nin varlığı ile ayırt edilebilir (Denklem 2.1). Cansız P-X zincirinin, termal, fotokimyasal veya kimyasal uyarılma ile $P^{\cdot}$ aktif radikaline dönüşmesi ile işlem başlar. M monomerinin varlığında, $P^{\cdot}$ radikal zinciri, tekrar P-X şekline dönerek deaktive oluncaya kadar, k_p hız sabiti ile büyüme işlemini gerçekleştirir. Pratik olarak önemli sistemlerde genellikle, $[P^{\cdot}]/[P\text{-}X]< 10^{-5}$ eşitliği geçerlidir. Bu ifade, yaşayan bir zincirin, polimerizasyon süresinin çoğunu cansız durumda geçirdiği anlamına gelir. Burada yaşayan zincir terimi, yaşayan ve cansız türlerin toplamı anlamında kullanılacaktır. Buna göre CLRP, yapısal olarak veya pek çok durumda da kinetik olarak, yaşayan zincirlerin çalışması ile kontrol edilen bir radikal polimerizasyon olarak tanımlanmıştır. Eğer yaşayan bir zincir, polimerizasyon süresi boyunca yeterince sık aktivasyon-deaktivasyon döngüsüne uğrarsa, bütün yaşayan zincirler, hemen hemen eşit büyüme şansına sahip olurlar ve bu da, polimer zincirlerinin düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip olmasına sebebiyet verir.



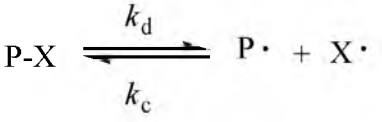
(2.1.)

İyi tasarlanmış bir CLRP reaksiyonunun yürütülmesi ve tasarlanan ürünün en üst düzeyde performansla elde edilmesi için, reaktantların konsantrasyonları oranı ve sıcaklık gibi şartların optimize edilmesinin yanı sıra, sonlanma ve diğer yan reaksiyonların minimuma indirilmesi için gerekli şartların sağlanması gerekmektedir. Tersinir aktivasyon reaksiyonlarında başarının sağlanabilmesi için uygulanan teknikler, genel olarak üç başlık halinde toplanabilir;

a. Ayrışma-birleşme mekanizması
b. Atom transfer mekanizması
c. Dejenere (bozulmuş) zincir transfer mekanizması

olarak adlandırılan bu yöntemler aşağıda sırasıyla açıklanmaktadır.

Ayrışma-birleşme mekanizmasında (Denklem 2.2) P-X bağı, termal veya fotokimyasal olarak koparak, kararlı veya geçici X· alkil radikali ile P· radikalini oluşturur. X· alkil radikali, P· ile ve varsa ortamdaki diğer alkil radikalleri ile birleşme reaksiyonu dışında hiçbir reaksiyon vermeyecek kadar kararlıdır. Başka bir ifade ile bu aşamadaki ideal kararlı serbest radikaller kendi aralarında reaksiyon vermez, polimerizasyon başlatmaz ve P· ile kontrolsüz bir kimyasal tepkime gerçekleştirmez. Bu şartları sağlayan kararlı serbest radikallere verilebilecek örnekler arasında, 2,2,6,6,-tetrametilpiperidinil-1-oksi radikali (TEMPO), N-t-butil-N-(1-dietilfosfono-2,2-dimetil)propil nitroksit (DEPN), di-t-butil nitroksit (DBN) ve 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azohekzan-3-oksi (TIPNO) gibi nitroksitler sayılabilir (Hawker ve ark., 2001). Bu tip CLRP'ları kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) veya Nitroksit merkezli radikal polimerizasyonu (NMP) olarak adlandırılır (Georges ve ark., 1993; Hawker ve ark., 1996; Hawker ve ark., 2001).



(2.2)

Aktivasyon hız sabiti k_{akt}, ayrışma hız sabitine (k_d) ve deaktivasyon hız sabiti k_{deak} da birleşme hız sabitine (k_c) bağlıdır. Bu durum Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 2.4'de gösterilmektedir.

$$k_{akt} = k_d \qquad \text{(Ayrışma-Birleşme)} \qquad (2.3)$$

$$k_{deak} = k_c[X\cdot] \qquad \text{(Ayrışma-Birleşme)} \qquad (2.4)$$

Tersinir aktivasyon reaksiyonlarında kullanılan ikinci yöntem olan atom transfer mekanizması da kinetik olarak ayrışma birleşme reaksiyonu ile aynıdır. Bu yöntemle gerçekleşen denge reaksiyonu Denklem 2.5'de verilmektedir. Ancak burada P-X, A aktivatörünün katalizi ile aktive edilir ve kararlı bir AX· kompleks radikali oluşur. Bu yöntemle gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyonlarında X birleşme atomu olarak Cl veya Br gibi bir halojen ve A aktivatörü olarak da Cu veya Ru gibi bir geçiş metal kompleksi kullanılır (Kamigaito ve ark., 2001; Matyjaszewski ve Xia, 2001). Bu tip CLRP reaksiyonları Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) olarak adlandırılır.

$$\text{P-X} + \text{A} \underset{k_{da}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} \text{P}\cdot + \text{AX}\cdot \qquad (2.3)$$

Aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitleri k_{akt} ve k_{deak} sırasıyla k_a ve k_{da} hız sabitlerine bağlıdır (Eşitlik 2.5 ve Eşitlik 2.6).

$$k_{akt} = k_a[A] \qquad \text{(Atom Transfer)} \qquad (2.5)$$

$$k_{deak} = k_{da}[AX\cdot] \qquad \text{(Atom Transfer)} \qquad (2.6)$$

Tersinir aktivasyon reaksiyonlarında kullanılan üçüncü yöntem olan dejenere (bozulmuş) zincir transfer mekanizmasında da; cansız P-X zinciri, çoğalan P'· radikali tarafından saldırıya uğrar ve aktif P· ile cansız P'-X türleri oluşur. Bu bir denge reaksiyonudur (Denklem 2.4).

$$\text{P}\text{—}\text{X} + \text{P}^{\cdot} \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} \text{P}^{\cdot} + \text{P'}\text{—}\text{X} \qquad (2.4)$$

Eğer ortamdaki P· ve P'·radikalleri, kinetik olarak birbirine eşitse, hız sabitleri de birbirine eşit olur (k=k'). Bu durumda kinetik eşitlikler şöyle yazılabilir:

$$k_{akt} = k_{ex}[P\cdot] \quad \text{(Dejenere Zincir Transferi)} \qquad (2.7)$$
$$k_{deak} = k_{ex}[P-X] \quad \text{(Dejenere Zincir Transferi)} \qquad (2.8)$$

Bu tip CLRP reaksiyonlarına ait iki çeşit reaksiyon türü vardır. Bunlardan biri Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) olarak adlandırılır (Chiefari ve ark., 1998) ve diğeri de, Organotellür Merkezli Yaşayan Radikal Polimerizasyonudur (TERP) (Yamago ve ark., 2002).

2.1.1.2. Sürekli radikal etki

Tersinir aktivasyon özelliğinden başka CLRP deki diğer eşsiz bir özellik de sürekli radikal etkisidir. Bu ifade, reaksiyon esnasında ortamdaki radikallerin kararlı olmaları, yani hızla tepkime vermemeleri anlamına gelmektedir. Bir sistemin kararlılığı hem kinetik hem de termodinamik bir olgudur. Termodinamik açıdan bakıldığında, bir sistemin kararlı olarak adlandırılması için, sistemin herhangi bir değişimindeki standart serbest enerji farkının ($\Delta G°$), pozitif olması gereklidir (Eşitlik 2.9). Reaksiyon ortamındaki radikalin kararlı oluşu, kolaylıkla diğer radikallerle birleşmemesi anlamına gelir.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° >> 0 \qquad (2.9)$$

Bir sistemin kararlı olarak görünüyor olması, reaksiyonun yavaş ilerlemesi anlamına da gelebilir. Bir sistemin kararlılığını kinetik ve termodinamik olmak üzere iki kısma ayırmak mümkündür. Eğer bir radikal, geçiş radikallerinden daha uzun süre hayatta kalabiliyorsa bu radikal 'sürekli' olarak adlandırılır. Örneğin bir sürekli radikal ile aynı şartlar altındaki bir metil radikali, geçiş durumunda 10^{-3} saniyeden daha kısa süre kalabilir. Yani sürekli olarak adlandırılan bir radikalin hayatta kalma süresi, reaktif radikal türlerinkinden kat kat daha büyüktür. Sürekli radikaller kendi kendilerine sonlanabilir veya diğer reaksiyonlara katılarak gözden kaybolabilir fakat bu durumun hızı, asla geçiş durumundaki radikallerin verdiği reaksiyon hızı ile kıyaslanamaz (Griller ve Ingold, 1976; Fischer, 2001). Kararlı olarak adlandırılan bir radikal, sürekli ise, neme ve havaya karşı duyarlı değildir ve herhangi bir özel koşul gerektirmeksizin saklanabilir. Bir radikalin sürekliliği elektronik etkilerden çok kinetik faktörlere, özellikle de sterik etkilere büyük ölçüde bağlıdır. Kararlılık daha çok termodinamik bir

olgu iken süreklilik kinetikle ilgili bir kavramdır. Süreklilik kavramı, radikalin yapısal özellikleri ile ilgilidir ve elektronik faktörlere bağlıdır.

Sürekli radikal etki şu şekilde işler: Mesela, bir reaksiyonda sırasıyla X· ve Y· radikalleri üretilsin, olası radikal sonlanma basamakları, iki X·' in veya iki Y·' nin kendi arasında sonlanması veya X· ile Y·' nin birbiri ile sonlanması olabilir. Farz edelim ki, Y·'lerin kendi aralarında sonlanması ile X· ile Y·' nin çapraz olarak sonlanması oldukça hızlı, X·'lerin kendi aralarında sonlanması ise çok yavaş gerçekleşiyor olsun. Bu durumda X· radikali sürekli bir radikaldir ve reaksiyonun başlangıcında X· derişimi hızla artar. X· konsantrasyonu büyüdükçe X· ile Y·' nin çapraz sonlanma hızı, yüksek X· derişiminden dolayı azalır, öyle ki bu işlem iki Y· radikalinin kendi kendine sonlanma reaksiyonunu bastırır. Bu gerçekleştiğinde de, radikal-radikal reaksiyonları ile oluşacak ürünler yalnızca X· ile Y·' nin çapraz birleşme reaksiyonundan oluşur.

Polimerizasyonda başarılı bir kontrolün gerçekleşmesi için, geçici tür durumundaki karbon merkezli radikallerin tuzak ile kapatılması işleminin monomere bağlanma işleminden daha hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi gerekir. Bu işlem sağlanırsa bütün polimer zincirleri aynı hızla büyür. Ancak sürekli radikallerin konsantrasyonu çok büyük olursa, oluşan bütün geçiş radikallerinin hemen hemen hepsinin monomere eklenmeden önce tuzak ile kapatılması gerçekleşebilir. Bu durumda polimerizasyon durur, monomer kullanılamadan ömrünü tamamlamış olur. Dolayısıyla, polimerizasyon esnasında sürekli türlerin kimyasal kararlılıkları oldukça önemlidir. Başka bir ifade ile sürekli radikal etkisi, kontrollü/yaşayan polimerizasyondaki en önemli prensiplerden biridir.

2.1.2. Kontrollü/yaşayan polimerizasyonu diğer yöntemlerden ayıran özellikler

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu diğer yöntemlerden ayıran en önemli özellikler arasında şunlar sayılabilir:

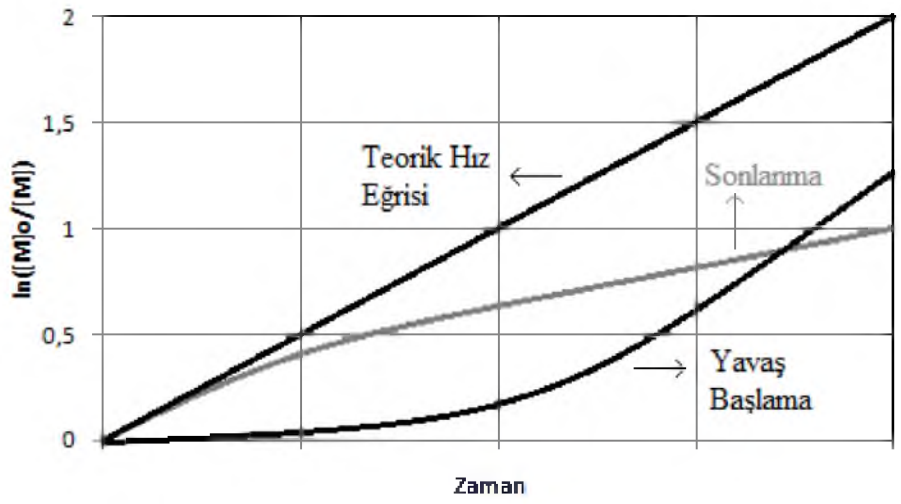
- Birinci derece kinetik davranış sergilemesi
- M_n'in dönüşümün bir fonksiyonu olarak lineer olması
- Dar molekül ağırlığına sahip ürün elde etme
- Reaksiyon sona erse bile zincirlerin yaşamaya devam etmesi

Birinci dereceden kinetik davranış sergilemesi, bu tip reaksiyonların önemli bir özelliğidir. Sonlanmanın olmaması için P· aktif büyüyen türün konsantrasyonu sabit olmalıdır. Büyüme basamağının hız sabitini yazarsak;

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = kp[P\cdot][M\cdot] \qquad (2.10)$$

$$ln\frac{[M_o]}{[M]} = kp'.t \qquad kp' = kp.[P\cdot] \qquad (2.11)$$

ln[M_o]/[M] değeri zamanın fonksiyonu olarak lineer ve t anındaki monomer derişimi ([M]) ile doğru orantılı olmalıdır. Böyle bir reaksiyon birinci derecedendir. Büyüme basamağının hız denklemi de birinci derecedendir ve monomer derişimine bağlıdır. Büyüme hız sabiti k_p reaksiyon süresince sabittir ve böylece sonlanma reaksiyonları ihmal edilebilir.

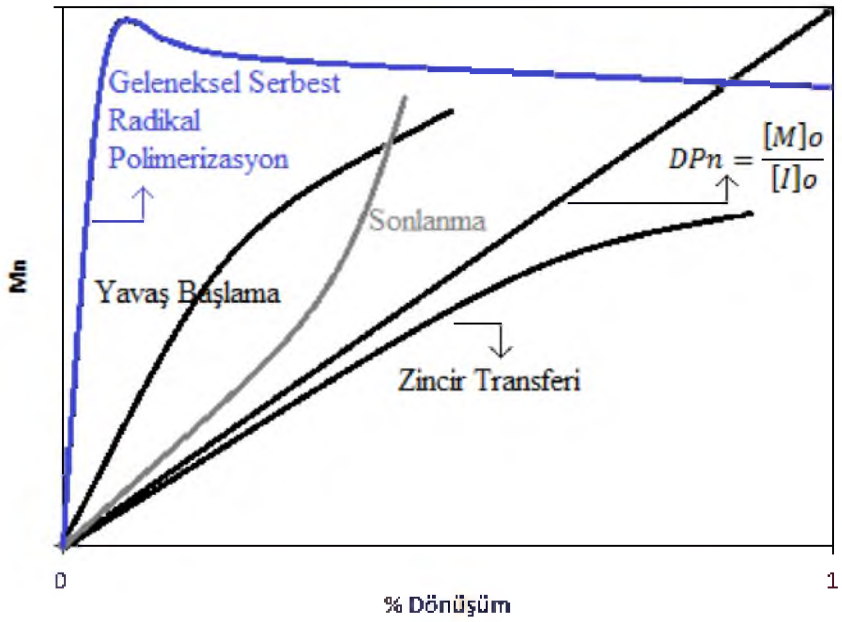


Şekil 2-2 CLRP reaksiyonlarında yavaş başlama ve sonlanma basamaklarının polimerizasyon hızı üzerine etkisi (Matyjaszewski, 1998)

Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), % dönüşümün bir fonksiyonu olarak lineerdir. Eğer başlama adımı etkili bir şekilde gerçekleşmemişse beklenenden daha yüksek değerde M_n elde edilir. Buna karşılık eğer bazı birleşme reaksiyonları başka bir ifade ile zincir transferi meydana gelmişse bu durumda da beklenenden daha düşük değerde M_n elde edilir. Şekil 2-3' de M_n'in % dönüşümün bir fonksiyonu olarak grafiği gösterilmektedir. Burada geleneksel serbest radikal polimerizasyonu ile

kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon arasındaki fark ile muhtemel bazı yan reaksiyonlar görülmektedir.

Molekül ağırlığı dağılımı, polidispersite veya heterojenlik indisi (HI) şeklinde ifade edilen polimer zincirlerinin dağılımı, kütlece ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranı ile gösterilir. İyi kontrol edilebilen bir polimerizasyonda bu değer genellikle 1,10' dan daha düşüktür ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Matyjaszewski ve Xia, 2001). Burada HI; heterojenlik indisini, M_w; kütlece ortalama molekül ağırlığını, Mn; sayıca ortalama molekül ağırlığını DP_n; polimerizasyon derecesini ifade etmektedir. Eşitlik 2.13'te de görüldüğü gibi polimerizasyon derecesi arttıkça heterojenlik indisi kendiliğinden azalmaktadır.



Şekil 2-3 Molekül ağırlığının % dönüşümün bir fonksiyonu olarak gösterilmesi, yavaş başlama, sonlanma, zincir transferi gibi yan reaksiyonların etkisi DP_n: Polimerizasyon derecesi, $[M]_0$: Başlangıç monomer derişimi, $[I]_0$: Başlangıç başlatıcı derişimi (Matyjaszewski, 1998)

$$HI = \frac{M_w}{M_n} \tag{2.12}$$

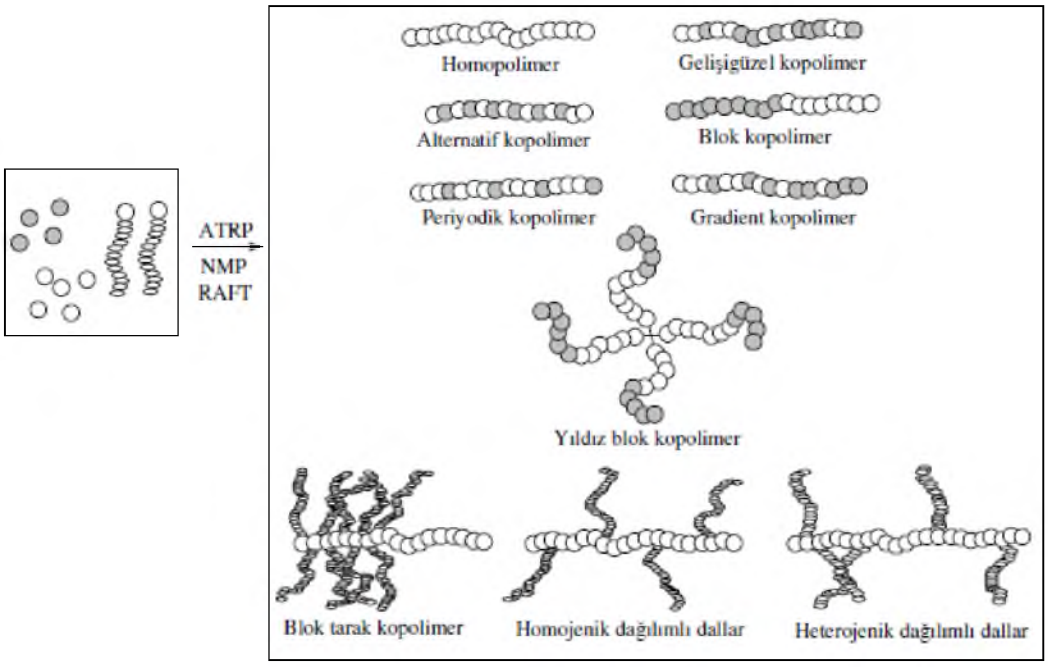
$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} \tag{2.13}$$

Kontrollü/yaşayan polimerizasyonda dar molekül ağırlığı dağılımı yukarıda da bahsedildiği gibi kendiğinden gelişen bir durumdur. Matyjaszewski'ye göre (2000) dar

molekül ağırlığı dağılımına sahip bir polimer elde edebilmek için beş farklı koşulun her birinin yerine getirilmesi gerekmektedir.

1. Büyüme oranı ile başlama oranı rekabet halinde olmalıdır. Bu tüm polimer zincirinin eş zamanlı büyümesine izin verir.
2. Farklı aktivitedeki türler arasındaki yer değişimi büyümeden daha hızlıdır. Bu koşul düzenli büyüme için monomerle reaksiyona duyarlı bütün aktif zincir uçlarının aynı derecede olmasını sağlar.
3. Zincir transferi ya da sonlanma ihmal edilebilir olmalıdır.
4. Sonlanma oranı, büyümeden önemli ölçüde düşük olmalıdır. Bu polimerizasyonun tek yönlülüğünü garanti eder.
5. Sistem yeteri kadar hızlı karışmış ve homojen olmalıdır. Bu nedenle tüm aktif merkezler polimerizasyonun başında ortaya çıkar.

Blok kopolimer reaksiyonlarında ise bu kadar düşük molekül ağırlığı dağılımı elde etmek mümkün değildir. Çünkü kopolimerizasyon sırasında uç grup fonksiyonelliği büyük oranda kaybolmaktadır. Bunu önlemek için düşük sıcaklık ve/veya düşük katalizör derişimi kullanılarak serbest radikallerin derişimi azaltılabilir. Bir diğer olasılık ise elde edilecek polimerin hedeflenen molekül ağırlığını yani dönüşümü düşük tutmaktır (Kul, 2006).



Şekil 2-4 CLRP kopolimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen değişik kopolimer çeşitleri (Matyjaszewski, 2003)

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonda en fazla ümit veren üç çalışma Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyon (NMP), ve ditiyoesterler ile dejenere transfer yoluyla Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)' dır.

CLRP yöntemleri makromoleküler mühendislikte oldukça sık kullanılan önemli metodlardır. CLRP ile sentezlenmiş kontrollü zincir uzunluğuna, heterojenliğe, bileşime, fonksiyonelliğe ve yapıya sahip olan iyi tanımlanmış birçok makromolekül literatürde yerini almıştır. Monomerlerin farklı şekillerde sıralanmasıyla elde edilmiş değişik yapıda polimerler mevcuttur (Şekil 2-4). Bu değişik sınıf polimerler arasında, özel komonomer dağılımına sahip bazı polimerler (gradient, periyodik ve alternatif kopolimerler gibi) sıra dışı özellikler gösterebilirler ve yeni materyellerin üretiminde yeni bir yol sunabilirler (Matyjaszewski, 2003).

Bu tezde hazırlanan makrobaşlatıcı ve blok kopolimerlerin sentezinde ATRP yöntemi kullanılmıştır. Aşağıda bu yöntemin özellikleri detaylarıyla açıklanmaktadır.

2.1.3. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. İlk olarak Krzsytof Matyjaszewski tarafından başlatılmış, Kato, Sawamoto, ve arkadaşları tarafından çalışmalara devam edilmiştir (Wang ve Matyjaszewski, 1995b; Kato ve ark, 1995).

Geçiş metal merkezli ATRP' nin katalitik çevrimi, bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir (Wang ve Matyjaszewski 1995b, Patten ve ark., 1996). Oksidasyon hali daha düşük olan geçiş metal kompleksi, alkil halojenür (R-X) bağının homolitik olarak ayrışmasıyla daha yüksek oksidasyon haline sahip bir geçiş metal kompleksine dönüşürken aynı zamanda da bir alkil radikali oluşur. (Şekil 2-6) Bu şekilde reaksiyondaki denge pasif tür denen bileşiğin bulunduğu tarafa doğru kayar. Oluşan radikaller bir vinil monomerinin çifte bağına ilave olarak polimerizasyonu başlatır. Daha fazla monomer ilavesiyle çoğalma gerçekleşir. Radikallerin birbiriyle birleşmesiyle, ya da daha yüksek oksidasyon halindeki geçiş metal kompleksi tarafından tersinir olarak deaktive edilmeleriyle polimerizasyon sonlanır. Atom transfer adımlarının kinetiği incelenerek son ürünün yapısı, yani molekül ağırlığı, heterojenliği, ve uç grup fonksiyonelliği kontrol edilebilir (Coessens ve ark., 2001).

Koordinasyon bileşiği denge sabitlerini etkiler ve bu nedenle reaksiyonun kontrolü katalitik aktif türleri oluşturan metal ve ligantlara fazlaca bağlıdır. ATRP reaksiyonlarında kullanılan başlıca metaller, Cu (Wang ve Matyjaszewski, 1995b), Ru (Kato ve ark., 1995), Fe (Teodorescu ve ark., 2000), Ni (Granel ve ark., 1996), Pd (Lecomte ve ark., 1997) ve Rh (Moineau ve ark., 1998)' dur. Bu metaller değişik ligantlarla birleşerek ATRP reaksiyonlarının katalizörlerini oluştururlar. Diğerlerine göre daha ucuz ve ATRP de etkin olmasından dolayı en sık kullanılan metal bakırdır. ATRP de kullanılacak metalin sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Kolaylıkla erişilebilen bir elektron redoks çiftine sahip olmalı, bir halojene karşı orta derecede ilgili olmalı ve oksidasyona uğrayarak yeni bir ligant ile seçici olarak ortaklık kurabilmelidir. Ayrıca metalin hidrojen atomları ve alkil radikalleri gibi diğer atomlara olan ilgisi düşük olmalıdır (Matyjaszewski ve ark., 1998a). Bununla birlikte katalizörün polimerizasyon için uygun olup olmadığı da metal ve ligant arasındaki doğru kombinasyona bağlıdır.

$$R\text{-}X + Cu^{I}\text{-}Y / Ligand \underset{k_{da}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} R^{\cdot} + X\text{-}Cu^{II}\text{-}Y / Ligand$$

Atom transferi (genel mekanizma)

$$Cu^{I}\text{-}Y / Ligand \overset{K_A}{\rightleftharpoons} Cu^{II}\text{-}Y / Ligand + e^{\ominus}$$

$$X^{\cdot} + e^{\ominus} \overset{K_B}{\rightleftharpoons} X^{\ominus}$$

$$R\text{-}X \overset{K_C}{\rightleftharpoons} R^{\cdot} + X^{\cdot}$$

$$X^{\ominus} + Cu^{II}\text{-}Y / Ligand \overset{K_D}{\rightleftharpoons} X\text{-}Cu^{II}\text{-}Y / Ligand$$

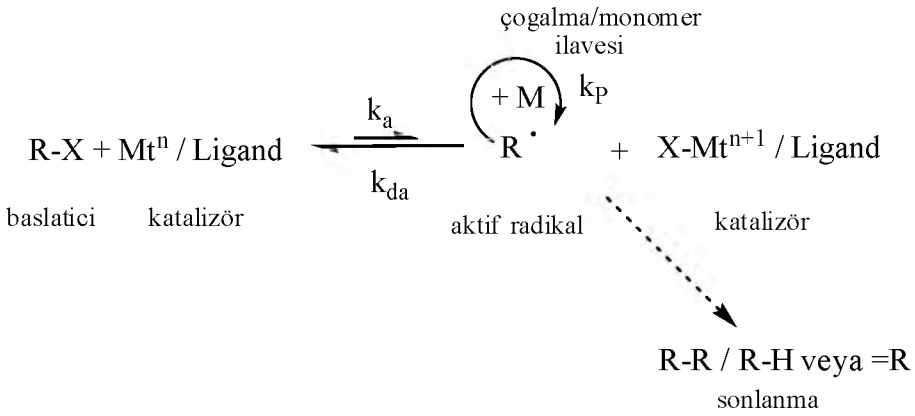
$$K_{ATRP} = k_a / k_{da} = K_B K_C K_D K_A \quad \text{veya} \quad K_{ATRP} / K_B K_C = K_D K_A$$

Şekil 2-5 ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve M_t^{n+1}-X bağının heterolitik bölünmesi (Wang ve Matyjaszewski, 1995b)

ATRP deki aktif geçiş metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu katalitik yöntemler üzerinde önemli rol oynar. Katalizör, kompleks oluşturabilen bir ligand ve metal merkezle kovalent ya da iyonik bir bağ yapabilen bir karşı iyonun eşlik ettiği bir geçiş metal merkezden ibarettir. Etkili bir katalizör, alkil halojenürden veya pasif

polimer zincirlerinden halojen uzaklaşırken oksidasyon sayısını artırabilmelidir. Ayrıca katalizör aktivitesini azaltacak ya da ATRP'deki radikalik ortamı değiştirecek hiçbir yan reaksiyona girmemelidir. Bir R-X alkil halojenürü için, ATRP deki katalizörün aktivitesi sadece redoks reaksiyonuna değil, aynı zamanda geçiş metal kompleksinin sahip olduğu halojene de bağlıdır. Bu iki faktör geçiş metalinin ve ligantın yapısına, yani, bağ kuvveti, baziklik, tekrar bağ yapabilme kabiliyeti ve sterik etki gibi özelliklerine bağlıdır. ATRP'deki redoks reaksiyonu Şekil 2-5' de ayrıntılarıyla verilmektedir (Matyjaszewski, 1998).

ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler, katalizörün çözelti içindeki yapısı, çözücünün özelliği, reaksiyon sıcaklığı, ligantın kompleks oluşturabilme özelliği, katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonlar ve diğer aktif ara ürünlerin (radikallerin) yapısıdır (Matyjaszewski ve Xia, 2001).



Şekil 2-6 ATRP reaksiyonunun genel mekanizması (Matyjaszewski, 1999)

ATRP'nin genel mekanizmasına bakıldığında, reaksiyon, aktivasyon hız sabiti k_a ve deaktivasyon hız sabiti k_{da} ile meydana gelir. Polimer zincirleri serbest radikallerin normal bir radikal polimerizasyonuna benzer bir şekilde k_p çoğalma hız sabiti ile monomere ilavesiyle büyür. Sonlanma reaksiyonları k_t hız sabiti ile ATRP' de de meydana gelir. Genellikle bu sonlanmalar, radikallerin birleşmesi ve orantılı ayrışma reaksiyonlarıdır. Böylece, aynı monomer için büyüyen zincirleri daha hızlı deaktive eden bir katalizör ile daha düşük heterojenliğe sahip (daha küçük k_p/k_{da}) polimerler elde edilebilecektir. Aynı zamanda deaktivatör derişiminin artmasıyla da heterojenlik azalacaktır. Örneğin küçük bir miktar Cu (II) halojeninin bakır merkezli ATRP reaksiyonuna ilave edilmesi, polimerizasyon hızının azalmasına böylece de daha iyi

kontrollü polimerizasyona neden olur (Matyjaszewski ve ark., 1998a). Reaksiyon; aktivasyon, monomer katılması ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. ATRP' de sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla % 5'inde sonlanma reaksiyonu gerçekleşir (Matyjaszewski ve Xia, 2001). Buna göre elde edilen polimer zincirleri aktif halojen taşıdığı için, her an bir başlatıcı gibi etki yaparak yeni monomer katma özelliğine sahiptir. Bu nedenle ATRP ile elde edilen polimerler yaşayan polimerlerdir.

2.1.4. Atom transfer radikal polimerizasyonunda molekül ağırlığı dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı veya bir başka ifade ile heterojenlik indisi (M_w/M_n), polimer zincirlerinin uzunlukları dağılımı ile ilgili bir terimdir. İyi kontrol edilmiş bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1,10' dan düşüktür. ATRP' de heterojenlik indisi Eşitlik 3.12 ile tanımlanır.

$$M_w/M_n = 1 + \left(\frac{[RX]_0 k_p}{k_{deak}[D]}\right)\left(\frac{2}{p} - 1\right) \qquad (2.14)$$

$[RX]_o$= Başlatıcı derişimi [D]= deaktivatör derişimi k_p çoğalma hız sabiti
k_{deak}=deaktivasyon hız sabiti p=monomer dönüşümü

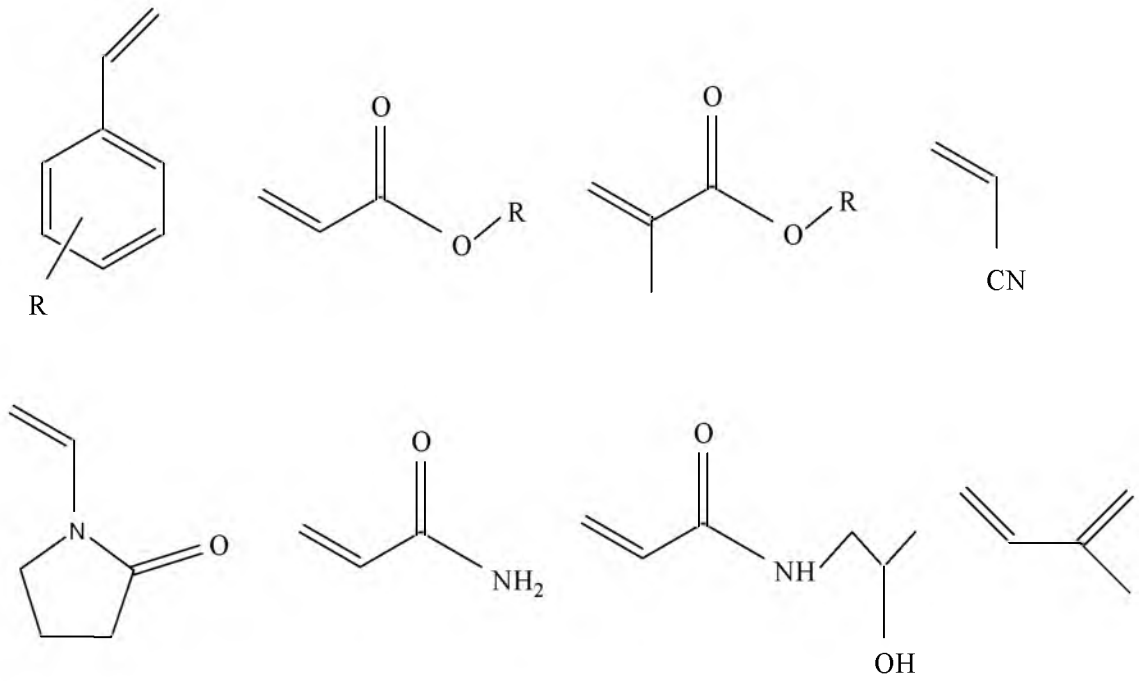
Büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması halinde, k_p/k_{deak} küçük olacağından daha düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir. Buna alternatif olarak, daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatörün konsantrasyonunun yüselmesiye de polidispersite düşmektedir. Örnek olarak Cu merkezli ATRP' de az miktarda Cu(II)halojenürün ilavesiyle polimerizasyon hızında düşme olur ve buna bağlı olarak da polidispersite değeri düşer. Genel olarak poliakrilatlar ve polistirenler daha yüksek kp değerine sahip olduklarından polidispersiteleri yüksek çıkmaktadır (Matyjaszewski ve Xia, 2001). Alkil halojenürün başlangıç konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir (Percec ve ark., 1996). Diğer yandan monomer dönüşümü artırıldığında da polidispersite düşecektir.

2.1.5. Atom transfer radikal polimerizasyonunun bileşenleri

Çok bileşenli bir sistem olarak ATRP reaksiyonunda monomer, transfer edilebilen bir halojenin bulunduğu başlatıcı ve geçiş metal tuzu ile ona uygun bir ligantın oluşturduğu bir katalizör bulunmaktadır. Bazı durumlarda katkı maddesi de kullanılabilmektedir. Başarılı bir ATRP reaksiyonunda çözücü ve sıcaklık gibi faktörler de hassasiyetle ayarlanmalıdır.

2.1.5.1. Monomerler

ATRP reaksiyonu kullanılarak çok çeşitli monomerlerin polimerleştirilmesi gerçekleştirilebilir. En çok kullanılan monomerler, stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamitler, metakrilamitler ve akrilonitril gibi, çoğalan radikalleri dengede tutabilecek sübstitüentler içeren monomerlerdir (Patten ve Matyjaszewski, 1998; Matyjaszewski, 1999; Dong ve ark, 2007). Her bir monomer, kendine özgü polimerizasyon şartları altında polimerleştirilir. Şekil 2-7' de ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler örnek olarak verilmektedir (Patten ve Matyjaszewski, 1998).



Şekil 2-7 ATRP ile polimerleştirilebilen monomer tipleri (Patten ve Matyjaszewski, 1998).

2.1.5.2. Başlatıcılar

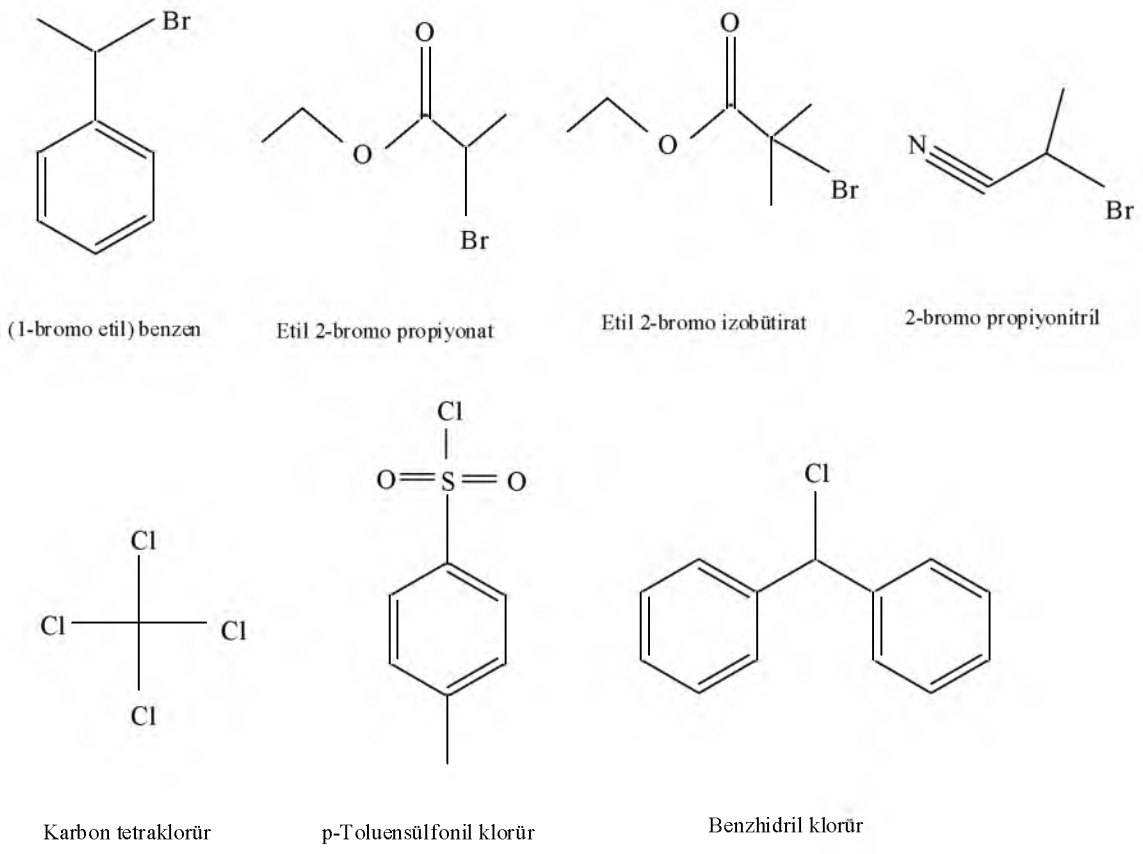
ATRP reaksiyonlarında başlatıcının görevi, büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir. Eğer başlama basamağı hızlı olursa transfer ve sonlanma basamakları ihmal edilebilir, büyüyen zincirlerin sayısı sabit ve başlangıçta alınan başlatıcı konsantrasyonuna eşit olur. Yaşayan polimerizasyonda, teorik molekül ağırlığı ya da polimerizasyon derecesi başlatıcı konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar. Eşitlik 3.15'te DP_n polimerizasyon derecesi, M_o monomerin başlangıç derişimi, I_o başlatıcının başlangıç derişimi olarak verilmiştir.

$$DP_n = \frac{M_0}{I_0} \chi \, Dönüşüm \qquad (3.15)$$

ATRP reaksiyonlarının tipik başlatıcısı olarak alkil halojenürler (RX) kullanılır ve polimerizasyon hızı, alkil halojenürün konsantrasyonu ile birinci dereceden ilişkilidir. Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip iyi düzenlenmiş polimerler elde edebilmek için halojenür grubu X, büyüyen zincir ile geçiş metal kompleksi arasında hızla ve seçimli olarak göç edebilmelidir. En iyi molekül ağırlığı kontrolü, halojen grubu olarak brom veya klor olarak seçildiğinde gerçekleştirilebilmiştir. Akrilatların bakır ortamında gerçekleştirilen ATRP reaksiyonlarında iyot da iyi sonuç verebilen bir halojendir (Kotani ve ark., 1999). Ancak C-F bağının homolitik bölünmesinin oldukça güç olmasından dolayı florür tercih edilmemektedir (Matyjaszewski ve Xia 2001).

Başlama basamağını çoğalma basamağından hızlı gerçekleştirebilen bir başlatıcı için iyi bir başlatıcı denilebilir. Eğer başlatıcı adımı reaksiyonun başında tamamlanmazsa zamanla artan radikal konsantrasyonundan dolayı, hedeflenenden daha büyük molekül ağırlığı ve heterojenlik değerleri elde edilir. Ayrıca iyi bir başlatıcı çok az oranda veya hiç yan reaksiyon vermemelidir. Genellikle, aril, karbonil veya alil grupları gibi, α-karbonu üzerinde aktive edici sübstitüe grupları olan alkil halojenürler ATRP başlatıcısı olarak kullanılabilir (Matyjaszewski ve ark., 1996). Genel olarak bakıldığında tersiyer alkil halojenürlerin sekonder olanlardan, sekonder olanların da primer olanlardan daha iyi başlatıcılar olduğu söylenebilir (Tang ve Matyjaszewski, 2007). Diğer değişkenler ise başlatıcının polar, sterik ve redoks özellikleridir (Matyjaszewski ve ark., 1998c). Basitçe, alkil halojenürün R- grubunun, monomer ile benzer yapıda olması verimi artırır. Mesela stiren için (1-bromo etil) benzen (Wang ve Matyjaszewski, 1995b), metakrilatlar için etil 2-bromo isobutirat veya etil 2-bromo

propiyonat (Matyjaszewski ve ark., 1998b) ve akrilonitril için ise 2-bromo propiyonitril (Matyjaszewski ve ark., 1999) başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Şekil 2-8' de ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar verilmektedir. Başlatıcı kısım bir makromoleküle eklendiğinde ise makrobaşlatıcılar elde edilir ve blok ya da graft polimerlerin sentezinde kullanılır.



Şekil 2-8 ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar (Matyjaszewski ve Xia 2001)

2.1.5.3. Katalizörler

ATRP bileşenleri içerisinde belki de en önemlisi katalizörlerdir. Aktif ve pasif türler arasındaki geçiş dinamiklerini ve atom transfer dengesinin pozisyonunu belirlediği için önemlidir. Bir geçiş metal katalizörünün verimli çalışabilmesi için çeşitli koşullar vardır. İlki, metal merkezi, bir elektron tarafından kolayca erişilebilen en az iki tane oksidasyon basamağına sahip olmalıdır. İkincisi, metal merkezinin halojene karşı ilgisi olmalıdır. Bir diğeri, metalin etrafındaki koordinasyon çemberi, oksidasyon sonucunda bir halojeni barındırabilecek kadar genişleyebilir olmalıdır. Son olarak da,

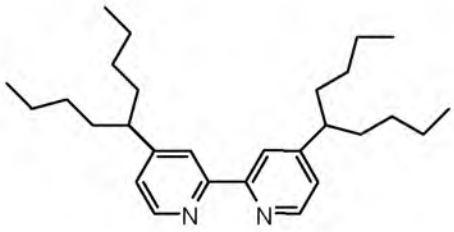
ligant ile metal arasında güçlü bir kompleks oluşmalıdır. Neticede ATRP dengesinin pozisyonu ve dinamikleri her sistemin kendine özgüdür.

Ligantların ATRP'deki önemi de ayrıca üç sebebe bağlanabilir. İlk olarak organik reaksiyon ortamındaki ligand, kullanılan metalin çözünmesini sağlar. İkincisi ligant, metal/ligant kompleksinin sterik ve elektronik özelliklerini ayarlar. Bu özellik, aktif ve pasif türler arasındaki dengeyi etkileyeceğinden oldukça önemlidir (Göbelt ve Matyjaszewski, 2000). Bir diğer sebep ise elektronik etki ile oluşan metal kompleksinin redoks kimyasını etkilemesidir. ATRP'nin geleneksel redoks başlatıcılı polimerizasyondan ayrılması ve ayrıca bir kontrol basamağının söz konusu olması için okside olmuş geçiş metalinin çoğalan polimer zincirlerini pasif türler oluşturmak yönünde deaktive etmesi gerekmektedir.

Katalizörün redoks potansiyeli ve halojene karşı olan ilgisi hem ligand hem de geçiş metalinden etkilenmektedir. Katalizör ne kadar aktifse kompleks o kadar indirgenir.

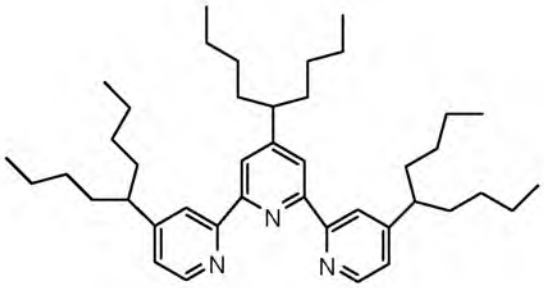
ATRP'de katalizör olarak çeşitli geçiş metal kompleksleri kullanılmıştır. Geçiş metali olarak en sık bakır kullanılmaktadır. Bakır genellikle azot içeren ligantlarla birlikte kullanılır. Azot içeren ligantlar iki, üç veya dört azotlu olabilirler. Bunlardan bazıları Şekil 2-9' da örnek olarak verilmektedir. En sık kullanılan bakır merkezli metal kompleksleri arasında Cu/bipiridil (bpy) ve Cu/N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA) kompleks sitemleri sayılabilir (Matyjaszewski ve Xia 2001). Azot bazlı ligand seçiminde faydalanılabilecek aktivite sıralaması şekil 2-10'da verilmektedir (Matyjaszewski ve ark., 2006).

ATRP için daha aktif katalizörlerin gelişimi üzerine devam eden çalışmalardaki amaç, reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi, daha ekonomik şartlar altında ilerleyen reaksiyonlarla daha yüksek kalitede ürün elde edilmesi ve bu sırada kontrol edilebilir kopolimerizasyon için monomer seçeneğinin artırılmasıdır.



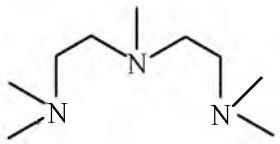
4,4'-di(5-nosil)-2,2'-bipiridin

dNbpy



4,4',4''-tris(5-nosil)-2,2':6',2''-terpiridin

tNtpy



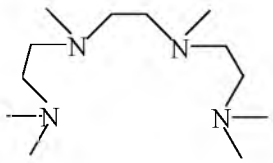
N, *N*, *N'*, *N''*, *N'''*-pentametildietilentriamin

PMDETA



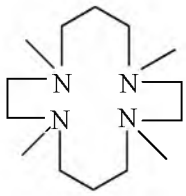
tris[2-(dimetilamino)etil]amin

Me_6TREN



1, 1, 4, 7, 10, 10-hekzametiltrietilentetraamin

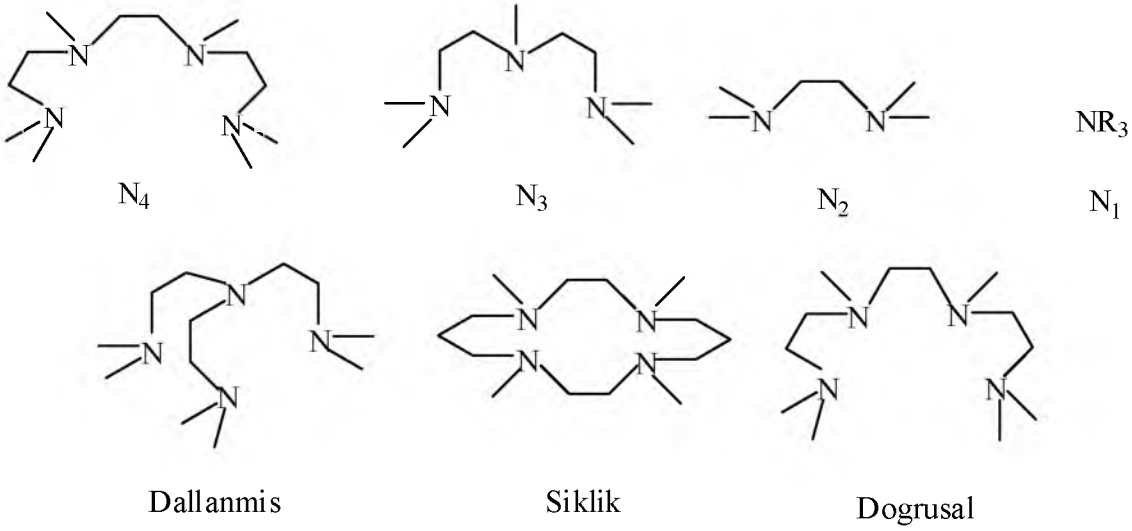
HMTETA



1, 4, 8, 11-tetraaza-1, 4, 8, 11-tetrametilsiklotetradekan

Me_4CYCLAM

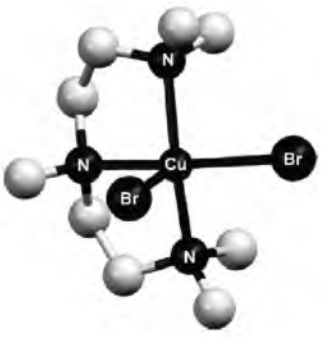
Şekil 2-9 ATRP'de bakır merkezle kullanılan bazı önemli azot esaslı ligantlar (Matyjaszewski ve Xia 2001)



Şekil 2-10 Azot bazlı bazı liganların azalan aktivite sıralaması (Matyjaszewski ve Xia 2001)

2.1.5.4. Cu/PMDETA kompleks sistemleri

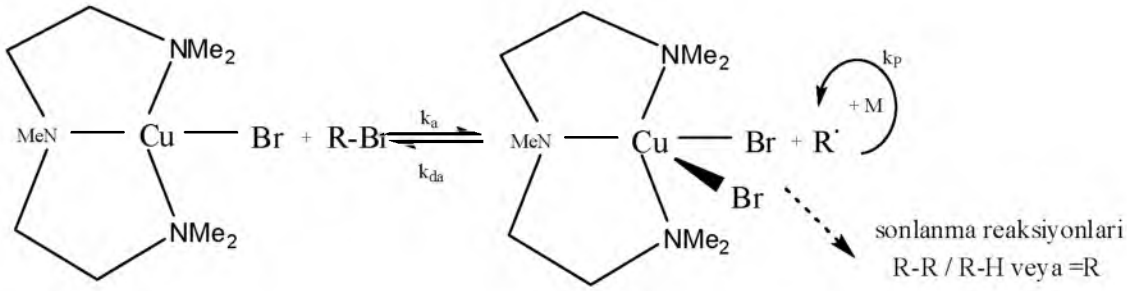
Üç dişli bir ligand olan *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilen triamin (PMDETA), çeşitli monomerlerin polimerizasyonunda kullanılan ve bakır (I) halojenür ile 1:1 oranında kullanıldığında kontrollü polimerizasyon potansiyeli yüksek olan bir bileşiktir (Pintauer ve Matyjaszewski, 2005). Cu/PMDETA kompleksi, bakır merkezli ATRP reaksiyonları arasında adı geçen etkili bir liganttır. Cu(I) kompleksinin bakır merkezli bir tetra koordine yapı oluşturduğu farz edilirse, oluşan ligantlı kompleks yapı nötral (PMDETA)CuBr şeklindedir. Cu(I) ve PMDETA arasında farklı yapıda başka bir kompleks kaynaklarda bilinmemektedir. Bu yapının kristallendirilmesi ise henüz başarılamamıştır. Buna karşılık Cu(I)/Cu(II) karışık sistemi, Cu(I) kompleksi $CuCl_2$ tarafından kararlı hale getirilerek yapısal olarak karakterize edilebilmektedir. Cu(I)'e oranla $CuBr_2$/PMDETA kompleksi daha kararlıdır ve kristal yapısı Şekil 2-11'de görülmektedir.



Şekil 2-11 [Cu^{II}(PMDETA)Br_2] kompleksinin kristal yapısı (Pintauer ve Matyjaszewski, 2005)

Yapıdaki Cu(II) kare piramit şeklinde üç azot atomu ve iki brom atomu tarafından sarılmıştır. Her iki Br atomunun Cu(II) atomuna olan uzaklığı birbirinden farklıdır ve bu da kompleksin ATRP deki reaktivitesini artırmaktadır. Çünkü böylece daha zayıf bağ ile azota bağlanmış olan Br atomunun yapıdan koparak yerine başka bir atom bağlanması daha kolay olur. Bu şekilde büyüyen zincirler ile katalizör arasındaki transfer oldukça hızlıdır.

PMDETA sistemi için önerilen polimerizasyon mekanizması Şekil 2-12'de gösterilmektedir. Stiren ve metil metakrilat gibi monomerler için CuBr ile PMDETA arasındaki 1:1 lik oran idealdir (Matyjaszewski, 2000).



Şekil 2-12 Cu/PMDETA sistemi için ATRP genel mekanizması (Matyjaszewski, 2000)

2.1.5.5. ATRP reaksiyonları üzerine çözücü etkisi

Genel olarak radikal polimerizasyon, iyonik reaksiyonlara oranla çözücü etkilerine daha az duyarlıdır. Ancak ATRP katalizörünün yapısı ve reaktifliği çözücüden büyük ölçüde etkilenmektedir. Çözücü, hem reaksiyon hızı hem de elde edilen polimerin özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

ATRP reaksiyonları, kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu gibi homojen sistemlerde gerçekleştirilebildiği gibi emülsiyon veya süspansiyon polimerizasyonu gibi heterojen ortamlarda da gerçekleştirilebilmektedir. Çözücü olarak toluen, ksilen gibi apolar bileşikler kullanılabildiği gibi, etilen karbonat, DMF, su gibi polar bileşikler de kullanılabilir (Monge ve ark., 2004). Çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonuna oranla daha yavaş olmaısna rağmen, özellikle de oluşam polimerin kendi monomerinin içinde çözünmediği durumlarda çözücü kullanılması gerekli hale gelmektedir.

Çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, çözücüye transfer sabitinin minimum olmasıdır. Ayrıca kullanılan çözücü katalizöre bağlanmamalı, ligant/katalizör sistemini çözmemelidir. Daha çok polar çözücülerin neden olduğu, yan reaksiyonlar minimuma indirilmelidir. Polar çözeltilerin reaksiyon ortamındaki Cu(I) ve Cu(II)'nin çözünürlüğünü artırarak reaksiyon hızını artırdığı bilinmektedir (Matyjaszewski ve ark., 1998c).

2.1.5.6. ATRP reaksiyonları üzerine reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkisi

ATRP reaksiyonlarında polimerizasyon hızı sıcaklık ile, hem radikal çoğalma hız sabiti hem de atom transfer denge sabitinin artışından dolayı doğru orantılı olarak

artar. Radikal büyüme basamağındaki aktivasyon enerjisinin, radikal sonlanma basamağınınkinden daha yüksek oluşu nedeniyle büyüme hız sabitinin sonlanma hız sabitine oranı büyüktür ve yüksek sıcaklıkta daha iyi 'kontrol' (yaşayan olma özelliği) sağlanır. Fakat yüksek sıcaklıklarda zincir transferi ve diğer yan reaksiyonlar açığa çıkar (Matyjaszewski ve ark., 1997a). Genellikle sıcaklık arttıkça katalizörün çözünürlüğü artsa da, katalizörün bozunması da sözkonusu olabilir (Percec ve ark., 1996; Uegaki ve ark., 1997). Optimum sıcaklığın seçilmesi, monomer, katalizör ve de hedeflenen molekül ağırlığına göre belirlenmelidir.

Yüksek monomer dönüşümlerinde büyüme hızı oldukça yavaşlasa da, yan reaksiyonların hızında belirgin bir değişim gözlenmez. Çünkü yan reaksiyonların çoğu monomer derişimine bağlı değildir. Reaksiyon süresinin monomer dönüşümü %100 olana kadar uzatılması genellikle son ürünün polidispersitesinde belirgin bir artış oluşturmaz fakat, uç grupların kapanmasına sebebiyet vererek polimerleşmeyi durdurur (Matyjaszewski, 2000). Dolayısıyla uç grup fonksiyonelliği kazandırılacak polimerlerin sentezinde veya blok kopolimerlerin sentezinde uç grup aktifliğinin kaybolmaması için monomer dönüşümünün %95'ten fazla olmaması önerilmektedir.

2.1.5.7. ATRP' de kullanılabilecek katkı maddeleri

Bazı durumlarda başarılı bir ATRP reaksiyonu için katkı maddesi kullanmak elzem olabilir. Mesela aluminyum veya diğer metal alkoksitler gibi bir lewis asidinin kullanılması, metil metakrilatın Ru ortamında kontrollü polimerizasyonu için gereklidir (Kato ve ark., 1995; Ando ve ark., 2000; Guo ve ark., 2000). Aksi halde reaksiyon ya hiç gerçekleşmez, ya da oldukça yavaş gerçekleşir. Polimerizasyon, su gibi polar çözücülerin varlığında da hızlandırılabilir (Wang ve Armes, 2000). Ayrıca fosfinler gibi güçlü nükleofillerin varlığı ise bazı durumlarda işlemin sonlanmasına sebebiyet verebilir (Matyjaszewski ve ark 1997b).

2.1.6. Atom transfer radikal polimerizasyonu ile blok kopolimer sentezi

Polimer zincirinin ucunda aktifleştirilmiş bir alkil halojenürün bulunması sayesinde di-, tri- ya da multiblok kopolimerlerin ATRP ile sentezi gerçekleştirilebilir. Blok kopolimerler, ATRP veya başka bir sentez yöntemi ile sentezlenmiş bir makrobaşlatıcı kullanılarak hazırlanabilir. Ayrıca, ardışık blokların geliştirilmesi de bir

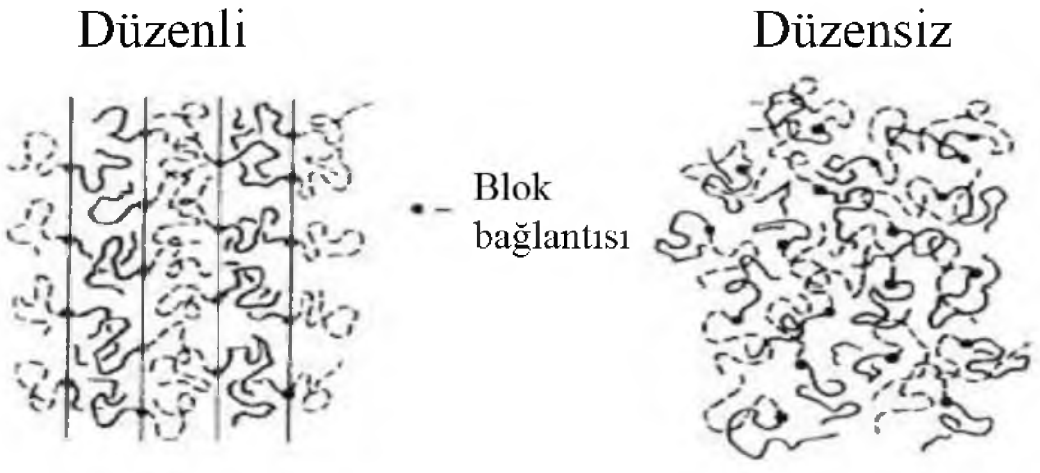
makrobaşlatıcıya ardı ardına yeni monomer eklenmesiyle veya reaksiyonun tamamlanmasına yakın bir zamanda ikinci bir monomerin reaksiyon ortamına ilavesiyle başarılabilmektedir.

ATRP'nin keşfedilmesinden kısa bir süre sonra çok çeşitli monomerlerin uç gruplarının korunarak ve molekül ağırlıkları ile polidispersitelerinin kontrol edilerek sentezinin kolaylaştığı fark edilmiştir (Matyjaszevski ve Wang, 1995). Böyle reaksiyonların ilk örneği Poli(metilmetakrilat-b-stiren) olmuştur. O zamandan günümüze pek çok di- ve triblok kopolimerler rapor edilmiş ve kaynak araştırması kısmında detaylarıyla tartışılmıştır.

3. KENDİLİĞİNDEN TOPLANMA VE MİKROFAZ AYRILMASI

Blok kopolimerler, periyodik olarak sıralanmış nano ya da mikro boyutta dizinler oluşturacak şekilde yapılar sergilerler. Bu özellikleri nedeniyle de dikkatleri üzerlerine çekmektedirler.

Bir blok kopolimer zincirinde, kimyasal olarak birbirinden farklı olan ve birbirine kovalent bağlarla bağlanan iki ya da daha fazla polimer zinciri bulunur. Birbirinden farklı her bir zincir bir blok olarak adlandırılır. Örnek olarak A ve B bloklarından oluşan bir diblok kopolimeri düşünelim. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, blok kopolimer kütlesi, blokların birbiri içine geçtiği gelişi güzel formdadır (Şekil 3-1). Sıcaklık artırılarak her iki zincirin serbest hacimlerinin, birbiri içerisinden geçişlerine imkan tanıyacağı bir değere ulaşıldığında, A ve B blokları serbest enerjilerini en aza indirgeyecek şekilde birbiri içerisinden kayarak uzaklaşır ve sırasıyla yüksek ve alçak bloklar oluşturacak şekilde bir ayrılmaya uğrar. Bu şekilde birbirinden ayrılmış her bir blok bir mikrofaz olarak adlandırılır. Mikrofazların tamamen ayrılması, A ve B bloklarını bir arada tutan kovalent bağlar nedeniyle engellenir. Sistem, bu karışma ve ayrılma işlemleri arasında bir dengeye ulaşır.



Şekil 3-1 Diblok kopolimerlerde lamelar yapı oluşturacak şekilde mikrofaz ayrılmasının şematik gösterimi

Blokların faz davranışları, farklı monomerler arasındaki etkileşimin serbest enerjisini ortaya koyan üç deneysel parametre ile kontrol edilebilir (Vavasour ve Whitmore, 1992). Bunlar, polimerizasyon derecesi (N), kompozisyon (f) ve A-B Flory-Huggins etkileşim parametresidir (χ). A ve B karışımını, kopolimer blokları yerine A ve

B homopolimerlerinden oluşan bir blend olarak düşünürsek, aşağıda verilen Flory-Huggins eşitliği, bu parametrelerin blendin serbest enerjisini nasıl etkilediklerini yaklaşık olarak tanımlar.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{k_b T} = \frac{1}{N_A}\ln(f_A) + \frac{1}{N_B}\ln(f_B) + f_A f_B \chi \qquad (3.1)$$

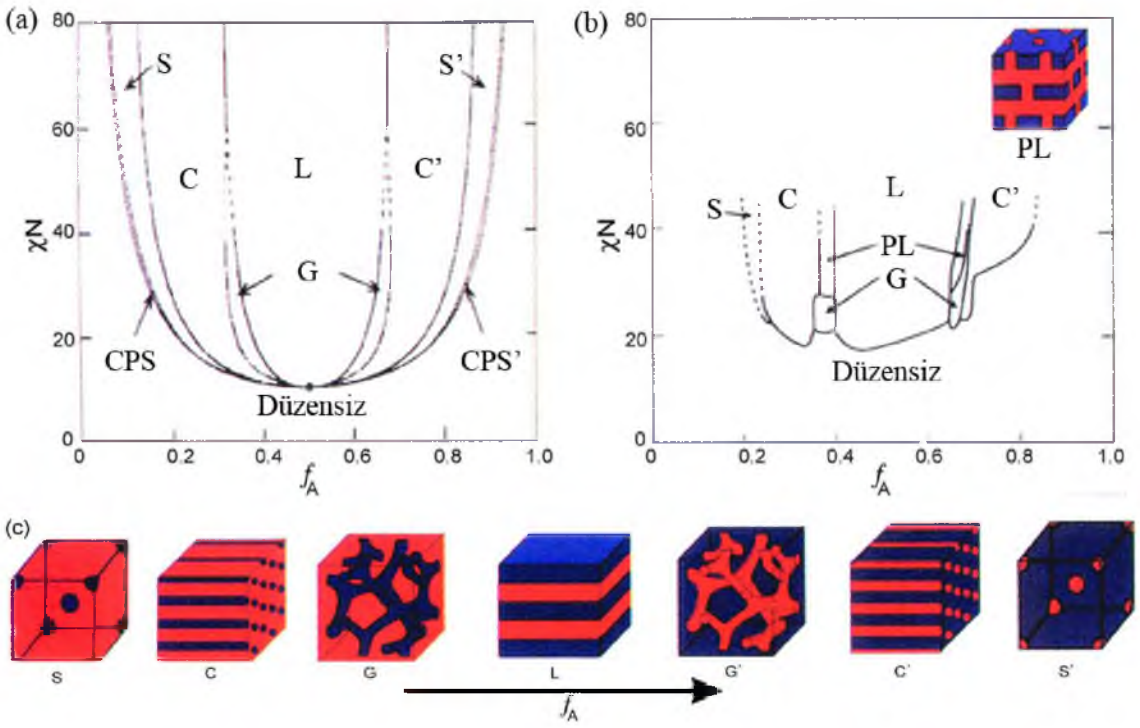
Bu eşitliğin sağında yer alan ilk iki terim, ya A'nın B'ye karşı fraksiyonunun değiştirilmesi ya da A ve B'nin zincir uzunluklarının değiştirilmesi ile ayarlanabilir. Eşitliğin üçüncü teriminde yer alan χ değeri A ve B moleküllerinin kimyasal yapısına ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Genel olarak, χ değeri aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\chi = \frac{a}{T} + b \qquad (3.2)$$

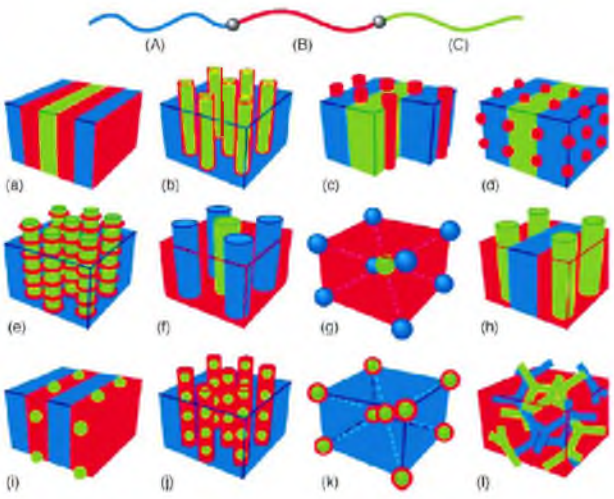
Burada a ve b ifadeleri belli bir polimer blendinin verilen kompozisyon değerine bağlı, deneysel olarak gözlemlenebilen sabit değerlerdir. Deneysel olarak, χ değeri sıcaklıkla kontrol edilebilmektedir. Blendlerdeki mikrofaz ayrılmasından farklı olarak, blok kopolimerdeki blokların birbirine kovalent bağ ile bağlı olması, mükemmel ayrılmayı sağlar ve sonuçta, diblok kopolimer zincirleri, A ve B kısımlarını bir arayüzün zıt yanlarına ayıracak şekilde organize olur. Burada birbirine zıt kimyasal yapıdaki A ve B blokları bir taraftan zincirlerin bağlantı noktasını aşırı germemeye çalışırken, diğer yandan da termodinamik kararlılığa ulaşabilmek için birbirleri ile olan etkileşimi en aza indirmeye çalışır (Bates ve Fredrickson, 1990). İki bloğun birbirinden ayrılma kuvveti χN ile gösterilir. χN <10 olduğunda, simetrik bir diblok kopolimerin düzensiz hale geçmesi (ya da düzen-düzensizlik sıcaklığından (ODT) geçmesi) beklenir. ODT'nin altında ve A bloğunun hacim fraksiyonunun (f_A) çok küçük olduğu durumda, B matrisi ile çevrelenmiş kütle merkezli kübik örgüde küreler gözlenir. f_A değeri, 0,5'ten yukarı doğru gittikçe, daha az olan bloklar, ilk önce hekzagonal örgüdeki silindirleri, daha sonra sürekli devam eden çift giroid yapıları (bicontiuous double gyroid) ve en sonunda da lamelar yapıları oluşturur. Blok bölgelerinin boyutu ve periyodikliği de polimerizasyon derecesine (N) ve segmentler arası etkileşimlere (χ) bağlı olarak Şekil 3-2.'de gösterildiği gibi değişim sergiler (Bates ve Fredrickson, 1990; Bates ve Fredrickson, 1999).

Üç farklı bloktan oluşan ABC şeklindeki bir triblok kopolimerde gözlenen morfolojiler, diblok kopolimerlerdekinden biraz daha farklıdır. Bu farklılık, morfolojiyi

etkileyen bağımsız değişkenlerden ikisinin üç farklı bileşene bağlı olarak değişmesinden kaynaklanır. Mesela Flory-Huggins etkileşim parametresi χ, üç farklı bileşen için, χAB, χBC, χAC olurken, hacim fraksiyonları ise, $f_A + f_B + f_C = 1$ olarak değişir ve bu durumda ortaya çıkan morfolojiler daha da çeşitlenir. Şekil 3-3.'de triblok kopolimerlerin göstermiş oldukları kompleks morfolojiler görülmektedir.



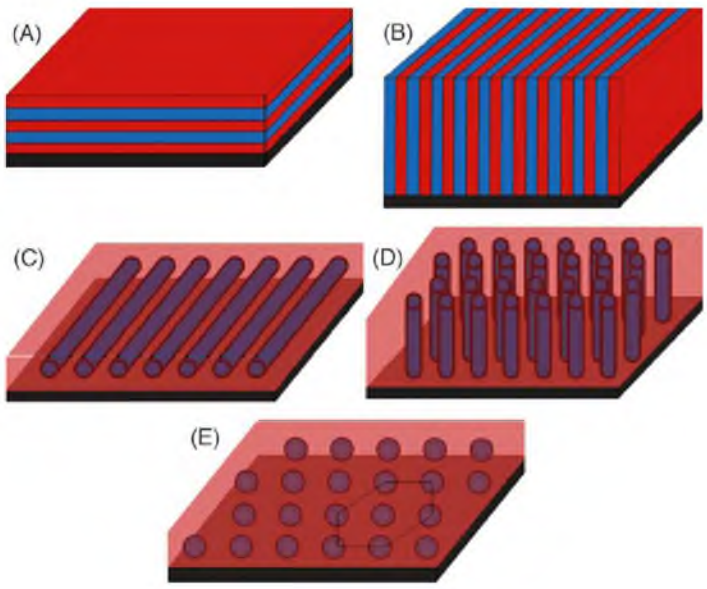
Şekil 3-2 a) Blok kopolimerlerin faz diagramına göre beklenen kendiliğinden toplanma davranışları, b) Deneysel olarak belirlenen faz diagramı c) Diblok kopolimerlerin iki bloğun uzunluğuna ve hacim fraksiyonuna bağlı olarak sergiledikleri geometriler (Segalman, 2005)



Şekil 3-3 Lineer ABC triblok kopolimerlerin sergilediği morfolojiler (Segalman, 2005)

Kütle halindeki blok kopolimerin iki boyuta indirgenecek şekilde inceltilmesi ile blok kopolimer ince filmleri oluşur. Blok kopolimerlerin ince film halinde sergiledikleri mikrofaz ayrılması davranışı yüksek yoğunlukta veri depolama, nanolitografi ve daha pek çok uygulamaları olan geniş bir alandır.

Kütle halinde iken hekzagonal örgüde silindirik veya kütle merkezli kübik örgüde küresel olan yapılar, ince film halinde döküldüğünde, paralel silindirik çizgiler veya noktalardan oluşan dizinler oluşturmaktadır. Simetrik blok kopolimerlerde gözlenen lamelar yapılar da, ince film halinde iken Şekil 3-4'te görüldüğü gibi substrata dik veya paralel yönlenmeler sergilemektedir. Dikey silindirler ve küreler, veri depolamada kullanılan hekzagonal dizinlerin desenlenmesinde kullanılırken, yüzeye paralel uzanan silindirlerle dikey duran lamelar yapılar nanotellerin desenlenmesinin ilgi alanına girer (Segalman, 2005). Dikey silindirik ve küresel formlardaki ince filmlerin uygulamalarında küresel blokların büyüklüğü ve hekzagonal dizinin kusursuzluğu birincil öncelik taşırken, substrata dik lamelar ve paralel silindirik düzenlemelerde geniş ölçeklerde sürekli olarak uzunluklarının kontrolü korunmaya çalışılmaktadır.



Şekil 3-4 İnce film olarak sınırlandırıldığında blok kopolimerlerin substrat yüzeyine dik ya da paralel yönlenme ile sergiledikleri morfolojiler. a) Substrat yüzeyine parelel uzanmış lamelar, b) Substrat yüzeyine dikey uzanmış lamelar, c) Paralel uzanan silindirik, d) Dikey silindirik, e) Küresel yapıları göstermektedir. (Segalman, 2005)

3.1. Nano Ölçekte Malzemelerin Fabrikasyonu

Kütle halinde kullanıldıklarında ilaç salınımından yapısal malzemelere kadar dağılım gösteren çok çeşitli uygulamalara sahip olan blok kopolimerler, ince film haline getirildiklerinde ise geleneksel litografik tekniklerde mümkün olmayan uzun ölçeklere erişim özelliği sağlama olasılığı nedeniyle ilgileri özellikle üzerine çekmektedir.

Büyük ilgi toplayan alanlardan biri, optik litografi ile mümkün olmayan uzunluk ölçeğinde mikro elektronik bileşenlerin desenlenmesidir. Mevcut elektroniklerde kullanılan pek çok aygıt, blok kopolimer ince filmleri kullanılarak basitçe küçültülebilmektedir. Mesela, yüksek yoğunluklu sabit diskler, desenlenmiş polimer blokları kullanıldığında, optik litografi teknikleri kullanılarak desenlenen sürücülere oranla, birim başına çok daha fazla sayıda manyetik bit ile desenlenerek yapılabilmektedir. Diğer yeni uygulamalarda ise blok kopolimer ince filmin doğrudan şablon olarak kullanılması kabiliyetine dayandırılır. Bunlara örnek olarak da poli (etilenoksit) (PEO) içeren blok kopolimerler verilebilir. Bunlar, özellikle de elektrolit kanalı dikey yönelimle yönlendiğinde batarya veya yakıt pillerinin elektrolit tabakası olarak kullanılabilir. Ayrıca iletken polimerlerin ve metal içeren blok kopolimerlerin sentezinin geliştirilmesiyle kazanılan, nanometrik ölçekte materyal desenleyebilme yetisi, diğer birçok uygulamaya kapı açmaktadır.

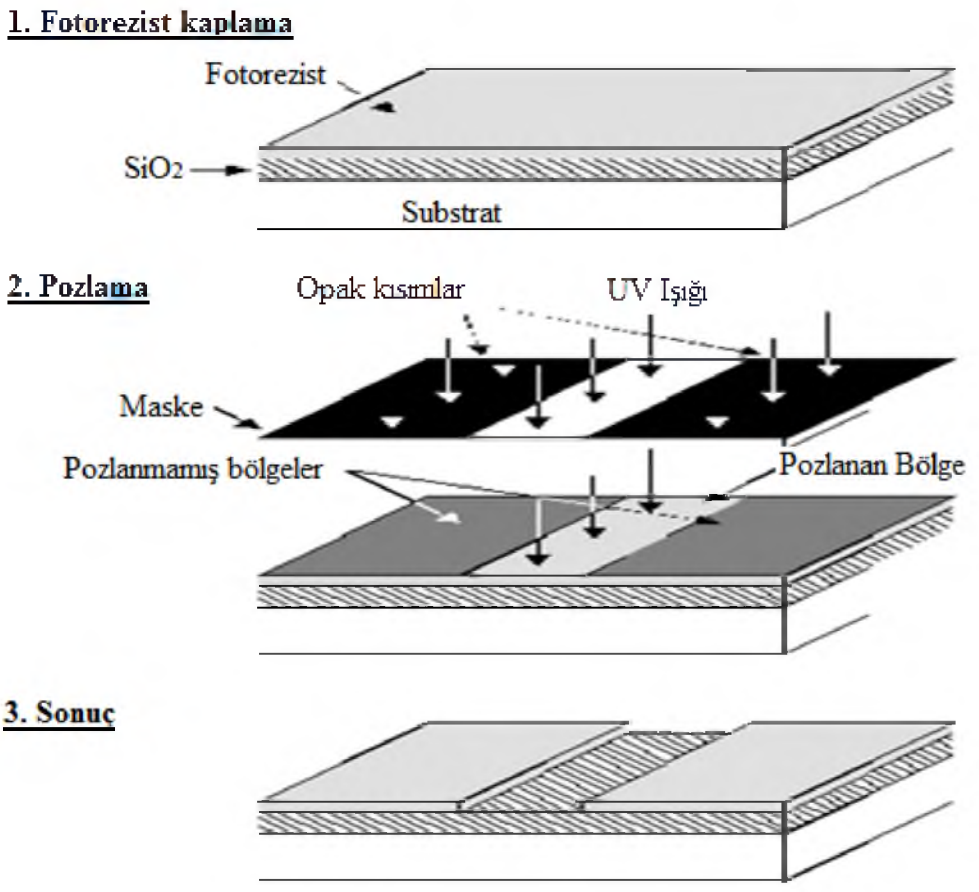
Nano ölçekte yapıların üretilmesi genel olarak iki kategoride incelenir. Bu kategorilerden biri olan "yukarıdan aşağı" (*top-down*) tekniği, genellikle, altta yatan substratı desenlemek için blok kopolimerden transfer edilen desenlerin kullanıldığı yarı iletken endüstrisinin geleneksel metotlarına karşılık gelmektedir. İkincisi ise aktif bileşenlerin doğrudan kendiliğinden toplanmasıyla gerçekleştirilen "aşağıdan yukarı" (bottom-up) tekniğidir.

3.1.1. Yukarıdan aşağı (top-down) üretim yöntemleri

İntel şirketinin kurucularından Gordon Moore'un (1965) bilgisayar çağının başlarında yapmış olduğu öngörü, her 18 ayda bir entegre devre üzerine yerleştirilebilecek devre sayısının iki katına çıkacağını ve büyüklüğünün yarıya ineceğini, bunun bilgisayarın işlem kapasitesinde büyük artışlar yaratacağını, üretim maliyetlerinin düşme eğilimi göstereceğini ifade etmektedir. Moore'un öngürdüğü gibi, yıllara göre bilgisayarda kullanılacak transistör sayısını ve bu transistörlerdeki

küçülmeyi grafiğe geçirecek olursak, 2020'li yıllara gelindiğinde, üretilen bilgisayarların moleküler boyutlara kadar gelip dayanması beklenir. Bugün daha küçük boyutlara olan yönelimle birlikte, azalan difüzyon mesafesi, artan yüzey/hacim oranları, hızlı bir şekilde geleneksel optik litografinin limit değerine yani, yaklaşık olarak 100 nm'ye ulaşmaktadır. Ancak optik litografi ile gelinen teknoloji, öne sürülen bazı alternatif yöntemler haricinde oldukça pahalıdır.

Günümüzdeki optik litografi tekniklerinin tümü aynı temel prensibe dayanmaktadır. Malzemenin elektromanyetik ışımaya maruz bırakılması ile kimyasal olarak değiştirilen bölgelerin ya çok çözünür, ya da hiç çözünmez hale getirilmesi şeklinde uygulanır. Bu şekilde oluşturulan resim daha sonra ya aşındırma ile ya da hemen akabinde malzeme depozisyonu ile bir başka katmana aktarılabilen kabartma bir yapıya dönüştürülür. Kısaca optik litografi, işlem yapılmayacak bölümlerin bir maske aracılığıyla korunması ile, materyalin ultraviyole ışığa maruz bırakılmasıdır. Ancak bu yöntem, ışığın dalga boyuyla (mikronaltı düzeyde) sınırlı kalmıştır.



Şekil 3-5 Yukarıdan aşağı yaklaşımıyla optik litografi uygulanması

Çok büyük paralel pozlamaların kullanıldığı optik litografinin yerine, elektron demeti litografisi (*electron beam lithography*) kullanılarak daha küçük aralıklı yapılar oluşturulabilir. Elektron dalga boyunun 0,1-1 nm düzeyinde olması sayesinde elektron demetlerini 1nm boyutlarında odaklamak teorik olarak mümkündür ancak, bu yöntemde de her bir parça yüzeye tek tek yazılmaktadır. Bu durumda tümleşik devre yapımında elektron demeti litografisinin hızı yetersiz kalmaktadır.

Girişim litografisinde (*interference lithography*), mikronaltı uzunluk ölçeğindeki resisti doğrudan desenlemek için birbiriyle uyumlu lazer ışınları arasındaki etkileşimden yararlanılır (Divliansky ve ark., 2003). Alan-tabaka dizin litografisinde (*zone-plate array lithography*) ise, X ışını kaynağını odaklamak için Fresnel alan tabaka dizini kullanılarak benzer sonuçlar elde edilebilir (Djomehri ve ark., 1998). Fakat bu tekniklerin her ikisinde de pahalı donanımlara ihtiyaç duyulur.

Yukarıda anlatılan litografik yöntemlerin bahsedilen çeşitli dezavantajlarına çözüm olarak, yüzeylerin tekrarlanabilir ve nispeten ucuz sayılabilecek bir şekilde desenlenebildiği nano baskılama litografisi(*nano imprinting lithography*) önerilir. Bu yöntemde ise, başka bir yolla desenlenmiş ve model olarak kullanılacak bir mastıra ihtiyaç duyulur. Bu konuda kendiliğinden toplanmış blok kopolimer ince filmlerinin litografik maske olarak kullanılmasıyla, ihtiyaç duyulan desenlerde daha ucuz alternatifler üretilebilmektedir. Bu yeni yöntem "kendiliğinden toplanan blok kopolimer litografisi" olarak adlandırılabilir. Bunun için, blok kopolimer ince filmi, istenilen materyale yoğun bir seri nano ölçekteki deseni transfer etmek için feda edilebilecek bir tabaka olarak kullanılır. Bu amaçla genel olarak ulaşılmak istenen hedef, kapasitörler ve biyoçiplerden, kuantum nokta dizinlerine ve transistörlere kadar uzanan çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere, geniş ölçekte üniform yapılar hazırlamayı başarmaktır.

3.1.2. Aşağıdan yukarı (buttom-up) üretim yöntemleri

"Yukarıdan aşağı" yaklaşımında olduğu gibi altta yatan substrat tabakasının aşındırılması yerine, "aşağıdan yukarı" tekniğinde fonksiyonel bir materyal, bir blok kopolimerin nano ölçekli bloklarında hapsedilerek, nanofiltre veya kataliz gibi uygulamalarda kullanılabilir.

Teorik olarak aşağıdan yukarı yaklaşımı, yukarıdan aşağı tekniğinin tam tersine, bir araya gelmiş daha küçük alt birimlerle başlar, kullanılan yönteme bağlı olarak da

kontrol basamakları çeşitlendirilerek son ürün elde edilir. Aşağıdan yukarı yaklaşımında inorganik substrat üzerine, doğrudan doğruya kuvvet mikroskobu kullanılarak atomik ya da moleküler düzeyde yerleştirme uygulanabildiği veya çeşitli biriktirme ya da büyütme yöntemleri kullanılarak yapılar inşa etme gibi teknikler kullanılabildiği gibi, yüzey üzerine polimer moleküllerinin çeşitli yöntemlerle sentezi de yapılabilir. Hemen hemen bütün biyolojik makromoleküller ve minerallenmiş biomalzemeler içeren pek çok biyojenik yapılar, aşağıdan yukarı teknikleri kullanılarak inşa edilebildiği için oldukça ilgi çekici bir yaklaşımdır (Brushan, 2003). Son zamanlarda bu alana olan ilginin artması, blok kopolimerlerin, geleneksel yarı iletken endüstrisinin ötesinde geniş alanlarda yeni uygulamalara olanak sağlayacağının anlaşılmasından kaynaklanmaktadır.

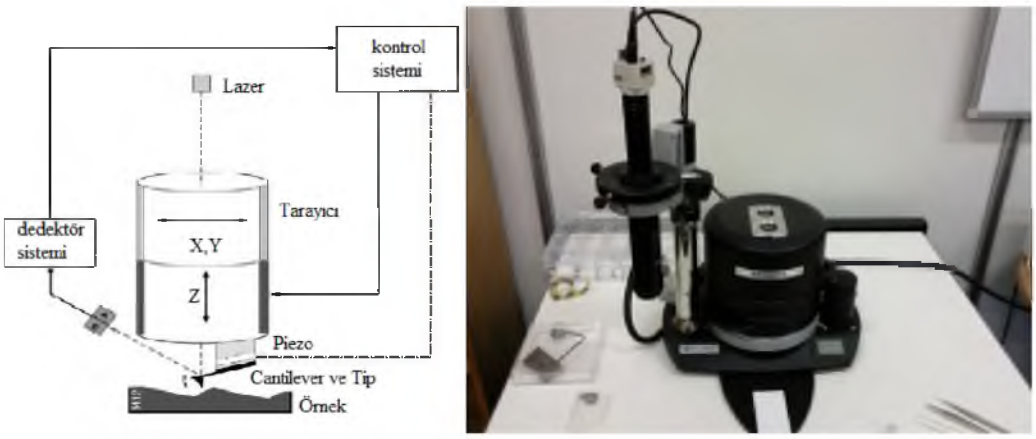
3.2. Nanometre Ölçeğinde Dizilimin Görüntülenmesi ve Analizi

Blok kopolimerlerdeki faz ayrılmaları çeşitli teknikler kullanılarak görüntülenebilir. Bunlar arasında scanning probe mikroskobu (SPM) veya başka bir deyişle atomik kuvvet mikroskopu (AFM), taramalı elektron mikroskopu (SEM), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), dar açılı X-ışınları saçılımı, geniş açılı X-ışınları saçılımı teknikleri ile, blok kopolimerlerin tek tabakalı davranışlarını incelemek için yüzeyde quasi elastik ışık saçılımı, ışık salan polimerlerin çalışılmasında floresans mikroskopisi, adaların ve deliklerin gelişiminin incelenmesinde optik mikroskop, grazing incidance dar açılı X-ışınları saçılımı (GISAXS), grazing incidance dar açılı nötron saçılımı (GISANS) yöntemleri sayılabilir. Bu başlık altında bu yöntemlerden en çok kullanılanları açıklanacaktır.

3.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Blok kopolimer film morfolojilerinin incelenmesinde en çok kullanılan yöntem atomik kuvvet mikroskopudur (AFM). Taramalı prob mikroskobu (SPM) olarak da adlandırılabilir. Yüzey yapısının görüntülenmesinde kullanılan nispeten ucuz laboratuar donanımlarından biridir. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli (tip) denge çubuğu numune üzerinde raster düzeninde tarama yapar. AFM'de silisyum, silisyumoksit veya silisyumnitrürden yapılmış keskin bir tip (iğne), genellikle silisyum oksitten yapılan belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna (cantilever) bağlanmıştır. Denge çubuğu yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasında

elektrostatik, van der Walls, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi güçlerin oluşumu nedeniyle denge çubuğunda küçük oynamalar olur ve bu oynamaların optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Söz konusu denge çubuğunun yüzeyi tarayabilmesi, tipin sürekli olarak yüzeyle teması ile mümkündür. Ancak bu durumda yüzeyin hasar görmesi ve görüntünün bozulması kaçınılmaz olur. Bunu önlemek için tip yüzeye sadece çok kısa sürelerle periyodik olarak temas edip sonra tekrar yüzeyden uzaklaşır (tıklama modu). Cantilever'da oluşan hareket uç üzerine yansıtılan lazer yardımı ile dedektöre gönderilir ve böylece yüzey morfolojisi oluşturulmuş olur.



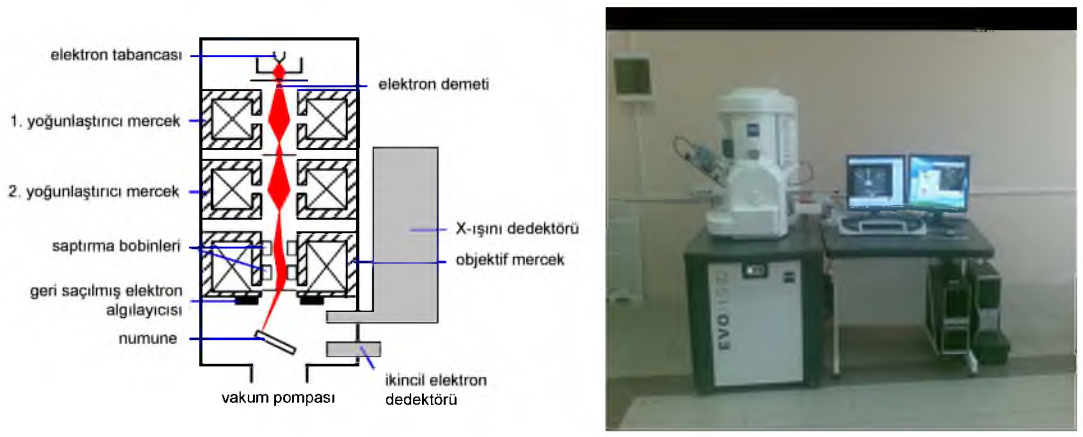
Şekil 3-6 AFM sisteminin işleyişinin şematik olarak gösterimi ve cihazın görünümü

Polimer filmlerinde kullanılan en genel yöntem, genellikle silikon veya silikon nitrit kristalinden yapılan tipin, yüzeyin hemen üzerinde titreşim hareketleri yapması ile gerçekleştirilen tıklama modlu AFM dir. Yüzeydeki sert veya yumuşak tabakaların varlığına göre iğnenin titreşim frekansının değişmesi sayesinde yüzeyin topografisi ortaya çıkar. AFM ölçümü çoğunlukla, silikon veya mika yüzeyine dökülmüş filmler üzerinde, oda sıcaklığında ve atmosfere açık ortamda gerçekleştirilir. Paralel silindirik bloklar gibi gömülü yapıların tıklama modunda açıkça seçilebilen yüzey topografisi görüntülemeleri oldukça önemli bir konudur. Bu durum, yüzeydeki sertlik farkına bağlı olarak iğnenin titreşiminde meydana gelen değişiklikten kaynaklanır (Knoll ve ark., 2001). AFM ile ölçüm esnasında ısıtma işleminin uygulandığı *in situ* tekniği sayesinde yüzey morfolojilerinin ısıl faz geçişleri de takip edilebilmektedir (Harrison ve ark., 2000b).

3.2.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (scanning Electron Microscope, SEM), elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanarak görüntü elde eden elektrooptik prensiplere dayandırılarak tasarlanmış bir cihazdır. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımının yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir.



Şekil 3-7 Taramalı elektron mikroskobunun şematik olarak çalışma prensibi ve cihazın görünümü

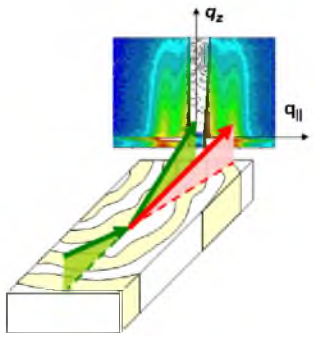
Taramalı elektron mikroskobu, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3-6). Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru

hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Taramalı elektron mikroskopunun blok kopolimerlerde kullanımı daha çok ince film yapılarının fotoğraflanmasına yöneliktir. Özellikle PS-b-PMMA diblokları ile yapılan çalışmalarda, PS bloklarının UV ışığına maruz bırakılması veya PMMA bloğunun asetik asit ile aşındırılması neticesinde ortaya çıkan PMMA veya PS bloklarının görüntülenmesinde kullanılmaktadır (Harrison ve ark, 2000; Guarini ve ark., 2002; Kim ve ark., 2003;Park ve ark., 2007).

3.2.3. X-ışınları veya nötron yansıtırlık ölçümleri (GISAXS ve/veya GISANS)

X-ışınları veya nötron yansıtırlık teknikleri, nanodesenlenmiş yüzeylerin ve ince film yüzeylerinin incelenmesinde kullanılan bir şaçılım tekniğidir. Prob ucundan proton saçılımı gerçekleştirildiğinde GISAXS (Grazing Incidance Small-Angle X-Ray Scattering), nötron saçılımı gerçekleştirildiğinde ise GISANS (Grazing Incidance Small-Angle Neutron Scattering) olarak isimlendirilir.



Şekil 3-8 GISAXS sistemini ile elde edilen görüntünün şematik gösterimi

GISAXS yöntemi ilk olarak Levine ve Cohen tarafından (1989), cam yüzeyine biriktirilmiş altın nano taneciklerinin incelenmesiyle tanıtılmıştır. Nanoteknolojinin gelişimiyle birlikte hızla gelişerek öncelikle yarıiletken yüzeyleri üzerinde quantum dotlar gibi sert malzemelerin karakterizasyonunda hemen ardından da ultra ince polimer filmleri, polimer blendleri, blok kopolimer filmleri ve diğer kendiliğinden organize olan nanoyapılı ince filmler gibi yumuşak malzemelerin incelenmesinde kullanılmıştır.

3.2.4. Optik mikroskopi

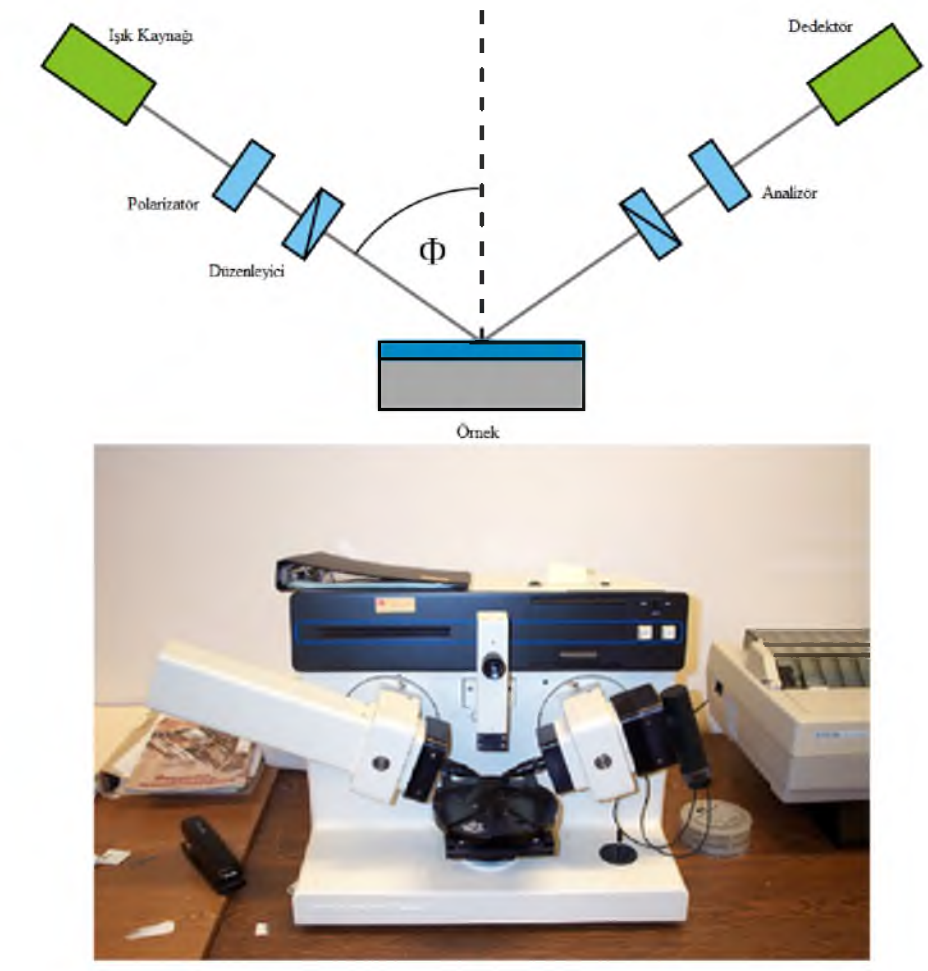
Optik mikroskop, temelde iki mercek sisteminden oluşur. Bir tek sistemin (objektif) verdiği görüntü, ikinci bir sistemle (oküler) daha da büyütülür. Böylece, bir büyüteçle elde edilebilenden çok daha yüksek bir büyütme gücü sağlanır. Mikroskop, bilim ve teknolojide geniş kullanım alanı bulur. Söz konusu büyütme sınırı, ışığın bir elektromagnetik ışınım biçimi olmasının getirdiği özelliklerden ötürü, aşılamaz. Işık, bir dalga hareketi olduğundan, çok küçük cisimler çevresinde hiç etkilenmeden bükülebilir. Bu durum, çok küçük cisimlerin görülmesini engeller. Bu yüzden, 2000'den daha fazla büyütme sağlayan mikroskopların yapılabilmesine karşılık, ışığın yapısından ötürü, ayrıntılı bir görüntü elde etmek olanaksızdır. Elektron dalgalarının dalga boyları, ışığınkine oranla çok daha kısa olduğundan, 2500 angstromdan (ya da $2,5x10^{-5}$ cm) küçük cisimleri büyütmede, elektron mikroskobu kullanılır. Objektif büyütmesi 3, 6, 10, 20, 40 ve 100 düzeyindedir. En yüksek büyütmeli objektifler yağ daldırmalı türdendir. Bunlarda, lam ile objektif ön merceği arasında bir yağ damlacığı bulunur. Mikroskop gövde silindirinin üst kesiminde oküler yer alır. Okülerin büyütme gücü çeşitli değerlerde olabilir (genellikle 6, 10 ve 15 kez). Mikroskobun toplam büyütmesi, objektif büyütmesi ile oküler büyütmesinin çarpımıyla elde edilir.

Blok kopolimer filmlerinin ada veya delik gibi kusurlarının görüntülenmesine optik mikroskop fotoğrafları kullanılabilmektedir. Mesela, Coulon ve arkadaşları (1993) PS-b-PMMA ince filmlerinin, Singh ve arkadaşları da (1995), poliolefin blok kopolimer ince filmlerinin yüzey görüntülemesinde optik mikroskoptan faydalamış ve ısıl işlem süresinin artırılması ile yüzeyde gözlenen adacıklarda belirgin bir azalma olduğunu vurgulamışlardır.

3.2.5. Elipsometri

Elipsometre, ışığın bir malzemeden geçmesi veya yansıması sırasında kutuplanmasında oluşan değişikliği ölçer. Kutuplanmadaki değişim genlik oranı Ψ ve faz değişimi Δ ile ifade edilir. Elde edilen veriler her bir malzemenin optik özelliklerine ve ölçülen filmin kalınlığına bağlıdır. Bu sayede blok kopolimer ince filmlerinin kalınlık tayininde oldukça fazla kullanılan bir yöntemdir. Çok tabakalı blok kopolimer filmlerinde tabakaların rafraktif indeks (optik yoğunluk) çeşitliliği ihmal edilebilir düzeydedir, dolayısıyla elipsometri tekniği genel bir film kalınlığı verisine ulaşmamızı sağlar.

Ayrıca elipsometre malzemelerin optik sabitlerinin, bileşiminin, kristalleşme seviyesinin, pürüzlülüğünün ve katkılama oranının belirlenmesinde de kullanılabilir.



Şekil 3-9 Elipsometri sisteminin işleyiş şeması ve cihazın görünümü

3.3. Blok Kopolimer İnce Filmlerinin Hazırlanması

Kendiliğinden toplanan blok kopolimer ince filmlerinin düzenlenişinde ilk karşılaşılan problem, sabit incelik ve düzgünlüğe sahip film dökebilmektir. Ayrıca polimer ince film uygulamalarının çoğunda nano yapılar oluşturmuş blokların geniş ölçekte düzenlenmesi gerekir. Teorik olarak, kendiliğinden toplanma prosesinde oluşan yapının termodinamik dengeye yakın olmasından dolayı düzgün ve kararlı düzenlenmeler oluşturması beklenir (Whitesides ve ark., 1991). İstenilen özellikte film elde edebilmenin yolu, uygun yöntemle film hazırlamanın yanı sıra, hazırlanan filmin uygun ısıl işleme veya çözücü işlemine tabi tutulmasını da gerektirir.

Bu başlık altında, ince film hazırlama yöntemlerinden ve hazırlanan filmlerin mikrofaz ayrılmalarına etki eden faktörlerden bahsedilecektir.

3.3.1. Döndürerek kaplama (spin coating), daldırarak kaplama (dip coating) ve çözelti dökme (solvent casting) yöntemleri

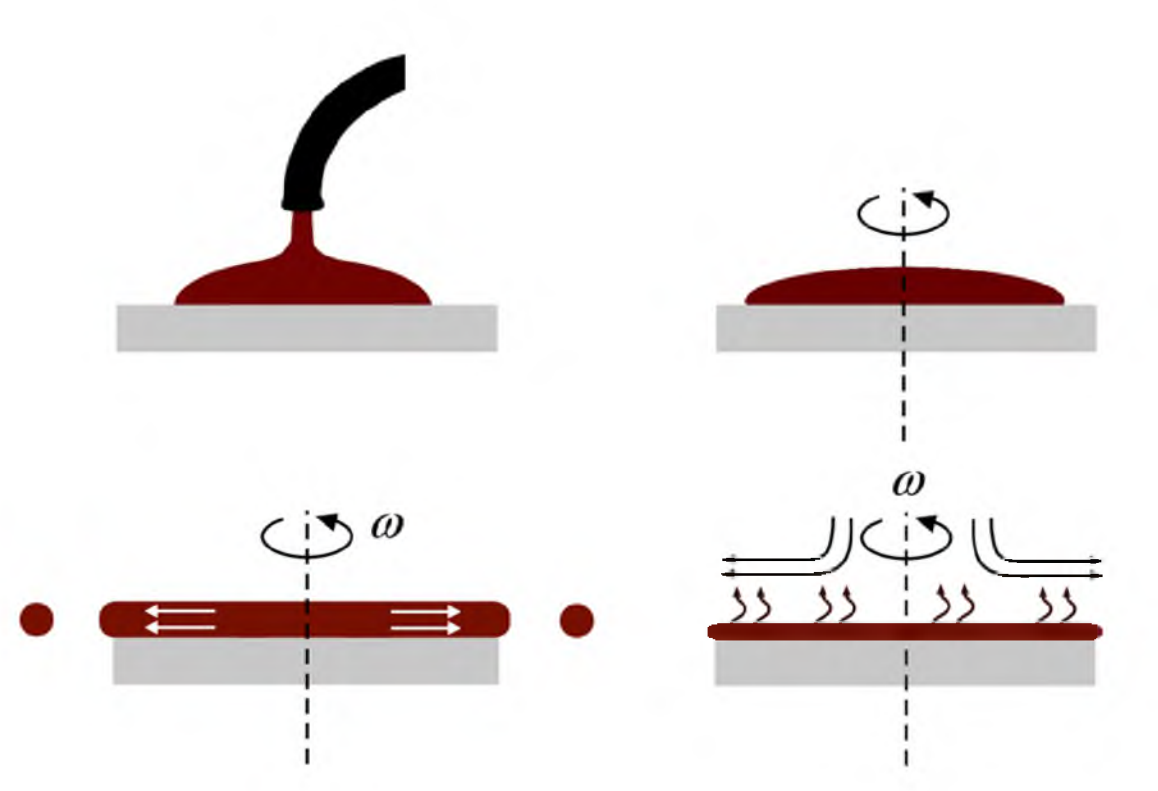
Döndürerek kaplama tekniğinde, uçucu bir organik çözücü içerisinde hazırlanan seyreltik polimer çözeltisinin (yaklaşık kütlece %1-5'lik) bir damlası, dönmekte olan katı bir substrat üzerine damlatılır. Polimer filmi yüzey üzerine santrifüj kuvveti ile yayılırken, uçucu çözücü de uçarak ortamı terk eder. Çözücü buharlaştığında çözelti damlasının sınır tabakası hariç diğer kısımları ince bir film olarak kaplanır. Sınır tabakasının kalınlığı, ve aynı zamanda filmin kalınlığı, dönme hızına, çözelti konsantrasyonuna ve çözücünün uçuculuğuna bağlı olarak değiştirilebilir. Dikkatle uygulandığında, bu yöntem ile çok düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip milimetre kare genişliğinde filmler hazırlanabilir. Şekil 3-10'da tipik bir döndürerek kaplama tekniğinin adımları gösterilmektedir.

Daldırarak kaplamada ise adından da anlaşıldığı gibi, katı substratın polimer çözeltisine daldırılıp çıkartılmasıyla gerçekleştirilen ve üniform ince filmlerin hazırlanabildiği bir yöntemdir (Böker ve ark., 2001).

Çözelti dökme yönteminde de hazırlanan seyreltik polimer çözeltisi katı ve pürüzsüz substrat üzerine dökülerek bekletilir. Çözücünün buharlaşması esnasında blokların kendiliğinden toplanması gerçekleşir. Bu yöntem, döndürerek kaplamaya oranla oldukça yavaş bir yöntemdir ve çözücünün buharlaşması esnasında ortaya çıkan kararsızlık etkileri, beklenenden farklı morfolojiler ortaya çıkmasına neden olabilir.

Her üç yöntemde de hazırlanan filmlerin yüzey pürüzlülüğü, çözücünün buharlaşma hızının değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Çözücünün çok uçucu olduğu durumlarda akış dengesizliklerinden dolayı pürüzlülükler oluşur (Strawhecker ve Kumar, 2001). Çözücünün fiziksel yapısı da blok kopolimerlerin faz davranışını etkileyebilmektedir. Özellikle çözücü kristallenebilir özellikte ise, çözücü kristallerinin yönü, kendiliğinden toplanmanın düzenlenişini etkileyebilir. Genellikle çözücü seçiminde yüzeyin tekdüzeliğini maksimuma çıkaracak özellikte ve çoğunlukla da seçimli çözücüler tercih edilir. Çeşitli polimerler için kullanılan seçimli çözücülerle yapılan çalışmalardan, kaynak araştırması bölümünde bahsedilecektir.

Film dökme işlemi hangi teknikle gerçekleştirilirse gerçekleştirilsin karşılaşılabilecek sorunlardan biri, filmin toplanmasıdır (dewetting). Eğer polimerin yüzey gerilimi, substratın yüzey enerjisinden çok daha büyükse, dökülen polimer çözeltisinin bir araya toplandığı ve yüzeye dağılmak istemediği gözlenir (Hamley ve ark., 1999; Limary ve Green., 1999; Müller ve ark., 1999). Genellikle uygun substrat seçimi ile bu problem ortadan kaldırılabilmektedir.



Şekil 3-10 Döndürerek kaplama yönteminin şematik gösterimi.

3.3.2. Isıl işlem ve çözücü işlemi yöntemleri

Daha önce de bahsedildiği gibi bu malzemelerin ticari uygulamalarında nano ölçüde birbirinden ayrılmış blokların geniş ölçekte ve kararlı dizinler oluşturmuş olması istenmektedir. Prensip olarak, kendiliğinden toplanma prosesi ile elde edilen yapı, termodinamik dengeye yakın oluşundan dolayı kusursuz organize olur. Dolayısıyla, sonuçta elde edilen denge durumuna kadar, kendiliğinden toplanmanın dinamiklerinin anlaşılması, geniş ölçekte, kusursuz sıralı yapılar elde edilmesinin başarılması için çok önemlidir. Yeterince düşük sıcaklık değerlerinde polimer zincirleri birbiri üzerinden kayıp ayrılabilecekleri enerjiyi bulamayabilirler. Sıcaklık artırılarak her iki blok için de camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bir değere ulaşıldığında serbest hacim, zincirlerin birbiri üzerinden kolayca hareket edebilecekleri kadar geniştir. Sıcaklık artışından kaynaklanan kinetik enerjinin de etkisiyle, kimyasal olarak birbirine eş yapılar, termodinamik olarak en kararlı olacak şekilde her biri kendine eş moleküllere doğru kayarak faz ayrılmalarını gerçekleştirir. Daha önce Eşitlik 3.2'de gösterildiği gibi Flory-Huggins etkileşim parametresinin (χ) sıcaklık artışı ile zincirler arası etkileşimi en aza indirecek şekilde değişmesi de bu açıklamayı desteklemektedir.

Bu amaçla, hazırlanan filmlerin vakum altında her bir bloğun camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bir değere kadar ısıtılarak birkaç saat veya birkaç gün gibi bir süre bekletilmesi ile mikrofaz ayrılmalarının dengeye ulaştırılması işlemine ısıl işlem denir. Çözücünün kontrollü şartlar altında buharlaştırıldığı bu yöntemde, çok az sayıda kusurla, geniş alanlarda sıralı düzenlenmeler başarılabilir.

Çözücü işlemi olarak adlandırılan bir başka yöntemde, geniş ölçekli düzenlenmiş film hazırlamak için çözücü etkisi ile düzenlenme işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemde blok kopolimer filmi çözücü buharında bekletilir ve buhar basıncının sabit kalması amacıyla ağzı kapatılmış bir kap kullanılır (Sanjun ve Saraf, 2002). Çözücü buharı içinde uzun süre bekleyen film, herhangi bir termal işlem uygulanmaksızın, geniş ölçekli düzenlenme için gerekli olan mobiliteye ulaşır.

Çözücü işlemi yönteminde çözücü, segmentler arasında istenmeyen etkileşimler de sergileyebilir. Bu durum düzenlenme-düzensizleşme geçişlerinde sıkıntı oluşturabilir (Hashimoto ve ark.,1983, Lodge ve ark, 1995). Tamamen seçimli organik çözücülerin nadir olması ve seçiciliğin blok kopolimerin kompozisyonunda belirgin bir değişiklik yapması nedeniyle, çözücü ile tavlanan filmlerin termal tavlanan özdeşleri ile kıyaslandığında daha farklı düzenlenmelere sahip olduğu rahatlıkla fark edilmektedir.

3.3.3. Çözücünün mikrofaz ayrılmaları üzerine etkisi

Çözücü işlemi yönteminde çözücü seçiminin ortaya çıkan yapının çeşidini ne oranda etkilediğinin araştırıldığı bazı çalışmalarda, (Fukunaga, 2000; Elbs, 2002) uzaklaşan çözücü miktarının nano bölgelerin oryantasyonunda büyük rol oynadığını ortaya konmuştur. Elbs ve arkadaşları (2002), mikrofaz ayrılmasına uğramış yapılarda, çözücü cinsine ve buharlaşma hızına bağlı olarak, kesin farklılıklar gözlendiğini kaydetmiş ve bu farklılıkların, ardışık blokların çözücü veya çözücü karışımı içerisindeki farklı şişme oranlarına sahip olmasından kaynaklandığını açıklamıştır. Fukunaga ve arkadaşları (2000) ise, çözücü buharlaşma hızı yavaş tutulduğunda, film içerisine yerleşmiş lamelar mikrofazların paralel yönlendiğine, hızlı kurutma yapıldığında ise, lamelar yapıların dikey doğrultuda yönlendiklerini rapor etmiştir.

3.3.4. Yüzeylerin Modifikasyonu

Polimerik ince filmler pek çok teknolojik uygulamada yer alan önemli bir konu olduğu için substrat yüzeyinin polimerik ince film ile etkin olarak kaplanabilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Özellikle elektronik ve optik alanındaki uygulamalarda yüzey topografyası, optik, mekanik, termal ve elektriksel karakteristikleri etkilemektedir. Yüzeyin polimer tabakası ile ıslatılması her zaman gerçekleştirilemeyebilen bir durumdur. Depozisyon tekniği her ne olursa olsun polimerin yüzey enerjisi substratınkinden daha büyükse "dewetting" adı verilen ıslanmama durumu ortaya çıkar. Kaplanan polimerin kararlılığını yayılma katsayısı cinsinden ifade eden eşitlik 3.3'te γ_s : Substratın yüzey enerjisi, γ_p : Kaplanacak polimerin yüzey enerjisi ve γ_{ps} : polimer-yüzey arayüz enerjisi olarak tanımlanır.

$$S = \gamma_s - (\gamma_c + \gamma_{cs}) \qquad (3.3)$$

Yüzey ve arayüz enerjilerine ek olarak ince filmlerin ıslatmama olayı büyük ölçüde film kalınlığına da bağlıdır. Belli bir kalınlığın altında kalan filmlerde etkin Van der Waals kuvvetleri baskın gelerek filmin kendiliğinden parçalara bölünmesine sebep olur.

Bu nedenle daha iyi kaplama yapılabilmesi için optimum film kalınlığının yanı sıra substrat ile polimer arasındaki yüzey enerjilerinin uyumu da sağlamak amacıyla

yüzeylerin modifikasyonu gerçekleştirilmektedir. Bu işlem bazı çalışmalarda blok kopolimer film depozisyonundan önce substratın kimyasal desenlenmesi olarak da isimlendirilebilmektedir (Farrel ve ark., 2009). Substrat modifikasyonu başlıca iki amaçla kullanılmaktadır. Birincisi, substrat-polimer arayüzünde yüzey geriliminin düşürülerek polimer çözeltisinin yüzeyde homojen olarak dağılmasını sağlamaktır. İkinci sebep ise yine birincisi ile bağlantılı olarak yüzeyde meydana gelecek mikrofaz ayrılmalarının yüzeye paralel veya dik yönlenmelerini kontrol etmektir. Yüzey modifikasyonu çeşitli polimerler veya başka bileşikler kullanılarak gerçekleştirilebilir (Mansky ve ark., 1997). Bunlar arasında ençok kullanılanı gelişigüzel polimerlerdir. Öncelikle mikrofaz ayrılması gerçekleştirilecek olan blok kopolimerin bileşenlerinden oluşan bir random kopolimer substrat üzerine ince bir film tabakası halinde kaplanır, ardından blok kopolimer tabakası kaplanarak faz ayrımı işlemine geçilir. Yapılan çalışmalarda gelişigüzel polimerin yanı sıra fonksiyonel uç bulunduran homopolimerler de kullanılabilmektedir (Jung ve Ross, 2007, Farrel ve ark., 2009).

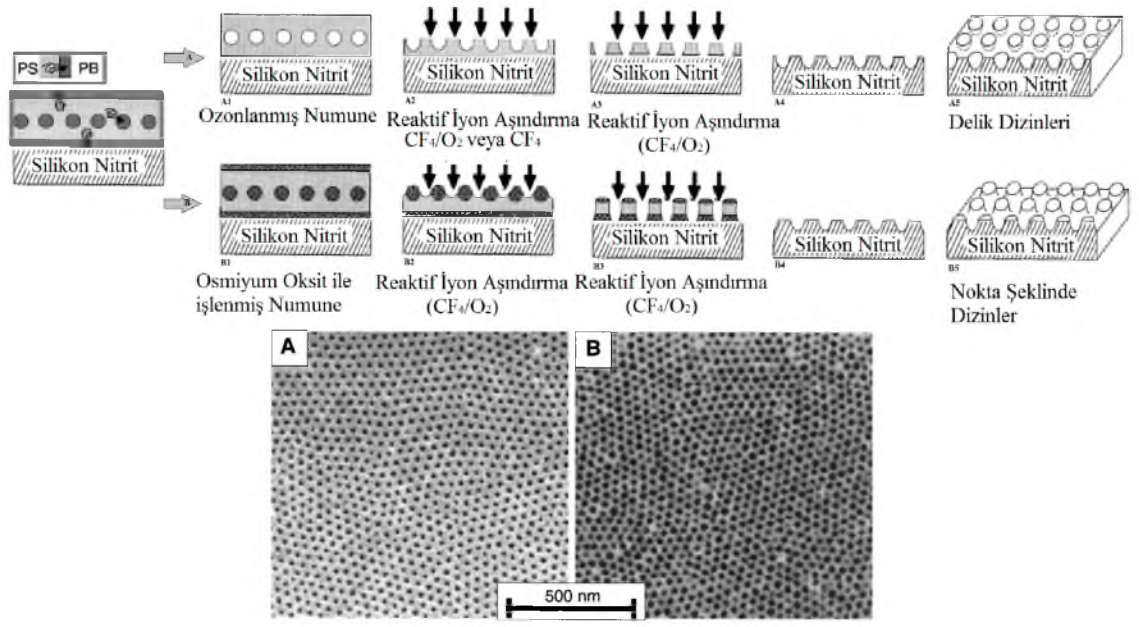
4. BLOK KOPOLİMERLERLE GERÇEKLEŞTİRİLEN NANO FABRİKASYON UYGULAMALARI

Tanım olarak litografi, bir desenin maskeden geçerek silikon tabakaya aktarılması başka bir deyişle transfer edilmesi işlemidir. Nano litografi denildiğinde genel olarak nano boyutta aletler kullanılarak molekül veya atom düzeyindeki malzemelerin bir yere biriktirilmesi veya oradan uzaklaştırılması anlaşılır. 3. Bölümde nano litografi yöntemlerinden bahsedilmiş ve bu çalışmada kullanılacak olan kendiliğinden toplanmış blok kopolimer litografisine kısaca değinilmişti. Bu bölümde, karmaşık integrasyon şemalarına sahip nanoyapıların fabrikasyonunda blok kopolimerlerin kullanımı hakkında bilgi verilecektir.

Nano fabrikasyon işlemi bir dizi işlemler zincirinin ard arda uygulanması şeklinde gerçekleşir. Temel olarak, yarı iletken yüzeyinin blok kopolimer film maskeleri kullanılarak desenlenmesi ve yüksek yoğunluklu dizinlerin oluşturulması işlemidir. Blok kopolimer nanodesenlemesinde, reaktif iyon aşındırma (RIE) gibi yarı iletken işleme teknikleri kullanılır. Kullanılacak olan blok kopolimer tabakasındaki bloklardan birinin seçimli olarak aşındırılmasıyla elde edilen maske, istenilen desende yarı iletken veya metal biriktirilmesi için kullanılır ve geriye kalan blok yine bir aşındırma tekniği ile sıyrılarak ortamdan uzaklaştırılır.

Bu işlemin ilk uygulandığı örneklerden biri olan Park ve arkadaşlarının 1997'de yapmış oldukları çalışma incelenebilir. Bu çalışmada ilk olarak silikon nitrit tabakası üzerine Polistiren-b-Polibütadien (PS-b-PB) diblok kopolimeri ince film tabakası halinde dökülmüştür. Hazırlanan ince filmde PB bloğu hem ince film içinde noktalar halinde hem de polimer/substrat ve polimer/hava arayüzlerinde birer tabaka halinde düzenlenmiştir. Ozonlama yöntemi ile seçimli aşındırma yapıldığında hem iki arayüzde bulunan PB tabakaları hem de ince filmin içerisinde noktalar halinde düzenlenmiş olan PB tabakası uzaklaştırılır ve ince film içerisinde nanometre ölçeğinde delik yapılar oluşturulmuş olur. Bu yapının reaktif iyon aşındırma tekniği ile aşındırılmasıyla silikon nitrit substrat üzerinde deliklerden oluşmuş bir dizin hazırlanmış olur. Öte yandan bir kuvvetli bir yükseltgen olan osmiyum tetraoksit ile muamele edildiğinde yükseltgenin PB bloğu ile seçimli reaksiyonu sonucunda metal içeren aşınmaya dayanıklı PB küreleri elde edilir. Elde edilen yapının reaktif iyon aşındırma tekniği ile muamelesinden ise silikon nitrit yüzeyinde noktalar halinde dizinler elde edilmiş olur. Her iki prosedürde

de 1 sanimetre kare alan içerisinde yaklaşık 10^{11} tane delik veya nokta bulunduracak şekilde yapılar elde edilmiştir.

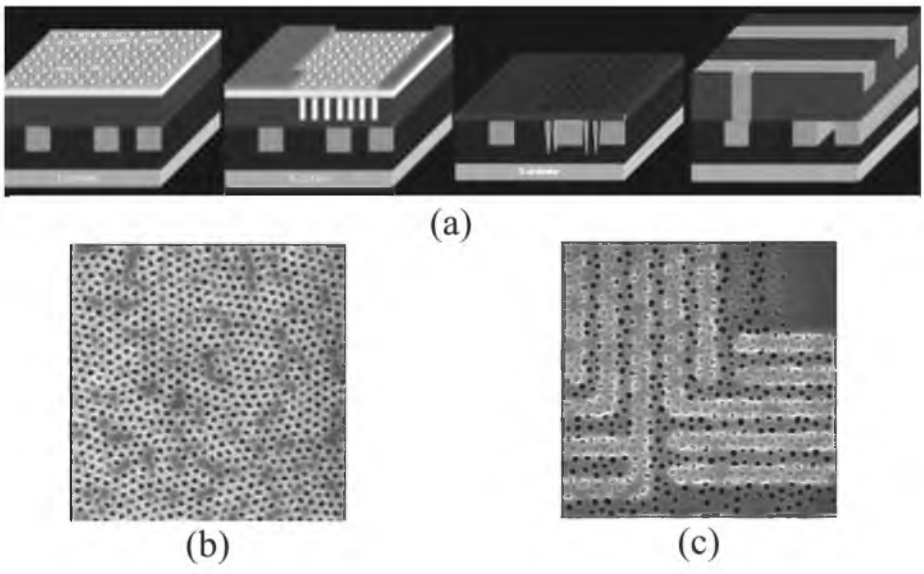


Şekil 4-1 Kendiliğinden toplanmış blok kopolimerlerin nanolitografide şablon olarak kullanımı A: Delik desenlerin oluşumu B: Nokta şeklinde desenlerin oluşumu (Park ve ark., 1997)

4.1. Hava Boşluğu Fabrikasyonu

İlk nanofabrikasyon uygulamalarından biri blok kopolimer nanoyapılarının yarıiletken fabrikasyon teknikleri ile birleştirildiği "hava boşluklu" yapılardır (air-gap structures). Bu yapıların, geleceğin entegre devrelerinin dizaynında ayrık transistörlere birleştirilen devre tabakalarına dahil edilmesi tasarlanmıştır. Bu gibi ara bağlantılardaki süre gecikmesi performansı sınırlayıcı bir faktördür. Bu kısıtlama, aygıtın boyutu küçültüldüğünde daha da şiddetli hale gelir. Ara bağlantı süre gecikmesi, iki faktöre bağlıdır. Bunlardan birincisi, metal tel iletkenin direnci ve ikincisi ise iletkeni çevreleyen ortamın dielektrik sabitine bağlı olan kapasitanstır. Aluminyum iletkenin bakır ile yer değiştirmesi sonucunda devrenin zaman sabiti yani *RC* (direnç x kapasitans) gecikmesi yaklaşık %35 kadar düşer. Dielektrik sabiti 4 olan silikon dioksit yalıtkanı kullanılırsa, silikon dioksit, dielektrik sabiti 1 olan hava ile yerdeğiştirebileceğinden RC gecikmesi %75 daha düşürülebilir. Dolayısıyla metal interkonekt tabakaları arasında kontrollü bir hava boşluğu oluşturma yöntemlerine olan ilgi oldukça artmıştır.

Bu konu ile ilgili bir çalışmaya Kim ve arkadaşlarının hazırlamış olduğu bir review makalede değinilmektedir (2010). Şekil 4-2'de blok kopolimer desenlerin hava boşluğu yöntemi ile birleştirildiği bir devre gösterilmektedir. Bu çalışmada, maske olarak kullanılacak olan sert bir silikon oksit tabakası üzerine silindirik yapıdaki bir organik diblok kopolimer tabakası kanal benzeri nanoyapılar oluşturacak şekilde desenlenmiştir. Silindirlerin dikey olarak yönlenmesini sağlamak amacıyla, öncelikle silikon oksit tabakası polimer brush ile kaplanmış, böylece her iki polimer bloğunun silikon oksit yüzeyin eşit oranda ıslatması sağlanmıştır. Diblok kopolimer depozisyonundan sonra dikey yönlenmiş silindirler seçimli olarak aşındırılmış ve elde edilen delikler, reaktif iyon aşındırması ile sert maske üzerine kopyalanmıştır. Elde edilen tabaka üzerine daha önce hazırlanmış olan bir maske ile belirli bölgeler korunarak uygulanan ikinci bir aşındırma işleminin ardından silikon oksit bazlı yalıtkan üzerinde hava boşlukları elde edilmiş olur. Çalışmada kapasitans kazancı %35 olarak belirtilmekte ve diğer şemalarla kıyaslandığında daha düşük maliyetle elde edildiği vurgulanmaktadır.



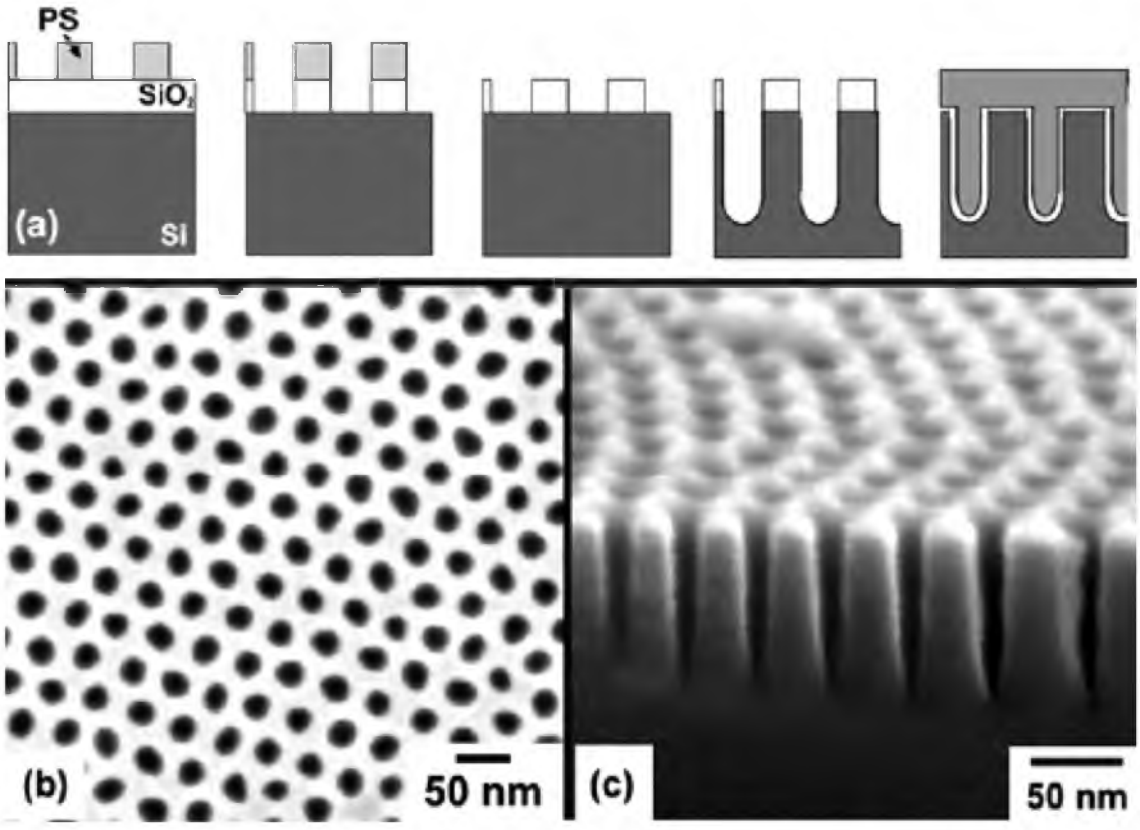
Şekil 4-2 a) Kendiliğinden toplanma ile hava boşluğu yapılarının fabrikasyonu işlem sırası b) 300mm lik alanda kendiliğinden toplanan diblok yapıların gösterilmesi c) hava boşluğu oluşumundan sonra yapının görüntüsü.

4.2. Kapasitörler

Mikroelektronik devreler ölçeklendirildiğinde, çip üzerindeki kapasitörün üretimi bir sorun olarak ortaya çıkar. Temel fizikte bir kapasitörün boyutları azaldığında

sığası (kapasitansı) azalır. Bu durumda kapasitörün çip üzerindeki gerçek konumu korunurken devrenin istenilen şekilde çalışması için yeterli kapasitans sağlanması gerekmektedir.

Black ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada diblok kopolimer ince filmleri, yüksek yük depolama kapasitesine sahip metal oksit yarı iletken kapasitörlerin üretilmesinde kullanılmıştır (2001). Yazar ve arkadaşları, asimetrik PS-b-PMMA ince filmi üzerinde PMMA bloklarını aşındırarak gözenekli PS bir şablon hazırlamışlardır. Bu şablon, bir silikon dioksit tabakasını desenlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu silikondioksit tabakası da reaktif iyon aşındırması yapıldığında daha altta yatan silikonu maskeleyecektir. Oksitlenmiş olan maske, hidrojen brobür bazlı aşındırma yöntemine karşı dayanıklı olduğundan, dikey profilde desenlenmiş silikon desenlerin oluşumu sağlanmış olacaktır. Son olarak bu desenlerin üzerine biriktirilen metal katman ile birlikte metal oksit yarıiletken kapasitör tamamlanmış olur.

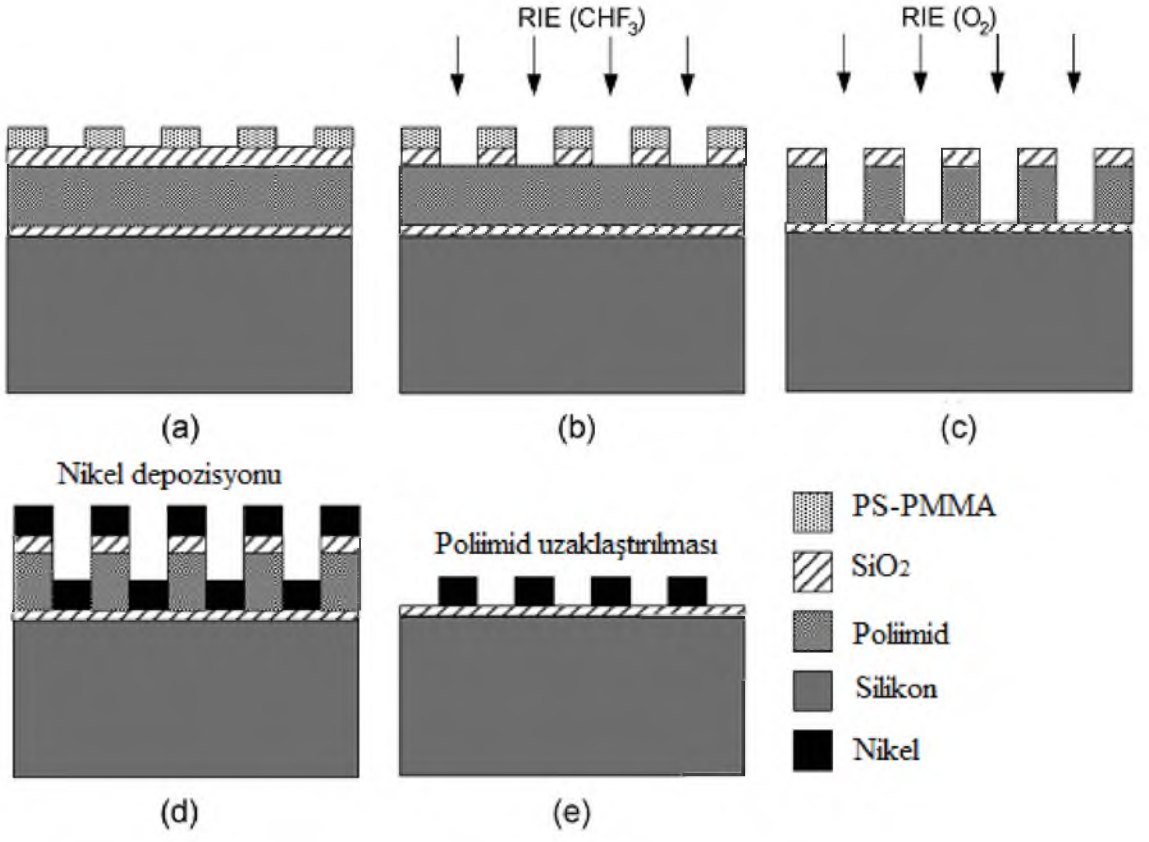


Şekil 4-3 Blok kopolimer nano kalıplar kullanılarak hazırlanan metal oksit yarı iletken kapasitör a) İşlemin şematik gösterimi b) Oksitlenmiş maskenin SEM görüntüsü. Gözenek çapı 20 nm. c) metal oksit yarıiletken kapasitörün alt silikon elektrot tabakasına ait SEM görüntüsü. Gözenek derinliği 100 nm. (Black ve ark., 2001)

4.3. Hafıza Aygıtları

Floating-gate mimari yapısına sahip kalıcı hafıza aygıtları, mevcut elektronik aygıtlarda, özellikle flaş belleklerde, dijital kameralarda ve hafıza kartlarında oldukça geniş kullanıma sahip olan malzemelerdir. Günümüzde daha yüksek yoğunluklu depolama kapasitesine sahip floating-gate kalıcı hafıza aygıtlarının kullanımına olan ilgi artmaktadır. Bu amaçla blok kopolimerlerin kendiliğinden toplanması ile elde edilen nano kalıplar kullanılarak hafıza aygıtları tasarlanmıştır.

Shahrjerdi ve arkadaşları, blok kopolimer nano kalıplar kullanarak Ni nanokristal flaş bellek hazırlamışlardır (2007). Bu çalışmada 67 kg/mol molekül ağırlığında PS-b-PMMA blok kopolimer ince filmlerinin ısıl işlemle mikrofaz ayrılmalarının ardındanPMMA bloğunu uzaklaştırmış ve 20 nm gözenek çapına sahip gözenekli PS ince filmi hazırlamışlardır. Hazırladıkları filmin toplam gözenek yoğunluğu yaklaşık 1 santimetre karede $6x10^{10}$ gözenek bulunacak şekilde belirtilmiştir. Şekil 4-4'te gösterildiği gibi 3 aşamalı depozisyon ve aşındırma işlemlerinin ardından flaş bellek üretiminde kullanılmak üzere yüksek yoğunlukta nikel dizinleri elde edilmiştir.

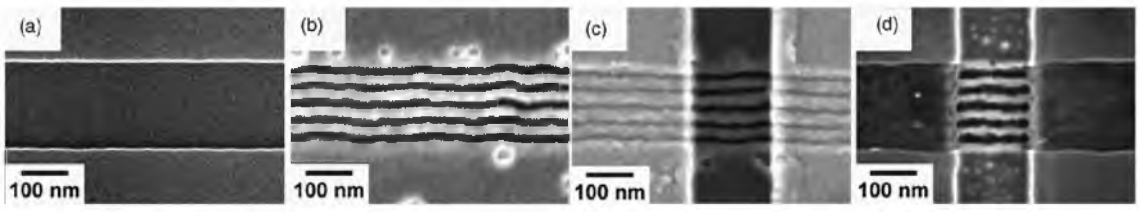


Şekil 4-4 Nikel nanokristallerinden oluşan yüksek yoğunluklu hafıza aygıtı üretiminin şematik gösterimi

4.4. Alan Etkili Transistörler (FET)

Günümüzde üretilmekte olan, alan etkili silikon transistör boyutlarının giderek daha küçük aygıt boyutlarına ulaşması sayesinde performansın daha da üst düzeylere çıkacağı bilinmektedir. Çeşitli FET tasarımları, boyutları 10 nm'ye kadar yaklaştırıldığında performansın çok daha artacağını öngörmekle birlikte, bu boyutlardaki aygıtların üretimi ile ilgili sorunları da beraberinde getirecektir.

Black tarafından 2005 yılında yapılmış olan bir çalışmada silikon alan etkili transistörlerin boyutlarının küçültülerek maksimum performansta çalışabilmesi amacıyla blok kopolimer nanodizinlerinden faydalanılmıştır. Bu yaklaşımda, silindirik bloklar, topografik olarak daha önceden hazırlanmış bir substrat içerisinde dizilmişlerdir. Bu blok kopolimer dizinleri, çoklu silikon nanotellerin oluşumu için bir maske vazifesi üstlenmektedir. Şekil 4-5'te FET üretimindeki işlem basamakları gösterilmektedir. Öncelikle yalıtkan bir tabaka üzerine kaplanmış 40 nm kalınlığındaki p-tipi silikon substrat üzerinde optik litografi ve plazma aşındırması teknikleri ile 200 nm genişliği ve 25 nm derinliğinde trençler hazırlanmıştır. Litografik trençler silindirik polimer bloklarının diziliminin kontrolü amacıyla kullanılmaktadır ve bir trenç içerisinde 6 blok kopolimer nano teli dizilebilecek şekilde tasarlanmıştır. Optik litografi yöntemi ile belirlenen ikinci bir tabaka aygıta ait source/drain bağlantılarını oluşturur. Daha sonra uygulanacak nano tellerin aşındırılması işlemi boyunca source/drain bölgeleri titanyum metali ile maskelenir. Son olarak 650°C'de ısıl işlem uygulanmasının ardından çoklu nanotel FET'ler tamamlanır.



Şekil 4-5 Nanotel dizinli FET üretimi. a) Optik litografi ile FET kanallarının hazırlanması, b) Blok kopolimer dizinlerinin oluşturulması, c) Aygıta ait source/drain bölgelerinin oluşturulması, d) 6 nano telden oluşan FET'ün tamamlanmış hali (Black, 2005)

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI

5.1. Blok Kopolimerler

Blok kopolimerler, nanometre ölçeğinde kendiliğinden organize olabilme özelliğinden dolayı ilgileri üzerlerine çekmiştir. Blok kopolimerlerin sentezi üzerine yöntemler geliştirilmiştir. İlk lineer diblok kopolimer sentezi Bolland ve Melville tarafından 1938'de metil metakrilat makro radikaline kloropren aşılanmasıyla gerçekleştirilmiştir (Dunn ve ark., 1954). Fakat iyi tanımlanmış blok kopolimerlerin hazırlanabilmesi için, istenmeyen transfer ve sonlanma basamaklarının olmadığı bir zincir büyüme mekanizmasının yürütülmesi gerekmektedir.

Daha sonra Szwarc ve arkadaşları, (1956) monomere elektron transferi ile stiren ve izoprenin anyonik polimerleşmesini gerçekleştirerek, ABA türü terpolimer elde etmişler ve bu çalışma, yaşayan polimerizasyon yönteminin ilk başarılı örneği olarak literatüre geçmiştir.

Bu çalışmanın hemen ardından sıralı yaşayan polimerizasyon tekniği geliştirilmiştir. Mesela 1960 yılında Schlick ve Levy tarafından difonksiyonel bir başlatıcıdan yola çıkılarak stiren ve isoprenin sıralı anyonik polimerizasyonunu gerçekleştirdiler. n=1,2,3 ve 4 olacak şekilde $(AB)_nA$ ve $(BA)_nB$ tri, penta, hepta ve nona kopolimerlerini hazırladılar (Schlick ve Levy, 1960).

Daha sonra sentezlenen ilk yıldız polimer, ABA şeklinde 4 stiren-bütadien kolu içermekte idi (Godoll ve Siede, 1969).

1970 lerin başlarında, çeşitli ABC ve ABCBA şeklinde sentezlenen lineer yapılı blok kopolimerler rapor edilmiştir (Cooper ve ark., 1974, Price ve ark., 1974, Fielding-Russell ve Pillai, 1974). Fakat ABC tipindeki farklı kollu ilk yıldız polimer 1992' ye kadar gerçekleştirilememiştir (Iatrou ve Hadjichristidis, 1992, Fujimoto ve ark., 1992).

Daha sonraki yıllarda, dört bileşenli ABCD lineer (Watkins ve Fox, 1995, Pan ve ark., 2000), dört farklı kollu yıldız (Iatrou ve Hadjichristidis, 1993), ve yüzük şeklinde blok kopolimerler de hazırlanmıştır (Yin ve ark., 1994).

Son birkaç yıldır yeni kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon yöntemlerinin anlaşılması ve geliştirilmesi çalışmalarına şahit olunmuştur (Matyjaszewski, 1998; Matyjaszewski, 2000a). Bu metodların hepsinde, aktif tür ve pasif tür arasında denge reaksiyonu bulunur. Yani bir yandan aktif tür (radikal) oluşurken, diğer yandan dengeyi

sağlayacak şekilde pasif türler oluşur. Pasif tür olarak alkil halojenürler kullanıldığında atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Durmaz ve ark., 2008; Martinelli ve ark., 2008; Boyes ve ark., 2002; Temel ve ark., 2009), tiyoesterler kullanıldığında tersinir kısım-katılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) (Monteiro, 2005; Khaydarov ve ark., 2011), alkoksiaminler kullanıldığında ise nitroksit merkezli polimerizasyon (NMP) (Hawker ve ark, 2001; Bertin ve ark., 2011) olarak adlandırılan çeşitleri bulunmaktadır.

Bu yöntemler içerisinde ATRP kimyanın en hızlı gelişen alanlarından biri olarak sıyrılmıştır. Her yıl yayınlanan çalışmaların sayısı ikiye katlanarak artmaktadır. Sci-Finder veri tabanı verilerine göre 1995' te ATRP üzerine 7, 1996' da 47, 1997' de 111, 1998 de 150 ve 1999' da 318 yayınlanmış çalışma mevcuttur. 2011 yılında ise 940'ın üzerinde çalışma ATRP yöntemini içermektedir. Ayrıca bu rakamların dışında pek çok çalışma da "geçiş metal ortamında yaşayan radikal polimerizasyon" veya "geçiş metal katalizli yaşayan polimerizasyon" gibi alternatif isimler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu rakamlar, ATRP yönteminin ilk çıktığı yıllardan itibaren giderek önem kazandığını ve hala artan bir ivme ile kullanılmaya devam edildiğini göstermektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyonu ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. İlk olarak Krzsytof Matyjaszewski tarafından başlatılmış, Kato, Sawamoto, ve arkadaşları tarafından çalışmalara devam edilmiştir (Wang ve Matyjaszewski, 1995b; Kato ve ark, 1995). Başlangıçta, organik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmış olan atom transfer radikal ilavesinden esinlenilmiş ve bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincirinin sonu arasındaki bir halojen atomunun transferi gerçekleştirilerek iyi tanımlanmış mimariye sahip makromoleküllerin sentezinde önemli bir adım atılmış olmuştur (Cai ve ark., 2004).

Matyjaszewski ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada (1998c) 1-feniletilbromür başlatıcılığında CuBr/bpy katalizörü kullanılarak bütil akrilatın polimerizasyonu üzerine çeşitli çözücülerin etkisini incelemiş ve çözücünün polimerizasyon hızını büyük ölçüde etkilediğini rapor etmiştir. Denediği çözücülerin reaksiyon hızını, etilen karbonat>anisol>1,4-dimetoksi benzen>bifenil eter>propilen karbonat şeklinde azalttığını belirtmiştir.

Polar çözücülerin reaksiyon sırasında Cu(I) ve Cu(II)'nin çözünürlüğünü arttırdığı Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (1998c).

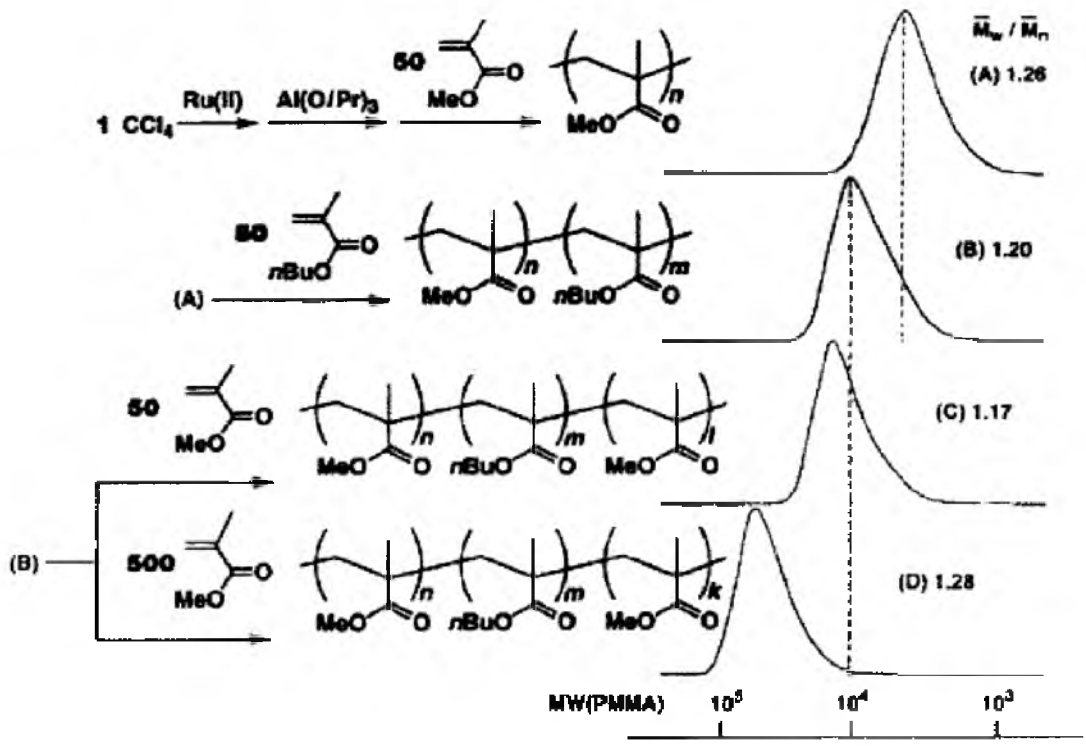
ATRP'nin keşfedilmesinden kısa bir süre sonra çok çeşitli monomerlerin uç gruplarının korunarak ve molekül ağırlıkları ile polidispersitelerinin kontrol edilerek sentezinin kolaylaştığı fark edilmiştir (Matyjaszevski ve Wang, 1995). Böyle reaksiyonların ilk örneği Poli(metilmetakrilat-b-stiren) olmuştur. O zamandan günümüze pek çok di- ve triblok kopolimerler rapor edilmiş ve detaylarıyla tartışılmıştır.

Bir bloğun diğer bir bloğa bağlanması her zaman kolay olmayabilir ve katı kurallar gerektirebilir. Bunlar arasında en kolay olanı, metakrilatlar, akrilatlar veya stirenler gibi aynı sınıftan olan monomerlerin kendi aralarında birbirine bağlanmasıdır. Bunun ilk iki örneği, poli(butilmetakrilat)-b-poli(metilmetakrilat) dibloğu (PBMA-b-PMMA) (Granel ve ark., 1996) ve poli(metilmetakrilat)-b-poly(butilmetakrilat)-b-poli(metilmetakrilat) triblok (PMMA-b-PBMA-b-PMMA) (Kotani ve ark., 1996) kopolimerinin, sıralı monomer eklenmesiyle sentezidir. PBMA-b-PMMA dibloğunun sentezinde hem makrobaşlatıcı, hem de blok kopolimerin polidispersitesi $M_w/M_n<1,2$ olarak rapor edilmiştir (Granel ve ark., 1996). Triblok kopolimerin de, her bir segmenti, uç grupları ve ayrıca neticede elde edilen zincirlerin büyük bir çoğunluğunun aktif olarak kaldığı ^{1}H-NMR ile kanıtlanmıştır. Ayrıca, ilave metilmetakrilatın klor uçlu PMMA-b-PBMA diblok makrobaşlatıcısına ilavesi ile ortamdaki monomerin tamamının dibloğun aktif uçlarına bağlanması sağlanmıştır. Şekil 5-1' de bu triblok kopolimerin her bir basamağına ait GPC grafikleri ve polidispersite değerleri gösterilmektedir.

Bir başka çalışmada ise, polistiren-b-poli(4-asetoksistiren)-b-polistiren ve polistiren-b-poli(4-asetoksistiren)-b-polistiren triblok kopolimerleri, asetat gruplarının hidrolizinin ardından amfifilik triblok kopolimer elde etmek üzere sentezlenmiştir (Gao ve ark., 1997).

Çok sayıda çalışma da, farklı sınıflardaki monomerlerin birbiri ile blok kopolimer oluşturma etkinliklerini incelemek üzere gerçekleştirilmiştir. Metakrilat ve akrilat polimerlerinin blok oluşturabilme etkinliği, makrobaşlatıcı kompozisyonu, uç grup ve aktifleştirici geçiş metal kompleksinin fonksiyonu olarak incelenmiştir (Shipp ve ark., 1998). Bu çalışmada klorür uçlu poli(metil akrilat) makrobaşlatıcısının metil metakrilat bloğunu başlatmadaki etkinliğinin oldukça zayıf olduğu vurgulanmıştır. Aynı çalışmada metil akrilat bloğunun polimerleştirilmesinde poli(metil metakrilat) makrobaşlatıcısı kullanılarak diblok kopolimerizasyon gerçekleştirilmiş, bu durumda SEC verilerine göre oldukça düşük polidispersite ile birlikte yüksek molekül ağırlığına ulaşıldığı fakat makrobaşlatıcı veriminin yine de düşük olduğu rapor edilmiştir. Son

olarak aynı çalışmada bromür uçlu makrobaşlatıcı veriminin klorür uçlu olandan daha fazla olduğu vurgulanmıştır.



Şekil 5-1 PMMA-b-PBMA-b-PMMA triblok kopolimerine ait GPC grafiği (Kotani ve ark., 1996)

Matyjaszewski ve Xia'ya göre (2001), homopolimerizasyondaki çoğalma basamağı değerleri örnek alınarak blok kopolimerizasyonda hangi bloğun daha aktif bir makrobaşlatıcı olabileceği konusunda şöyle bir sıralama yapılabilir: akrilonitril>metilmetakrilat>stiren≈metilakrilat. Buna göre, stiren ve akrilatların kopolimerleştirilmesinde eklenme sırası önemli değilken, metakrilat ve akrilonitrilin, polistiren ve poliakrilat makrobaşlatıcı blokları üzerine eklenmesi verimi düşürebilmektedir. Eğer herhangi bir sebepten dolayı bu sıralamanın dışına çıkılması gerekirse de, etkin bir blok kopolimerizasyon verimi için klor uçlu olanların yerine brom uçlu olanların tercih edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Stiren/(met)akrilat blok kopolimerleri de hazırlanmıştır. Bir çalışma (Cassebras ve ark., 1999), polistiren ve poli(n-butilakrilat)'ın klor uçlu makrobaşlatıcıları kullanılarak sırasıyla n-butil akrilat ve stirenin kopolimerizasyonunun ATRP ile gerçekleştirildiğini rapor etmiştir. Bu çalışmada DMF ortamında CuCl/bpy kompleks sistemi kullanılmıştır.

Poliakrilonitril (PAN) bloğu içeren triblok kopolimerlerin ATRP ile sentezinin zor olduğu belirtilmiştir (Matyjaszewski ve Xia, 2001). PAN ve diğer vinil monomerleri içeren blok kopolimerlerin sentezindeki zorluğun yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin azoluşundan kaynaklandığı, ayrıca diğer polimerlerin sentezinde de yaygın olarak kullanılan etilen ve propilen karbonatın akrilonitrilin ATRP ile sentezini kolaylaştırdığı da kaydedilmiştir.

CuBr/bpy kompleksi ile asetonitril ortamında PMMA ve polistiren makrobaşlatıcılarından çıkılarak hazırlanan blok kopolimerler de rapor edilmiştir (Wang ve ark., 1999). İkinci bloğun dönüşümünün yüksek olduğu bu çalışmada polidispersite 1,5'in altında tutulabilmiştir.

Polistiren ve poliakrilat blok kopolimerleri çeşitli makrobaşlatıcılarla sentezlenmiştir (Davis ve Matyjaszewski, 2000; Davis ve ark., 2000). Poli(stiren-b-ter-butilakrilat), poli(ter-butilakrilat-b-stiren), poli(ter-butilakrilat-b-stiren-ter-butilakrilat) ve poli(stiren-b-ter-butilakrilat-b-stiren) diblok ve triblok kopolimerleri başarıyla elde edilmiştir.

Bazı çalışmalarda (Tong ve ark., 2000; Moineau ve ark., 2000), akrilik termoplastik elastomerlerden oluşan bloklara sahip kopolimerlerde polidispersitenin morfoloji ve reolojik özellikler üzerinde büyük bir etki oluşturduğu kaydedilmiştir.

Bir çalışmada (Liu veark., 2007), biyouyumlu N-isopropilakrilamid (NIPAAm: A) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA: B) monomerleri kullanılarak ATRP yöntemi ile sıcaklığa duyarlı ABA ve BAB tipi triblok kopolimerler sentezlenmiştir. Polimerizasyon metanol ortamında bifonksiyonel başlatıcı olan dietil-mezo-2,5-dibromoadipat (DEDBA) ile, katalizör sistemi olarak CuCl/Me4Cylam (1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan) varlığında gerçekleştirilmiştir. Polidispersiteleri 1,13-1,54 arasında değişen farklı polimerizasyon derecelerine sahip bir dizi triblok kopolimer sentezlenmiştir. Aynı bileşim ve konsantrasyondaki BAB' ın, ABA' ya oranla daha yüksek geçiş sıcaklığına ve suda daha iyi çözünürlüğe sahip olduğu görülmüştür. Bu farklılıklardan kaynaklanan farklı misel yapıları oluştuğu gözlenmiştir. Bu kopolimerler suda, dallanmış ve çiçek miselleri şeklinde ayrılmışlardır.

Wang ve Armes (2000) tarafından yapılan bir çalışmada ATRP yöntemi ile metoksi bağlı oligo(etilenglikol)metakrilat (OEGMA), farklı başlatıcılar ve farklı katalizör sistemleriyle sentezlenmiştir. Biri 1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietilentetraamin (HMTETA) ve ikincisi de 2,2'-bipiridin (bpy) olmak üzere iki tür ligant denenmiştir. Kinetik çalışmalarda; bpy kullanılarak, su içerisinde 20 $^{\circ}$C'de 20 dakikada % 90 dönüşüm gerçekleşmiştir.

Dönüşümle birlikte molekül ağırlığı doğrusal olarak artmış ve hedeflenen molekül ağırlığına yaklaşılmıştır. Polimerizasyon boyunca polidispersite 1,15-1,30 arasında kalmıştır. Çözücü etkisi incelendiğinde, sulu ortamda hızlı gerçekleşen polimerizasyon, kütle polimerizasyonunda daha uzun sürede gerçekleşmiştir (15 saat). Ayrıca kütle polimerizasyonunun gerçekleşmesi için sulu ortama göre daha yüksek konsantrasyonlarda başlatıcı ve katalizör kullanılması gerektiği anlaşılmıştır. Kütle polimerizasyonundan elde edilen polimerin polidispersitesinin 1,30'dan yüksek olduğu görülmüştür. Brom içeren başlatıcıların, klor içeren başlatıcılara göre daha hızlı polimerizasyon sağladığı gösterilmiştir.

Bir başka çalışmada (Chatterjee ve ark., 2005), ortam sıcaklığında (35 °C) ATRP yöntemi ile poli(metil metakrilat) (PMMA) ve poli(2-dimetilamino)etil metakrilat (PDMA)'ın amfifilik diblok ve triblok kopolimerleri sentezlenmiştir. Katalizör olarak CuCl/*o*-fenantrolin, çözücü olarak hacimce %16 su içeren etanol çözeltisi kullanılmıştır. Diblok kopolimer sentezi için tek fonksiyonlu başlatıcı olan etilenbromürisobütirat (EBiB), triblok kopolimer sentezi için çift fonksiyonlu başlatıcı olan 1,2-bis(bromoizobütiriloksi) etan (BiBE) kullanılmıştır. Öncelikle PMMA makrobaşlatıcısı (PMMA-Br), EBiB başlatıcısı ve CuCl/*o*-fenantrolin katalizör sistemiyle su/etanol içinde sentezlenmiştir. Elde edilen polimer silika kolonundan geçirilerek saflaştırılmıştır. Polidispersitesi ve molekül ağırlığı belirlenen PMMA makrobaşlatıcısı kullanılarak yine CuCl/*o*-fenantrolin katalizörlüğünde PMMA-*b*-PDMA sentezi gerçekleştirilmiştir. Triblok kopolimer sentezi için ise; PMMA çift fonksiyonlu BiBE başlatıcısı kullanılarak Br-PMMA-Br sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Bu makrobaşlatıcı kullanılarak da PDMA-PMMA-PDMA triblok kopolimer sentezlenmiştir. Farklı polimer oranlarına sahip di- ve tri-blok kopolimerlerin suda miselleşmesi incelenmiştir. Misel boyutlarının hidrofilik PDMA bloklarının polimerizasyon derecesine göre değiştiği gözlenmiştir.

Metil metakrilat, dört fonksiyonlu bir başlatıcı kullanılarak Cu(I) merkezli *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilen triamin (PMDETA) katalizörlüğünde ATRP yöntemiyle sentezlenmiştir. Dört kollu yıldız şeklindeki bu makrobaşlatıcı glisidilmetakrilat ile 4 koldan kopolimerleştirilerek elde edilen yıldız şekilli blok kopolimer yapıştırıcılarda ve kompozit matrislerde kullanılmıştır (Paris ve Fuente, 2008).

5.2. Mikrofaz Ayrılması ve Kendiliğinden Toplanma

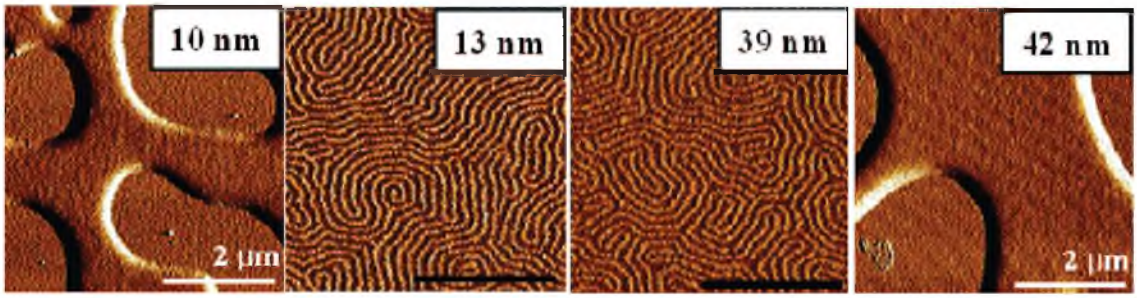
Fotolitografi gibi top down yöntemlerindeki gelişmeler sayesinde mikroelektronik devreler sürekli minyatürleşme yolunda ilerlemektedir. Fakat bu

yöntemler, uygulamada verimliliklerini etkileyen çeşitli kısıtlamalara sahiptir. Işık kaynaklarının sağlanabilirliğinin sınırlı oluşu ve seri kalıplama gibi sebeplerle hem pahalı donanımlara ihtiyaç duyulması hem de yavaş yazma (Chen ve Pépin, 2001) gibi dezavantajlar, bu yaklaşımların tipik eksikliklerindendir (Xia ve Whidesides, 1998). Blok kopolimerlerin boyutlarının, şeklinin ve kompozisyonunun ayarlanabilirliğinden dolayı blok kopolimerik malzemeler, nanoteknoloji araştırmaları açısından çok ilgi çekicidir. Blok kopolimerlerin kendiliğinden toplanması, moleküler mimarilerinin kesin olarak kontrol edilebildiği, 10-100 nm aralığında sıralı dizinler halinde nano-kalıpların oluşturulabildiği kolay uygulanan ve güvenilir bir yöntemdir (Krausch ve Magerle, 2002). Ayrıca diğer litografik yöntemlere oranla ucuz oluşu nedeniyle çok sayıda araştırmaya konu olmuştur.

Blok kopolimerlerde mikrofaz ayrılmalarının gözlemlenebilmesi için yapılan çalışmaların pek çoğunda kullanılan substrat yüzeyinin modifikasyonu oldukça önemlidir. Bu işlemin iki amacı vardır. Birincisi, substrat-polimer arayüzünde adezyon kuvvetlerinin artırılması ve bu sayede polimer çözeltisinin yüzeyde homojen olarak dağılmasını sağlamak başka bir deyişle "dewetting" olayının engellenmesidir. İkinci sebep ise aktif substrat yüzeyi üzerine bloklardan birinin yüzeye paralel lameller halinde kaplanmasını engellemek amacıyla yüzeyi nötr hale getirmektir. Bu sayede üzerine kaplanacak olan blok kopolimer tabakası yüzeye dik lameller halini alacak ve böylece mikrofaz ayrılmaları gözlemlenebilecektir.

Substrat yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan kopolimerler yüzeyden yukarı doğru dizildiği için brush tabakası olarak adlandırılır. Nealey ve ekibinin yapmış olduğu bir çalışma, brush tabakasının kompozisyonunun, üzerine kaplanan blok kopolimer morfolojisi üzerine etkilerini göstermektedir (Han ve ark., 2008). Bu çalışmada silindirik formda PS-b-PMMA mikrofazlarının gözlemlenebilmesi amacıyla substrat yüzeyi, PS hacim fraksiyonu f:0,45 ile f:0,75 arasında değişen OH uçlu PS-r-PMMA kopolimeri ile kaplanmış ve mikrofaz ayrılmaları SEM ile gözlenmiştir. Çalışmada, blok kopolimer mikrofazlarının yüzeye dik bir şekilde düzenlenmesinin yalnızca iki blok arasındaki dengeye değil, aynı zamanda brush konsantrasyonuna da bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Brush yapısında yapılan küçük kimyasal farklılıkların bile üzerinde bulunan blok kopolimer morfolojisi üzerinde fark edilir değişikliklere sebep olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca bu çalışmada brush film kalınlığının morfoloji üzerine etkileri de gösterilmiştir.

Ham ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada ise brush kompozisyonu ve film kalınlığının etkisi detaylıca incelenmiş, elde edilen mikrofaz ayrılmalarının karakterizasyonunda AFM ve GISAXS kullanılmıştır (2008). Bu çalışmada optimum mikrofaz ayrılmasının gözlendiği brush kompozisyonu f_{PS}: 0,64 ve blok kopolimer kompozisyonu ise f_{PS}:0,55 olarak kaydedilmiştir. Bu çalışmada vurgulanan önemli bir nokta, film kalınlığının morfolojiyi etkilemesidir. 13nm ile 39 nm arasında değişen film kalınlıklarında silindirik mikrofazlar gözlemlenirken, 10 nm gibi ince filmler ile 42 nm gibi kalın filmler hazırlandığında adacıklar oluştuğu vurgulanmaktadır (Şekil 5-2).

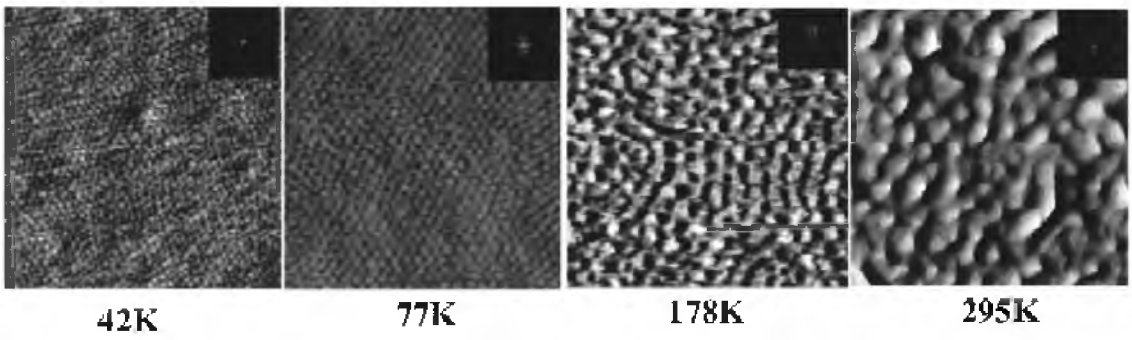


Şekil 5-2 Mikrofaz ayrılmaları üzerine film kalınlığının etkisi (Ham ve ark., 2008)

Film kalınlığının etkisinin incelendiği bir başka çalışmada ise film kalınlığı 86 nm'ye kadar artırıldığında PS-PMMA bloklarının paralel silindirik düzenlenmeden dikey silindirik düzenlenmeye doğru kaydığı belirtilmiş, ancak bu durumun işlem sıcaklığına da bağlı olduğu vurgulanmıştır (Zhang ve ark., 2008). Çalışmada bu morfolojik geçişlerin film kalınlığı ve işlem sıcaklığına bağlı olarak daha detaylıca incelenmesi gerektiği vurgulanmıştır. Aynı çalışmada film kaplama yönteminin de film morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir. Damlatma ve döndürerek kaplama teknikleri ile hazırlanan aynı kalınlıktaki filmlerin aynı ısıl işlemlerden geçirildikten sonra farklı morfolojiler sergiledikleri vurgulanmıştır. Yine aynı çalışmada 86 nm kalınlığında hazırlanan filmlerin 15 saat süre ile 129-178°C arasında değişen sıcaklıklarda uygulanan termal işlem sonucunda faz ayrılmalarının sıcaklık artışı ile birlikte yüzeye dik silindirlerden paralel silindirlere doğru kaydığı görüntülenmiştir. Zhang ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada molekül ağırlığı 47,7 kg/mol olan ve f_{PS}:0,74 oranında PS-PMMA blok kopolimeri kullanılmıştır.

Literatürde blok kopolimerlerin faz aralıkları üzerine yapılan çalışmalar da bulunmaktadır. Bunlar arasında Xu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma oldukça

ilginçtir (2001). 42K ile 295K arasında değişen molekül ağırlıklarında blok kopolimerler kullanılarak yapılan çalışmada 14 ile 50 nm arasında değişen silindirik mikrofaz ayrılmaları gözlemlemişlerdir. Çalışmada blok kopolimerin molekül ağırlığı arttıkça elde edilen fazlar arındaki mesafenin arttığı kaydedilmiştir (Şekil 5-3). Aynı çalışmada mikrofaz ayrılmalarının üzerine elektrik alan etkisi de görüntülenmiştir. Elektrik alan uygulanarak pürüzsüz bir mikrofaz ayrılması geliştirilmesi için bir yöntem belirlenmektedir.



Şekil 5-3 Mikrofaz ayrılmaları üzerine blok kopolimer molekül ağırlığının etkisi (Xu ve ark., 2001)

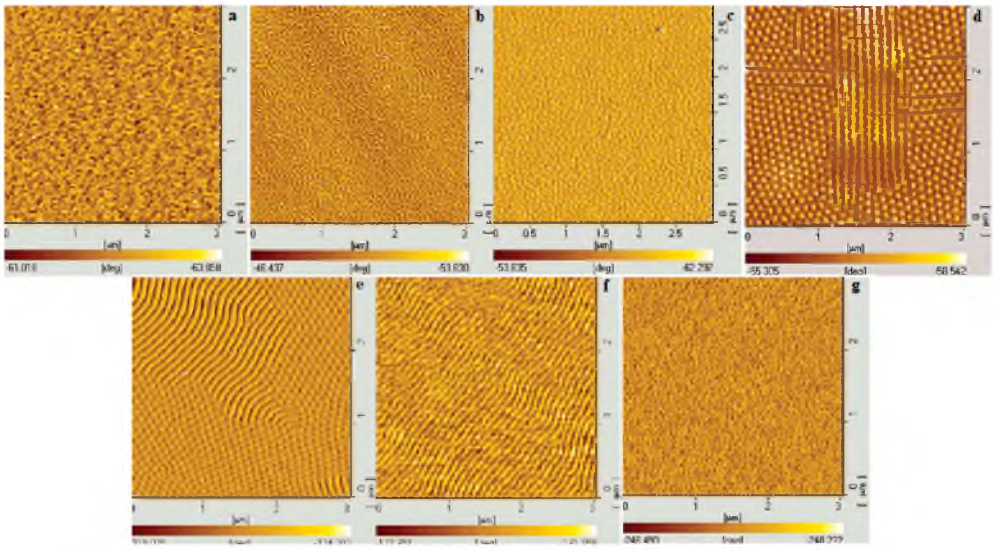
Mikrofaz ayrılmaları üzerine çözücünün etkisi iki başlık altında toplanabilir. Bunlardan birincisi, polimer çözeltisi hazırlamada kullanılan çözücünün etkisi iken diğeri, çözücü işlemi ile muamele esnasında kullanılan çözücü veya çözücü çiftinin etkisidir.

Li ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada PS-PMMA blok kopolimerlerinin silindirik PMMA morfolojisinde görüntü sergilediği kompozisyondaki çözeltileri ile çalışmışlar ve polimer çözeltisi hazırlamada kullanılan çözücünün etkisini incelemişlerdir (2010). Çözücü olarak 1,1,2-trikloretan, toluen ve bu ikisinin karışımlarını kullanmışlardır. Bu çözücülerin seçilmesindeki en önemli sebeplerden biri, her ikisinin de uçuculuklarının eşit olması nedeniyle her iki çözücünün buharlaşma hızının eşit oranda kontrol edilebilmesidir. Deney esnasında buharlaşma hızı yaklaşık olarak saatte 0,01 mL olarak ayarlanmıştır. Çözücü seçiminde dikkat edilen ikinci nokta ise, 1,1,2-trikloretanın PMMA bloğu üzerinde ve toluenin ise stiren üzerinde seçiciliği yüksektir. Sonuç olarak elde edilen görüntüler yorumlandığında çözücünün bloklar üzerindeki seçiciliğinin her bir bloğun etkin hacim fraksiyonunu etkileyerek mikroyapıların oluşumunda önemli bir rol oynadığı vurgulanmıştır.

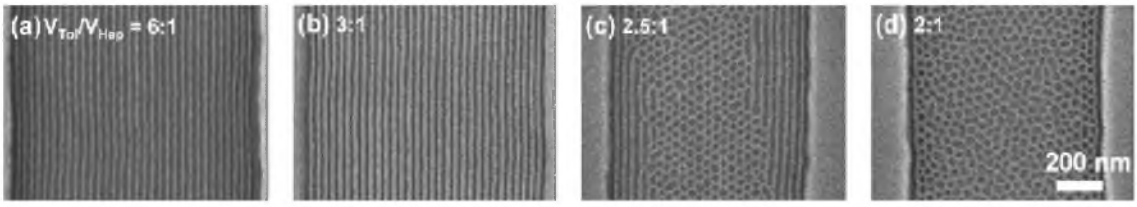
Xuan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise yine PS-PMMA simetrik diblok kopolimerlerinin çözücü ile muamele işlemi esnasında kullanılan çözücü ve çözücü çiftlerinin etkisi rapor edilmiştir (2004). Aynı zamanda çözücü işlemi süresinin etkisi de çalışılmıştır. Kloroform, aseton, toluen ve karbondisülfür ile 60 saat çözücü buharında bekletilen filmlerin sergiledikleri görüntüler incelendiğinde kloroform ve aseton kullanıldığında oldukça düzenli yüzeye dik silindirler gözlendiği fakat toluen ve özellikle de karbon disülfür kullanıldığında ise düzenli mikrofaz görüntülerinin kaybolduğu sonucuna varılmıştır. Yazar ve arkadaşları bu durumu, "düzenli mikrofaz görüntülerinin elde edilebilmesi için yalnızca PMMA için seçici bir çözücü buharı ile muamele edilmesi gerektiği" şeklinde yorumlamıştır. Yine aynı çalışmada 38 nm kalınlığında hazırlanmış simetrik PS-PMMA ince filmlerinin oda sıcaklığında çeşitli sürelerde kloroform buharı ile çözücü işlemi sonucunda elde edilen görüntüleri Şekil 5-4'te verilmektedir. Şekilde sırası ile 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 saat süre ile kloroform buharında tutulan filmlerin yalnızca faz görüntüleri görülmektedir. Çalışmada bu görüntüler şöyle yorumlanmaktadır: kloroform buharı ile 10 saat süre muamelede (a), yüzeyde herhangi bir faz ayrılması gözlenmemekte, işlem süresi 20 ve 40 saate artırıldığında (b, c) oldukça düzensiz mikroyapılar gözlenmekte, bunlar mikrofaz ayrılmaları olarak adlandırılmakta fakat uzun erimli düzenlenmeler olarak yorumlanmamaktadır. Muamele süresi 60 saate çıkarıldığında (d) aniden düzenli hekzagonal istiflenmiş nanosilindirik yapılar ortaya çıkmaktadır. İşlem süresi 80 saate çıkarıldığında (e), nanosilindirler ile çizgilerden oluşan karışık bir morfoloji gözlenmektedir. 100 saat sonunda (f) film yüzeyinde 90 nm lik blok uzaklığına sahip çizgiler gözlenmekte ve120 saat sonunda ise (g) yüzey yine ilk başlangıçtaki düzlem haline geri dönmektedir.

Junk ve Ross'un yapmış oldukları bir çalışmada, mikrofaz ayrılmasına uğramış PS-PDMS blok kopolimerler desenlerinin morfoloji ve boyutlarının sistematik olarak ayarlanabilirliği incelenmiştir (2009). Bu çalışma için anahtar parametrelerin, çözücü buhar basıncı, çözücü karışım oranı, çözücü buharının bloklar üzerine seçimli ve kısmi seçimli davranışı olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada n-heptanın stiren ve polidimetil siloksan bloklarından her ikisine de seçimli davranırken, toluenin sadece stiren bloğu üzerine seçimli davranış sergilediğinden bahsedilmiş ve toluen/n-heptan çözücü karışımı ile çalışılmıştır. Film üzerindeki çözücü buhar basıncının zincir mobilitesi ve bloklar arasındaki arayüz enerjisini etkilediği açıklanmıştır. Kullanılan çözücü oranının

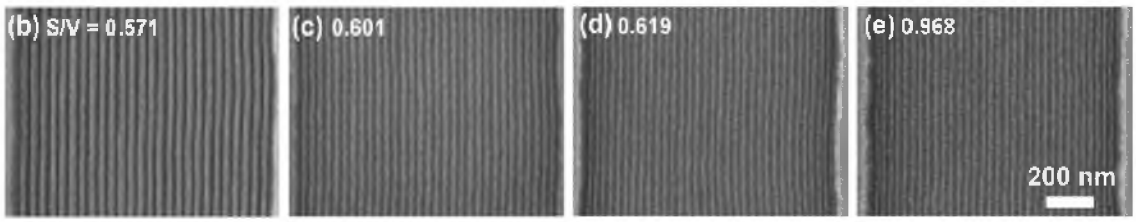
değiştirilmesi ile hem bloklar arası mesafenin etkilendiği hem de paralelden dikey yönlenmelere doğru geçişlerin gözlendiği kaydedilmiştir (Şekil 5-5).



Şekil 5-4 Mikrofaz ayrılmaları üzerine çözücü ile muamele süresinin etkisi (Xuan ve ark., 2004)



Şekil 5-5 Çözücü ile muamelede mikrofaz ayrılmaları üzerine çözücü karışım oranının etkisi (Jung ve Ross, 2009)

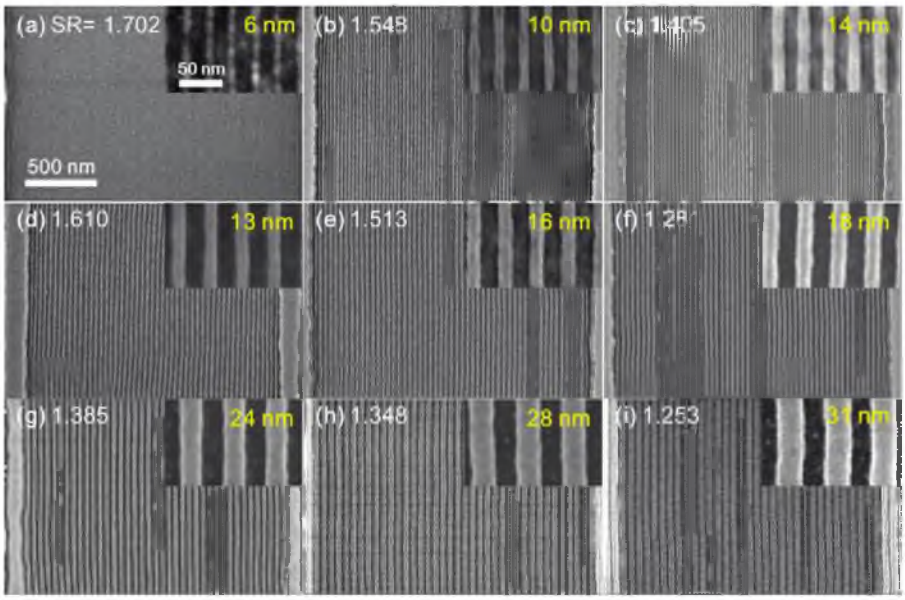


Şekil 5-6 Çözücü ile muamelede mikrofaz ayrılmaları üzerine çözücü buhar basıncının etkisi (Jung ve Ross, 2009)

Ayrıca çözücünün yüzey alanının (S), çözücü buharı ile işlenecek filmlerin içine konduğu kapalı kabın hacmine oranlanarak farklı S/V değerlerinde gerçekleştirilen çözücü işlemi prosesinde, S/V oranı arttıkça, PDMS blokları arasındaki mesafenin giderek arttığı kaydedilmiştir (Şekil5-6). Sonuç olarak, polimer blokları arasındaki

büyük yüzey enerjisi farkından dolayı mikrofaz ayrılmaları için polimer bloklarına uygun çözücü çiftlerinin seçilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

Zhao ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma da PS-PMMA blok kopolimerlerinin yüzeyden yukarı doğru sentezlenmesinde çözücünün etkisini incelemektedir (2000). Bu çalışmada metilsiklohekzan ve siklohekzanın PS blokları için, diklormetanın ise hem PS hem de PMDS blokları için iyi birer çözücü oldukları belirtilmekte ve bu sonuçlar su temas açısı ölçümleri ile desteklenmektedir.



Şekil 5-7 Çözücü buharı ve şişme oranına bağlı olarak bloklar arası mesafenin ayarlanması Şişme oranı (SR): Şişmiş film kalınlığı/Başlangıç film kalınlığı a-c) izopropil alkol, d-f) etanol, g-i)etilen glikol. (Jeong ve ark., 2011)

Jeong ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise mikrofaz ayrılmalarında elde edilmek istenen geometri çeşiti ve bloklar arası mesafenin ayarlanmasında molekül ağırlığı veya hacim fraksiyonu gibi değişkenlerin değiştirilmesine gerek kalmaksızın sadece bloklardan birine karşı seçimli bir çözücü kullanılması ve bu çözücünün buhar basıncının değişmesine bağlı olarak filmdeki şişme oranının değiştirilmesinin yeterli olduğu ileri sürülmektedir (2011). f_{PDMS}:41,6 olan 26 kg/mol molekül ağırlığına sahip Poli(2-vinilpiridin-b-dimetilsiloksan) blok kopolimerleri kullanılarak yapılan çalışmada çözücü olarak toluen, aseton, asetik asit, piridin, pentanol, izopropilalkol, dimetilformamit, 1-propanol, etanol, metanol, propilen glikol, etilen glikol, ve su kullanarak 2-vinil pridin bloğunda meydana gelen şişmenin değeri takip edilmiştir. Bu şişmenin ölçüsü ince filmin kalınlığı takip edilerek kaydedilmiştir. Seçilen çözücü

işleminin şartlarına bağlı olarak film kalınlığı 25-85 nm arasında değiştirilerek arzu edilen morfolojiye sahip ince filmler elde edilmiştir. Çalışmada, yüzeye paralel silindirik morfolojide hazırlanan blok kopolimer ince filminde bloklar arası mesafenin 6-31 nm arasında ayarlanabildiği belirtilmektedir (Şekil 5-7).

5.3. Blok Kopolimer Nanodesenlerin Uygulamaları

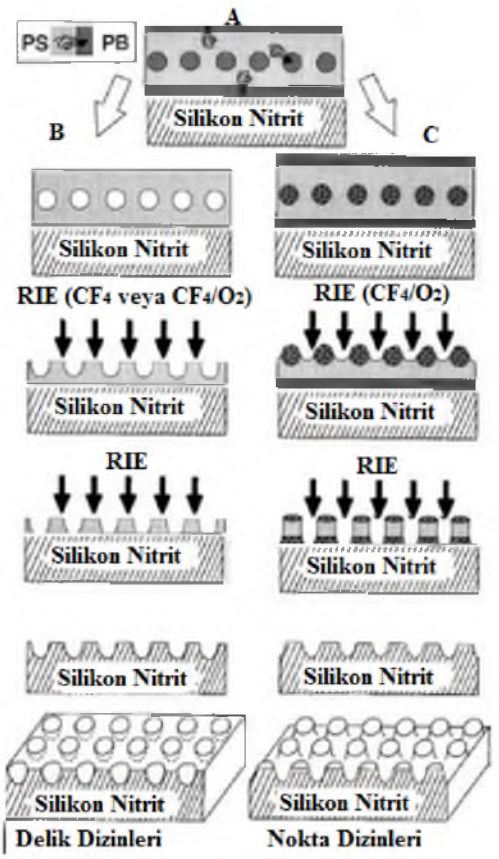
Bu alandaki çalışmaların ilki, Mansky ve arkadaşları tarafından 1995 yılında gerçekleştirilmiştir (Mansky ve ark., 1995). Blok kopolimer ince filmi içerisindeki düzenli periyodik domainlerin, desenlemede şablon olarak kullanıldığı çalışmada geleneksel litografik uygulamalardaki fotoresist desenlerinin görevini blok kopolimerik desenler yapmıştır. İlk olarak Poli(stiren-b-butadien) (PS-b-PB) dibloklarını kullanarak, silindirik veya küresel mikrodomain tekli tabakalarından oluşan geniş ölçekli desenler hazırlanması için bir yöntem ortaya koymuşlardır.

Çığır açan bu çalışmadan hemen sonra bir blok kopolimer ince filmi ile oluşturulmuş bir kalıp kullanılarak katı yüzeyler üzerine görüntü aktarımı ile ilgili sayısız çalışma yapılmıştır (Park ve ark., 1997, Park ve ark., 2001, Cheng ve ark, 2001, Black ve ark., 2006, Jung ve ark., 2008).

Jeoung ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise mikrofaz ayrılmasına uğramış yapılar kullanılarak nanoelektrot dizinler (NEA; Nanoelectrode arrays) geliştirildiği rapor edilmiştir (2001). Nanoelektrotların diğer makro elektrotlara oranla yüksek hassasiyet gösterme, hızlı cevap süresi, ve taşınımdan bağımsız cevap verme gibi özellikleri sayılmaktadır. Deneysel çalışmada hacimce %30 oranında PMMA blokları içeren 42 kg/mol molekül ağırlığında PS-PMMA blok kopolimerleri ile, silikon üzerine altın kaplı substrat üzerinde ince film oluşturulmuştur. Mikrofaz ayrılması işlemi güçlü bir elektrik alan uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Aşındırma işlemi ile PMMA bloklarının uzaklaştırılmasının ardından PS matriks içinde substrata dik silindirik boşluklardan oluşan dizinler elde edilmiş ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Park ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, silikon nitrit ile kaplanmış silikon wafer yüzeyinde, delik ve noktalardan oluşan yoğun periyodik dizinler üretilmiştir (1997, 2001). Şekil 5-7'de PS veya PB bileşenlerden birinin aşındırma ile uzaklaştırılmasının ardından desenlerin SiN yüzeyine nanometre ölçeğinde aktarılması ve son olarak flor bazlı reaktif iyon aşındırması (RIE) neticesinde, B rotası için pozitif

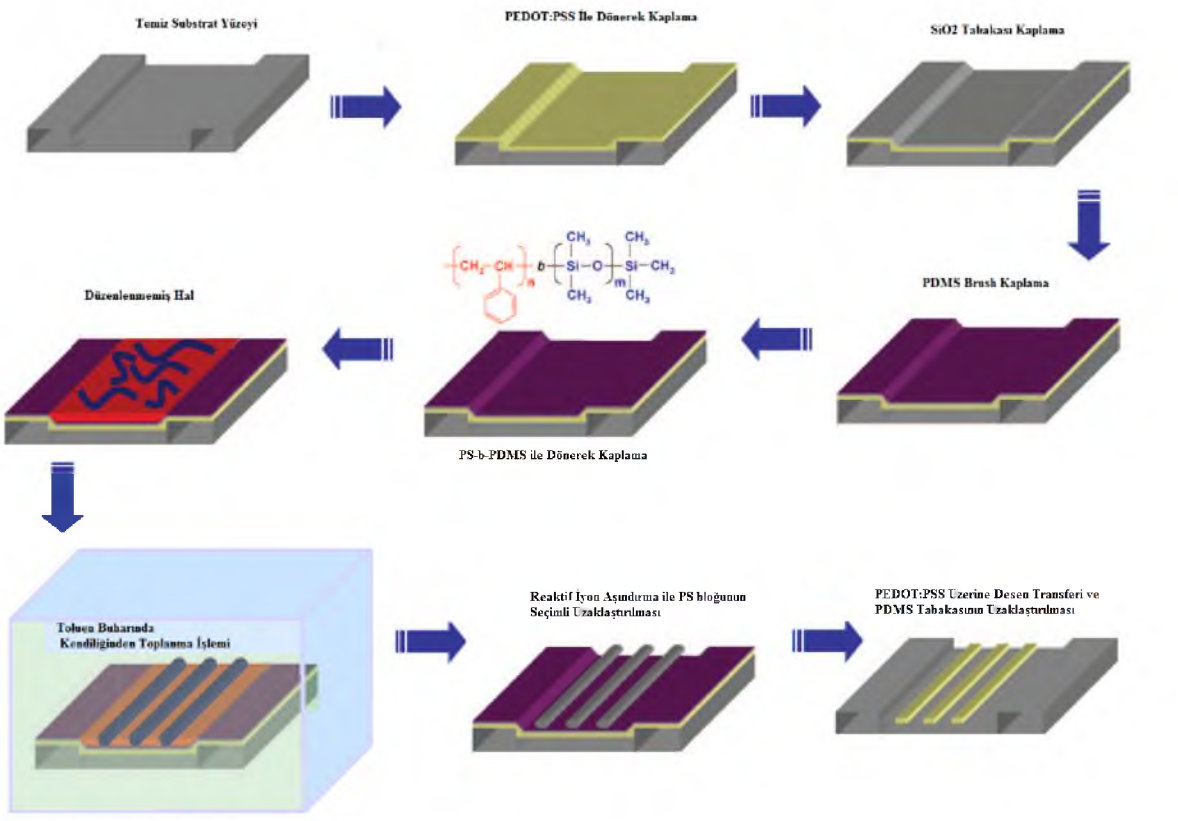
aşındırma ile oluşan delikler ve C rotası için negatif aşındırma ile gözlenen dotlar gösterilmektedir.



Şekil 5-8 Bir blok kopolimer litografisi örneğinin uygulama şeması. (Park ve ark., 1997)

Jung ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, silindirik formda hazırlanmış olan PS-PDMS blok kopolimerik desenler maske olarak kullanılarak, 15 nm genişliğinde ve 35 nm periyotta poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stirensülfonat) (PEDOT:PSS) iletken nano telleri hazırlanmıştır (2008). Çalışmada nano desenlenmiş bu yapıların etanol buhar sensörü olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. Blok kopolimerlerin kendiliğinden toplanması sonucu elde edilen nanometre ölçeğindeki dizinlerin aşındırma işlemi ile gerçekleştirilen bu yöntemin iyi düzenlenmiş iletken polimer nanotel dizinlerinin hazırlanmasında ve bu şekilde ara bağlantılı sistemler (interconnect lines) veya elektrotlar gibi organik aygıtların bileşenlerinin üretilmesinde kullanılabileceği önerilmiştir. Şekil 5-8'de deneyde uygulanan işlem basamakları gösterilmektedir. 40 nm derinlikte ve 1,3 µm genişliğinde aşındırılarak hazırlanmış silikon substrat tabakası öncelikle 20 nm kalınlığındaki PEDOT:PSS tabakası ile ve ardından sırasıyla 5 nm kalınlığındaki SiO2 tabakası ve 3-4 nm kalınlığındaki PDMS

brush tabakası ile kaplanmaktadır. SiO_2 tabakasının amacı ardından gelecek olan polimer brush tabakasının yüzeye aşılanmasını sağlamaktır. Brush tabakası ise blok kopolimerin mikrofaz ayrımının istenilen morfolojide gerçekleşmesi için gereklidir. Elde edilen çok tabakalı substrat üzerine PS-PDMS blok kopolimerleri kaplanarak çözücü buharı ile muamele işleminin ardından PS matriksi içerisinde kendiliğinden toplanmış PDMS blokları ortaya çıkar. Bu aşamada öncelikle rekatif iyon aşındırması tekniği ile PS bloğu ve altında kalan bütün tabakalar temiz substrat ortaya çıkıncaya kadar aşındırılır. Substrat üzerinde PDMS dizinleri ve altında kalan diğer tabakalar bulunmaktadır. Son olarak PDMS tabakasının da PEDOT:PSS dizinleri elde edilinceye kadar aşındırılması sayesinde substrat üzerinde 15 nm aralığında yarı iletken PEDOT:PSS nano telleri elde edilmiş olmaktadır.



Şekil 5-9 Polimer nanotel üretimi işleminin şematik gösterimi (Jung ve ark., 2008)

6. MATERYAL VE METOT

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

(1-bromoetil)benzen (1-fenil etil bromür) (Aldrich), d: 1,356 g/mL, % 97 (1-PhEBr)

(3-aminopropil)trietoksisilan (Sigma Aldrich), d: 0,946, ≥%98 (APTES)

1,2-Diklorobenzen (Merck) d:1,307 ≥%98

Alumina (Merck) nötral

Anisol (Aldrich), d: 0,995 g/mL, ≥%99,9

Argon (Messer) ≥%99,9

Aseton (VWR-BDH), d: 0,79 g/mL, %100

Asetonitril (VWR-BDH), d: 0,786 g/mL, ≥%99,9

Azot (Messer) ≥%99,9

Bakır (I) bromür (Aldrich) %99,999

Diklormetan (Aldrich), d: 1,329 g/mL, ≥%99,8

Dowex Marathon MSC (Aldrich) İyon değiştirici reçine olarak kullanılmıştır.

D-Sorbitol (Sigma Aldrich), ≥%98

Etil-2-bromoizobutirat (Sigma Aldrich), d: 1,329 g/mL, >%98 (EBIB)

Etilasetat (Merck), d: 0,91 g/mL, %99,9

Klorobenzen (Merck), d: 1,11 g/mL, ≥99

Kloroform (VWR-BDH), d: 1,48 g/mL, %99,2

Metanol (VWR-BDH), d: 0,79 g/mL, %99,8

Metil Metakrilat (Aldrich), d: 0,936 g/mL, % 99, İnhibitörü uzaklaştırılarak kullanılmıştır. (MMA)

***N,N,N',N'',N''*-Pentametildietilentriamin** (Aldrich), d:0,83 g/mL, % 99 (PMDETA)

P2400-SMMA (Polymer Source Inc) PS(46100)-PMMA(21000) M_w/M_n: 1,09

P2402-SMMA (Polymer Source Inc) PS(20200)-PMMA(50500) M_w/M_n: 1,07

P2449P-SMMA (Polymer Source Inc) PS(18000)-PMMA(17500) M_w/M_n: 1,06

P2466-SMMA (Polymer Source Inc) PS(5000)-PMMA(5000) M_w/M_n: 1,14

Silikon Wafer (Aldrich), 100, n-tipi doplanmış

Stiren (Aldrich), d: 0,906 g/mL, ≥%99, İnhibitörü uzaklaştırılarak kullanılmıştır. (St)

Tetrabutilamonyum hegzafloroborat (Aldrich) %99 (TBAHFB)

Tetrahidrofuran (Merck), d: 0,89 g/mL, ≥99

Toluen (VWR-BDH), d:0,866 g/mL, %99,8

Trikloro(oktadesil)silan (Sigma Aldrich), d: 0,984 g/mL, ≥%90 (OTS)

Triton X100(Merck) d: 1,065, %98-100

6.2. Alet, Cihaz ve Teknikler

6.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Blok kopolimer kaplı yüzeylerin topografyası çıkartılarak mikrofaz ayrımlarının görüntülenmesinde NT MDT marka Entegra SPM model atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. Semi contact mode ve contact mode ile gerçekleştirilen yüzey taramaları sonucunda nanometre seviyesinde görüntüler yüksek çözünürlükle alınmıştır.

6.2.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR)

Sentezlenen homopolimer ve blok kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu Varian 400 MHz NMR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak $CDCl_3$ kullanılmıştır.

6.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Sentezlenen makroaşlatıcı ve blok kopolimerlerin molekül ağırlık ölçümleri Perkin Elmer marka jel geçirgenlik kromatografi cihazı ile Chromera yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı sıvı olarak THF kullanılmış, kolon sıcaklığı 35°C ve akış hızı 1,0 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları polistiren standartlar kullanılarak tespit edilmiştir.

6.2.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Sentezlenen blok kopolimerlerin yapı tayininde PerkinElmer Spectrum 100 model infrared cihazı kullanılmıştır.

6.2.5. Yüzey temas açısı ölçümü cihazı (Contact Angle)

"Temas açısı" kısaca, bir sıvının katı bir yüzey ile yaptığı açı olarak tanımlanmakta ve yüzey özelliklerine bağlı olarak çeşitli değerler almaktadır. Temas açısı ölçümü, katı yüzeylerin hidrofilik ya da hidrofobik niteliğinin belirlenmesi amacıyla kullanılan oldukça pratik ve kullanışlı bir tekniktir. Temas açısı ölçüm yönteminin en çok kullanıldığı uygulama türü, yüzeye damlatılan sıvıya göre yüzeyin nasıl bir tepki verdiğidir. Örneğin; yüzeye su damlatılmasıyla ölçülen yüzey temas açısı ne kadar yüksekse, bu yüzeyin hidrofobik özelliğinin; temas açısı ne kadar düşükse, bu yüzeyin hidrofilik özelliğinin o kadar baskın olduğu söylenir.

Bu çalışmada, silikon wafer yüzeyinin blok kopolimer ile muamelesi öncesinde çeşitli homopolimer, kopolimer ve silan bileşikleri ile modifikasyonunun tespit edilmesi amacıyla su temas açıları ölçülmüştür. Ayrıca yüzey temizliğinin ve aktifliğinin ölçümü de su temas açısı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada KSV CAM 200 model su temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

6.2.6. Döndürerek Kaplama Sistemi (Spin Coater)



Şekil 6-1 Döndürerek kaplama sistemi

Katı substrat üzerine blok kopolimer ince filmlerin hazırlanmasında homojen bir ince film elde edilebilmesi amacıyla döndürerek kaplama yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen filmlerde ilk 5 saniye ivmeli daha sonra 25 saniye sabit hızda döndürülerek 1000-3200 devir/ dakika aralığındaki hızlarla kaplama yapılmıştır. Bu çalışmada Laurell marka WS-400BZ-6NPP/LITE (REV.MS) model döndürerek kaplama cihazı kullanılmıştır.

6.2.7. Mikrodalga fırın

Blok kopolimer filmlerinin mikrofaz ayrılmalarının daha hızlı bir prosedür ile gerçekleştirilmesi amacı ile mikrodalga işlemi denenmiştir. Bu çalışma için CEM Mars 5 marka mikrodalda fırın kullanılmıştır.

6.2.8. Vakum fırını

Cam malzemelerin ve polimerlerin kurutulması işlemleri ile blok kopolimerlerin ısıl işlemlerinde vakum fırını kullanılmıştır. Çalışmalarda, +10-250°C sıcaklık aralığında -0,1 MPa basınca kadar inebilen JSR marka JSVO-30T model vakum fırını kullanılmıştır.

7. DENEYSEL KISIM

7.1. Kimyasalların Saflaştırılması

Monomerler kullanılmadan önce kısa bir alumina kolonundan geçirilerek inhibitörün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra $N_2(g)$ atmosferinde 1 saat süre ile moleküler elek (molecular sieve) ile muamele edilen monomer, kullanılıncaya kadar $N_2(g)$ altında ve soğuk ortamda bekletilmiştir. Senteze başlamadan hemen önce vakum altında donma-erime işleminden (freeze-thaw process) geçirilerek içerisindeki nem uzaklaştırılmıştır.

Bakır (I) bromürün saflaştırılması için 15 dakika süre ile asetik asit içerisinde ultrasound uygulanmış, daha sonra metanol ile yıkanmış, 80°C' de vakumda kurutulmuştur. Saflaştırılmadan önce yeşil olan CuBr, saflaştırılarak açık sarı olarak kullanılmıştır.

Başlatıcı olarak kullanılan 1-PhEBr ve EBIB, kullanılmadan önce döner buharlaştırıcı yardımıyla vakumda distillenerek ağzı kapalı bir şekilde -18°C' de muhafaza edilmiştir.

PMDETA, anisol ve diğer çözücüler temin edildikleri gibi kullanılmıştır.

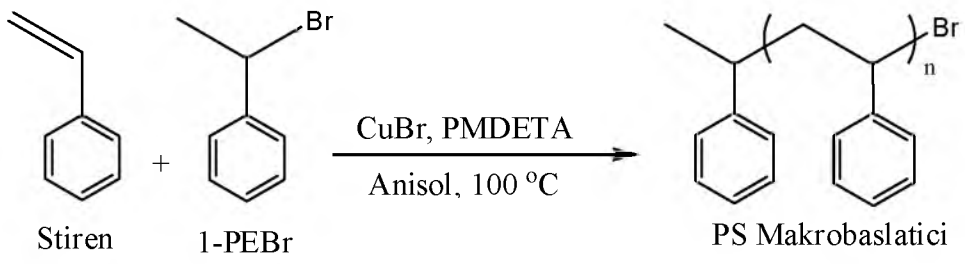
7.2. Cam Malzemelerin Temizliği

Polimer sentezinde kullanılan cam malzemelerin temiz ve nemden uzaklaştırılmış olması oldukça önemlidir. Cam malzemeler kromik asit çözeltisinden geçirildikten sonra polimer kalıntılarının uzaklaştırılması için toluen ile ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Enjektör ve kanulaların temizliği de toluen ile ultrasonik banyoda yapılmıştır. Temizlenen camlar kullanılmadan önce 1 gece süre ile vakum etüvde kurutulmuştur.

Yüzey işlemlerinde kullanılan silikon wafer yüzeylerin temizliği pirana çözeltisi ile yapılmıştır. Bunun için 1:3 oranında hazırlanmış H_2O_2:H_2SO_4 çözeltisi, 90°C' ye kadar ısıtılmıştır. Yüzeyler birbirleriyle temas etmeyecek şekilde bu çözeltide 1 saat bekletildikten sonra 2 kez deiyonize su ile yıkanmış ve kurumaya bırakılmıştır.

7.3. Polistiren Makrobaşlatıcıların Sentezi

ATRP yöntemi ile polimer sentezinde 4 farklı bileşenin oranı önemlidir. Bu nedenle deneysel çalışmalarda öncelikle [monomer]:[başlatıcı]:[ligant]:[tuz] oranında değişiklikler yapılarak molekül ağırlığı ve polidispersite üzerindeki etkileri incelenmiştir.



Şekil 7-1 ATRP yöntemi ile polistiren makrobaşlatıcı sentezi reaksiyon basamakları

Sentez aşamasında gerekli miktarda CuBr, 3 boyunlu yuvarlak dipli balona konduktan sonra balonun boyunları kauçuk tıpa ile kapatılmış ve 3 kez donma-erime işleminden geçirilerek N_2 ile beslenmiştir. 2 boyunlu bir başka balona gerekli miktarda monomer, PMDETA ve anisol konularak kauçuk tıpa ile kapatılmış, 15 dakika argon geçişinin ardından ters basınç uygulanarak bu balonun içeriği karışmakta olan 1 numaralı balona aktarılmıştır. Karışım daha önce ısıtılmış olan yağ banyosuna alınarak sıcaklık dengesi kurulduktan sonra gerekli miktardaki başlatıcı cam enjektör ile sisteme ilave edilmiştir. Başlatıcı, sisteme gönderilmeden önce 15 dakika süre ile Ar gazı ile muamele edilmiştir. Kinetik çalışmalarda başlatıcı gönderildikten hemen sonra ve belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamından alınana 0,2 mL' lik numuneler THF'da çözülerek filtreden geçirilmiş ve GPC ölçümleri alınmıştır. Şekil 7-1'de sentez düzeneği görülmektedir. Makro başlatıcı sentezinde kullanılan oranlar şöyledir:

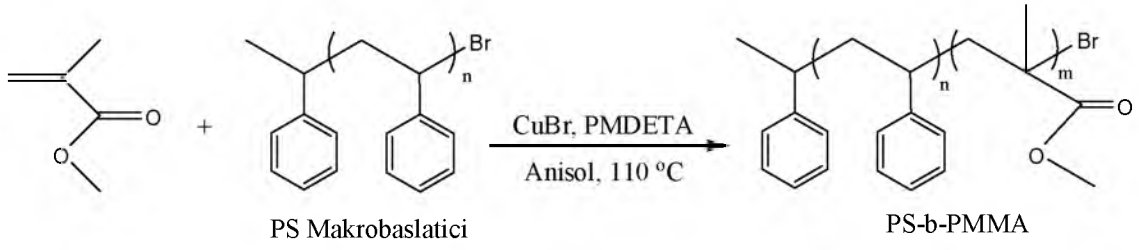
[St]:[1-PhEBr]:[PMDETA]:[CuBr]=[20]:[1]:[0,1]:[0,1]
1 mL anisol, 100℃, 8 saat, %50 Dönüşüm

[St]:[1-PhEBr]:[PMDETA]:[CuBr]=[50]:[1]:[0,1]:[0,1]
1 mL anisol, 100℃, 4,3 saat, %50 Dönüşüm

[St]:[1-PhEBr]:[PMDETA]:[CuBr]=[100]:[1]:[1]:[1]
10 mL anisol, 100°C, 8 saat, %50 Dönüşüm

[St]:[1-PhEBr]:[PMDETA]:[CuBr]=[200]:[1]:[1]:[1]
10 mL anisol, 100°C, 8 saat, %50 Dönüşüm

7.4. PS-b-PMMA Blok Kopolimerlerin Sentezi

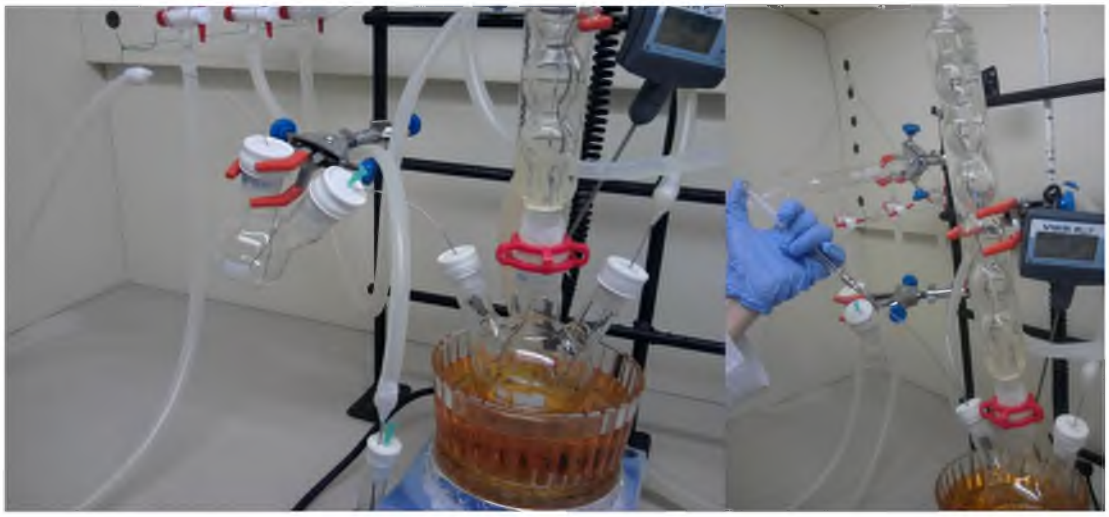


Şekil 7-2 ATRP yöntemi ile PS-b-PMMA sentezi reaksiyon basamakları

Gerekli miktarda CuBr, 3 boyunlu yuvarlak dipli balona konduktan sonra balonun boyunları kauçuk tıpa ile kapatılmış ve 3 kez donma-erime işleminden geçirilerek N_2 ile beslenmiştir. 2 boyunlu bir başka balona gerekli miktarda monomer, PMDETA ve anisol konularak kauçuk tıpa ile kapatılmış, 15 dakika argon geçişinin ardından ters basınç uygulanarak bu balonun içeriği karışmakta olan 1 numaralı balona aktarılmıştır. Karışım daha önce ısıtılmış olan yağ banyosuna alınmış ve termal dengeye gelmesi beklenmiştir.

Bir başka deney tüpü içerisinde gerekli miktarda makrobaşlatıcı (PS-Br) 3 mL anisol içerisinde çözülerek Ar ile doyurulmuş ve 110°C' ye gelmiş olan sisteme cam enjektör ile gönderilmiştir. Reaksiyon süresince ortamdan Ar geçişi devam etmiştir. Şekil 7-2' de sentez düzeneği görülmektedir. Blok kopolimer sentezinde kullanılan oranlar şöyledir:

[MMA]:[PS]:[PMDETA]:[CuBr]=[100]:[1]:[1]:[1]
10 mL anisol, 110°C, 24 saat, %50 Dönüşüm

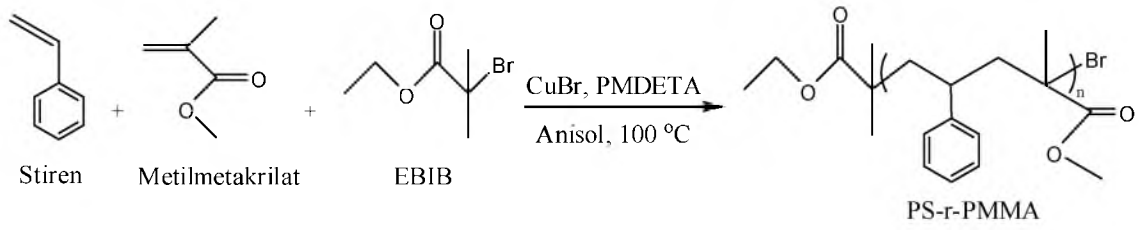


Şekil 7-3 ATRP yöntemi ile polimer sentezi düzeneği

Kontrollü/yaşayan polimerizasyonda düzeneğin atmosfere açılması ile polimerizasyon sona ermektedir. Daha sonra elde edilen polimerin çözülerek saflaştırılması işlemine geçilir.

7.5. PS-r-PMMA Gelişigüzel Polimerinin Sentezlenmesi

Silikon Wafer substrat yüzeyinin modifikasyonu için kullanılan PS-r-PMMA gelişigüzel polimerlerinin sentezlenmesinde iki yöntem kullanılmıştır. Çalışmaların bir kısmında ATRP, bir kısmında ise geleneksel radikal polimerizasyonu ile sentezlenen kopolimerler kullanılmıştır.



Şekil 7-4 ATRP yöntemi ile PS-r-PMMA gelişigüzel polimeri sentez basamakları

ATRP yöntemi için, gerekli miktarda CuBr, 3 boyunlu yuvarlak dipli balona konmuş, balonun boyunları kauçuk tıpa ile kapatılarak 3 kez donma-erime işleminden geçirilmiş ve N_2 ile beslenmiştir. 2 boyunlu bir başka balona gerekli miktarda stiren ve metilmetakrilat monomer karışımı, PMDETA ve anisol konularak kauçuk tıpa ile

kapatılmış, 15 dakika argon geçişinin ardından ters basınç uygulanarak bu balonun içeriği karışmakta olan 1 numaralı balona aktarılmıştır. Karışım daha önce ısıtılmış olan yağ banyosuna alınmış, sıcaklık dengesi kurulduktan sonra gerekli miktardaki başlatıcı (EBIB) cam enjektör ile sisteme ilave edilmiştir. Başlatıcı, sisteme gönderilmeden önce 15 dakika süre ile Ar gazı ile muamele edilmiştir. Deneyde kullanılan oranlar şöyledir:

[St]:[MMA]:[EBIB]:[PMDETA]:[CuBr]=[35]:[35]:[1]:[1]:[1]
15 mL anisol, 110°C, 6 saat, %50 Dönüşüm, (PS-r-PMMA-1)

[St]:[MMA]:[EBIB]:[PMDETA]:[CuBr]=[18]:[55]:[1]:[0,1]:[0,1]
15 mL anisol, 100°C, 6 saat, %50 Dönüşüm, (PS-r-PMMA-3)

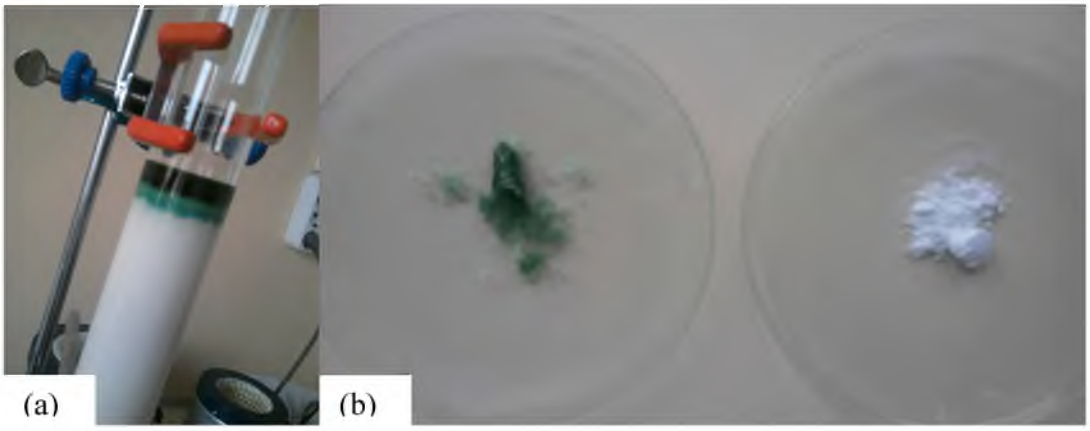
İkinci yöntem olan geleneksel radikal polimerizasyonda ise, monomer karışımı toluen içerisinde çözülerek 15 dakika süre ile argon geçişi sağlanmıştır. Ardından toluen içerisinde çözülmüş olan başlatıcı ortama damla damla gönderilerek karışım 90°C'deki yağ banyosuna alınır. 1 saat süre ile argon geçişine devam edilmiş ve 6 saat sonunda sistem atmosfere açılmıştır. Elde edilen polimer metanolde çöktürülmüş ve toz halde kopolimer 50°C' de vakum etüvde kurutulmuştur. Reaksiyonda kullanılan oranlar şöyledir:

[St]:[MMA]:[AIBN]=[9]:[10]:[1]
100mL Toluen, 90 °C, 16 saat, %96 Dönüşüm, (PS-r-PMMA-2)

[St]:[MMA]:[AIBN]=[10]:[10]:[1]
100mL Toluen, 90 °C, 6 saat, %96 Dönüşüm (PS-r-PMMA-4)

7.6. Polimerlerin Saflaştırılması

Makrobaşlatıcı veya blok kopolimer karışımı 50 mL asetonda çözülmüş, iyon değiştirici reçine eklenerek 1 saat karıştırılmıştır. Yaklaşık 10 cm'lik alumina kolonundan geçirilerek bakırın uzaklaşması sağlanmıştır (Şekil 7-5). Asetonu uçurulan polimer, diklormetanda çözülerek metanolde çöktürülmüştür. Çözme çöktürme işlemine toz halde polimer elde edilinceye kadar devam edilmiştir. Beyaz renkte toz halindeki polimer 50°C'deki vakum etüvde kurutulmuştur.



Şekil 7-5 (a) Polimerlerin alumina kolonundan geçirilerek saflaştırılması, (b) Alumina kolonundan geçirilmeden ve geçirildikten sonra çöktürülen polistiren örnekleri.

7.7. Katı Substrat Yüzeyinin Modifikasyonu

İnce film çalışmalarında kullanılan yüzeyler katı substrat olarak adlandırılırlar. Bu çalışmada katı substrat olarak cam, silikon wafer kullanılmıştır. Kullanılan substrat yüzeyi temizlik işlemlerinden geçtikten sonra yüzeyin blok kopolimerle etkileşiminin daha düzgün olması ve dewetting olaylarına sebebiyet vermemesi amacıyla modifikasyona tabi tutulmuştur. Modifikasyon işlemi, çeşitli homopolimerler, kopolimerler veya silan bileşikleri kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Yüzey modifikasyonu sonucunda substrat yüzeyi ince bir polimer tabakası ile kaplanır. Bu tabaka yüzeyden yukarı doğru dizilmiş zincirlerden oluştuğu düşünüldüğünden fırça tabakası (brush) olarak adlandırılır.

7.7.1. Polimer fırça çözeltilerinin hazırlanması ve yüzey ile muamelesi

Modifikasyonda kullanılan polimerlerin isim ve özellikleri Tablo 7-1'de verilmiştir. Bu polimerlerle toluen kullanılarak hazırlanan %1 veya %1,5'lik (m/v, %) çözeltiler 24 saat süre ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Dönerek kaplayıcıda 3000 rpm hızla ilk 5 saniye ivmeli daha sonraki 25 saniye sabit hızda dönerek kaplanmıştır. Daha sonra yüzeye tutunmamış fazla polimer kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla 3 kez 5'er dakika ultrasonik banyoda toluen ile yıkanmış ve 60 °C'de vakumda 1 saat süre ile kurutulmuştur. Yapılan işlemler Tablo 7-2'de özetlenmiştir.

Polimer	Mn_{GPC} (g/mol)	HI M_w/M_n	Açıklama
PS-Br	1000	1,1	Homopolimer
PS-r-PMMA-1	4000	1,15	% 79 oranında PS bloğundan oluşan gelişigüzel kopolimer
PS-r-PMMA-2	3200	1,38	% 58 oranında PS bloğundan oluşan gelişigüzel kopolimer
PS-r-PMMA-3	4800	1,23	% 45 oranında PS bloğundan oluşan gelişigüzel kopolimer
PS-r-PMMA-4	5200	1,54	% 51 oranında PS bloğundan oluşan gelişigüzel kopolimer

Tablo 7-1 Fırça işleminde kullanılan polimerler ve özellikleri

Modifikasyon	Çözelti Konsantrasyonu (w/v, %)	Kaplama Hızı (rpm)	Kaplama Süresi (saniye)	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Süresi (saat)
Polimer ile kaplama	1 veya 1,5	3000	30	170	6

Tablo 7-2 Polimerik fırça kaplanmasında uygulanan işlem özellikleri

7.7.2. Silan bileşiklerinin çözeltilerinin hazırlanması ve yüzey ile muamelesi

Silikon wafer yüzeylerin APTES ve OTS olmak üzere iki çeşit silan bileşiği ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç daha önce de bahsedildiği gibi blok kopolimer ince filmlerinin yüzey ile etkileşiminin daha düzgün olması ve dewetting olayına sebebiyet verilmemesidir. APTES bileşiği ile muamele edilen yüzey hidrofilik özellik kazanırken, OTS bileşiği yüzeye hidrofobik özellik kazandırarak modifikasyonunu gerçekleştirir.

Temizlik işleminden geçirilen silikon wafer yüzeyler, toluen ile hazırlanan 1mM derişimdeki silan çözeltisi içerisinde, geri soğutucu altında 100°C'de 2 saat kaynatılmıştır. Soğumaya bırakılan yüzeyler çözeltiden çıkarıldıktan sonra sırası ile toluen ve etanol içerisinde yıkanmış ardından azot gazı altında kurutularak 100°C'deki etüvde 1 gece boyunca kurumaya bırakılmıştır.

7.8. Blok Kopolimer İnce Filmlerinin Kaplanması

Blok kopolimer ince filmlerinin kaplanması için hem deneysel çalışmada sentezlenmiş olan hem de ticari olarak satın alınan bir seri polimer ile çalışılmıştır. Substratların kaplanmasında çözelti damlatma ve döndürerek kaplama olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Blok kopolimerlerin toluen kullanılarak hazırlanan %1'lik (m/v, %) çözeltileri 24 saat süre ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Döndürerek kaplayıcıda 3200 rpm hızla ilk 5 saniye ivmeli daha sonraki 25 saniye sabit hızda dönerek kaplanmıştır. Ardından çeşitli sürelerde vakum etüvde termal işlem uygulanmış ve mikrofaz ayrılmaları AFM ile görüntülenmiştir. Kullanılan polimerlerin özellikleri Tablo 7-3' de özetlenmiştir.

Polimer	**M_{nPS}-M_{nPMMA} (g/mol)**	**HI M_w/M_n**	**% Polistiren içeriği**
BCP1	11.000	1,1	47
BCP2	9.500	1,07	45
BCP3	9.000	1,1	42
P2466	10.000	1,14	50
P2467	20.000	1,05	50
P2449	36.000	1,06	50
P2400	67.100	1,07	69
BCP4	100.000	1,1	50

Tablo 7-3 Blok kopolimer ince filmlerinin hazırlandığı polimerler ve bazı özellikleri

7.9. Blok Kopolimer İnce Filmlerine Uygulanan Katkılama İşlemleri

Blok kopolimerlerin mikrofaz ayrılmaları üzerine gerçekleştirilen diğer çalışmaların yanı sıra mikrofaz ayrılmaları üzerine kimyasal katkılama işleminin etkisi de çalışılmıştır.

Bu amaçla ilk olarak doğal bir karbonhidrat olan D-sorbitol ile çalışılmıştır. Yapısında bulunan hidroksil groplarının blok kopolimerin metakrilat grubu ile H-bağı yaparak faz ayrımında etkili olabileceği düşünülmüştür. PS-b-PMMA blok

kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki ısıl işlem sıcaklığı D-sorbitolün de erime noktası civarındadır. Bu sıcaklıkta erimiş olan şekerin mikrofaz ayrılmaları üzerine etkisi literatürde ilk kez incelenmiştir. Suda çözülerek hazırlanan kütlece % 1' lik sorbitol çözeltisinin silikon wafer yüzeyine dökülmesinin ardından yüzey, polimerin toluendeki çözeltisi ile kaplanmış ve elde edilen film 180°C' de 4 saat süre ile termal işlemden geçirilerek AFM görüntüsü alınmıştır.

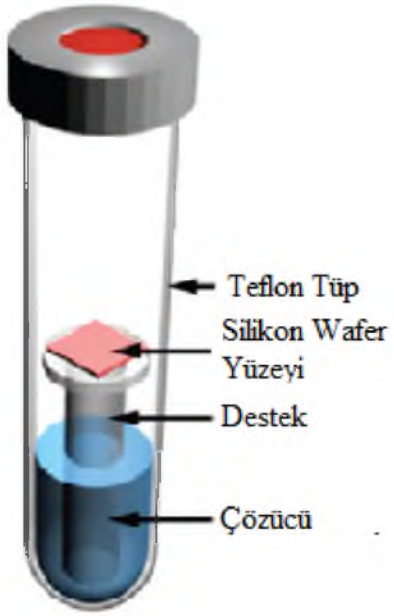
Bir diğer katkılama aracı olarak organik bir tuz olan Tetrabutilamonyum hegzafloroborat (TBAHFB) kullanılmıştır. Burada, organik çözücü içinde çözünebilen bu tuzun blok kopolimer içerisinde homojen olarak dağılması neticesinde mikrofaz ayrılmalarında etkili olması amaçlanmıştır. Çalışmada blok kopolimer çözeltisi kütlece %1 (m/v, %) oranında TBAHFB ile karıştırılarak temiz silikon wafer üzerine 1200 rpm hızla döndürülerek kaplanmıştır. Ardından 200°C'de 7 saat süre ile ısıl işlem uygulanarak kurutulmuştur.

Son olarak polimer çözeltisi içerisine karıştırılan Triton X100 noniyonik yüzey aktif maddesi ile çalışmalar yapılmıştır. Hidrofilik polietilen oksit zincirine sahip olan ve oda sıcaklığında sıvı formda olan bu malzemenin bloklar arasında mobilite sağlayabileceği düşünülmüştür. Çalışmada, TBAHFB'da olduğu gibi blok kopolimer çözeltisi kütlece %1 (m/v, %) oranında Triton X100 ile karıştırılarak temiz silikon wafer üzerine 1200 rpm hızla döndürülerek kaplanmıştır. Ardından Triton X100' ün kaynama noktası olan 200°C' de 7 saat süre ile ısıl işlem uygulanarak kurutulmuştur.

7.10. Mikrodalga ile ısıl işlem uygulanması

Blok kopolimer ince filmlerinin literatürde uygulanan vakum etüv ile termal işlemlerinin yanı sıra mikrodalga ile ısıl işlem uygulanması denenmiştir. Bu çalışmada mikrofaz ayrılmalarının daha hızlı bir prosedürle gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen mikrodalga işlem uygulamasında iki farklı yöntem kullanılmıştır. Birincisinde mikrodalga ışını gönderilirken ortamın çözücü buharı ile doyurulması hedeflenmiştir. Bu sistemde mikrodalga fırın içerisinde bulunan teflon tüplerin içerisine doldurulan çözücünün üstünde kalacak şekilde yerleştirilen ince film kaplı yüzeyler tüpün ağzı sıkıca kapatılarak mikrodalga fırın içerisine yerleştirilmiş ve 80W değerinde güç uygulanarak mikrodalga işlemine maruz bırakılmıştır (Şekil 7-7). İkinci yöntem ise düşük molekül ağırlıklı blok kopolimerlerle gerçekleştirilen çalışmalarda uygulanmıştır. Film kaplı yüzeyin, herhangi bir çözücü kullanılmaksızın

doğrudan mikrodalga ışını ile muamelesi ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçta elde edilen filmlerin mikrofaz ayrılmaları AFM ile gözlemlenmiştir.



Şekil 7-6 Mikrodalga sistemine yerleştirilen numuneye ait şematik görüntü

8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

8.1. ATRP Yöntemi İle Makrobaşlatıcı ve Blok Kopolimer Sentezine Ait AraştırmaSonuçları

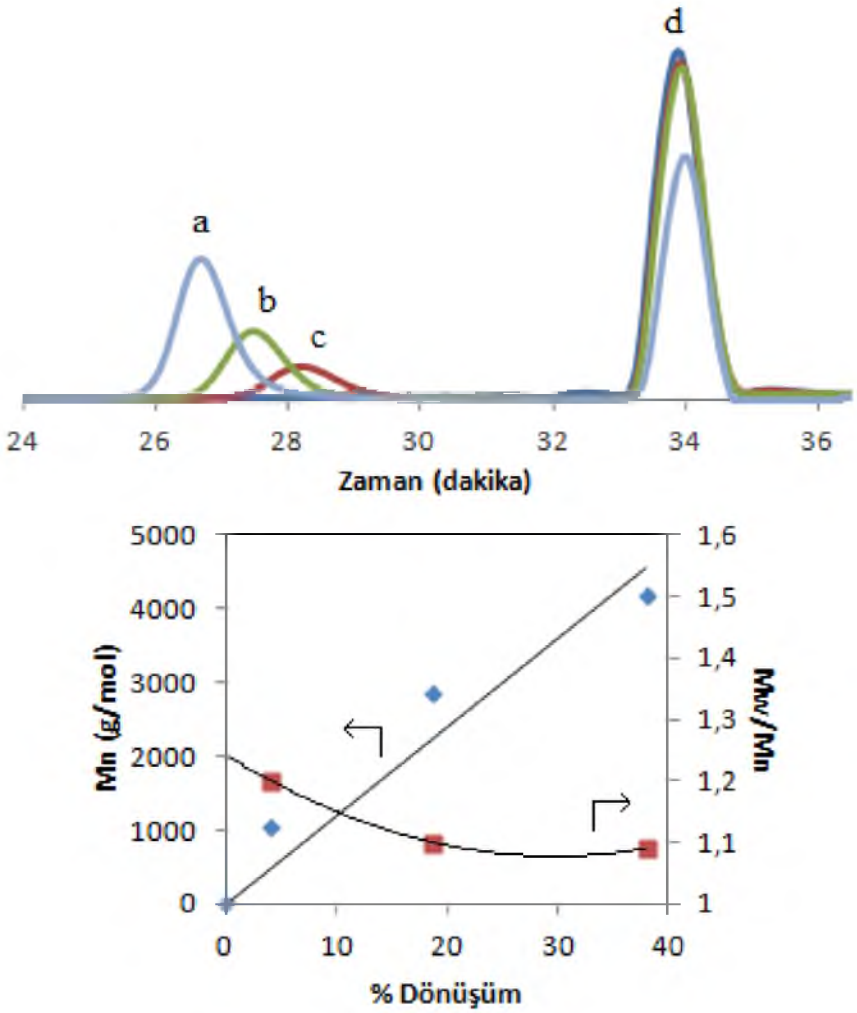
8.1.1. ATRP İle PS Makrobaşlatıcı Sentezi Kinetiğinin İncelenmesi

Öncelikle polistiren makro başlatıcısının optimum şartlarda en yüksek verimle ve en düşük heterojenlik indisine sahip olarak sentezlenebilmesi için çeşitli oranlarda hazırlanan reaksiyon karışımlarının süreye bağlı olarak karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen verilerle en uygun reaksiyon şartları belirlenerek, blok kopolimer sentezinde makrobaşlatıcı olarak kullanılmak üzere polistiren biriktirilmeye devam edilmiştir.

ATRP reaksiyonu ile PS makrobaşlatıcısının sentez kinetiğinin incelenmesi amacıyla reaksiyon ortamına başlatıcı gönderildikten hemen sonra ve çeşitli zaman aralıklarında ortamdan alınan 0,2 mL'lik örnekler THF içerisinde çözülerek içerisindeki çözünmemiş bakırın uzaklaştırılması amacıyla membran filtreden geçirildi ve GPC ölçümleri alındı. Başlangıç numunesinde stiren monomerinin alıkonma süresi 34. dakika olarak belirlendi (Şekil 8-1). Stirenin vermiş olduğu eğrinin altında kalan alan ile zaman içerisinde polimer oluşumu sonucunda çıkan eğrinin alanı arasındaki oran kullanılarak polimerizasyon reaksiyonunun % dönüşümü hesaplanmıştır.

Şekil 8-1'de başlatıcı gönderilmesinin hemen ardından alınan numunede gözlenen monomere ait alıkonma eğrisi zamanla azalmakta ve bununla orantılı olarak da oluşan polimere ait alıkonma eğrisi ve artışı gözlenmektedir. Grafikte, oluşan polimer molekül ağırlığının zamanla doğrusal olarak artmasının yanı sıra dikkat çeken bir başka durum ise heterojenlik indisleridir. Reaksiyonun ilk dakikalarında alınan numunelerde heterojenlik indisi 1,2 gibi geniş sayılabilecek bir değerde iken zamanla 1,09' a kadar düşmektedir. Bu durum şöyle açıklanmaktadır; reaksiyonun başlangıcında her bir aktivasyon basamağının hemen ardından monomer birimlerinin eklenmesi nedeniyle heterojenlik indisi değerinde büyüme gözlenirken, reaksiyon ilerledikçe sürekli dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle zincirler daha uniform bir hal almakta ve heterojenlik indisi küçülmektedir (Matyjaszewski ve Xia, 2001). ATRP reaksiyonlarında zincir büyümesi ile birlikte heterojenlik indisinde gözlenen düşüş, Eşitlik 2.13'te de daha önce gösterilmiştir. Ayrıca Matyjaszewsky ve Xia'ya göre

reaksiyonun ilk dakikalarında büyümekte olan zincirlerin yaklaşık %5'i sonlanmakta fakat yaklaşık % 90 gibi büyük bir çoğunluğu reaksiyon tamamlanıncaya kadar başarıyla büyümeye devam etmektedir (2001).



Şekil 8-1 Başlangıç monomer derişimine karşı polimer dönüşümünün GPC eğrisi ile görüntülenmesi [monomer]:[başlatıcı]:[ligant]:[tuz]=100:1:1:1, 100°C, anisol ortamı a) %38 Dönüşüm, M_n:4199 g/mol, M_w/M_n: 1,09, b) % 18,7 Dönüşüm, M_n:2864 g/mol, M_w/M_n: 1,1, c) % 4,1 Dönüşüm, M_n:1039 g/mol, M_w/M_n: 1,2, d) Başlangıç monomer eğrisi

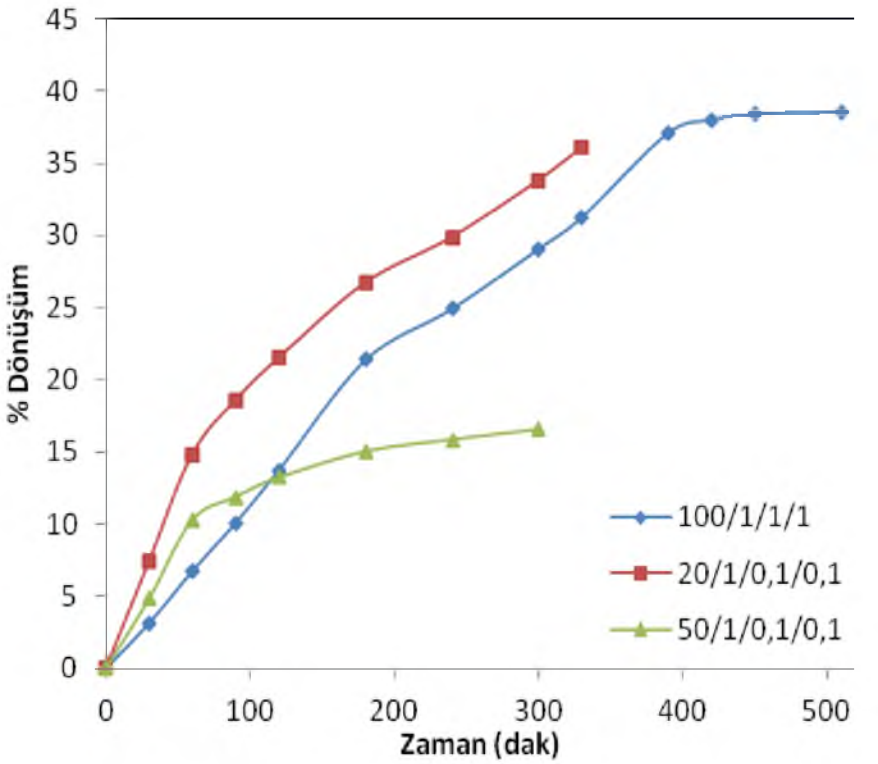
GPC ölçümlerinden elde edilen molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisi değerleri kullanılarak polisitiren makrobaşlatıcısına ait anisol ortamında ve 100°C sıcaklıkta çeşitli oranlarda gerçekleştirilen sentezler için zamana karşı % dönüşüm, molekül ağırlığı, heterojenlik indisi ve logaritmik polimerizasyon kinetiği grafikleri çıkarılmıştır.

ATRP reaksiyonu için zamana karşı çizilen ln([M_o]/[M]) grafiğinin doğrusal çıkması reaksiyonun 1. dereceden ilerlediğini göstermektedir. Burada [M_o] başlangıç monomer derişimini ve [M] ise t anındaki monomer derişimini ifade eder.

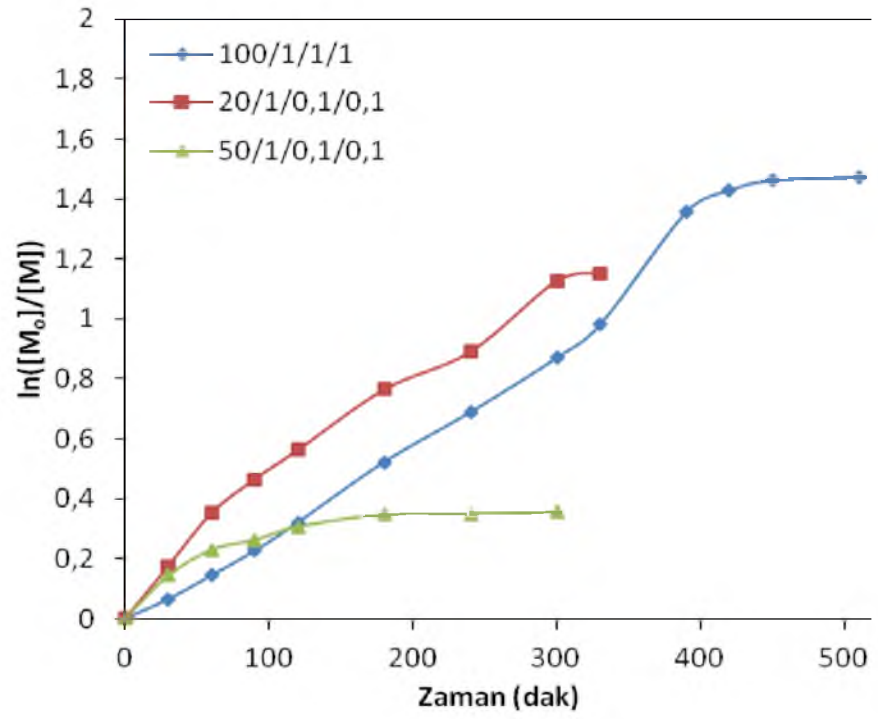
Şekil 8-2'de çeşitli oranlar için elde edilen zamana karşı % dönüşüm grafiği gözlenmektedir. Aynı zamanda Şekil 8-3'de polimerizasyon kinetiğinin 1 dereceden grafiği çıkarılmıştır. Her iki grafik incelendiğinde [monomer]/[başlatıcı] oranı 50/1 olarak alındığında elde edilen lineer doğrunun %10 dönüşümden hemen sonra doğrusallıktan saptığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel sonlanma reaksiyonlarından kaynaklandığı literatürde belirtilmektedir (Matyjaszewski, 1998). Aynı sapmanın [monomer]/[başlatıcı] oranı 20/1 olarak alındığında %25 dönüşümden sonra başladığı dikkati çekmektedir. [monomer]/[başlatıcı] oranı 100/1 olarak alınan deneyde reaksiyon hızının %35 dönüşümlere kadar doğrusal olarak arttığı daha sonra hızını azaltarak ilerlediği görülmektedir. 1. dereceden kinetik grafikte gözlenen bu eğrilmenin nedeni muhtemel bazı yan reaksiyonlar olarak yorumlanmaktadır (Krishnan R. ve Srinivasan K.S.V., 2004). Ancak ilgili literatürde yan reaksiyonların neler olabileceği hakkında bir açıklama bulunmamaktadır. Literatürde benzer çalışmlarda da rastlanan bu durum, ortamda çoğalan radikallerin sayısının belli bir süre sonunda azaldığına işaret eder. ATRP reaksiyonu boyunca Cu(I) ile Cu(II) yükseltgenme indirgenme çevriminin artık gerçekleşmediği ve böylece ortamda bulunan Cu(I)'in hepsinin Cu(II)'ye dönüştüğü düşünülmektedir (Roos ve Müller 2000, Cai ve ark., 2004).

Şekil 8-4-a, Şekil 8-4-b ve Şekil 8-4-c'de çeşitli oranlarda hazırlanan reaksiyon karışımlarından elde edilen polimerlerin, molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi değerleri % dönüşüme karşı grafiğe geçirilerek verilmektedir. Her üç grafik incelendiğinde molekül ağırlığının % dönüşümle orantılı olark arttığı ve düşük molekül ağırlığı dağılımının gözlendiği görülmektedir. Düşük molekül ağırlığı dağılımı kontrollü/ yaşayan polimerizasyonun en belirgin özelliklerindendir.

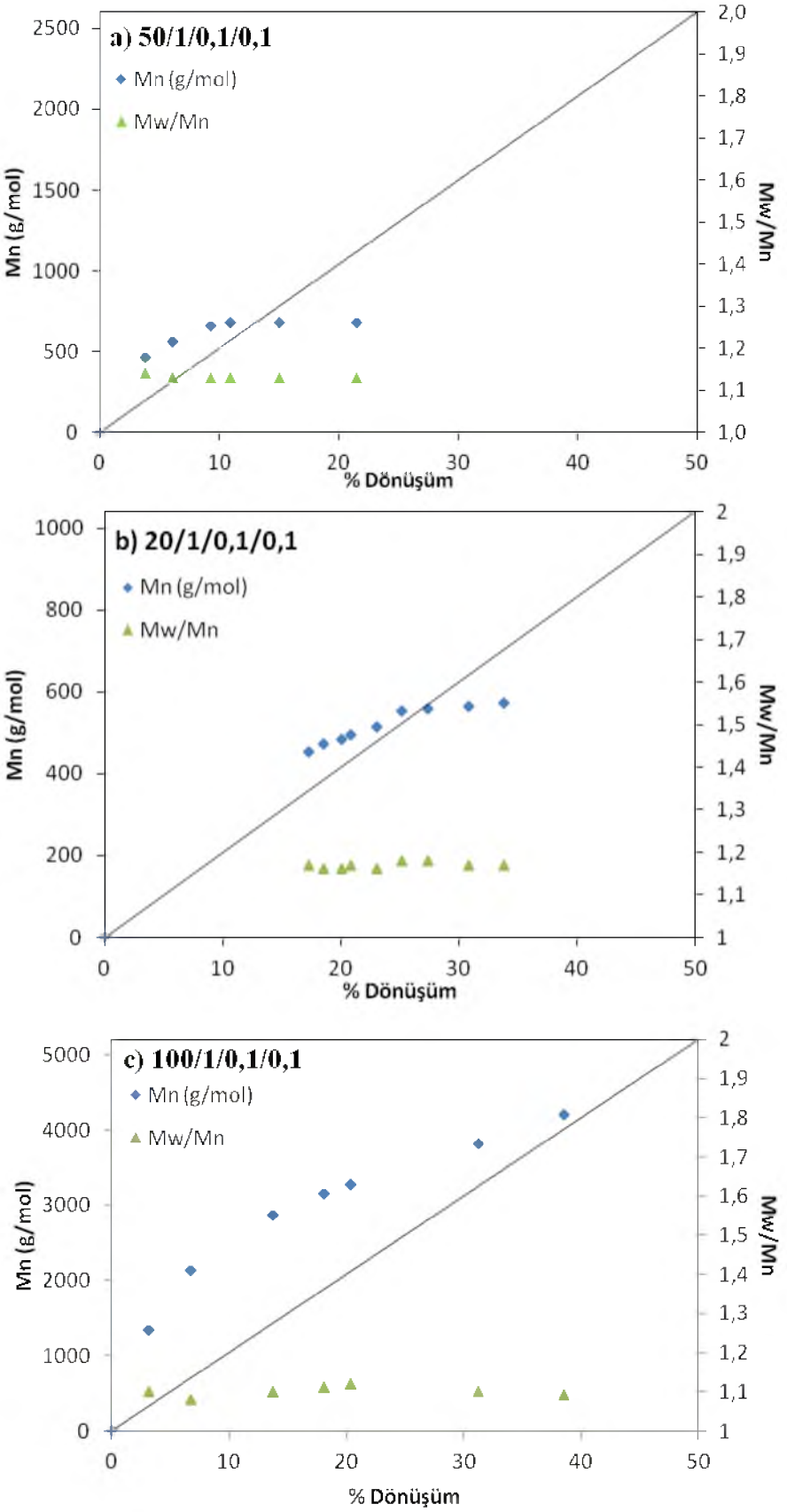
Kinetik grafiklerin tamamı incelendiğinde, en yüksek oranda kontrolün sağlandığı yaşayan polimerizasyon ortamının, [monomer]/[başlatıcı] oranı 20:1 ve 100: 1 olarak alındığında gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle blok kopolimer sentezinde kullanılmak üzere hazırlanan makrobaşlatıcıların, [monomer]:[başlatıcı]:[ligant]:[tuz] = 20:1:0,1:0,1 ve 100:1:1:1 alınarak hazırlanmasına karar verilmiştir.



Şekil 8-2 ATRP yöntemi ile PS makrobaşlatıcı sentezinde çeşitli [monomer]/[başlatıcı]/[ligant]/[tuz] oranlarında zamana karşı % dönüşüm grafiği. t:100°C' de, anisol içerisinde.



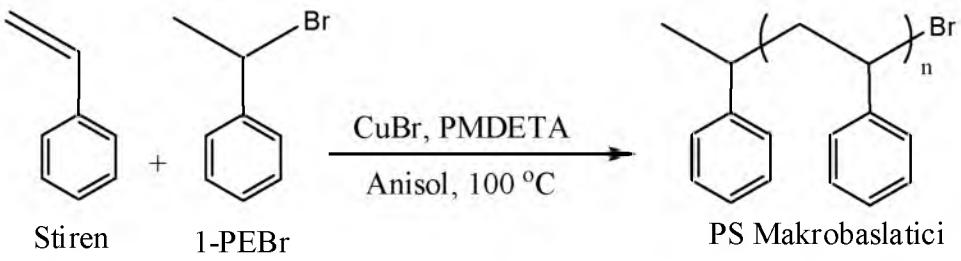
Şekil 8-3 ATRP yöntemi ile PS makrobaşlatıcı sentezinde çeşitli [monomer]/[başlatıcı]/[ligant]/[tuz] oranlarında zamana karşı ln([Mo]/[M]) grafiği. t:100°C' de, anisol içerisinde.



Şekil 8-4 % dönüşüme karşı sayıca ortalama molekül ağırlıları ve heterojenlik indisi değerleri **a)** [monomer]:[başlatıcı]:[ligant]:[tuz] = 50:1:1:1, 100°C, anisol ortamı **b)** monomer]:[başlatıcı]:[ligant]:[tuz] = 20:1:1:1, 100°C, anisol ortamı, **c)** [monomer]:[başlatıcı]:[ligant]:[tuz] = 100:1:1:1, 100°C, anisol ortamı ▲; heterojenlik indisi M_w/M_n, ● ; M_n sayıca ortalama molekülağırlığı, ——; $M_{n\ teorik}$

8.1.2. PS makrobaşlatıcı sentezi ve karakterizasyonu

Daha önce de bahsedildiği gibi, blok kopolimer sentezinde başlatıcı görevi yapacak olan polimer bloğu makrobaşlatıcı olarak adlandırılır. ATRP yöntemi ile sentezlenen homopolimer zincirinin bir ucu Br ile sonlanmaktadır ve bu halojen uç, zincire yaşayan olma özelliği katmaktadır. Daha sonra bu yaşayan zincir, blok kopolimer sentez ortamına başlatıcı olarak gönderilmekte ve üzerine ikinci bir bloğun eklenmesi ile yine yaşayan özellikteki blok kopolimer zincirini oluşturmaktadır. Şekil 8-5'te makrobaşlatıcı sentezinin basamakları görülmektedir.



Şekil 8-5 ATRP yöntemi ile polistiren makrobaşlatıcı sentezi reaksiyon basamakları

Polistiren makrobaşlatıcı sentezlemek amacıyla [monomer]:[başlatıcı]:[ligant]:[tuz] bileşenlerinin oranları ve reaksiyon şartları değiştirilerek ve elde edilen değerler Tablo 8-1 de özetlenmiştir. Farklı şartlarda sentezlenen makrobaşlatıcıların molekül ağırlıklarındaki ve heterojenlik indislerindeki farklılıklar GPC kullanılarak incelenmiştir. ATRP yöntemi ile sentezlenmiş olan homopolimerlerin heterojenlik indisi değerlerinin 1,03 il 1,1 arasında değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, oldukça düşük zincir uzunluğu dağılımına sahip polimer sentezinin başarılmış olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca her bir monomer:başlatıcı oranında molekül ağırlığının reaksiyon süresi ile lineer artış göstermesi de kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonun özelliklerindendir. Başlatıcı olarak 1-PhEBr ve 2-PhEBr kullanıldığında elde edilen sonuçlar karşılaştırılırsa 2-PhEBr ile aynı şartlarda elde edilen ürünün daha düşük molekül ağırlığına ulaştığı gözlenmektedir. ATRP yöntemi ile blok kopolimer sentezinde, monomer:başlatıcı oranı 100:1 olarak hazırlanan 5200 molekül ağırlıklı PS5 homopolimeri makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır.

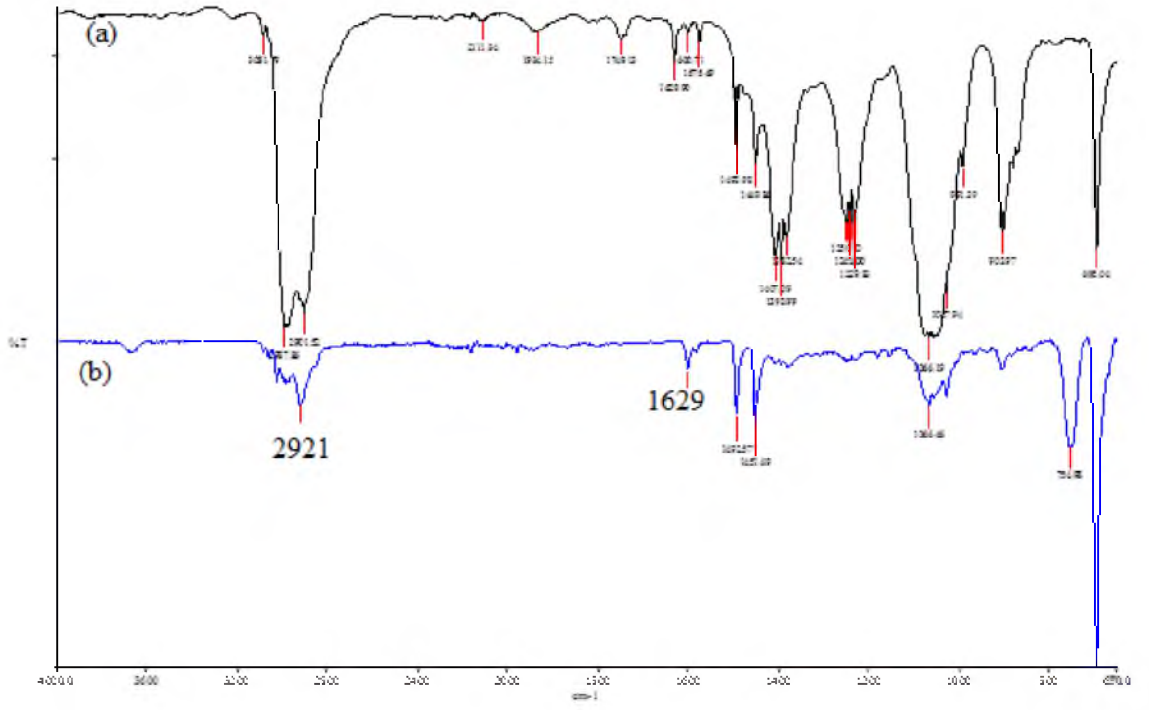
Kod	[St]:[Başlatıcı]:[PMDETA]:[CuBr] (mol)	Başlatıcı	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	% Dönüşüm	Mn (GPC)	HI
PS1	20:1:0,1:0,1	1-PhEBr	100	300	70	1600	1,05
PS2	20:1:0,1:0,1	1-PhEBr	100	240	48	1000	1,1
PS3	20:1:0,1:0,1	1-PhEBr	100	240	52	1100	1,04
PS4	100:1:1:1	1-PhEBr	100	120	43	4500	1,06
PS5	100:1:1:1	1-PhEBr	100	300	50	5200	1,06
PS6	100:1:1:1	2-PhEBr	100	120	34	3500	1,03
PS7	100:1:1:1	2-PhEBr	100	300	37	3800	1,03
PS8	50:1:0,1:0,1	1-PhEBr	100	120	25	1100	1,05
PS9	200:1:1:1*	1-PhEBr	100	135	24	5000	1,07
PS10	200:1:1:1*	1-PhEBr	100	300	37	7700	1,06
PS11	200:1:1:1*	1-PhEBr	100	360	38	8000	1,07
PS12	200:1:1:1	1-PhEBr	100	900	36	7500	1,07

* Kütle Polimerizasyonu yöntemi ile çözücü kullanılmadan yapılmıştır.

Tablo 8-1 Makrobaşlatıcı sentezinde kullanılan parametreler ve elde edilen sonuçlar

Sentezlenen makrobaşlatıcının yapısal karakterizasyonunda H-NMR spektroskopisi ve FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır.

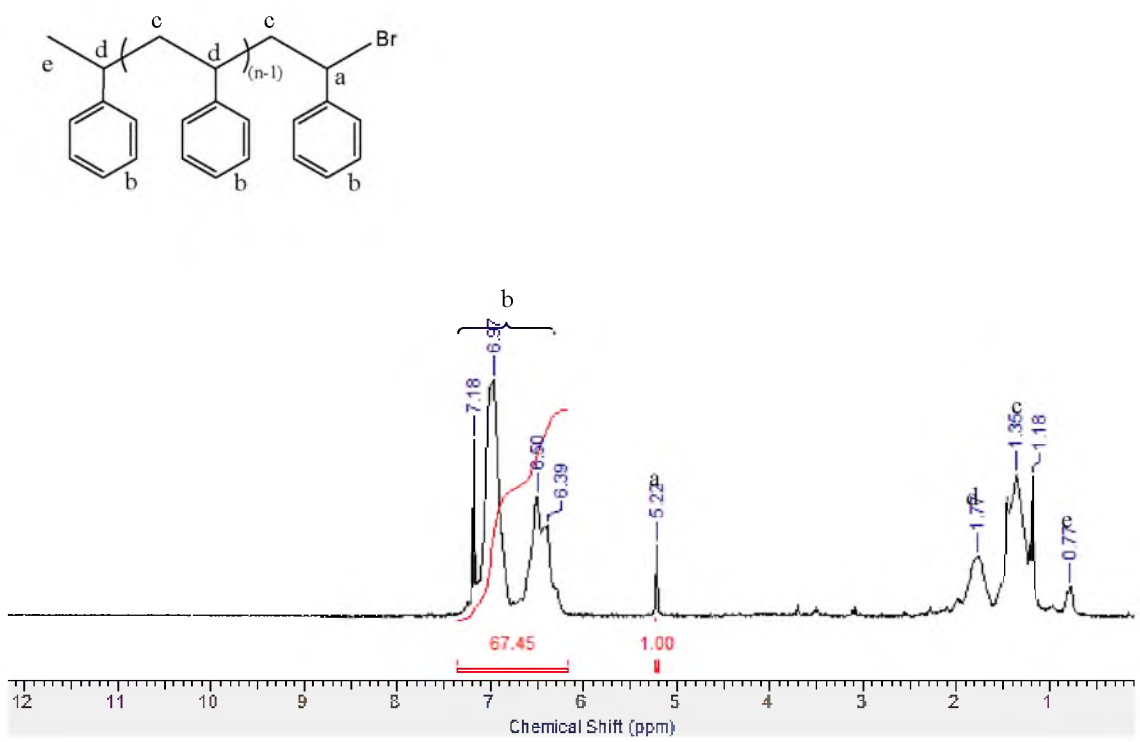
Polistiren makrobaşlatıcıya ait FT-IR spektrumu Şekil 8-6'da gösterilmektedir. Spektrumda ilk olarak polistiren halkasına ait aromatik C=C çift bağ gerilmeleri ile sp^3 hibritleşmesine sahip C-H bağı gerilmeleri, sırası ile 1629 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} de göze çarpmaktadır. 754 cm^{-1} de görülmekte olan keskin pik ise C-Br bağına ait gerilmeyi göstermektedir ve yaşayan karakterde aktif uç içeren makrobaşlatıcının sentezlenmiş olduğunu kanıtlamaktadır (Kalsi, 2004).



Şekil 8-6 PS-5-3 Kodlu polistiren makrobaşlatıcıya ait FT-IR spektrumu a) stiren (monomer), b) PS-Br (Brom uçlu yaşayan makrobaşlatıcı)

Makro başlatıcıya ait H-NMR spektrumu incelendiğinde polimer ana zinciri üzerinde aromatik halkanın bağlı olduğu karbona ait protonların kimyasal kayma değeri 1,77 ppm olarak görülmektedir. Br'a komşu olan karbon üzerindeki protonların kimyasal kayma değeri ise 5,22 ppm de çıkmıştır. Bu durum Br'un elektronegatifliğinden kaynaklanmaktadır. Aromatik halkaya ait protonlar 6,2 ile 7,3 ppm arasında görülmektedir. Şekil 8-7'de "a" olarak gösterilen CH grubu ile "b" olarak gösterilen aromatik halkaya ait pikler arasındaki integrasyon oranı kullanılarak polimer zincirinin molekül ağırlığı hesaplanabilmektedir. Şekil 8-7'de gösterilen polimere ait

integrasyon değerleri oranından n=14 olan 1456 g/mol molekül ağırlığında bir polimer sentezlenmiş olduğu görülmektedir.

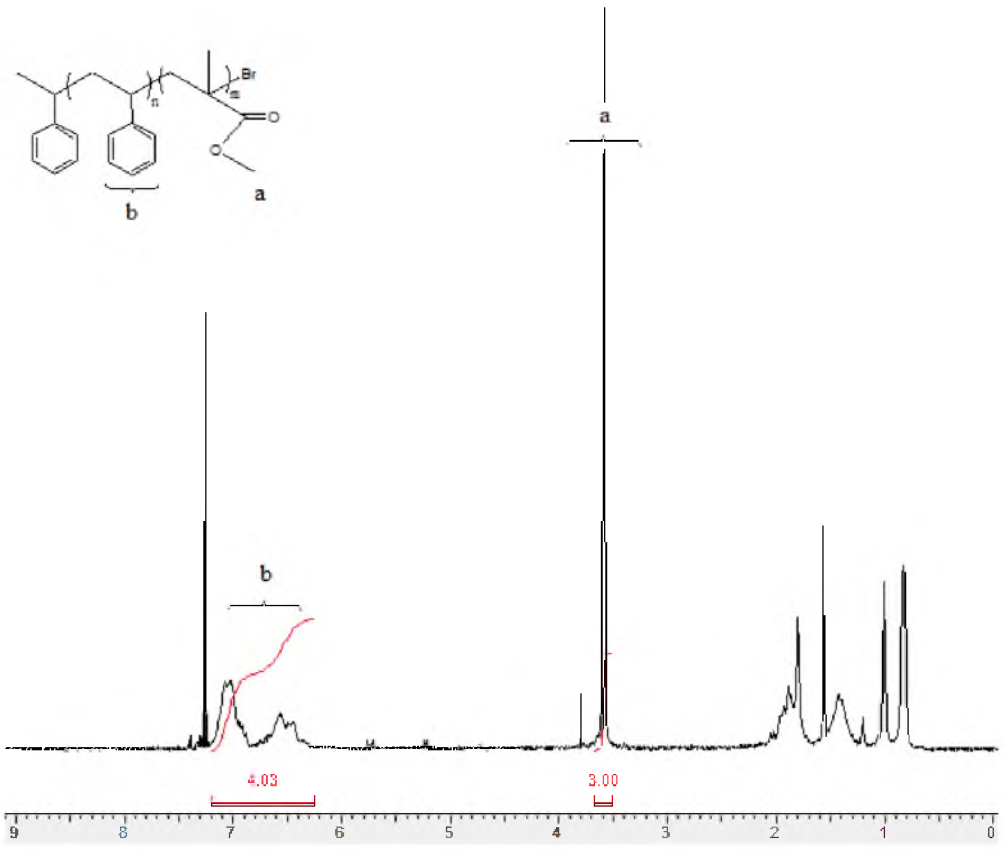


Şekil 8-7 7PS Kodlu polistiren makrobaşlatıcıya ait H-NMR Spektrumu

8.1.3. PS-b-PMMA blok kopolimer sentezi ve karakterizasyonu

Deneysel kısımda anlatıldığı şekilde sentezlenen PS-b-PMMA blok kopolimerinin yapısal karakterizasyonunda H-NMR spektroskopisi ve FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır.

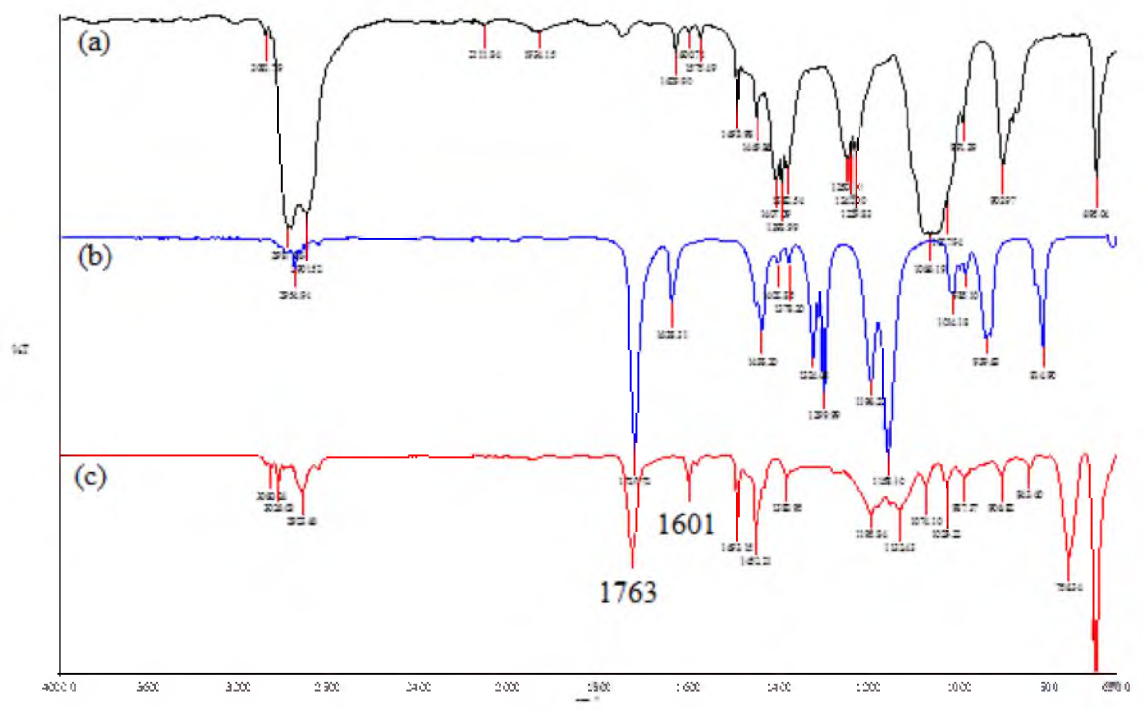
H-NMR spektroskopisinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde polimetilmetakrilat bloğunun 3,6 ppm de singlet çıkan metil pikinin integrasyonu ile, polistiren bloğunun 7 civarında multiplet olarak çıkan benzen halkasına ait pikinin integrasyonu oranından blok kopolmerin % bileşimi hakkında fikir sahibi olunur Şekil 8-8' de verilen H-NMR spektrumu incelendiğinde blok kopolimerdeki stiren bloğunun kütlece % 45 oranında olduğu görülmektedir. Tablo 8-2'de bazı denemelerde H-NMR sonuçlarına göre hesaplanarak elde edilen % bileşim sonuçları görülmektedir.



Şekil 8-8 PS-b-PMMA blok kopolimere ait H-NMR Spektrumu

Şekil 8-9'da verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde ise, PS-b-PMMA'a ait eğride, 1763 cm^{-1}' de metilmetakrilat bloğundan gelen karbonil piki ile 1601 cm^{-1}' de gözlenen benzen halkasındaki C=C çift bağına ait pikin aynı anda gözlenmesi, polimetilmetakrilatın polistiren bloğuna bağlanmış olduğunu göstermektedir.

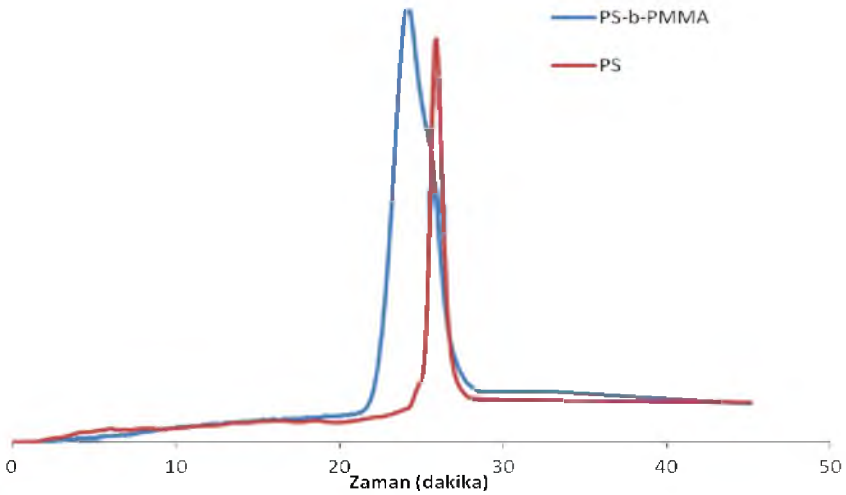
PS-b-PMMA blok kopolimerinin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımlar GPC yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 8-10'da verilen GPC eğrisinde 26. dakikada PS makrobaşlatıcı ile 24. dakikada PS-b-PMMA blok kopolimere ait piklerin çıkmış olduğu görülmektedir. PS ve PS- b-PMMA'a ait GPC eğrilerinin simetrik ve tek bir pik olarak çıkması PS makrobaşlatıcı ve PS-b-PMMA sentezinin zincir uzunluğu dağılımının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. GPC sonuçlarına göre PS'e ait sayıca ortalama molekül ağırlığı 5200 $gmol^{-1}$ ve heterojenlik indisi 1,06 ve PS- b-PMMA'a ait sayıca ortalama molekül ağırlığı 9000 $gmol^{-1}$ ve heterojenlik indisi 1,1 olarak tespit edilmiştir. Aynı yöntemle sentezlenen blok kopolimerlere ait molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi verileri Tablo 8-2' de verilmektedir.



Şekil 8-9 PS-b-PMMA blok kopolimere ait FT-IR Spektrumu a) Stiren, b) Metilmetakrilat, c) PS-b-PMMA

Polimer	**M_n** Makrobaşlatıcı	**M_n** GPC (PS-b-PMMA)	**HI** M_w/M_n	**M_n** NMR	f PS (GPC)	f PS (NMR)
BCP1	5200	11000	1,1	12000	% 47	% 56,6
BCP2	5200	9500	1,07	10000	% 45	% 48,7
BCP3	5200	9000	1,1	9700	% 42	% 46,5

Tablo 8-2 PS-b-PMMA blok kopolimere ait NMR ve GPC sonuçları



Şekil 8-10 PS makrobaşlatıcı ve PS-b-PMMA blok kopolimere ait GPC eğrisi

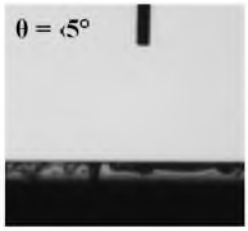
8.2. Yüzey Çalışmaları ve Mikrofaz Ayrılmalarına Ait Araştırma Sonuçları

8.2.1. Yüzeylerin temizlenmesi

Blok kopolimerlerin mikrofaz ayrılmaları için kullanılacak olan substrat yüzeyinin temizliği ve aktifliği oldukça önemlidir. Yüzey aktifleştirildikten sonra aşağıdaki mekanizmaya göre negatif yüklenir.

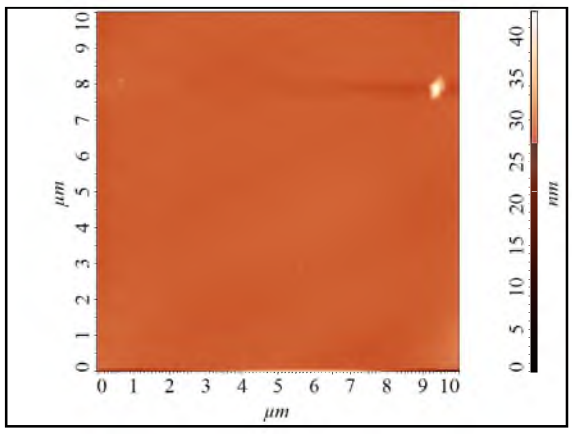
$$SiOH \rightleftharpoons SiO^- + H^+$$

Çalışmalarda kullanılan yüzeylerin temizlenmesinin ardından su temas açısı ölçümleri alınarak yüzeyin aktifliği kontrol edilmiştir. Ölçüm yapılan yüzey hidrofilik ise su temas açısının "0" a yakın değerler alması beklenir. Ancak yüzey hidrofobik ise damlatılan su yüzeyde dağılmaz ve temas açısı daha yüksek değerler alır. Ölçümlerde temiz ve aktif yüzeyimizin temas açısının <5° olduğu görülmüştür (Şekil 8-11). Bu değer yüzeyin oldukça hidrofilik olduğunu göstermektedir.



Şekil 8-11 Temizlenmiş ve aktifleştirilmiş yüzeye ait su temas açısı görüntüsü

Ayrıca temizlenmiş yüzeylerin AFM görüntüleri de alınmıştır. Şekil 8-12'de temizlenmiş silikon wafer yüzeylere ait yüzey topografisinin pürüzsüz olduğu görülmektedir.



Şekil 8-12 Temizlenmiş silikon yüzeylere ait yüzey topografyası, pirana çözeltisi ile temizleme, 10μm x 10μm

8.2.2. Yüzeylerin modifikasyonu

Çalışmalarda kullanılan silikon wafer yüzeyler daha önce anlatıldığı şekilde pirana çözeltisi ile temizlendikten sonra yüzeylerin nötralizasyonunu sağlamak ve üzerine dökülecek olan blok kopolimer tabakasının yüzey ile etkileşimini artırmak amacıyla çeşitli yöntemlerle modifiye edilmiştir. Bunlar arasında Tablo 7-1'de verilen oranlarda PS ve PMMA içeren gelişigüzel kopolimerler, PS-Br homopolimeri Oktadesiltrietoksi silan (OTS) ve Aminopropiltrietoksi silan (APTES) bulunmaktadır. Şekil 8-13'de yüzey modifikasyonunun bir ölçüsü olarak su temas açısı görüntüleri verilmektedir.



Şekil 8-13 Modifiye edilmiş yüzeylere ait su temas açısı ölçümleri soldan sağa: APTES (57,1°C), OTS (102°C), PS-Br (103,6, °C) PS-r-PMMA-1 (79°C)

Yüzeylere ait su temas açısı ölçümleri incelendiğinde yüzeylerin hidrofilik veya hidrofobik özellik sergileyecek şekilde modifiye edilmiş olduğu görülmektedir.

8.2.3. Mikrofaz ayrılmaları üzerine çözücü ve çözücü karışımlarının etkisi

Blok kopolimer çözeltisi hazırlanmasında seçilecek olan çözücü veya çözücü çifti, elde edilecek ince filmin göstereceği mikrofaz ayrılmasını etkilemektedir. Burada en önemli faktörlerden biri çözücünün uçuculuğudur. Bir diğeri ise çözücünün bloklardan biri veya her ikisini çözme oranıdır.

Yapılan çalışmada çeşitli çözücü ve çözücü çiftleri kullanılarak PS-b-PMMA polimer çözeltileri hazırlanmış ve bu çözücülerin mikrofaz ayrılmaları üzerine etkisi incelenmiştir. İlk olarak pirana çözeltisi ile temizlenmiş yüzey üzerine PS-r-PMMA brush kaplama işlemi ile substratın nötralliği sağlanmıştır. Brush kaplı yüzeyin 6 saat süre ile 150°C'de ısıl işlem ile yüzeye tutunması ve tutunmayan polimer kalıntılarının toluen ile yıkanarak uzaklaştırılmasının ardından döndürerek kaplama tekniği ile 36

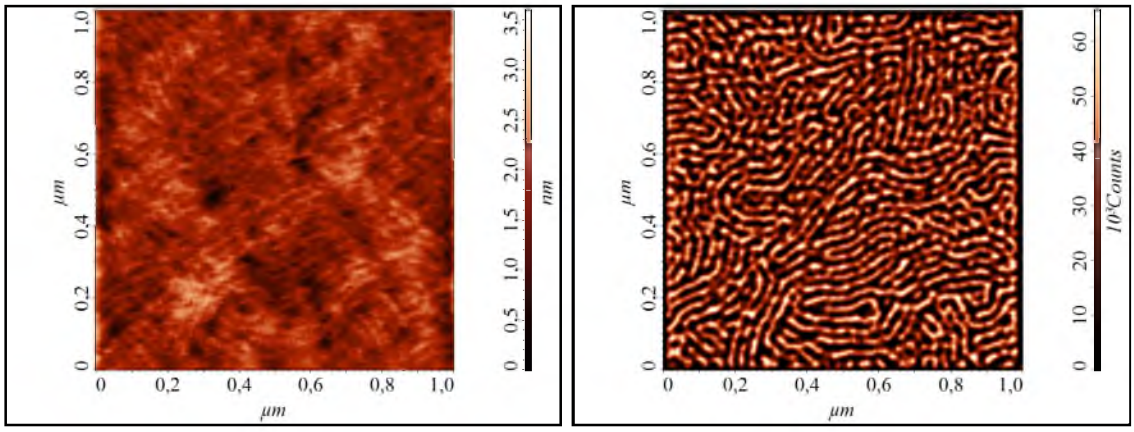
kg/mol molekül ağırlığına sahip f_{PS}:0,50 olan blok kopolimerin kütlece %1'lik çözeltisi ile kaplanması işlemine geçilmiştir. Döndürerek kaplama işleminde substrat üzerine polimer çözeltisi damlatıldıktan sonra 3000 rpm sabit hızla döndürülen yüzeyde ince film oluşumu sağlanmıştır. 180°C'de vakum etüvde 8 saat süre ile ısıl işlem uygulanmasının ardından AFM görüntüleri alınarak mikrofaz ayrılmaları incelenmiştir (Şekil 8-14 / Şekil 8-20). Deneyde kullanılan çözücü ve çözücü çifleri ile çözücülere ait bazı özellikler Tablo 8-3'te gösterilmektedir.

Çözücü	**Karışım Oranı (v/v)**	**Çözünürlük Parametresi δ ($MPa^{1/2}$)**	**Kaynama Noktası (°C)**
Toluen	-	18,3	110
Klorobenzen	-	19,4	132
THF	-	18,5	65
Toluen-Klorobenzen	1:1	18,85	110-132
Toluen-Klorobenzen	1:3	19,13	110-132
Toluen-Klorobenzen	3:1	18,57	110-132
N-metil-2-pirolidon	-	23,1	202
Kloroform	-	18,7	61
Toluen-Kloroform	1:1	18,5	110-61
THF:Toluen	1:1	18,4	65-110
Klorobenzen-Toluen	1:1	18,85	132-110

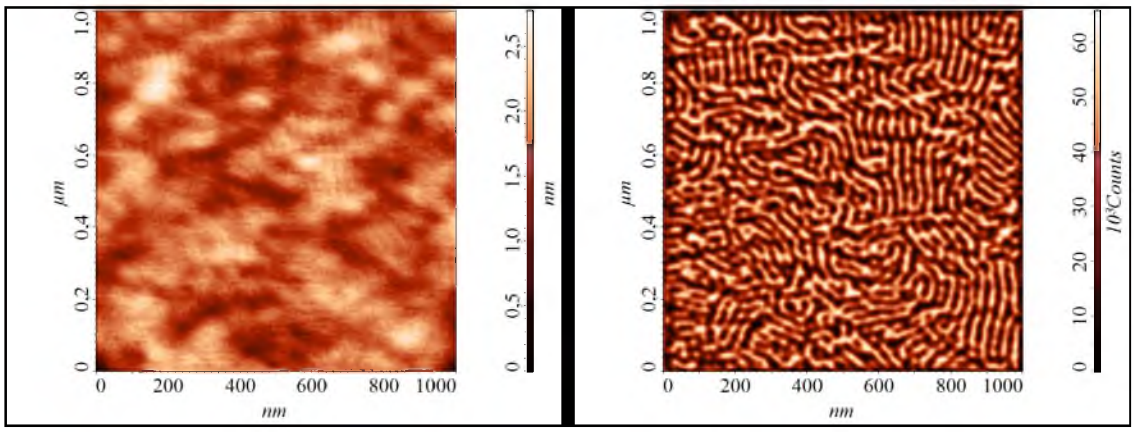
Tablo 8-3 Polimer çözeltisi hazırlamada kullanılan çözücü veya çözücü çiftleri ve bunlara ait bazı özellikler

36 kg/mol molekül ağırlığına sahip f_{PS}:0,50 olan blok kopolimer çözeltileri ile hazırlanan ince filmlere ait mikrofaz görüntüleri incelendiğinde en düzenli mikrofaz ayrılmasının hacimce 1/3 oranında hazırlanan toluen/klorobenzen çözücü çiftinde elde edildiği görülmektedir. Çözücü olarak sadece toluen kullanıldığında ise yine belirgin bir şekilde düzenli mikrofaz ayrılmaları elde edilmekte ve toluen/klorobenzen karışımına oranla bloklar arası mesafenin daha küçük olduğu dikkati çekmektedir (Şekil 8-23).

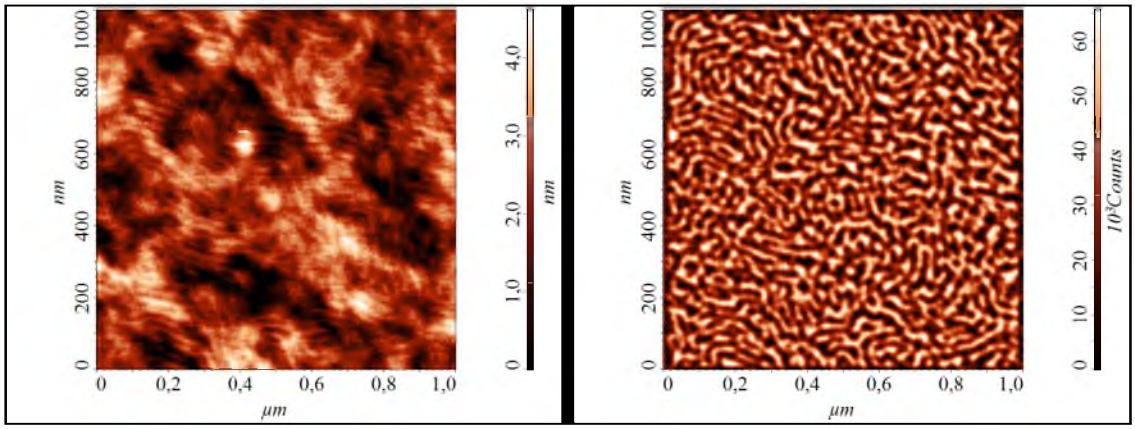
Toluen/klorobenzen oranı hacimce 3/1 alındığında ise şaşırtıcı şekilde mikrofaz ayrılmasına rastlanmamaktadır. Çözücü olarak THF kullanıldığında mikrofaz ayrılması hiç gerçekleşmemekte, yalnızca klorobenzen kullanıldığında ise kısmen mikrofaz ayrılmalarına uğramış yapıların olduğu göze çarpmaktadır. Burada dikkat çekici bir durum Şekil 8-22' de karşılaşılan ada görüntüleridir. Literatürde (Ham ve ark., 2008) çok ince ve çok kalın film hazırlandığında film üzerinde ada benzeri toplanmalar gözlendiği vurgulanmaktadır. Bu çalışmada ise polimer çözeltisi hazırlamada kullanılan çözücü çiftinin kaynama noktaları arasında fark büyük olduğu durumlarda ada benzeri toplanmalar meydana geldiği gözlenmiştir. Çözücülerden birinin çok daha hızlı buharlaşması bu duruma sebebiyet verebilir şeklinde yorumlanmıştır.



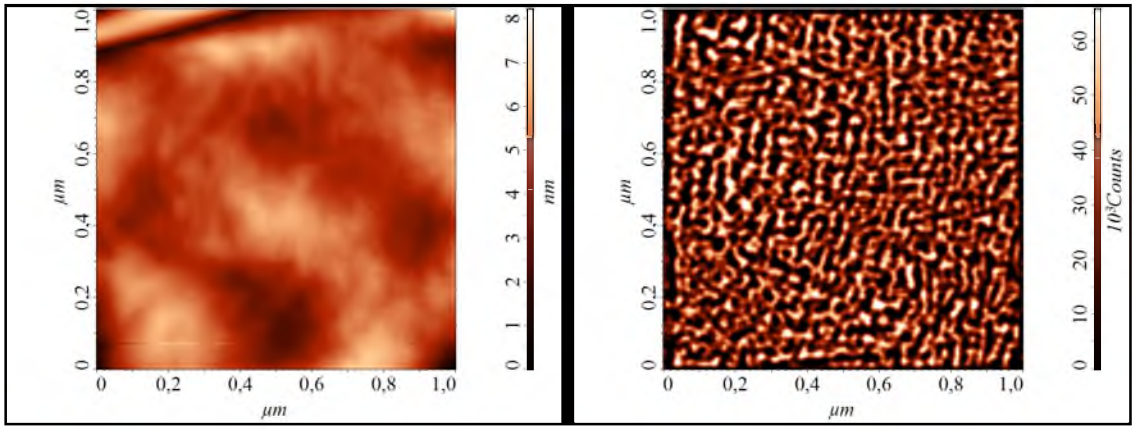
Şekil 8-14 Toluen ile hazırlanmış blok kopolimer. Silikon Wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA Mn=18 $kgmol^{-1}$-$18kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 180ºC, 8 saat ısıl işlem. 1µmx1µm , yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



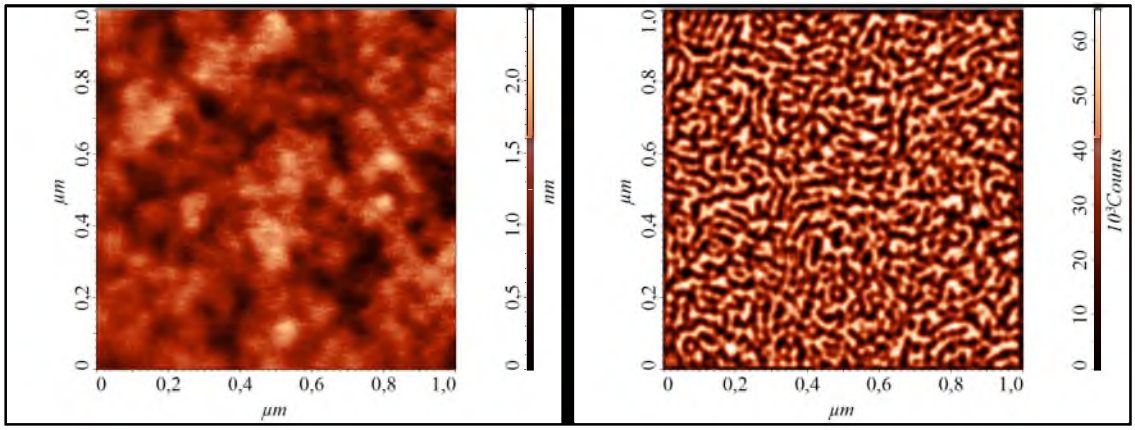
Şekil 8-15 Toluen:Klorobenzen=1:3 ile hazırlanmış blok kopolimer. Silikon Wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA Mn=18 $kgmol^{-1}$-$18kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 180ºC, 8 saat ısıl işlem. 1µmx1µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



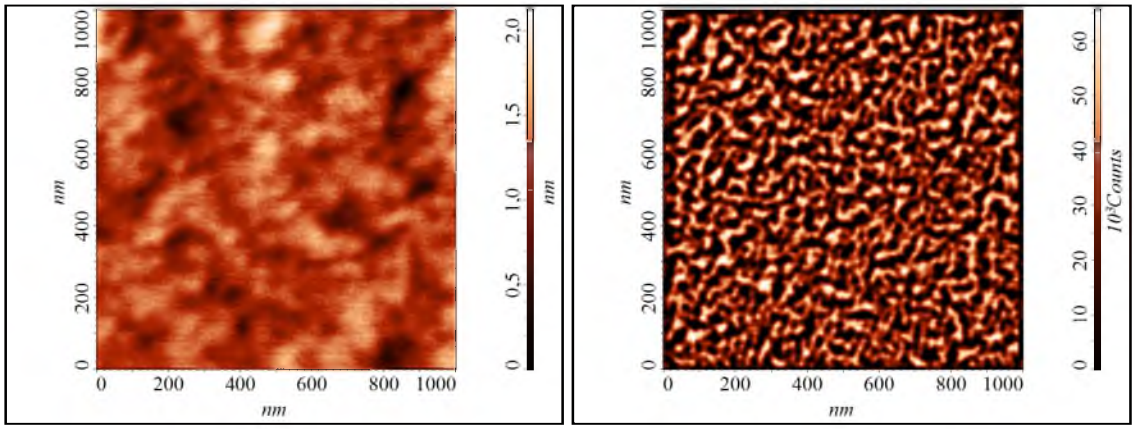
Şekil 8-16 Toluen:Klorobenzen=1:1 ile hazırlanmış blok kopolimer. Silikon Wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA Mn=18 $kgmol^{-1}$-18$kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 180°C, 8 saat ısıl işlem. 1μmx1μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



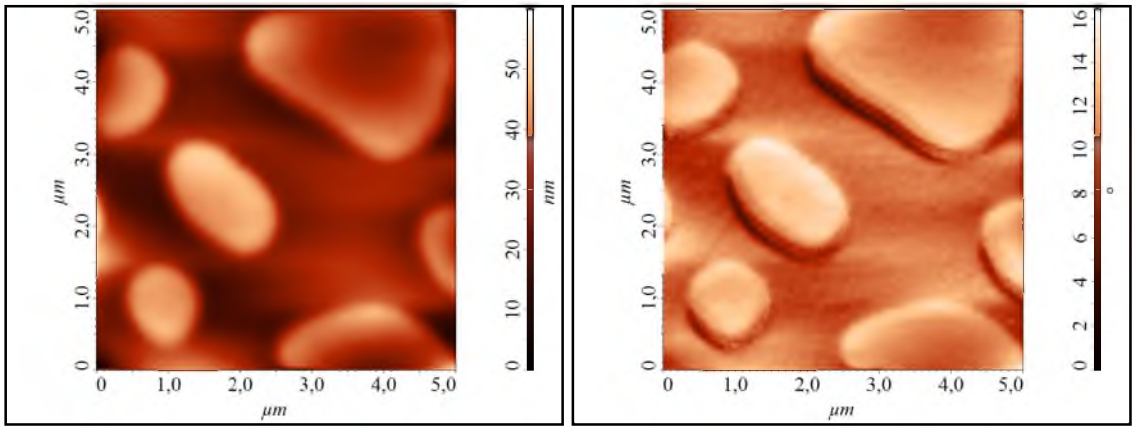
Şekil 8-17 Toluen:Klorobenzen=3:1 ile hazırlanmış blok kopolimer. Silikon Wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA Mn=18 $kgmol^{-1}$-18$kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 180°C, 8 saat ısıl işlem. 1μmx1μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



Şekil 8-18 Klorobenzen ile hazırlanmış blok kopolimer. Silikon Wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA Mn=18 $kgmol^{-1}$-18$kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 180°C, 8 saat ısıl işlem. 1μmx1μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



Şekil 8-19 THF ile hazırlanmış blok kopolimer. Silikon Wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA Mn=18 $kgmol^{-1}$-18$kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 180°C, 8 saat ısıl işlem. 1µmx1µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

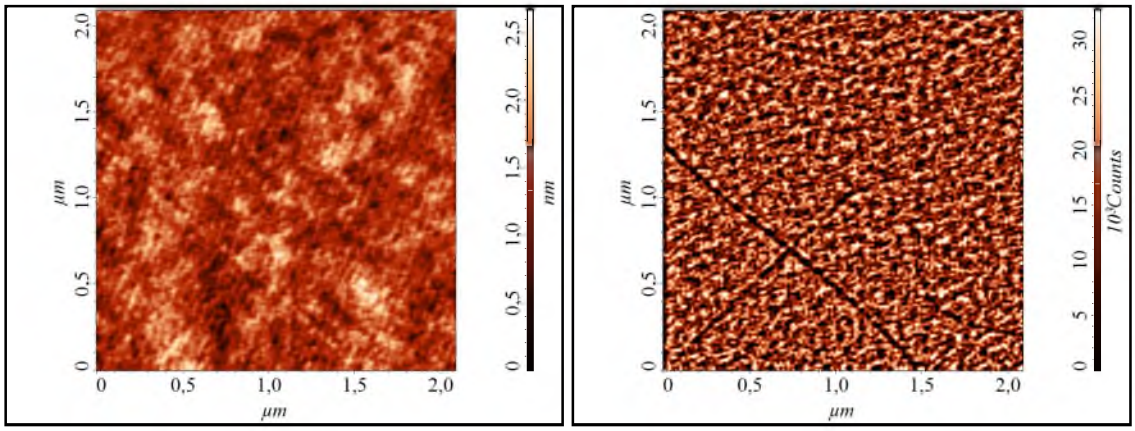


Şekil 8-20 Toluen:Kloroform=1:1 ile hazırlanmış blok kopolimer. Silikon Wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA Mn=18 $kgmol^{-1}$-18$kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 180°C, 8 saat ısıl işlem. 5µmx5µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

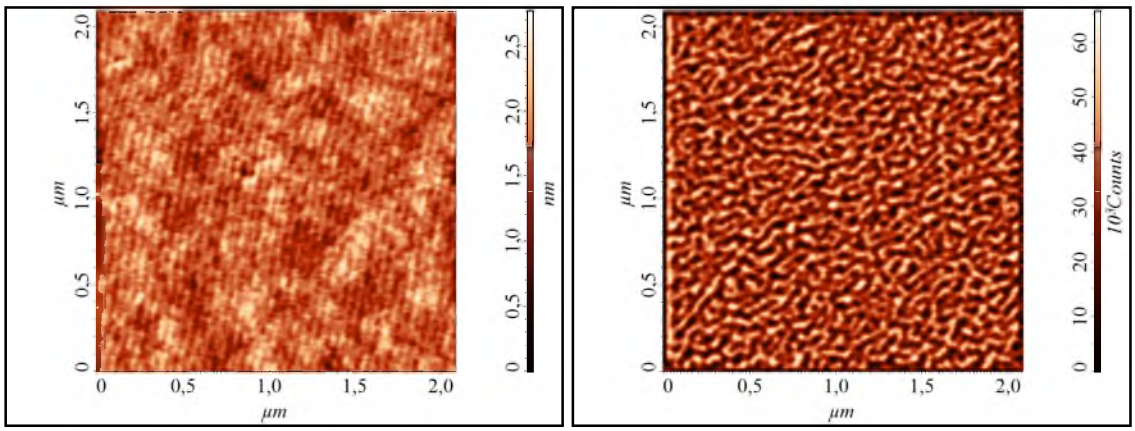
Bir başka denemede PS-b-PMMA 46 $kgmol^{-1}$-21 kg/mol^{-1} molekül ağırlığında blok kopolimer kullanılarak çözücü ve çözücü çiftinin etkisi incelenmiştir. Bu kez yüzey modifiye edilmeden doğrudan temiz silikon wafer üzerine blok kopolimer kaplanmıştır. Polimer çözeltisi, klorobenzen/toluen ve THF/toluen çözücü karışımları ile %1 (m/v, %) derişimde hazırlanmıştır. 3000 rpm sabit hızda döndürülerek kaplanan polimer filmlerine 48 saat süre ile toluen buharında çözücü işlemi uygulandıktan sonra AFM görüntüleri alınmıştır (Şekil 8-21 / 8-22).

Şekil 8-21 ve Şekil 8-22 incelendiğinde THF-Toluen çözücü karışımı kullanılarak hazırlanan blok kopolimer ince filmlerinin başlangıç aşamasında sayılabilecek bir mikrofaz ayrılması sergilediği görülmektedir. Çözücü çifti olarak

klorobenzen-toluen kullanıldığında ise herhangi bir mikrofaz ayrılması gözlemlenememiştir.



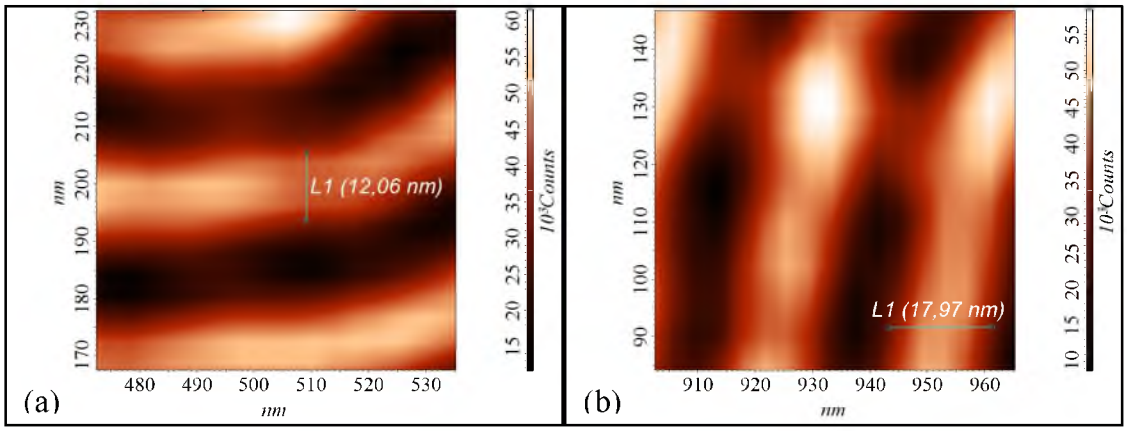
Şekil 8-21 THF:Toluen=1:1 ile hazırlanmış blok kopolimer. Silikon Wafer substrat, PS-b-PMMA Mn=46 kgmol^{-1}-21 kgmol^{-1}, %1 (m/v %), 48 saat çözücü işlemi. 2µmx2µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



Şekil 8-22 Klorobenzen:Toluen=1:1 ile hazırlanmış blok kopolimer. Silikon Wafer substrat, PS-b-PMMA Mn=46 kgmol^{-1}-21 kgmol^{-1}, %1 (m/v %), 48 saat çözücü işlemi. 2µmx2µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

Görüntülerin tamamı değerlendiğinde mikrofaz ayrılmasına uğramış blok kopolimer filmleri elde etmek için hacimce 1/3 oranında toluen/klorobenzen çözücü çifti ile hazırlanan PS-b-PMMA 18 kgmol^{-1}-18 kg/mol^{-1} molekül ağırlıklı blok kopolimer kullanılması, 3000 rpm hızda 30 sn süre ile döndürerek kaplandıktan sonra 180°C'de vakum etüvde ısıl işlem uygulanması uygun bir prosedür olarak belirlenebilir. Daha küçük blok aralığına ulaşabilmek için ise toluen/klorobenzen çözücü çifti yerine toluen çözücüsü kullanmak uygundur.

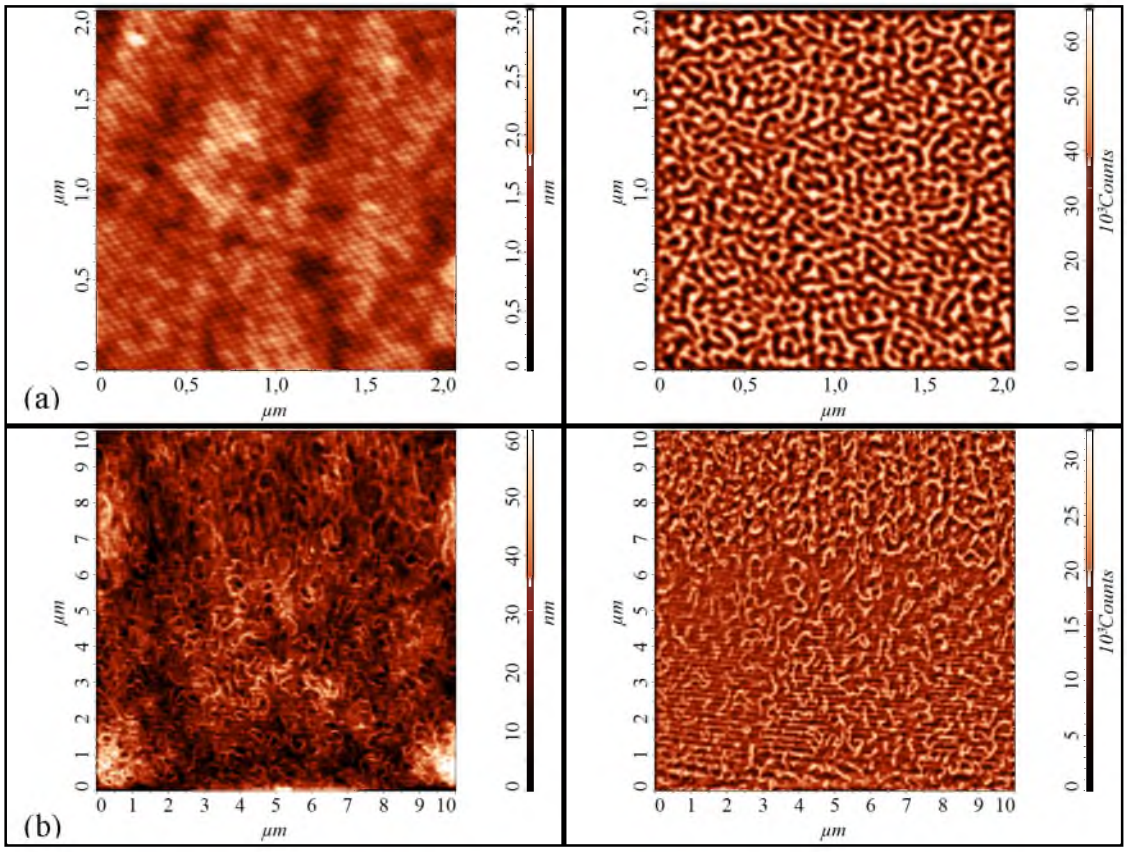
Yukarıda Şekil 8-14 ve Şekil 8-15' te gösterilen toluen ve toluen-klorobenzen ortamında hazırlanmış blok kopolimer çözeltileri ile elde edilen yüzey görüntülerine ait bloklar arası mesafeler yakından incelenerek Şekil 8-23' te verilmiştir. Görüntülerde yüzey ile daha çok etkileşime giren PMMA bloğunun koyu renkli bölgeler oluşturduğu ve yüzeyden yukarı konumlanan polistiren bloğunun ise açık renkli bölgeleri oluşturduğu düşünülür. Toluen ile hazırlanan çözeltide PS bloğu 12 nm ve Toluen-Klorobenzen karışımı ile hazırlanan çözeltide PS bloğu 18 nm olarak ölçülmüştür. Öte yandan PMMA bloklarına ait mesafeler tam tersi davranış göstererek, toluende hazırlanan çözeltide 20 nm ve toluen-klorobenzende hazırlanan çözeltide 15 nm olarak ölçülmüştür. Bu durum şöyle açıklanabilir: Toluende daha iyi çözünen PS blokları ve daha az çözünen PMMA bloklarının bulunduğu çözelti yüzeye döküldüğünde, ortamdan ilk olarak PMMA blokları arasında dağılmış olan çözücü uzaklaşır. Ve PMMA blokları Şekil 8-23 a'da olduğu gibi 20 nm gibi geniş bir alana kaplanır. Toluende daha güzel çözünen PS bloklarının mobilitesi arttığından ısıl işlem esnasında daha sıkı istiflenerek 12 nm gibi ince bir faz görüntüsü oluştururlar. Şekil 8-23 b'de ise çözücü karışımındaki toluen oranı % 75 daha azdır ve klorobenzen ortamında PS'den daha iyi dağılım gösteren PMMA bloklarının mobilitesi arttığından ısıl işlem sırasında sıkı istiflenerek 15 nm gibi daha dar bir alana kaplanır. Bu esnada PMMA kadar hareket kabiliyeti bulamayan PS bloklarının ise 18 nm gibi nispeten geniş bir alan kaplaması olağan karşılanır.



Şekil 8-23 Çözücünün bloklar arası mesafe üzerindeki etkisi. Silikon Wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA Mn=18 $kgmol^{-1}$-18$kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 180°C, 8 saat ısıl işlem. (a) Toluen ile hazırlanmış blok kopolimer çözeltisi, (b) Toluen: Klorobenzen=1:3 oranında hazırlanmış blok kopolimer çözeltisi.

8.2.4. Mikrofaz ayrılmaları üzerine film kaplama yönteminin etkisi

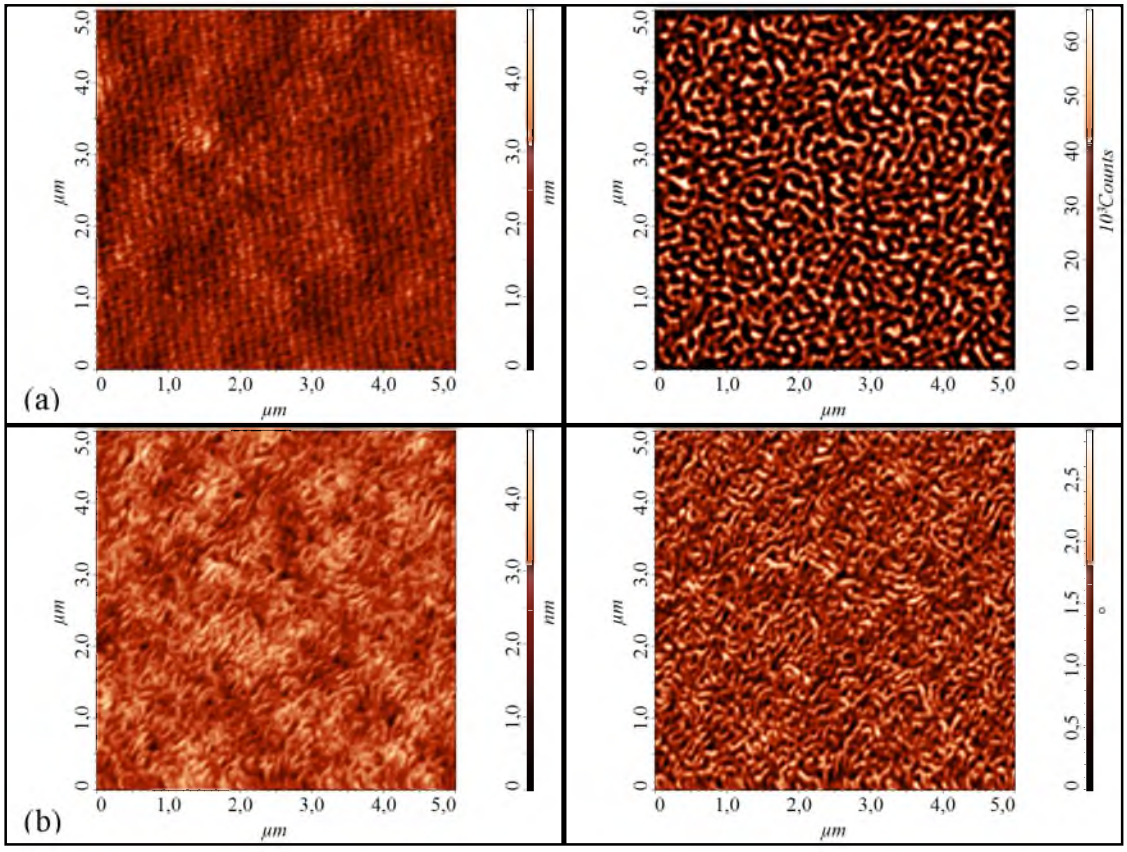
Blok kopolimer ince filmlerinin silikon wafer yüzey üzerine kaplanmasında çözelti dökme ve döndürerek kaplama yöntemleri arasındaki farkın incelendiği bir seri çalışma daha yapılmıştır. Döndürerek kaplama tekniğinde Mn=50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı PS-b-PMMA blok kopolimeri ile toluen kullanılarak hazırlanan kütlece %1'lik çözelti dakikada 3000 rpm hızla döndürülerek silikon wafer üzerine kaplanmıştır. Mikrofaz ayrılması görüntüleri hem 180°C vakum etüvde 4 saat süre ile ısıl işlem hem de açık havada 13 saat bekletildikten sonra kolaylıkla elde edilebilmiştir (Şekil 8-24).



Şekil 8-24 Döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanan polimer filmi. Silikon Wafer substrat, $Mn_{PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 3000 rpm kaplama hızı, 1 dakika kaplama süresi, (a) 180°C, 4 saat ısıl işlem. 2μmx2μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda) (b) 1 dakika kaplama süresi, açık havada 13 saat süre ile mikrofaz ayrılması, 10μmx10μm yüzey topografyası (solda), faz (sağda).

Çözelti dökme tekniğinde ise, silikon wafer üzerine Mn=50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı PS-b-PMMA blok kopolimeri ile toluen kullanılarak hazırlanan kütlece %1'lik çözeltiden, yüzeyin üzerini kaplayacak şekilde birkaç damla damlatılarak

açık havada kuruması sağlanmıştır. Yüzeylerin açık havada 4 saat ve 13 saat süre ile bekletilmesi sonucu yine mikrofaz ayrılmaları gerçekleşmiştir (Şekil 8-25). Bu denemelerde çok sıkı şartlar gerekmeksizin kolaylıkla mikrofaz ayrımı görülmesi, blok kopolimerin molekül ağırlığının yüksek olması ile ilişkilendirilmektedir.

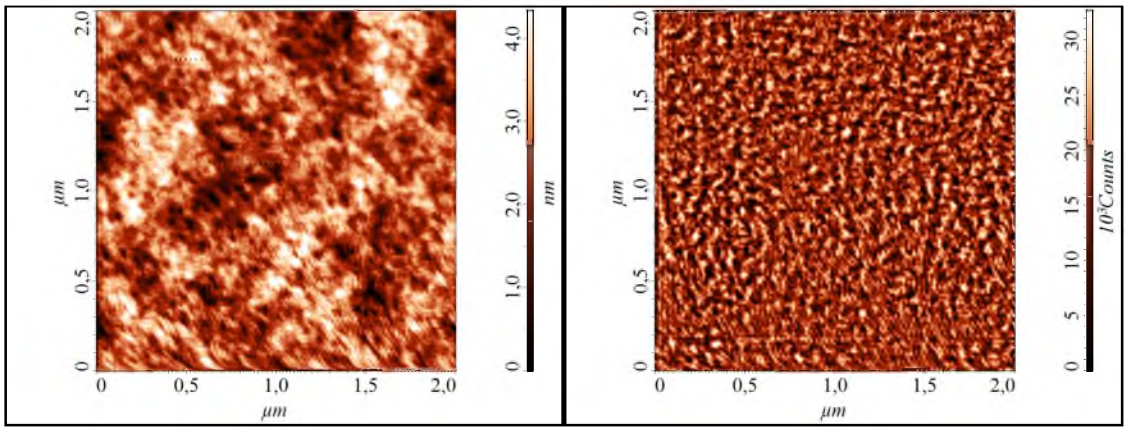


Şekil 8-25 Çözelti dökme yöntemi ile hazırlanan polimer filmi.. Silikon Wafer substrat, Mn $_{PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =50 kgmol^{-1}-50 kgmol^{-1}, %1 (m/v %), 5µmx5µm yüzey topografyası (solda), faz (sağda), (a) Açık havada 4 saat süre ile mikrofaz ayrılması, (b) Açık havada 13 saat süre ile mikrofaz ayrılması.

8.2.5. Mikrofaz ayrılmaları üzerine modifikasyon çeşidinin etkisi

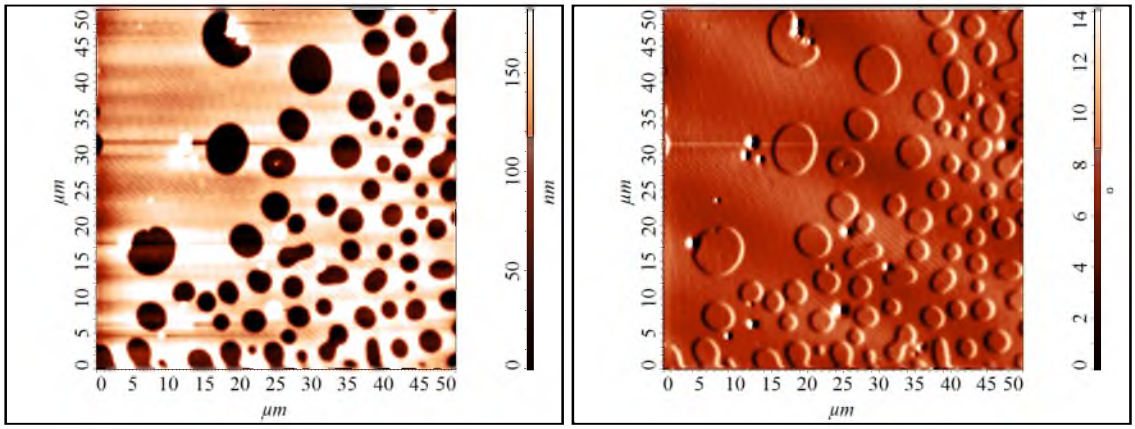
Yüzey modifikasyonu için PS-Br kullanılarak, üzerine kaplanan blok kopolimerin mikrofaz ayrılmaları incelenmiştir. Bu amaçla Mn=18 kgmol^{-1}-18 kgmol^{-1} molekül ağırlıklı PS-b-PMMA blok kopolimeri ile toluen kullanılarak hazırlanan kütlece %1'lik çözeltinin 3000 rpm hızla döndürülerek kaplandıktan sonra 180°C vakum etüvde 8 saat süre ile tavlanmasının ardından elde edilen görüntüler ise Şekil 8-26'da verilmektedir. Görüntü incelendiğinde yüzeyde yer yer belirgin mikrofaz ayrılmalarının oluştuğu göze çarpmaktadır. 2µmx2µm yüzey üzerinde fark edilen mikrofaz

ayrılmalarında bloklar arası mesafe oldukça küçük görünmektedir. PS-Br homopolimeri ile modifiye edilen yüzeyde uzun erimli homojen bir dağılım gözlenmediğinden modifikasyonda uygun bir araç olmadığı düşünülmektedir.

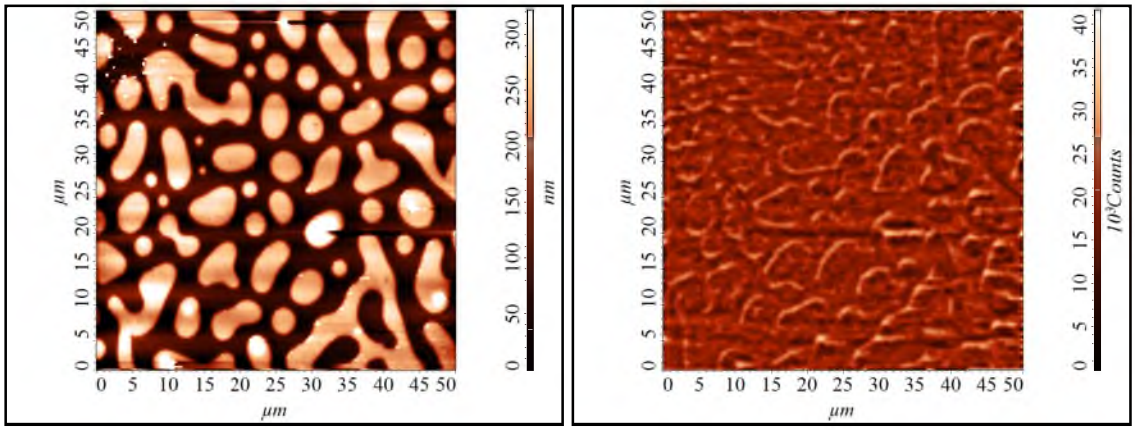


Şekil 8-26 PS-Br ile modifiye edilmiş yüzey üzerine blok kopolimer dökülerek hazırlanan film görüntüsü. Silikon Wafer substrat, PS-Br, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA Mn=18 $kgmol^{-1}$-18$kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 180°C, 8 saat ısıl işlem. 2μmx2μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

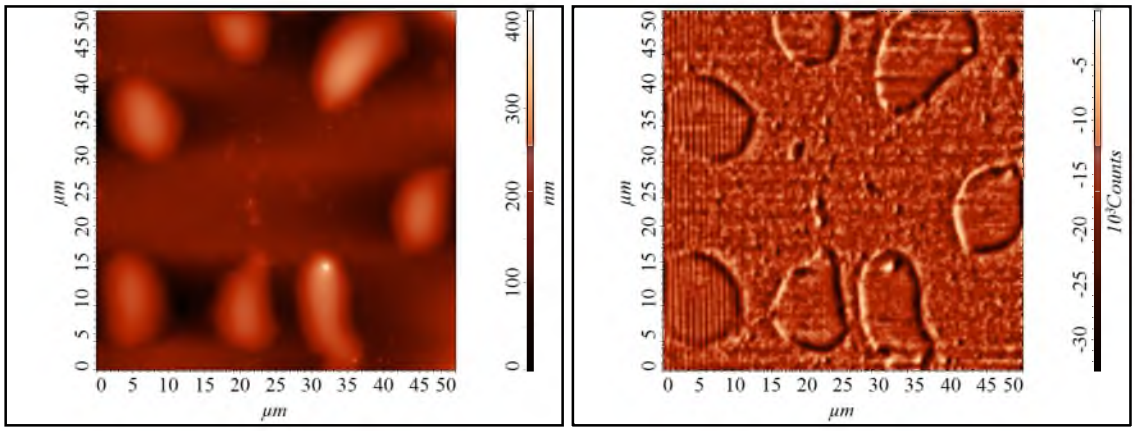
APTES ve OTS ile yapılan çalışmalarda pirana çözeltisi ile temizlenmiş silikon wafer yüzeyler kullanılmıştır. Yüzey modifikasyonu için APTES ve OTS bileşikleri ile kaplanan substrat yüzeyi üzerine 10 $kgmol^{-1}$-10 $kgmol^{-1}$ ve 46 $kgmol^{-1}$-21 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlığına sahip 2 çeşit PS-b-PMMA blok kopolimeri dökülmüştür. Polar özellikteki APTES kaplı yüzeye dökülen polimer çözeltisi, polar özellikteki klorobenzenle, ve apolar özellikteki OTS kaplı yüzey de toluenle hazırlanan polimer çözeltisi ile kaplanmıştır. Yüzeyler APTES ve OTS kaplandıktan sonra 12 saat süre ile 180°C' deki vakum etüvde bekletilmiş ve yüzeye tutunmayan silan bileşiklerinin uzaklaştırılması için toluen ile yıkanmıştır. Blok kopolimer kaplanmasından sonra ise 12 saat süre ile 180°C'deki vakum etüvde ısıl işlem uygulanmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 8-27 / 8-32 arasında verilmiştir.



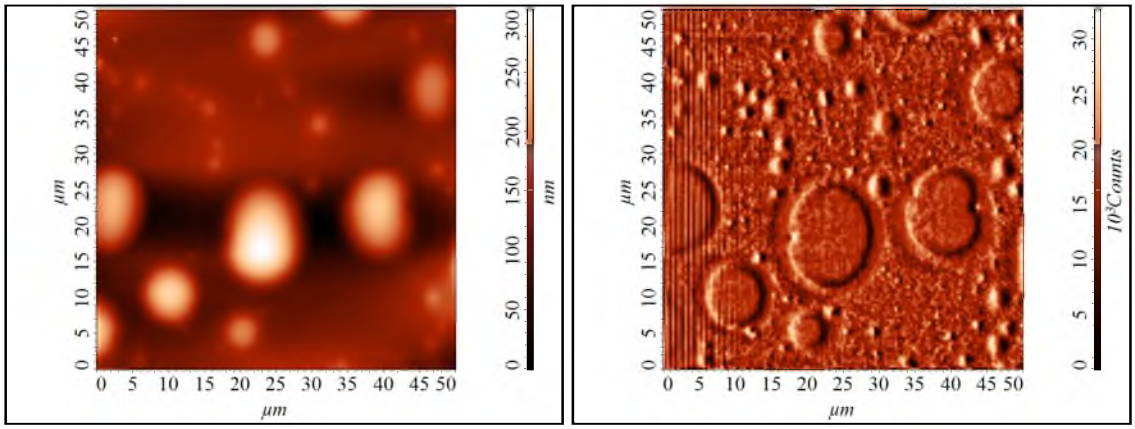
Şekil 8-27 APTES ile modifiye edilmiş yüzey üzerinde PS-b-PMMA. Mn: 10 $kgmol^{-1}$-10 $kgmol^{-1}$ %1,5 (m/v %), 12 saat çözücü işlemi. 50µmx50µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



Şekil 8-28 OTS ile modifiye edilmiş yüzey üzerinde PS-b-PMMA. Mn: 10 $kgmol^{-1}$-10 $kgmol^{-1}$ %1,5 (m/v %), 12 saat çözücü işlemi. 50µmx50µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

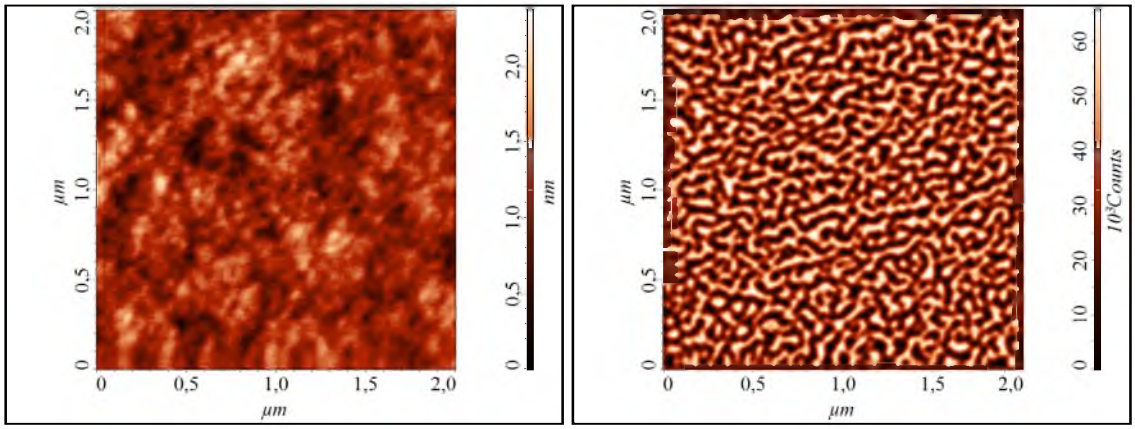


Şekil 8-29 APTES ile modifiye edilmiş yüzey üzerinde PS-b-PMMA. Mn: 46 $kgmol^{-1}$-21 $kgmol^{-1}$ %1,5 (m/v %), 12 saat çözücü işlemi. 50µmx50µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

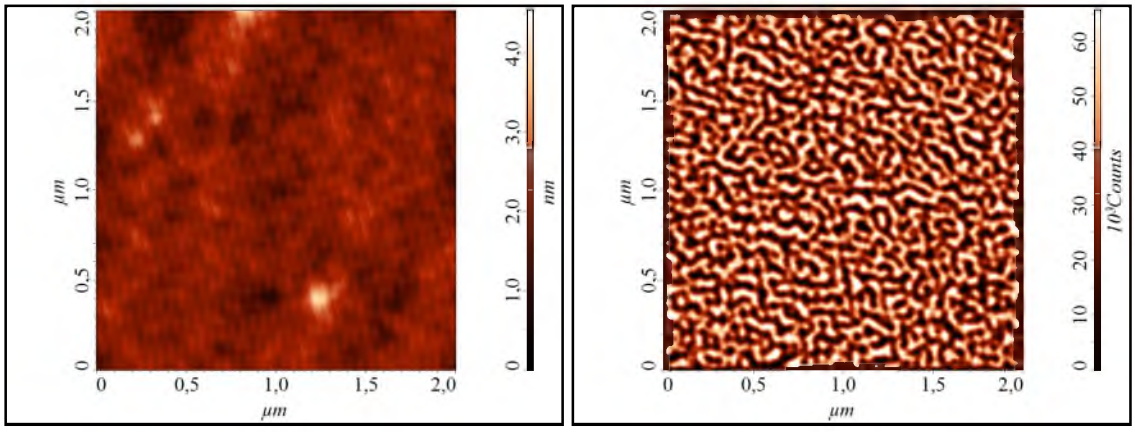


Şekil 8-30 OTS ile modifiye edilmiş yüzey üzerinde PS-b-PMMA. Mn: 46 $kgmol^{-1}$-21 $kgmol^{-1}$ %1,5 (m/v %), 12 saat çözücü işlemi. 50µmx50µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

50μm^2'lik görüntüler incelendiğinde yüzeyde büyük yuvarlak ada benzeri toplanmalar olduğu dikkat çekmektedir. APTES ve OTS ile modifiye edilmiş yüzeyler üzerine Mn=10 $kgmol^{-1}$-10 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı polimer çözeltisi döküldüğünde birbirine daha yakın ve küçük daireler oluşurken, Mn=46 $kgmol^{-1}$-21 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı polimer çözeltisi döküldüğünde ise birbirinden uzak ve daha iri daire şeklinde adaların oluşması ilginçtir. Bu durum, Ham ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada karşılaşılan görüntüler ile örtüşmektedir (2008). Ham ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada 10 nm' nin altında ve 45 nm' nin üzerindeki kalınlıklarda hazırlanan filmlerde ada benzeri yapıların ortaya çıkmış olduğunu rapor etmektedir. APTES ve OTS ile yapılan çalışmada, büyük molekül ağırlıklı silan bileşikleri üzerine dökülen polimerin molekül ağırlığının, adaların büyüklüğü ve sıklığını etkilediği sonucuna varılabilir. Ölçek büyütülerek 2μm^2' lik alana odaklanıldığında ise, Mn=10 $kgmol^{-1}$-10 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı polimer ile kaplı yüzeyde her iki silan bileşiğinde de beklenen düzeyde bir mikrofaz ayrılmasına rastlanmamakta, Mn=46 $kgmol^{-1}$-21 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı polimer ile kaplı yüzeyde adaların üzerinde ve tabanda mikrofaz ayrılması benzeri yapılar dikkat çekmektedir. Şekil 8-31 ve Şekil 8-32' de verilen bu görüntülerin APTES kaplı yüzeyde düzleme dik ve OTS kaplı yüzeyde ise düzleme paralel silindirlerden meydana geldiği, ancak yinede beklenen düzeyde bir mikrofaz ayrılması olarak adlandırılamayacağı yorumu yapılabilir.

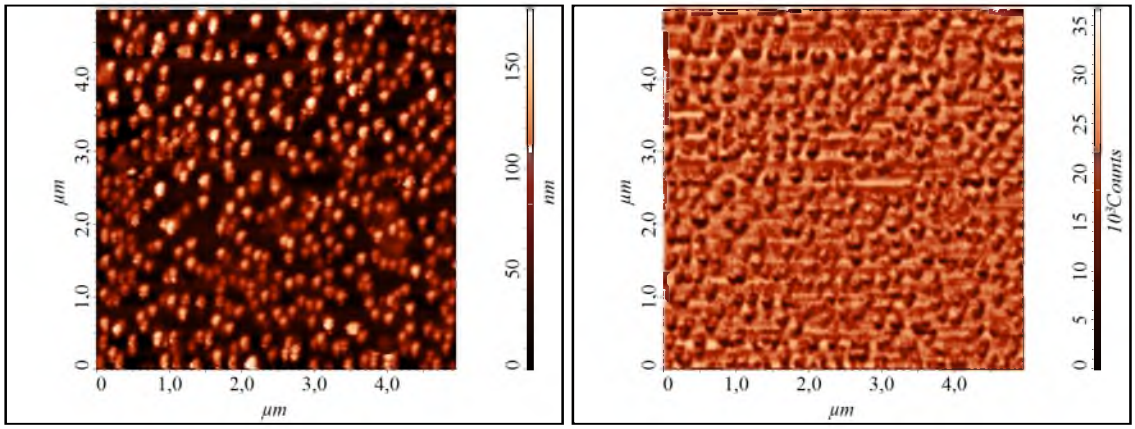


Şekil 8-31 APTES ile modifiye edilmiş yüzey üzerinde PS-b-PMMA. Mn: 46 $kgmol^{-1}$-21 $kgmol^{-1}$ %1,5 (m/v %), 12 saat çözücü işlemi. 2µmx2µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

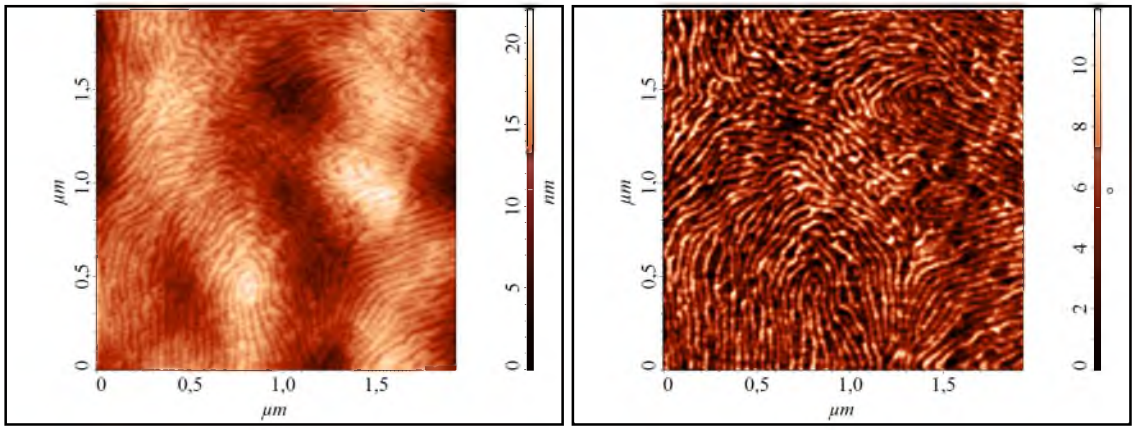


Şekil 8-32 OTS ile modifiye edilmiş yüzey üzerinde PS-b-PMMA. Mn: 46 $kgmol^{-1}$-21 $kgmol^{-1}$ %1,5 (m/v %), 12 saat çözücü işlemi. 2µmx2µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

Yüzey modifikasyonu için PS-r-PMMA kopolimeri kullanıldığında elde edilen görüntüler Şekil 8-34 de verilmektedir. 2μm^2'lik yüzeyde oldukça belirgin, yüzeye homojen dağılmış parmak izi görüntüleri alınmıştır. Bu görüntü Şekil 8-33 ile karşılaştırıldığında yüzey modifikasyonunu etkisi oldukça açık görülmektedir. Yüzey modifikasyonunda herhangi bir araç kullanılmadan temizlenmiş silikon wafer üzerine dökülen polimer filmi, büyük toplanmalar oluşturarak yüzeyi tam anlamıyla ıslatamamaktadır (Şekil8-33). PS-r-PMMA kullanıldığında ise yüzey tam ıslanmakta ve parmak izi şeklinde adlandırılan mikrofaz ayrılmaları gözlenebilmektedir (Şekil 8-34).



Şekil 8-33 Yüzey modifikasyonu yapılmadan PS-b-PMMA kaplanan yüzey. Silikon Wafer substrat, pirana çözeltisi ile temizleme, PS-b-PMMA $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$, Toluende %1 (m/v %), 180°C, 8 saat ısıl işlem. 5μmx5μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

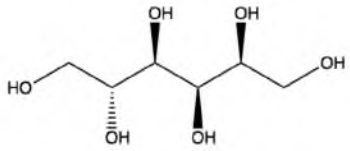
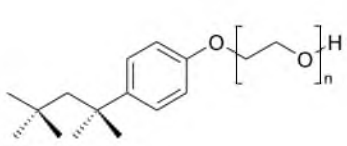
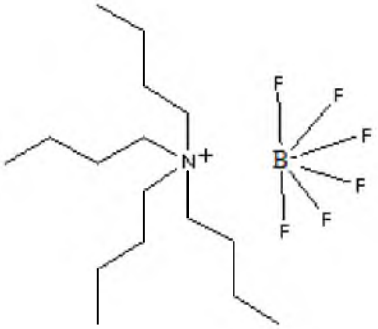


Şekil 8-34 PS-r-PMMA ile modifiye edilerek PS-b-PMMA kaplanan yüzey. Silikon Wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$, Toluende %1 (m/v %), 180°C, 8 saat ısıl işlem. 2μmx2μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

8.2.6. Mikrofaz ayrılmaları üzerine katkılama etkisi

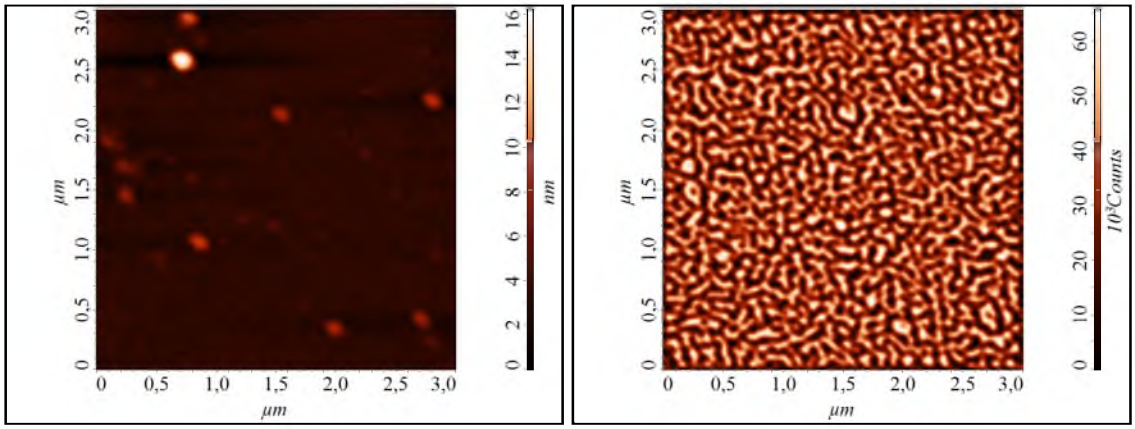
Polimer çözeltisi içerisine, mikrofaz ayrılmalarını çeşitli şekillerde etkileyebileceği düşünülen katkı maddeleri karıştırılarak gerçekleştirilen denemeler de yapılmıştır. Katkı maddesi olarak Tablo 8-4' te verilen kimyasallar kullanılmıştır. D-sorbitol 95°C' de eriyebilen bir tür şekerdir. Yapısında bulunan hidroksil gruplarının blok kopolimerin metakrilat grubu ile H-bağı yaparak faz ayrımında etkili olabileceği düşünülmüştür. Tetrabutilamonyum hegzafloroborat (TBAHFB), organik çözücü içinde çözünebilen bir tuz olduğundan blok kopolimer içerisinde homojen olarak dağılması neticesinde mikrofaz ayrılmalarında etkili olması amaçlanmıştır. Triton X100 ise hidrofilik polietilen oksit zincirine sahip olan ve oda sıcaklığında sıvı formda olan bir

malzemedir. Faz ayrılmaları sırasında bloklar arasında mobilite sağlayabileceği düşünülerek kullanılmıştır.

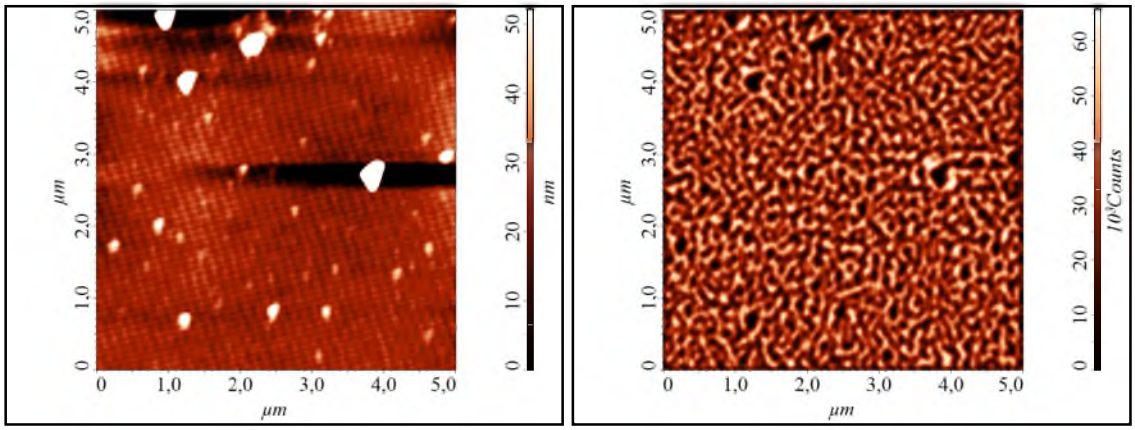
Katkı Maddesi	Molekül Yapısı	Açıklama
D-Sorbitol		95°C' de eriyebilen bir tür şeker
Triton X100		Hidrofilik polietilen oksit zincirine sahip olan noniyonik bir yüzey aktif madde. Kaynama Noktası=200°C
Tetrabutilamonyum hegzafloroborat (TBAHFB)		Kuaterner amonyum bileşiği kompleksi ve organik tabanlı bir tuzdur.

Tablo 8-4 Polimer çözeltisinin katkılanmasında kullanılan kimyasallar

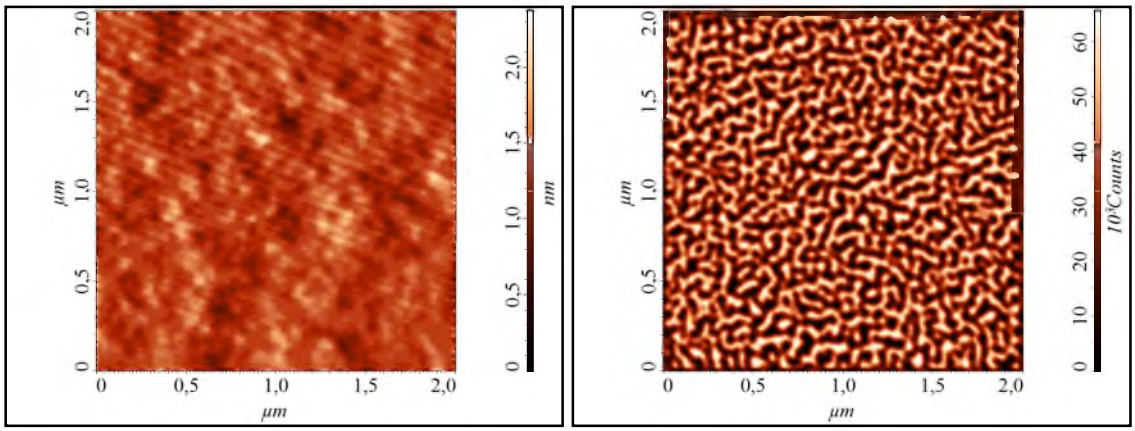
Katkı maddesi kullanıldığında elde edilen AFM görüntüleri Şekil 8-35 - Şekil 8-37'de verilmektedir. D-sorbitol ile elde edilen AFM görüntüsü incelendiğinde kısmen yüzeye paralel silindirik mikrofaz ayrılmalarının olduğu göze çarpmaktadır. Ancak istenilen düzeyde ayrılma elde edilememiştir (Şekil 8-37). Triton X100 ve TBAHFB kullanıldığında ise yükseklik görüntülerinde görüldüğü gibi yüzeyde heterojen olarak dağılmış birikmeler olduğu göze çarpmaktadır. Faz görüntülerinde blokların ayrıldığı fakat beklenilen özellikte periyodik ayrılmanın elde edilemediği görülmektedir (Şekil 8-35, Şekil 8-36).



Şekil 8-35 TBAHFB katkılı PS-b-PMMA filmi. PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 kgmol^{-1}-18 kgmol^{-1}, %1 (m/v %), 1200rpm döndürerek kaplama, 200°C 7 saat ısıl işlem, 3µmx3µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



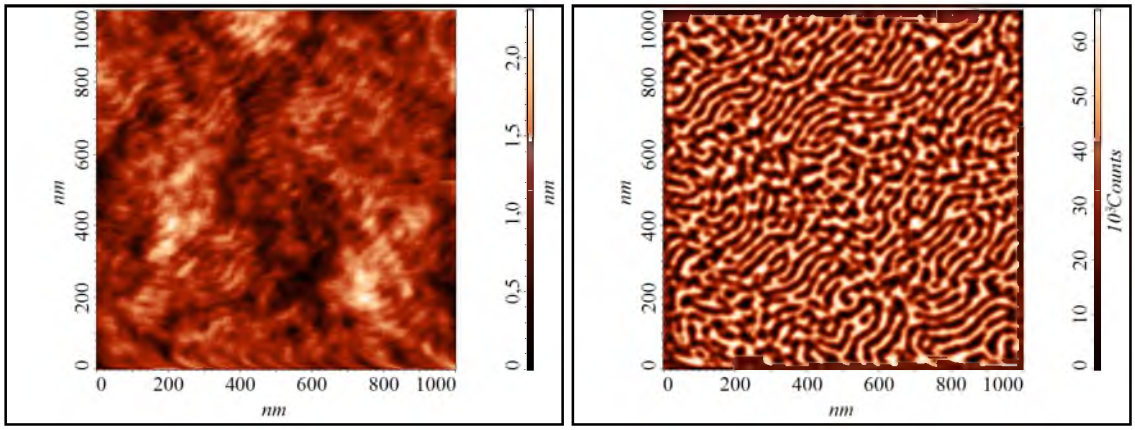
Şekil 8-36 Triton X100 katkılı PS-b-PMMA filmi PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 kgmol^{-1}-18 kgmol^{-1}, %1 (m/v %), 1200rpm döndürerek kaplama, 200°C 7 saat ısıl işlem, 5µmx5µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



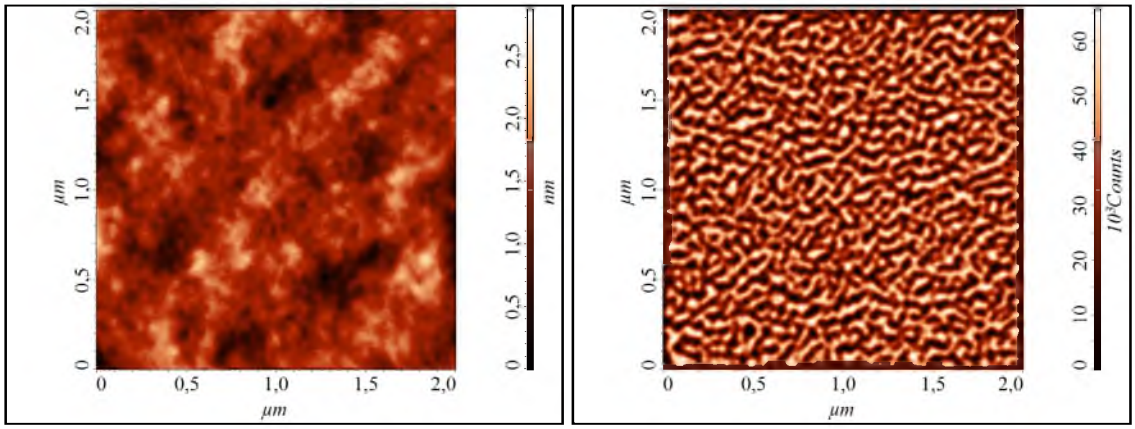
Şekil 8-37 Sorbitol katkılı PS-b-PMMA filmi PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 kgmol^{-1}-18 kgmol^{-1}, %1 (m/v %), 1200rpm döndürerek kaplama, 200°C 7 saat ısıl işlem, 2µmx2µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

8.2.7. Mikrofaz ayrılmaları üzerine ısıl işlem sıcaklığının etkisi

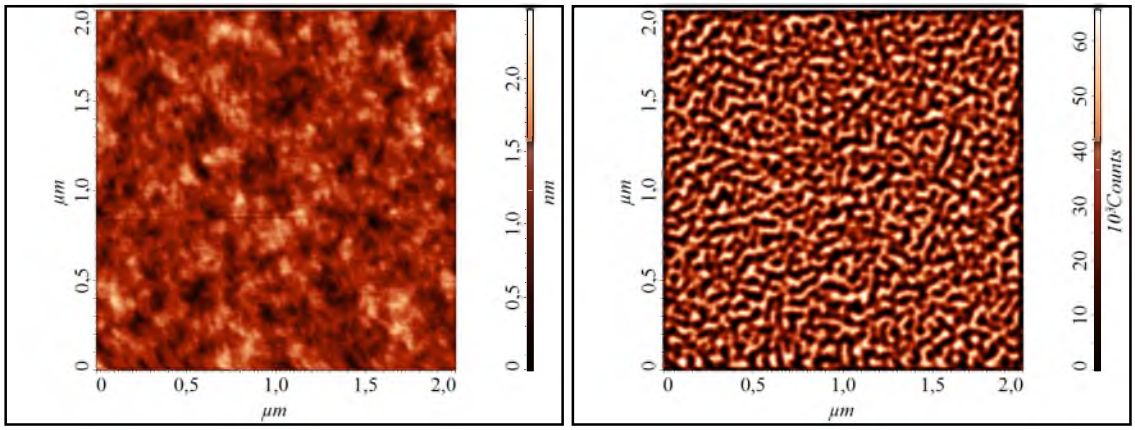
Mikrofaz ayrılmaları üzerine ısıl işlem sıcaklığının etkisinin incelendiği deneyde, PS-r-PMMA kopolimeri ile kaplı silikon wafer substrat üzerine toluende hazırlanmış kütlece %1'lik PS-b-PMMA blok kopolimer çözeltisi ($M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ = 18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$), 3000 rpm hızla döndürerek kaplanmış ve çeşitli sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır. Örneklerden bir tanesi oda sıcaklığında bekletilerek herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmazken diğerleri 100°C, 150°C ve 180°C sıcaklıkta 4 saat süre ile vakumda bekletilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 8-38 ile Şekil 8-41 arasında verilmektedir. Mikrofaz ayrılmasının gerçekleşebilmesi için blok kopolimerin birbirinin çekim enerjisini aşabilecekleri bir enerjiye sahip olmaları gerekmektedir. Bloklardan birinin veya her ikisinin camsı geçiş sıcaklıklarına ulaşıldığında zincirler arası serbest hacmin harekete izin verecek düzeyde olmasından dolayı, gelişigüzel düzenlenmiş olan bloklar birbiri arasından geçerek mikrofaz ayrılmalarını gerçekleştirebilmektedir. AFM görüntüleri incelendiğinde oda sıcaklığında bekletilen ve 100°C ile 150°C sıcaklık uygulanan örneklerde herhangi bir ayrılma olmadığı, 180°C sıcaklık uygulandığında ise mikrofaz ayrılmalarının görüldüğü sonucuna ulaşılmaktadır.



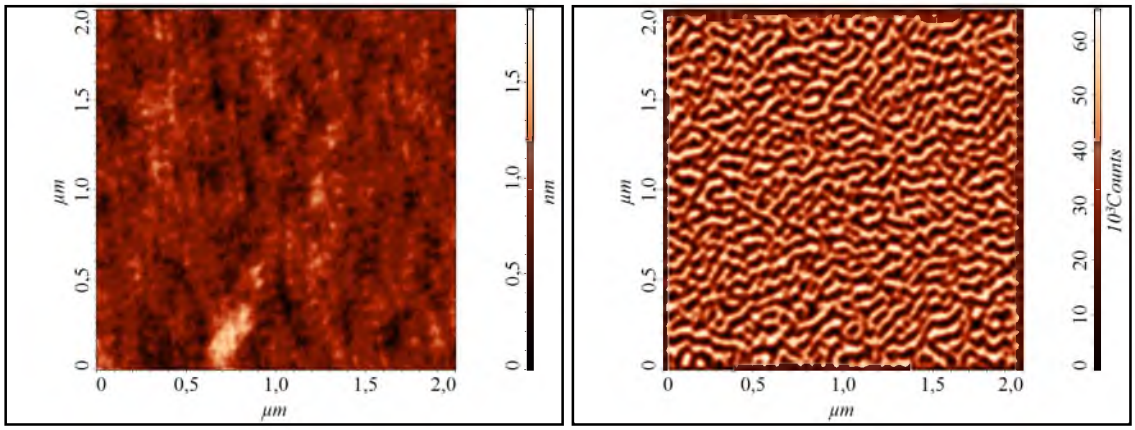
Şekil 8-38 180°C' de 4 saat ısıl işlem görmüş PS-b-PMMA filmi. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 1μmx1μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



Şekil 8-39 150°C' de 4 saat ısıl işlem görmüş PS-b-PMMA filmi. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 2µmx2µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



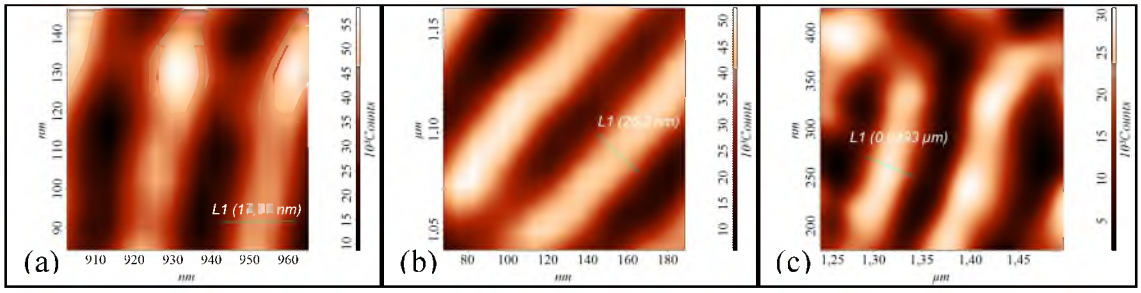
Şekil 8-40 100°C' de 4 saat ısıl işlem görmüş PS-b-PMMA filmi. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 2µmx2µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).



Şekil 8-41 Oda sıcaklığında bekletilmiş, herhangi bir ısıl işlem görmemiş PS-b-PMMA filmi. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 2µmx2µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda).

8.2.8. Molekül ağırlığının bloklar arası mesafeye etkisi

Blok kopolimerlerin molekül ağırlığının bloklar arası mesafeye etkisi incelenmiş, silikon wafer substratta PS-r-PMMA1 ile modifiye edilmiş yüzey üzerine blok kopolimerin toluende hazırlanmış çözeltilerinden elde edilen mikrofaz ayrılması görüntüleri seçilmiştir. Şekil 8-42' de $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ = 18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$, $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ = 46 $kgmol^{-1}$-21 $kgmol^{-1}$, $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ = 50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı polimere ait mikrofaz ayrılmalarında bloklar arası mesafenin sırası ile 12 nm, 26,2 nm ve 49,3 nm olduğu görülmektedir. Bu durum literatürde karşılaşılan sonuçlar ile uyum içerisindedir (Xu ve arkadaşları, 2001).



Şekil 8-42 Bloklar arası mesafe üzerine molekül ağırlığının etkisi. PS-r-PMMA-1 brush, %1,5 (m/v %), PS-b-PMMA blok kopolimer, %1 (m/v %), 3000 rpm kaplama hızı, 180°C, 8 saat ısıl işlem, (a) Mn=18 $kgmol^{-1}$-18$kgmol^{-1}$,(b) Mn=46 $kgmol^{-1}$-21$kgmol^{-1}$, (c) Mn=50 $kgmol^{-1}$-50$kgmol^{-1}$.

8.2.9. Mikrofaz ayrılmaları üzerine mikrodalga işleminin etkisi

Blok kopolimer ince filmlerinin çözücü buharı işlemi veya ısıl işlemlerle mikrofaz ayrılmalarına uğratılması uzun sürelere ihtiyaç duyulan bir yöntemdir. Bu çalışmada, işlem süresinin kısaltılabilmesi amacıyla mikrodalgaların kullanılması önerilmiştir. Mikrodalga işlemi uygulamalarında yöntem olarak öncelikle substrat üzerine kaplanmış olan blok kopolimer ince filmleri belirli sürelerle doğrudan mikrodalga ile muamele edilmiş fakat bu şekilde yüzeylerin doğrudan mikrodalga ışınına maruz bırakılması, kuru yüzey üzerinde çatlamalara ve yanıklara sebebiyet verdiği tecrübe edilmiştir. Bu nedenle aynı zamanda çözücü buharı ile muamele edilerek mikrodalga ışını gönderilmesi denenmiştir. Blok kopolimer kaplı substrat, çözücünün sadece buharı ile temas edecek şekilde ağzı kapaklı teflon tüpler içerisine yerleştirilmiştir. Çözücü olarak polar çözücüler tercih edilmiştir. Çalışmalarda 80 W gücünde mikrodalga işlemi uygulanmış, çözücü sıcaklığı 60°C'ye ayarlanmıştır.

Mikrodalga işlemi uygulama çalışmalarında dört tip blok kopolimer kullanılmıştır. Bunlardan yüksek molekül ağırlıklı olarak adlandırılan ilki, M_n =50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$ ve düşük molekül ağırlıklı olarak söz edilen diğerleri de sırasıyla, M_n =18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$, M_n =5 $kgmol^{-1}$-4 $kgmol^{-1}$ ve M_n =5 $kgmol^{-1}$-5 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı PS-b-PMMA blok kopolimerleridir. Genel bir sonuç olarak 100 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı blok kopolimerlerin kolaylıkla mikrofaz ayrılması sergilediği, fakat 36 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı olanlar ile gerçekleştirilen çalışmalarda pek çok parametre değiştirilerek denemeler yapılmasına rağmen istenilen sonuca ulaşılamadığı söylenebilir. Molekül ağırlığı 10 $kgmol^{-1}$ civarına düşüldüğünde ise belirlenen mikrodalga işlem yöntemi ile herhangi bir sonuç alınamadığından mikro dalga uygulama şeklinde değişiklik yapılmıştır. Çözücü buharının oldukça kısa olan bloklar üzerinde, faz ayrılmalarını bozucu etki yaptığı düşünüldüğünden kuru kuruya mikrodalga işleminin yapılması uygun görülmüştür. Bu yöntemle çok düşük molekül ağırlıklarında da lamelar mikrofaz ayrılmaları gözlenebilmektedir.

8.2.9.1. Yüksek molekül ağırlıklı blok kopolimer ile gerçekleştirilen mikrodalga işlemleri

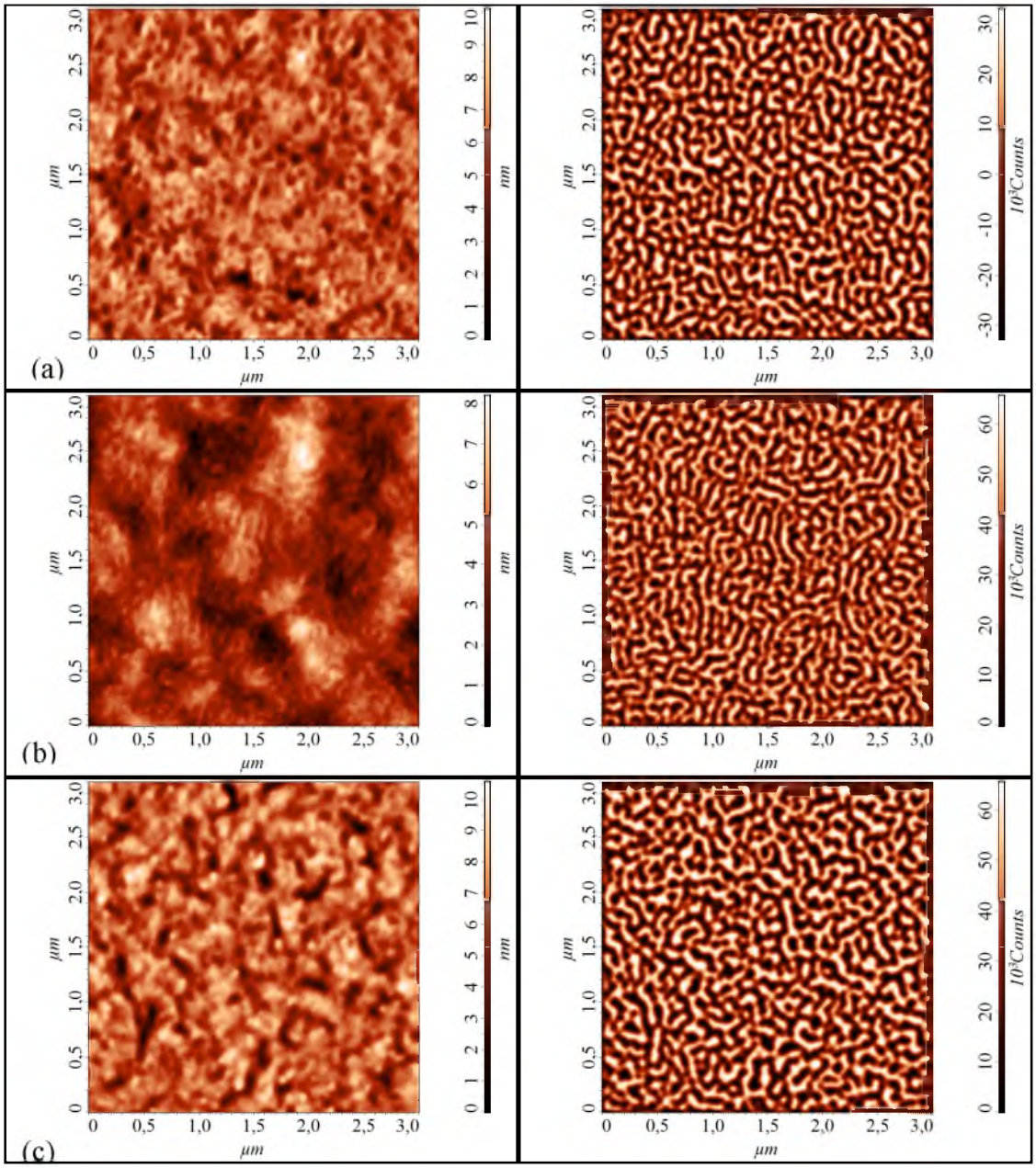
Kullanılan Çözücü	Mikrodalga Süresi (sn)	Sonuç
Tetrahidrofuran	10	Lamelar ve dikey silindirik
	30	Lamelar
	60	Mikrofaz ayrılması yok
Klorobenzen	10	Lamelar ve dikey silindirik
	30	Lamelar ve dikey silindirik
	60	Mikrofaz ayrılması yok
Diklorobenzen	10	Mikrofaz ayrılması yok
	30	Mikrofaz ayrılması yok
	60	Dikey silindirik
Toluen	10	Lamelar
	30	Mikrofaz ayrılması yok
	60	Dikey silindirik

Tablo 8-5 Çözücü türü ve mikrodalga süresine bağlı olarak gözlenen mikrofaz ayrılmaları. $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$

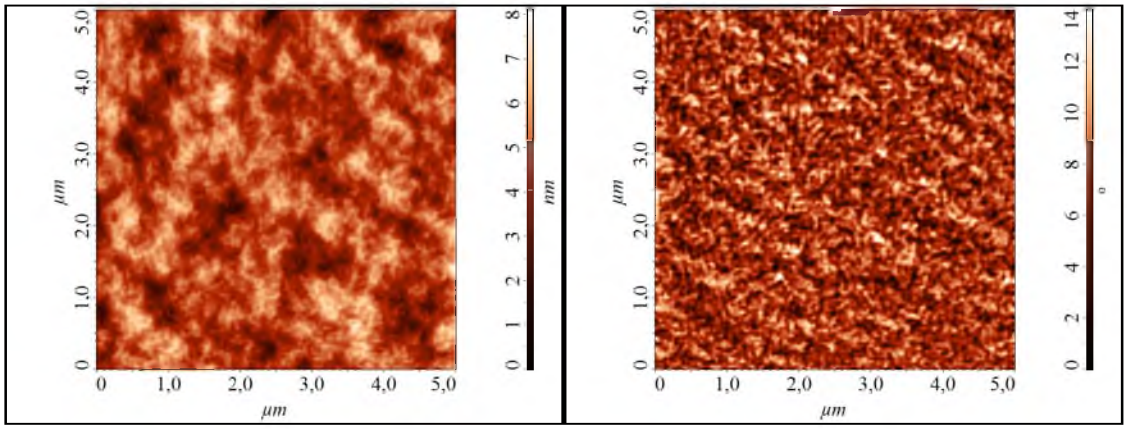
100 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı PS-b-PMMA blok kopolimerleri ile gerçekleştirilen çalışmalarda temizlenen silikon wafer substrat yüzeyi PS-r-PMMA-2 kopolimeri ile kaplanarak modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemi, toluen ile hazırlanan kütlece %1,5' lik kopolimerin 3000 rpm hızda döndürülerek kaplanmasının ardından 160°C'de 8 saat süre ile ısıl işleme maruz bırakılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Substrat modifikasyonunun ardından, 100 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı PS-b-PMMA blok kopolimerlerinin toluende hazırlanan kütlece %1'lik çözeltileri 2500 rpm hızla döndürülerek kaplanmış ardından çeşitli çözücülerin buharı ile doyurularak çeşitli sürelerde mikrodalga işlemi uygulanmıştır. Çözücü buharı işleminde kullanılan çözücüler ve uygulanan mikrodalga süresi Tablo 8-5'te verilmektedir.

8.2.9.1.1. Tetrahidrofuran ortamında gerçekleştirilen mikrodalga işlemi

Çözücü ortamı tetrahidrofuran olarak şeçildiğinde sırasıyla 10 sn, 30 sn, ve 60 sn mikrodalga uygulanarak elde edilen görüntüler Şekil 8-43' te verilmektedir. Soldan sağa doğru yükseklik ve faz şeklinde sıralanan AFM görüntüleri birlikte incelendiğinde ilk 10 saniyede yüzeye dik silindirik mikrofaz ayrılmaları göze çarpmakta, yer yer lamelar mikrofaz ayrılmalarına doğru bir kayma olduğu görülmektedir. Aynı yüzeye 30sn süre ile mikrodalga işlemi uygulandığında yüzeyin tamamında belirgin şekilde mikrofaz ayrılmasına uğramış lamelar yapılar göze çarpmaktadır. Yatay çizgiler şeklindeki bu lamelar yapılar parmak izi görüntüsüne yakın ardışık bloklar şeklinde yüzeye dağılmış durumdadır. Mikrodalga işlem süresi 60 saniyeye çıkarıldığında ise hem yükseklik hem de faz görüntüsünden anlaşılacağı üzere mikrofaz ayrılmasına uğramış bloklarda deformasyon gözlenmekte ve hem lamelar hem de dikey silindirik yapılar tamamen ortadan kaybolmaktadır. Aynı şartlarda hazırlanan yüzeyler üzerine aynı sürelerde mikrodalga işlemi uygulanarak denenen farklı örneklerde yine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak çözücü ortamı tetrahidrofuran olarak seçildiğinde 80 W gücünde 30 saniye süre ile mikrodalga işlemi uygulanarak lamelar yönlenmiş bloklar elde edilmektedir. Şekil 8-44'te $5\mu m^2$' lik alanda dağılmış lamelar yapılara ait AFM görüntüsü verilmektedir.



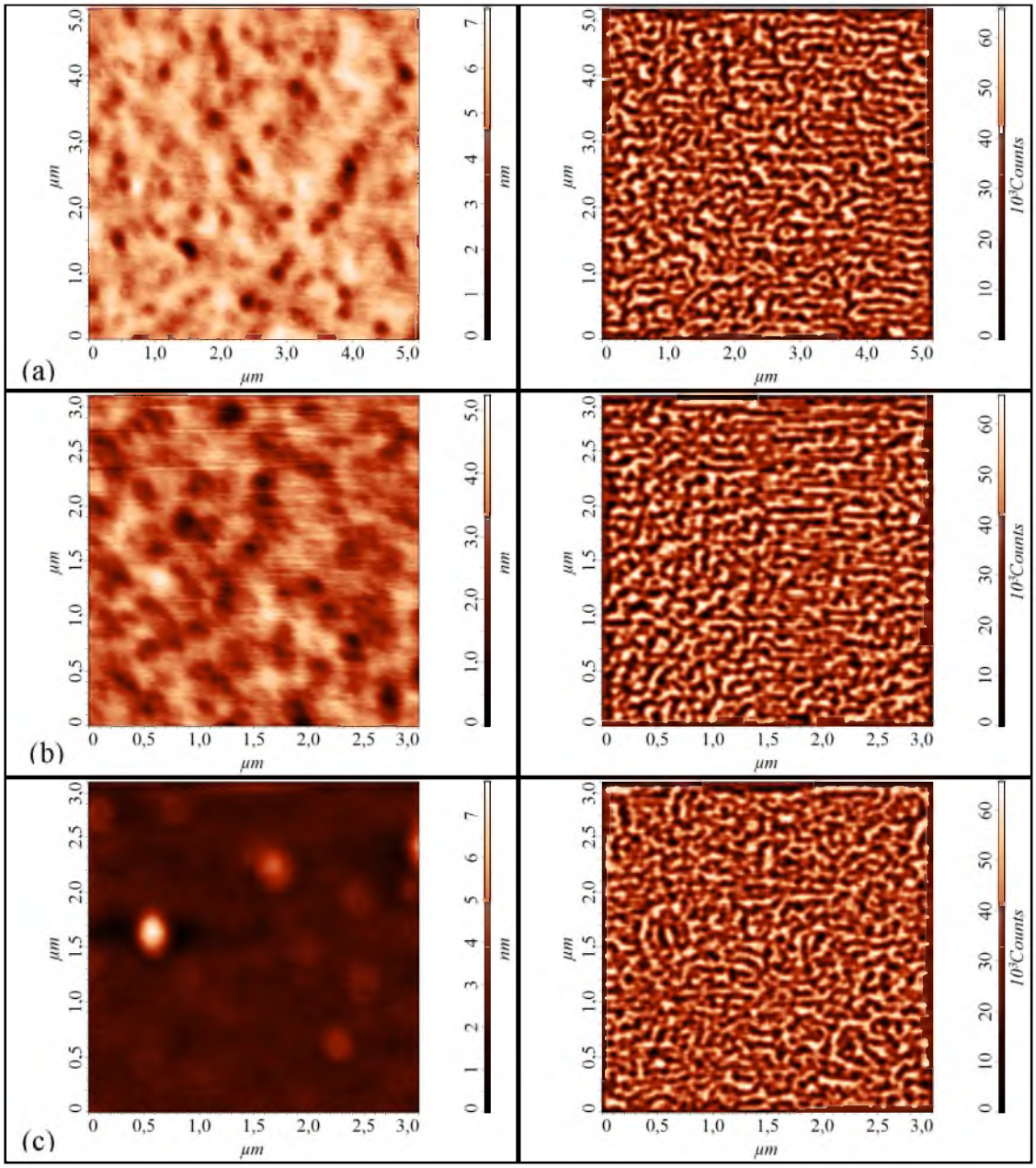
Şekil 8-43 Çözücü ortamı olarak Tetrahidrofuran kullanıldığında mikrodalga işleminde elde edilen yüzey görüntüleri. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-2 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 3µmx3µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda), 80W mikrodalga gücü, (a) 10 sn (b) 30 sn (c) 60 sn işlem süresi.



Şekil 8-44 Çözücü ortamı olarak Tetrahidrofuran kullanıldığında mikrodalga işleminde elde edilen yüzey görüntüleri. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-2 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 5µmx5µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda), 80W mikrodalga gücü, 30 saniye işlem süresi.

8.2.9.1.2. Klorobenzen ortamında gerçekleştirilen mikrodalga işlemi

Çözücü ortamı klorobenzen olarak şeçildiğinde sırasıyla 10 sn, 30 sn, ve 60 sn mikrodalga uygulanarak elde edilen görüntüler Şekil 8-45' te verilmektedir. Soldan sağa doğru yükseklik ve faz şeklinde sıralanan AFM görüntüleri birlikte incelendiğinde ilk 30 saniyede elde edilen iki görüntüde de benzer şekiller bulunmaktadır. Her ikisinde de birbirine paralel lamelar benzeri görüntüler ile birlikte yer yer yüzeye dik silindirler gözlenmekte fakat bu şekiller çok düzenli bir dağılım sergilememektedir. 60 saniye mikrodalga işlemi uygulanan yüzeye ait AFM görüntüsü incelendiğinde ise daha dağınık ve mikrofaz ayılması olarak adlandırılamayacak yapılar gözlenmektedir. Neticede çözücü ortamı klorobenzen olarak seçildiğinde mikrodalga işlemi ile istenilen mikrofaz ayrılmaları gözlenememektedir sonucuna varılmıştır.



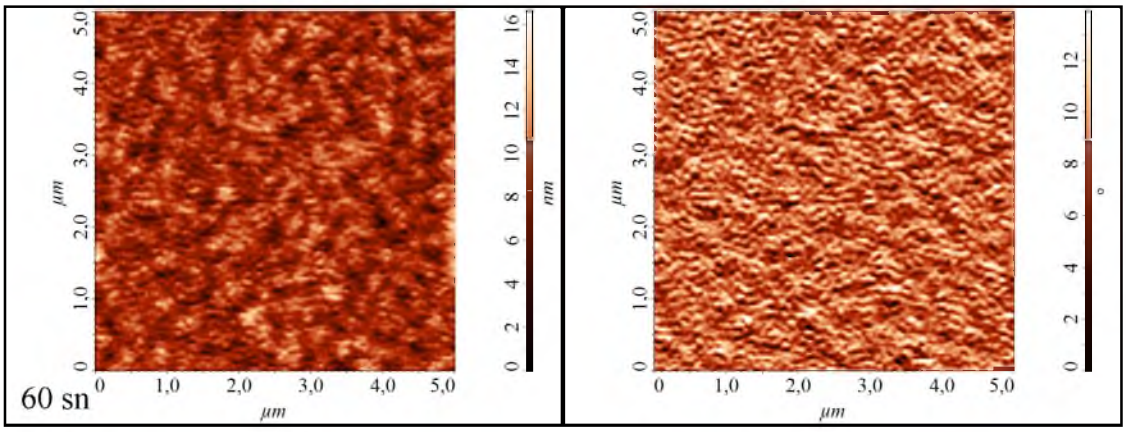
Şekil 8-45 Çözücü ortamı olarak Klorobenzen kullanıldığında mikrodalga işleminde elde edilen yüzey görüntüleri. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-2 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =50 kgmol^{-1}-50 kgmol^{-1}, %1 (m/v %), 5μmx5μm ve 3μmx3μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda), 80W mikrodalga gücü, (a) 10 sn (b) 30 sn (c) 60 sn işlem süresi.

8.2.9.1.3. Diklorobenzen ortamında gerçekleştirilen mikrodalga işlemi

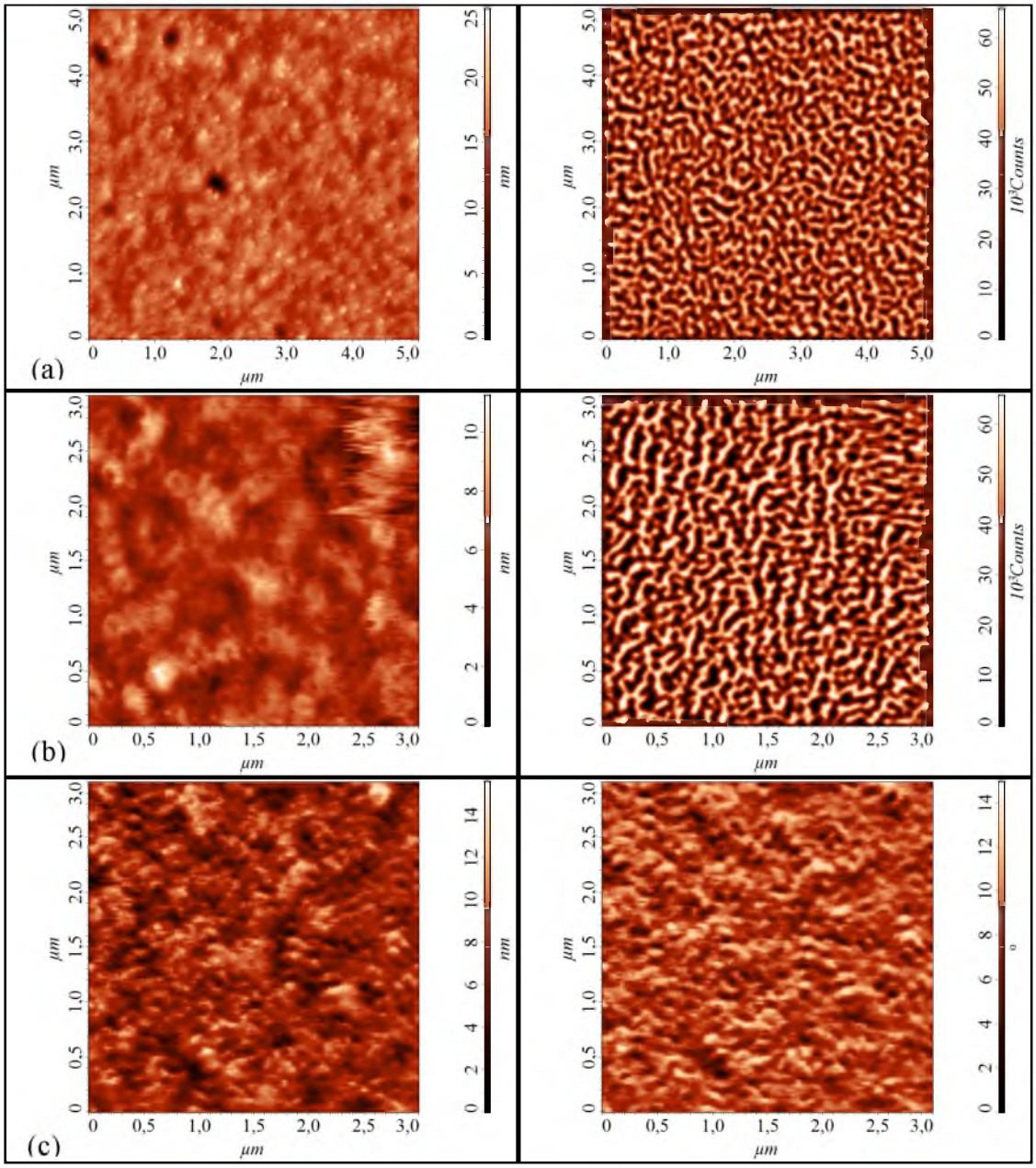
Çözücü ortamı diklorobenzen olarak şeçildiğinde sırasıyla 10 sn, 30 sn, ve 60 sn mikrodalga uygulanarak elde edilen görüntüler Şekil 8-47'de verilmektedir. Soldan sağa doğru yükseklik ve faz şeklinde sıralanan AFM görüntüleri birlikte incelendiğinde ilk 30 saniyede yer yer dikey silindirik fakat istenilen şekilde mikrofaz ayrılması olarak

adlandırılamayacak görüntüler elde edilmektedir. 60 saniye süre ile mikrodalga işlemi uygulandığında ise oldukça belirgin yüzeye dik silindirler elde edildiği göze çarpmaktadır. Aynı şartlarda hazırlanan yüzeyler üzerine aynı sürelerde mikrodalga işlemi uygulanarak denenen farklı örneklerde yine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak çözücü ortamı diklorobenzen olarak seçildiğinde 80 W gücünde 60 saniye süre ile mikrodalga işlemi uygulanarak yüzeye dik silindirik bloklar elde edilmektedir.

Şekil 8-46'da bu dikey silindirik görüntü daha geniş bir ölçekte verilmektedir. 5μm^2'lik alanda homojen olarak dağılmış yüzeye dik mikrofaz ayrılmaları görülmektedir.



Şekil 8-46 Çözücü ortamı olarak Diklorobenzen kullanıldığında mikrodalga işleminde elde edilen yüzey görüntüleri. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-2 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =50 kgmol^{-1}-50 kgmol^{-1}, %1 (m/v %), 5μmx5μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda), 80W mikrodalga gücü, 60 saniye işlem süresi.

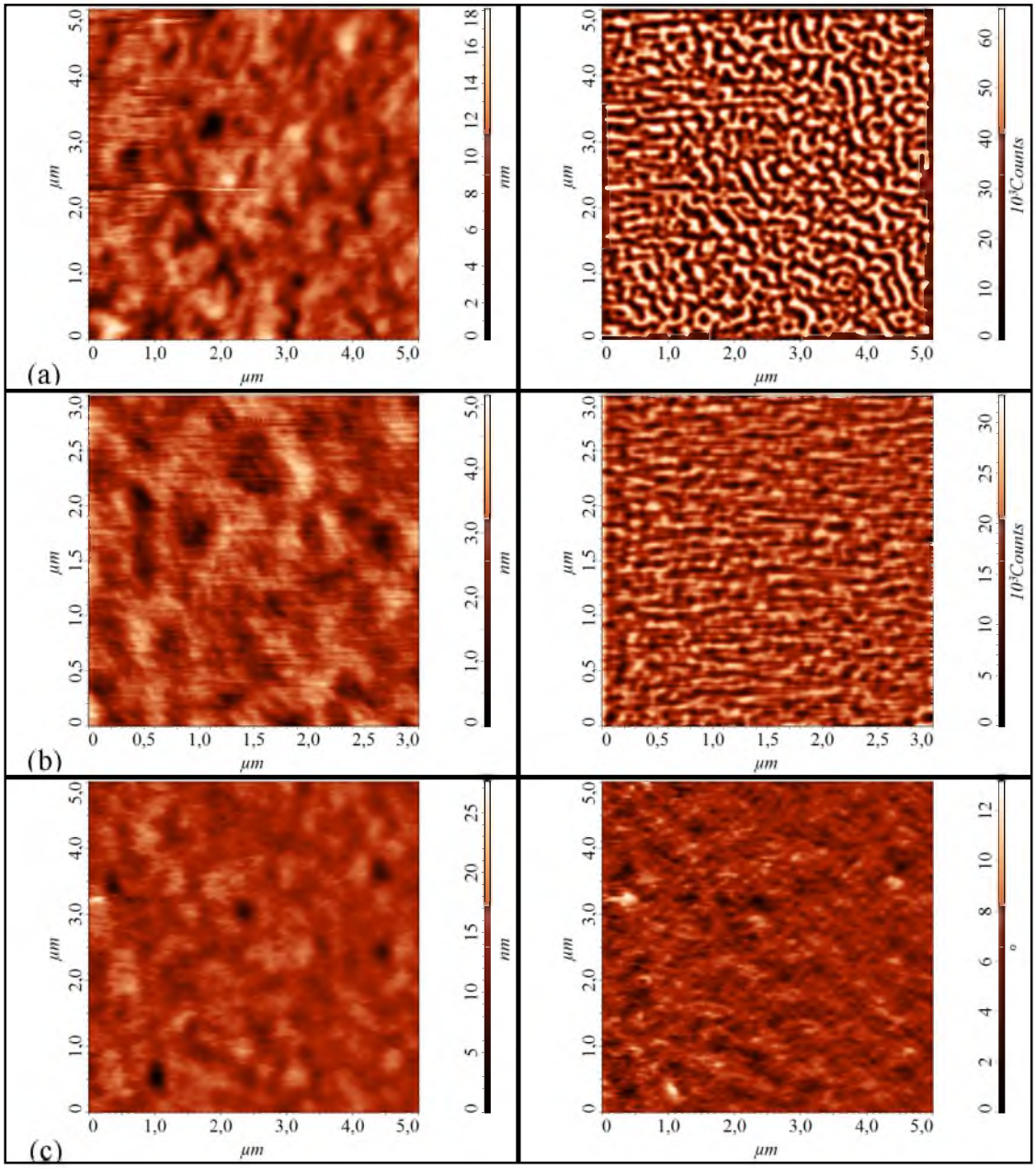


Şekil 8-47 Çözücü ortamı olarak Diklorobenzen kullanıldığında mikrodalga işleminde elde edilen yüzey görüntüleri. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-2 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 5µmx5µm ve 3µmx3µm yüzey topografyası(solda), faz (sağda), 80W mikrodalga gücü, (a) 10 sn (b) 30 sn (c) 60 sn işlem süresi.

8.2.9.1.4. Toluen ortamında gerçekleştirilen mikrodalga işlemi

Çözücü ortamı toluen olarak şeçildiğinde sırasıyla 10 sn, 30 sn, ve 60 sn mikrodalga uygulanarak elde edilen görüntüler Şekil 8-43'te verilmektedir. Soldan sağa doğru yükseklik ve faz şeklinde sıralanan AFM görüntüleri birlikte incelendiğinde ilk 30 saniyede mikrofaz ayrılması olarak adlandırılacak görüntüler elde edilemediği

gözlenmektedir. 60 saniye süre ile mikrodalga işlemi uygulandığında ise yüzeye dik silindirler elde edildiği göze çarpmaktadır. Fakat aynı şartlarda hazırlanan yüzeyler üzerine aynı sürelerde mikrodalga işlemi uygulanarak denenen farklı örneklerde benzer sonuçlar elde edilememektedir.



Şekil 8-48 Çözücü ortamı olarak Toluen kullanıldığında mikrodalga işleminde elde edilen yüzey görüntüleri. Silikon wafer substrat, PS-r-PMMA-2 brush, %1,5 (m/v %), $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =50 $kgmol^{-1}$-50 $kgmol^{-1}$, %1 (m/v %), 5μmx5μm ve 3μmx3μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda), 80W mikrodalga gücü, (a) 10 sn (b) 30 sn (c) 60 sn işlem süresi.

Sonuç olarak çözücü ortamı toluen olarak seçildiğinde 80 W gücünde 60 saniye süre ile mikrodalga işlemi uygulanarak yüzeye dik silindirik bloklar elde edilebilmekte fakat mikrofaz ayrılmaları için bir yöntem olarak kullanılması önerilmemektedir.

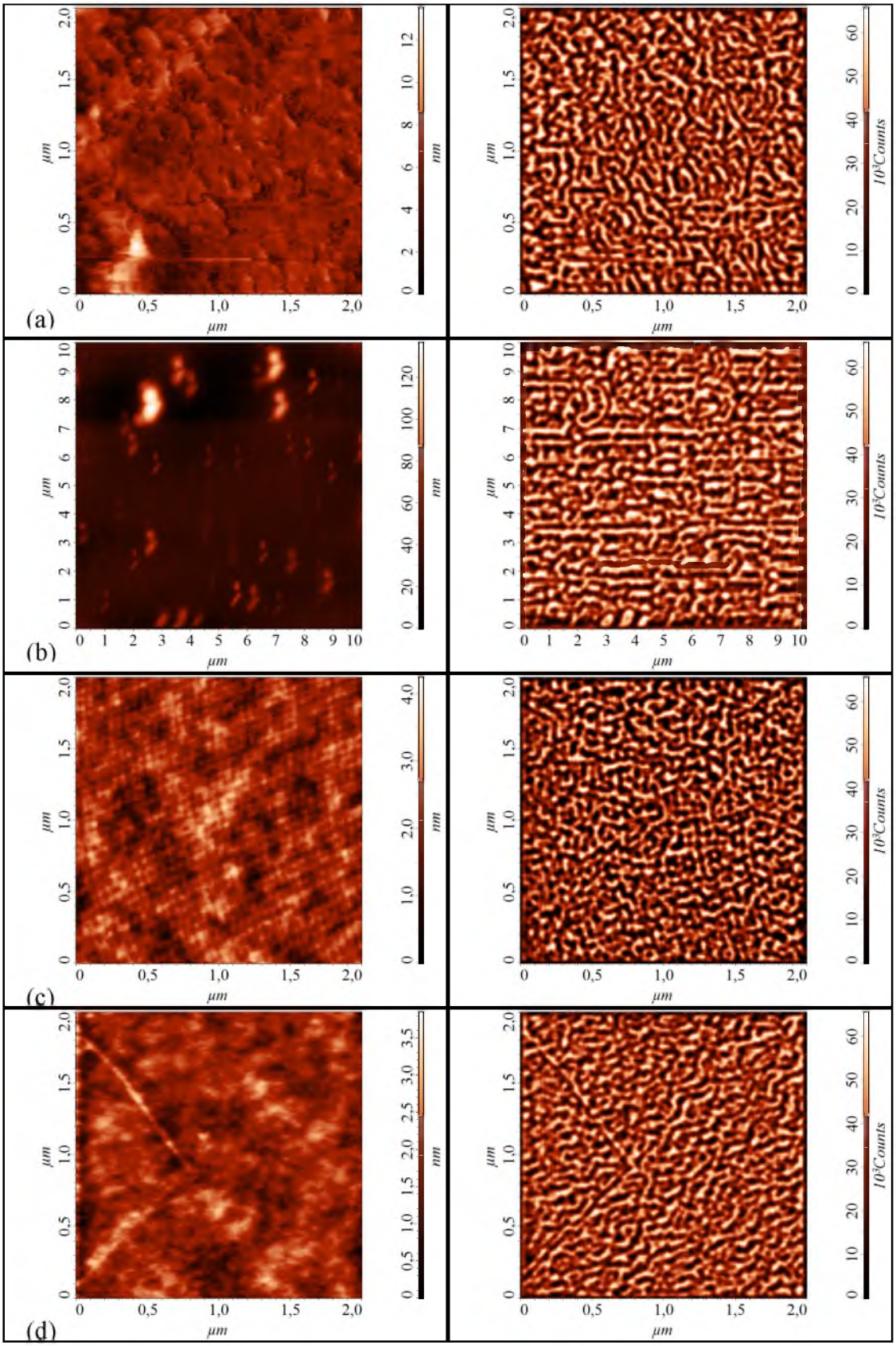
8.2.9.2. Düşük molekül ağırlıklı blok kopolimer ile gerçekleştirilen mikrodalga işlemleri

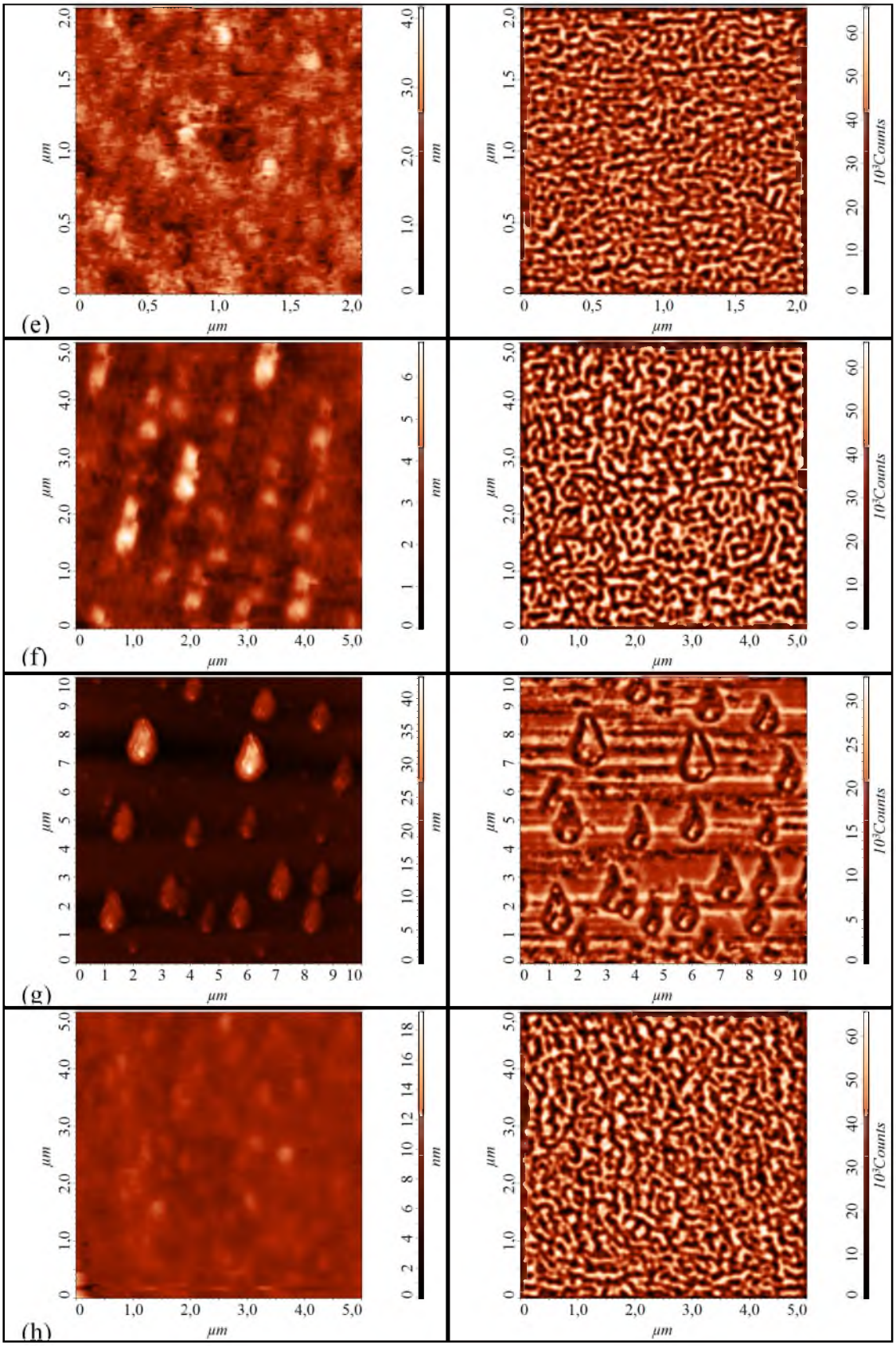
36 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı PS-b-PMMA blok kopolimerleri ile gerçekleştirilen çalışmalarda çeşitli çözücülerle hazırlanan polimer filmleri 15 saniye ile 15 dakika arasında değişen sürelerde mikrodalga işlemine tabi tutulmuş, yüzey modifikasyonu, blok kopolimerik film kaplama yöntemi ve mikrodalga işlem çözücüsü gibi parametreler değiştirilerek elde edilen görüntüler incelenmiştir. Bu çalışmalarda substrat olarak silikon wafer kullanılmış, temizlenen silikon wafer substrat yüzeyinin modifikasyonunda toluen ile hazırlanan kütlece %1,5'luk kopolimerin 3000 rpm hızda döndürülerek kaplanmış, ardından 160°C'de 8 saat süre ile ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Kütlece % 1'lik derişimde hazırlanan blok kopolimer çözeltileri 3200 rpm hızla döndürülerek yüzeye kaplanmıştır. 36 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı blok kopolimerle gerçekleştirilen çalışmalarda uygulanan işlemlerin özeti Tablo 8-6'da verilmektedir.

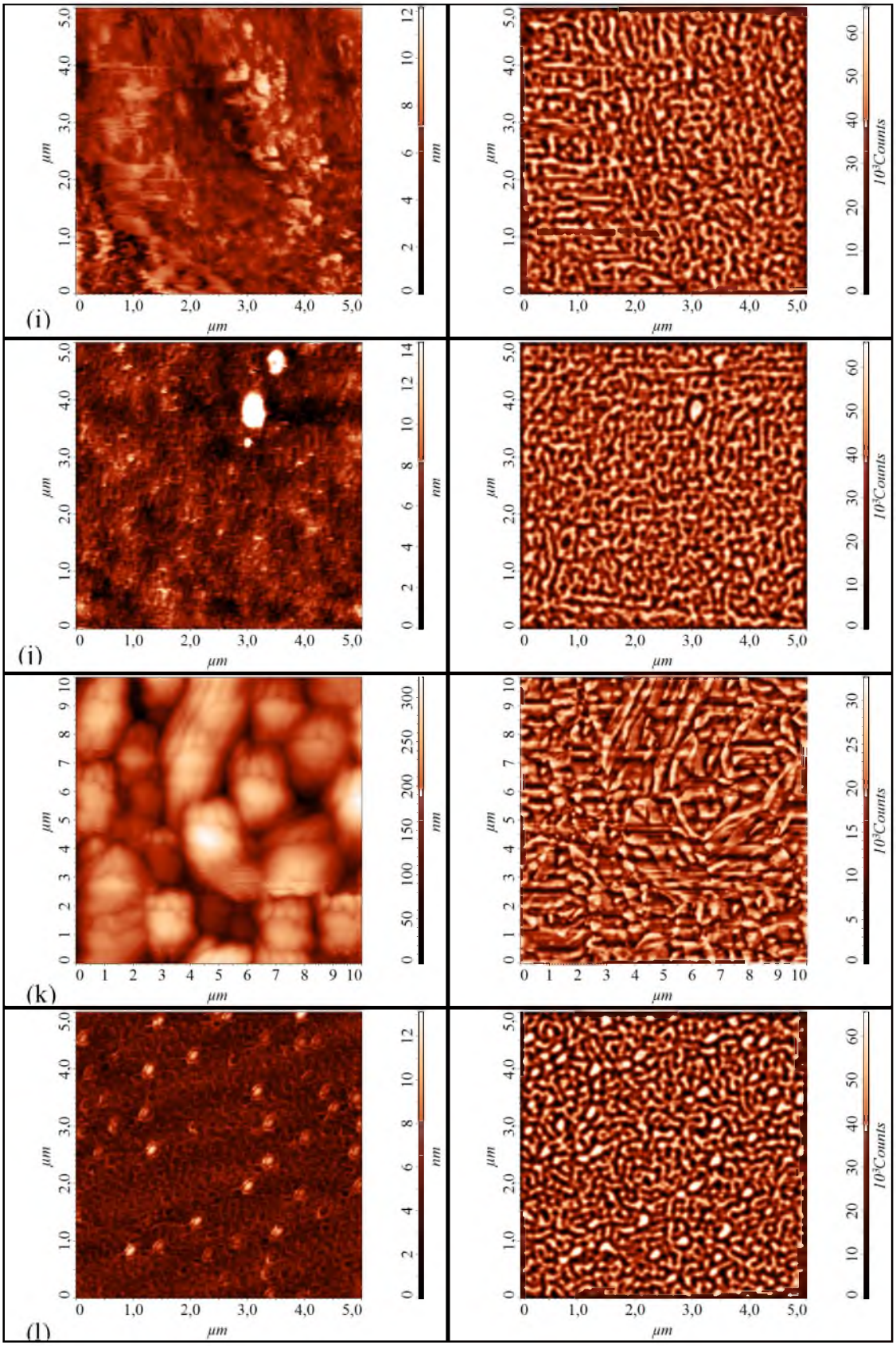
Elde edilen görüntüler değerlendirildiğinde 36 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı blok kopolimerle denenen ince film çalışmalarında faz ayrımları görüntülenmekte fakat bunlar istenilen özellikte ardışık mikrofaz ayrılması olarak değerlendirilmemektedir. Bazı yüzeylere ait AFM görüntülerinde ada benzeri toplanmaların olduğu göze çarpmaktadır (Şekil 8-49 (g)). Bu adalar ısıl işlem uygulanan çalışmalardaki dairesel adalardan farklı ve su damlası şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bazı yüzeylerde (Şekil 8-49 (b), Şekil 8-49 (k), Şekil 8-49 (m)) oldukça yüksek toplanmaların olduğu görülmektedir. Yükseklik görüntüsünde 200 nm ye kadar çıkabilen bu toplanmaların belirgin bir sebebi bulunmamaktadır. Sonuç olarak 36 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı blok kopolimerle denenen ince film çalışmaları ile istenilen sonuca ulaşılamadığı görülmektedir.

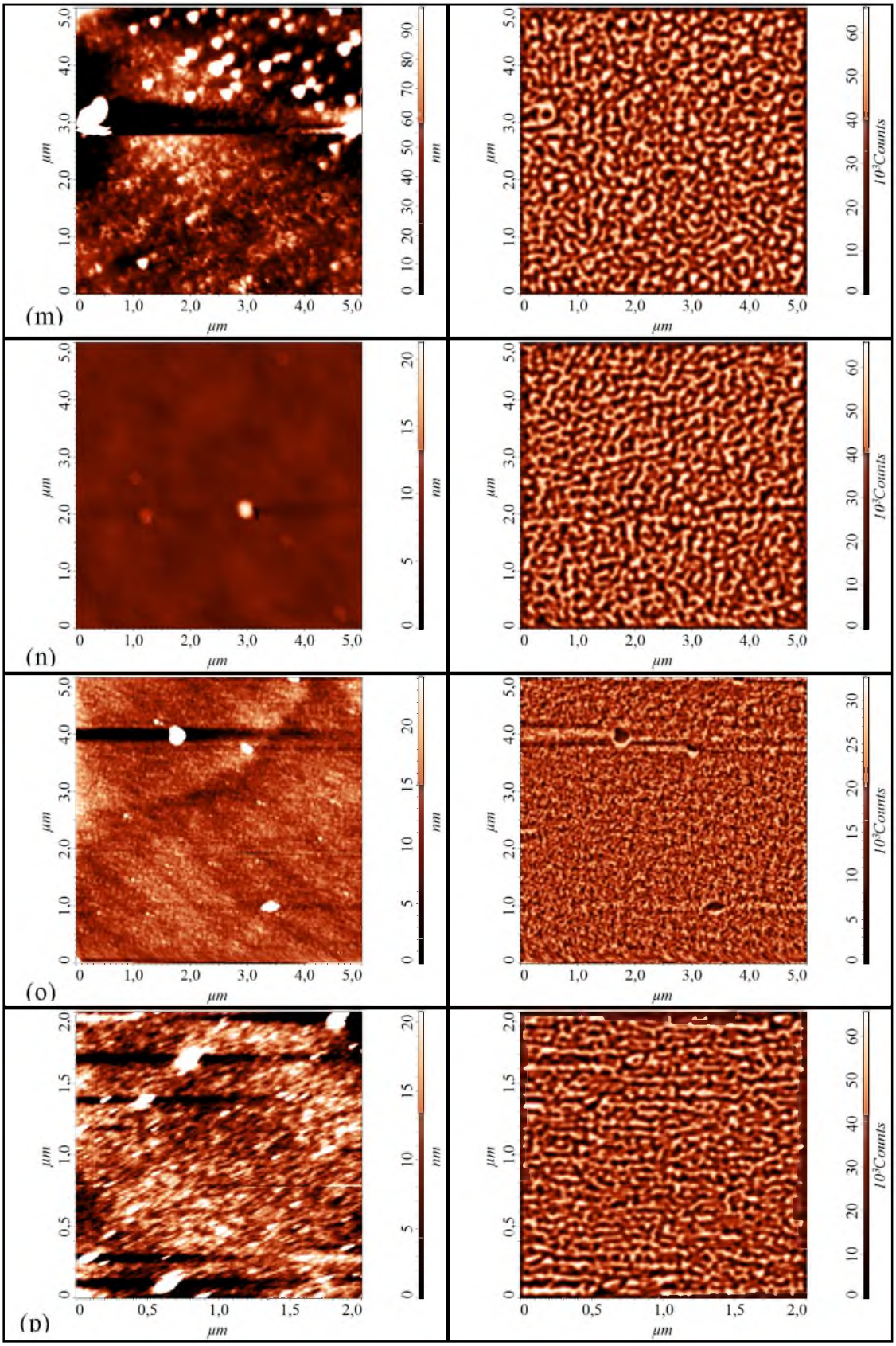
Kod	Yüzey İşlemi	Polimer Çözücüsü	Kaplama Yöntemi	µdalga İşlem Süresi	µdalga Çözücüsü	Ekstra işlem Uygulanması
a	R1	Tol	Damla	3 dk	Toluen	Yok
b	R1	Tol	Damla	3 dk	Klorobenzen	Yok
c	R1	T:K=1:1	Damla	3 dk	Klorobenzen	Yok
d	R1	T:K=1:3	Damla	3 dk	Klorobenzen	Yok
e	R1	T:K=1:1	DK	1 dk	Klorobenzen	16 saat oda şartlarında Klorobenzen işlemi +1 dakika daha Klorobenzen ortamında mikrodalga
f	R1	T:K=1:1	Damla	1 dk	Klorobenzen	16 saat oda şartlarında Klorobenzen işlemi +1 dakika daha Klorobenzen ortamında mikrodalga
g	R1	T:K=1:1	DK	1 dk	Klorobenzen	16 saat oda şartlarında Klorobenzen ile çözücü işlemi
h	R1	T:K=1:1	Damla	1 dk	Klorobenzen	16 saat oda şartlarında Klorobenzen ile çözücü işlemi
i	R1	T:K=1:1	DK	1 dk	Klorobenzen	Yok
j	R1	T:K=1:1	Damla	1 dk	Klorobenzen	Yok
k	R1	Tol	DK	15 sn	THF	Yok
l	R1	Tol	Damla	15 sn	THF	Yok
m	R1	Tol	Damla	30 sn	THF	Yok
n	Yok	Tol	Damla	3 dk	Kloroform	Yok
o	Yok	T:K=1:3	Damla	3 dk	Kloroform	Yok
p	Yok	Tol	Damla	6 dk	Kloroform	Yok
r	Yok	T:K=1:3	Damla	6 dk	Kloroform	Yok

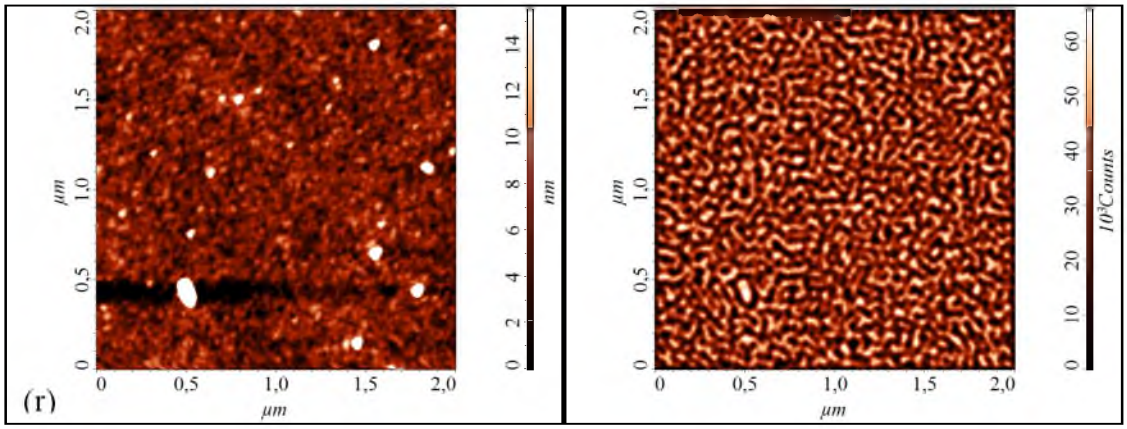
Tablo 8-6 $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı blok kopolimer film ile gerçekleştirilen mikrodalga işlemi çalışmaları. R1= PS-r-PMMA1, Tol= Toluen, T:K=Toluen:Klorobenzen, Damla= Çözelti damlatma, DK= Döndürerek kaplama,.


(a)
(b)
(c)
(d)
μm
nm
10³Counts


(e)
(f)
(g)
(h)
μm
nm
10³Counts


(i)
(i)
(k)
(l)
μm
nm
10³Counts

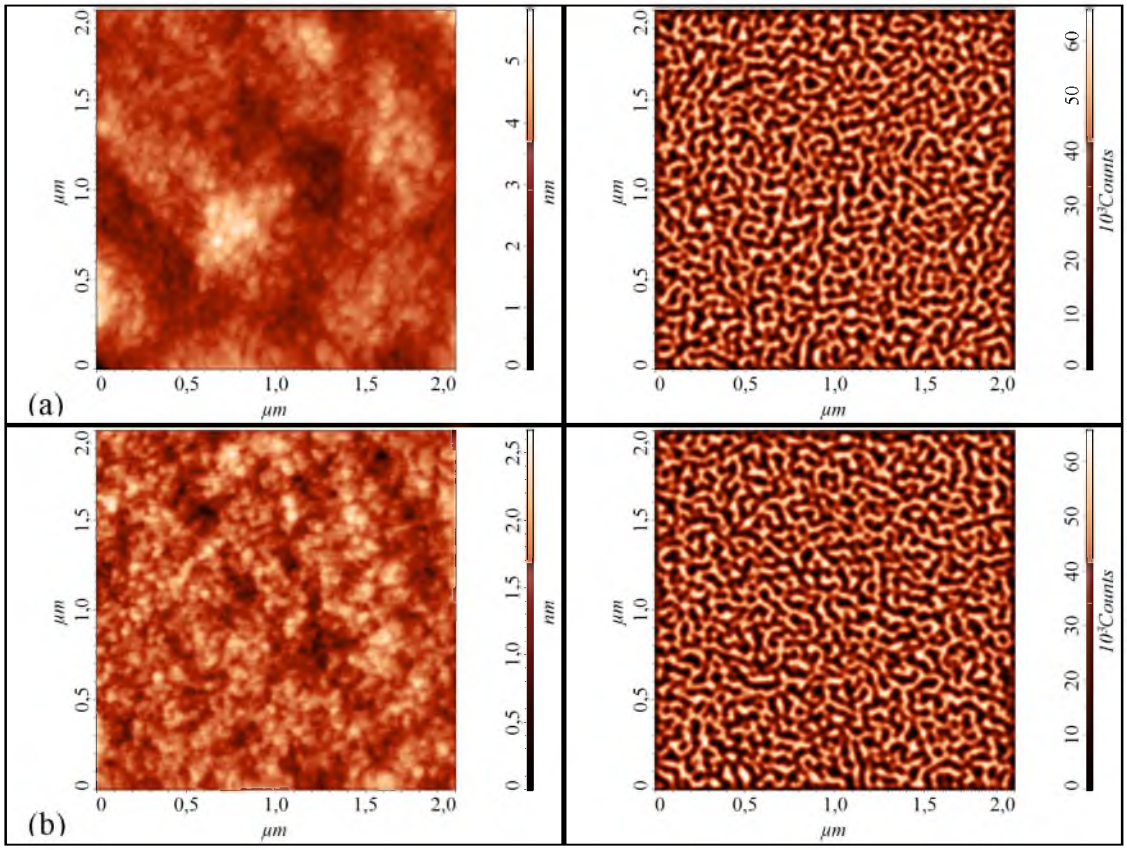

(m)
(n)
(o)
(p)
μm
nm
10³Counts



Şekil 8-49 $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =18 $kgmol^{-1}$-18 $kgmol^{-1}$ kullanılarak gerçekleştirilen mikrofaz ayrılmaları. Silikon wafer substrat, blok kopolimer çözeltisi %1,5 (m/v %), 3000 rpm hızla spin kaplama, 80W mikrodalga gücü, yüzey topografyası(solda), faz (sağda). Diğer parametreler Tablo 8-6' da verilmektedir.

Mikrodalga işlemi çalışmalarında ticari olarak satın alınan polimerlerin yanı sıra ATRP yöntemi ile sentezlenen PS-b-PMMA blok kopolimerleri ile de denemeler yapılmıştır. Bu çalışmalarda, daha önce Tablo 8-2'de BCP1 ve BCP3 kodu ile gösterilen blok kopolimerler kullanılmıştır. BCP1 kodlu blok kopolimer 10 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı ($M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$=5 $kgmol^{-1}$-5 $kgmol^{-1}$) ve BCP3 kodlu blok kopolimer ise 9 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklıdır ($M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$=5 $kgmol^{-1}$-4 $kgmol^{-1}$). Oldukça düşük molekül ağırlıklı olan bu polimerlerle denenen mikrofaz ayrılması çalışmalarında, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerle gerçekleştirilen çalışmalardaki sistem denendiğinde, daha önce gösterilen ada benzeri görüntüler veya mikrofaz ayrılması olarak adlandırılamayacak yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Bu nedenle diğerlerinden farklı olarak, çözücü ortamında gerçekleştirilen mikrodalga işlemi yerine çözücü bulunmayan ortamda ve oldukça düşük sürelerde mikrodalga işlemi uygulanarak denemeler yapılmıştır.

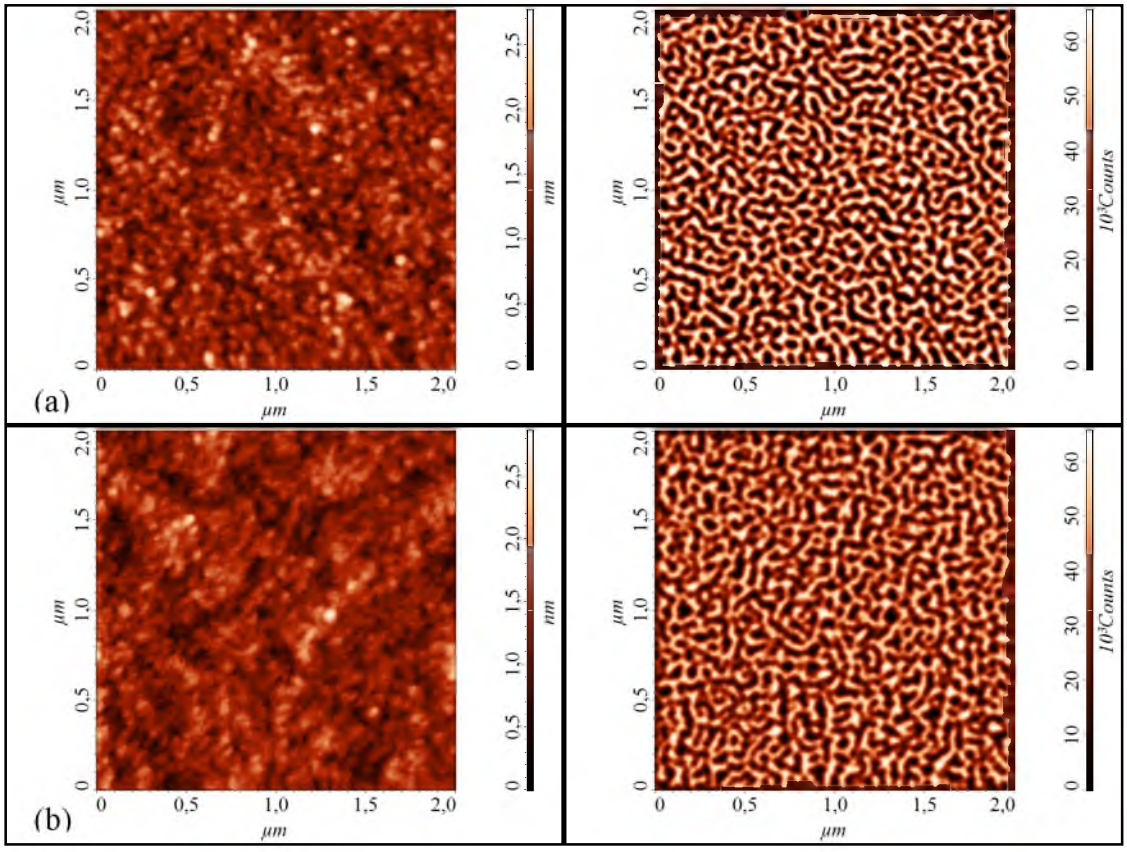
Bu çalışmalarda temiz silikon wafer yüzeyi modifiye edilmeden kullanılmış, blok kopolimer çözeltisi kütlece %1,5 (m/v, %) oranında hazırlanarak 3000 rpm hızda 1 dakika süre ile döndürülerek kaplanmıştır. Blok kopolimer kaplı yüzeyler 10 sn, 20sn, ve 30 sn süreyle 80 W gücünde mikrodalga işlemine tabi tutulmuşlardır. Mikrodalga esnasında herhangi bir çözücü buharı kullanılmamıştır. Şekil 8-50'de, elde edilen yüzey görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 8-50 $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =5 $kgmol^{-1}$-4 $kgmol^{-1}$ kullanılarak gerçekleştirilen mikrofaz ayrılmaları. Silikon wafer substrat, $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =9 $kgmol^{-1}$, %1,5 (m/v %), 3000 rpm hızla spin kaplama, 80W mikrodalga gücü, 2μmx2μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda), (a) 10 saniye, (b) 20 saniye işlem süresi.

Şekillerde verilen yükseklik ve faz görüntüleri incelendiğinde, mikrodalga işlem süresinin çözücü buharında gerçekleştirilen mikrodalga işleminde olduğu gibi mikrofaz ayrılmasına uğramış olan bloklar üzerinde bozucu bir etkiye sebebiyet vermediği görülmektedir. Bu durum çözücü buharı ile işlem görmüş olan polistiren-blok-poliizopren blok kopolimeri ile gerçekleştirilen bir çalışmada da dile getirilmektedir. Niu ve Saraf'ın yapmış oldukları çalışmada çözücü buharı ile tavlama yöntemi ile 1,5 saatte elde edilen parmak izi benzeri mikrofaz ayrılmalarının çözücü buharına tutulmaya devam edilerek 100 saat gibi bir süre sonunda tamamen kaybolduğu vurgulanmaktadır (2003). Çözücü buharı ile tavlama yönteminde 100 saat gibi bir sürede gerçekleşen bu yaşlanma etkisi, mikrodalga işlemi uygulayarak yapmış olduğumuz çalışmamızda 30 veya 60 saniyede ortaya çıkabildiği Bölüm 8.2.9.1' de gözlenmiştir. Burada bahsedilen yaşlanmaya sebebiyet veren durum, çözücü buharının bloklar üzerindeki etkisidir. 10$kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı blok kopolimerlerle çözücü buharı kullanılmaksızın kuru olarak gerçekleştirilen mikrodalga işleminde ilk 30 saniyede herhangi bir yaşlanmaya rastlanmamıştır. Kuru mikrodalga işlem süresi artırıldığında ise film yüzeyinde çatlama

ve yanmalar meydana geldiğinden daha yüksek saniyelerde görüntü almak mümkün olmamıştır. Görüntülerde çok düzenli paralel silindirler elde edilememekle birlikte mikrofaz ayrılmalarının gerçekleştiği görülmektedir. 10'ar saniye ara mikrodalga işlemi uygulanarak elde edilen yüzey görüntüleri arasında büyük bir fark görülmemektedir.



$M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =5 $kgmol^{-1}$-5 $kgmol^{-1}$ kullanılarak gerçekleştirilen mikrofaz ayrılmaları. Silikon wafer substrat, $M_{n\ PS\text{-}b\text{-}PMMA}$ =10 $kgmol^{-1}$, %1,5 (m/v %), 3000 rpm hızla spin kaplama, 80W mikrodalga gücü, 2μmx2μm yüzey topografyası(solda), faz (sağda), (a) 20 saniye, (b) 30 saniye işlem süresi.

9. SONUÇ

Bu çalışmanın ilk aşamasında, kusursuz ince film yapıları hazırlamakta kullanılan düşük heterojenlik indise sahip ve istenilen molekül ağırlıklarında makrobaşlatıcı ve blok kopolimerlerin sentezi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniği kullanılmış, deneysel parametreler değiştirilerek önce Polistiren makrobaşlatıcı ve ardından Poli(stiren-b-metilmetakrilat) blok kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir.

PS makrobaşlatıcı sentezinde uygulanan kinetik çalışmalarda en yüksek oranda kontrolün sağlandığı yaşayan polimerizasyon ortamının, [monomer]/[başlatıcı] oranı 20:1 ve 100: 1 olarak alındığında gerçekleştiği görülmüştür.

PS-b-PMMA blok kopolimerlerin sentezinde [monomer]/[başlatıcı] oranı 100: 1 olarak seçilmiş, 10 $kgmol^{-1}$ molekül ağırlıklı ve yaklaşık %50 oranında PS bloğu içeren polimerik malzeme, 1,07 gibi düşük bir heterojenlik indisi değerinde sentezlenebilmiştir.

İkinci aşamada, sentezlenen blok kopolimerlerin yanı sıra ticari olarak satın alınan PS-b-PMMA blok kopolimerleri de kullanılarak silikon wafer substrat üzerinde sergilemiş oldukları mikrofaz ayrılması davranışları incelenmiştir. Elde edilen görüntülerin nano elektronik çalışmalarında aranan özelliklere uygunluğu irdelenmiştir.

Mikrofaz ayrılması davranışı üzerine; çözücü ve çözücü karışımlarının etkisi, film kaplama yönteminin etkisi, yüzey modifikasyon çeşitinin etkisi, katkılama etkisi ve ısıl işlem sıcaklığının etkisi incelenmiş, istenilen özelliklere sahip filmlerin hazırlanmasında en uygun şartların belirlenmesine çalışılmıştır.

İlk olarak, mikrofaz ayrılmaları üzerine, polimer çözeltisi hazırlamada kullanılan çözücü ve çözücü çiftlerinin etkisi tartışılmış, en güzel sonucun Toluen:Klorbenzen oranı hacimce 1:3 alındığında elde edildiği görülmüştür.

Blok uzunluğunun kontrolünde çözücü ve çözücü karışımlarının etkisi tartışılmış ve bloklardan birine göre seçimli olan çözücünün bloklar arası mesafe üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Daha sonra, ince film kaplama yönteminin etkisi üzerinde durularak, döndürerek kaplama ve çözelti dökme tekniklerinin kıyaslaması yapılmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler kullanıldığında her iki yöntemin de uygun sonuçlar verdiği fakat

molekül ağırlığı düşük tutulduğunda diğer parametrelere de bağlı olarak karar verilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Yüzey modifikasyonunda PS homopolimeri, Aminopropiltrietoksi silan (APTES) ve Oktadesiltrietoksi silan (OTS) bileşikleri kullanılarak film davranışları üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Homopolimerin olumlu bir etkisinin olmadığı, silan bileşiklerinin ise büyük molekül ağırlıklarına bağlı olarak film kalınlığını artırdığı ve yüzeyde ada benzeri toplanmalara sebebiyet verdiği görülmüştür.

Polimer çözeltisi içerisinde çeşitli katkı maddeleri kullanılarak mikrofaz ayrılmaları üzerinde etkili olabilecekleri düşünülmüş, bu amaçla denenen D-sorbitol, Tetrabutilamonyum hegzafloroborat (TBAHFB) ve Triton X100' ün vermiş olduğu sonuçlar değerlendirilmiştir. TBAHFB ve Triton X100 ile yapılan çalışmalarda molekül ağırlıklarının büyüklüğüne de bağlı olarak beklenilen etkinin görülmediği, D-sorbitolde ise aranan mikrofaz ayrımlarının gerçekleştiği fakat tercih edilebilir bir yöntem olarak önerilemeyeceği sonucuna ulaşılmıştır.

Isıl işlem sıcaklığının etkisinin incelendiği deneyde 180°C, 150°C, 100°C ve oda şartlarında işleme bırakılan ince filmlerden sadece 180°C' dekinin mikrofaz ayrılması gösterdiği, bu durumun blokların birbiri arasından rahatlıkla kayabildikleri camsı geçiş sıcaklığının hemen üzerinde olmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

Blok uzunluğunun kontrolünde polimere ait molekül ağırlığının etkisi incelenmiş molekül ağırlığı arttıkça bloklar arası mesafenin arttığı gözlenmiştir.

Isıl işlem ve çözücü işlemlerinde oldukça uzun sürelere ihtiyaç duyulan mikrofaz ayrılmalarının hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi amacıyla mikrodalga ışınlarının kullanılabileceği önerilmiştir. Bu kapsamda yapılan deneylerde molekül ağırlığı 100 $kgmol^{-1}$ gibi büyük tutulduğunda aranılan özellikte mikrofaz ayrılmalarının kolaylıkla elde edildiği, 36 $kgmol^{-1}$ gibi orta bir değerde, beklenen özellikleri veren bir yöntem belirlenemediği ancak 10 $kgmol^{-1}$ gibi çok küçük değerlerde mikrofaz ayrılmalarının gözlendiği şeklinde bir sonuç ortaya konmuştur. Küçük molekül ağırlıklı polimerlerle yapılan çalışmalarda çözücünün, ayrılmış olan blokları bozucu etkisi görülmüş ve ortamda çözücü buharı kullanılmaksızın mikrodalga uygulanmasının uygun olduğu sonucu elde edilmiştir.

Elde edilen bilgiler ışığında blok kopolimerik desenlerin uygulama alanlarına yönelik özelliklere sahip şablonların hazırlanmasında kullanılabilecek uygun reçeteler sunulmuştur.

KAYNAKLAR

Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 2000, Metal alkoxides as additives for ruthenium(II)-catalyzed living radical polymerization, *Macromolecules,* 33, 6732-6737.

Bates, F., S., Fredrickson, G., H., 1990, Block copolymer thermodynamics: theory and experiment, *Annual Review of Physical Chemistry*, 41, 525-557.

Bates, F., S., Fredrickson, G., H., 1999, Block copolymers-desiner soft materials, *Physics Today,* 52 (2), 32-38.

Bertin, D., Gigmes, D., Marque, S., R., A., Tordo, P., 2011, Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization, *Chemical Society Reviews,* 40, 2189-2198.

Black, C., T., 2005, Self-aligned self assembly of multi-nanowire silicon field effecttransistors, *Applied Physics Letters*, 87, 163116-163119.

Black, C., T., Guarini, K., W., Ruiz, R., Sikorski, E., M., Babich, I., V., Sandstrom, R., L., Zhang, Y., 2006, Polymer self assembly in semiconductor microelectronics, *IBM Journal of Research and Development*, 51, 605-608.

Black, C., T.,Guarini, K., W., Milkove, K., R., Baker, S., M., Russell, T., P., 2001, Integration of self assembled diblock copolymers for semiconductor capacitor fabrication, *Applied Physics Letters*, 79, 409-411.

Boyes, S., G., Brittain, W., J., Weng, X., Cheng, S., Z., D., 2002, Synthesis, characterization, and properties of ABA type triblock copolymer brushes of styrene and methyl acrylate prepared by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules,* 35, 4960-4967.

Böker, A., Müller, A., H., E., Krausch, G., 2001, Nanoscopic surface patterns from functional ABC triblock copolymers, *Macromolecules,* 34, 7477-7488.

Brushan, B., 2003, Springer Handbook of Nanotechnology, ISBN 3-540-01218-4, *Spinger-Verlag Berlin Heidelberg New York,* USA, 285-287.

Cai,Y., Hartenstein, M., Müller, A., H., E., 2004, Synthesis of amphiphilic graft copolymers of n-butylacrylate and acrylic acid by atom transfer radical copolymerization of macromonomers, *Macromolecules,* 37, 7484-7490.

Cassebras, M., Pascual, S., Polton, A., Tardi, M., Vairon J., P., 1999, Synthesis of di-triblock copolymersof styrene and butyl acrylat by controlled atom transfer radical polymerization, *Macromolecular Rapid Communication*, 20, 261-264.

Chatterjee, U., Jewrajka, S., K., Mandal, B., M., 2005, The amphiphilic block copolymers of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate and methyl methacrylate: Synthesis by atom transfer radical polymerization and solution properties, Polymer, 46, 10699-10708.

Chen, Y., Pépin, A., 2001, Nanofabrication: Conventional and nonconventional methods, *Electrophoresis*, 22, 187–207.

Cheng, J., y., Ross, C., A., Chan, V., Z., H., Thomas, E., L., Lammertink, R., G., H., Vancso, G., J., 2001, Formation of a cobalt magnetic dot array via block copolymer lithography, *Advanced Materials*, 13,(15), 1174-1178.

Coessens, V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K., 2001, Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Progress in Polymer Science,* 26, 337-377.

Cooper, W., Hale, P., T., Walker, J., S., 1974, Elastomeric block polymers from ethylene sulfide, *Polymer,* 15, (3), 175-186.

Coulon, G., Daillant J., Collin, B., Benattar, J., J., Gallot, Y., 1993, Time evolution of free surface of ultrathin copolymer films, *Macromolecules,* 26, 1582-1589.

Davis, K., Charleux, B., Matyjaszewski, K., 2000, Preparation of block copolymers of polystyrene and poly(t-butyl acrylate)of various molecular weights and architectures by atom transfer radical polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,* 38, 2274–2283.

Davis, K., Matyjaszewski, K., 2000, Atom transfer radical polymerization of tert-butyl acrylate and preparation of block copolymers, Macromolecules, 33, 4039-4047.

Divliansky, I., Mayer, T., S., Holliday, K., S., Crespi, V.,H., 2003, Fabrication of three-dimensional polymer photonic crystal structures using single diffraction element interference lithography, *Applied Physics Letters,* 82 (11), 1667-1669.

Djomehri, I., J., Savas, T., A., Smith, H., I., 1998, Zone-plate-array lithography in the deep ultraviolet, *Journal of Vacuum Science Technology B,* 16 (6), 3426-3429.

Dong, H., Tang, W., Matyjaszewski, K., 2007, Well-defined high-molecular-weight polyacrylonitrile via activators regenerated by electron transfer ATRP, *Macromolecules,* 40, 2974-2977.

Dunn, A., S., Stead, B., D., Melville, H., W., 1954, The synthesis of block copolymers of styrene and methylmethacrylate, *Transactions of the Faraday Society*, 50, 279-290.

Durmaz, Y., Y., Karagöz, B., Biçak, N., Yağcı, Y., 2008, Synthesis of block copolymers by combination of ATRP and photoiniferter processes, *Polymer International*, 57, 1182-1187 .

Elbs, H., Drummer, C., Abetz, V., Krausch, G., 2002, Thin film morphologies of ABC triblock copolymers prepared from solution, *Macromolecules,* 35, 5570-5577.

Farrell, R., A., Fitzgerald, T., G., Borah, D., Holmes, J., D., Morris, M., A., 2009, Chemical interactions and their role in the microphase separation of block copolymer thin films, *International Journal of Molecular Sciences*, 10, 3671-3712.

Feynman, R., P., 1960, There is plenty of room at the bottom, *Engineering and Science,* 23 (5), 22-36.

Fielding-Russell, G., S., Pillai, P., S., 1974, Phase structure of solution cast films of α-methylstyrene/butadiene/styrene block copolymers, *Polymer,* 15, (2), 97-100.

Fu, L., Cao, L., Liu, Y., Zhu, D., 2004, Molecular and nanoscale materials and devices in electronics, *Colloid and Interface Science,* 111, 133-157.

Fujimoto, T., Zhang, H., Kazama, T., Isono, Y., Hasegawa, H., Hashimoto, T., 1992, Preparation and cheracterization of novel star-shaped copolymers having three different branches, *Polymer,* 33 (10) 2208-2213.

Fukunaga, K., Elbs, H., Magerle, R., Krausch G., 2000, Large-scale alignment of ABC blockcopolymer microdomains via solvent vapor treatment, *Macromolecules,* 33, 947-953.

Gao, B., Chen, X.,Ivan, B., Kops, J., Batsberg, W., 1997, Synthesis of triblock and random copolymers of 4-acetoxystyrene and styrene by living atom transfer radical polymerization, *Polymer Bulletin*, 39, 559-565.

Georges, M., K., Veregin, R., P., N., Kazmaier, P., M., Hamer, G., K., 1993, Narrow molecularweight resins by free-radical polymerization process, *Macromolecules,* 26 (11), 2987-2988.

Godoll, M., Siede, H.,1969, Styrene-butadiene block copolymers as model substances for physicochemical measurements. I. Polymerization of styrene homopolymers, AB and ABA type block copolymers, and coupling of AB-type polyanions into star polymers**,** *Plaste und Kautschuk*, 16, (6), 412-415.

Göbelt, B., Matyjaszewski, K., 2000, Diimino- and diaminoprydine complexes of CuBr and FeBr2 as catalysts in atom transfer radical polymerization (ATRP), *Macromolecular Chemistry and Physics,* 201, 1619-1624.

Granel, C., Dubois, P., Jerome, R., Teyssie, P., 1996, Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a bis(ortho-chelated) arylnickel(II) complex and different activated alkyl halides, *Macromolecules,* 29 (27), 8576-8582.

Guarini, K., W., Black, C., T., Yeung, S., H., I., 2002, Optimization of diblock copolymer thin film self assembly, *Advanced Materials,* 14,1290–1294.

Guo, J., Han, Z., Wu, P., 2000, A new complex catalytic system CuX/bpy/Al(OR)3 for atom transfer radikal polymerization, *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 159, 77-83.

Ham, S., Shin, C., Kim, E., Ryu, D., Y., Jeong, U., Russell, T., P., Hawker, C., J., 2008, Microdomain orientatiion pf PS-b-PMMA by controlled interfacial interactions, *Macromolecules*, 41, 6431-6437.

Hamley, I., W.,Hiscutt, E., L., Yang, Y.,W., Booth, C., 1999, Dewetting of thin block copolymer films, *Journal of Colloids and Interface Science,* 209, 255-260.

Han, E., Stuen, K., O., La, Y., H., Nealey, P., F., 2008, Effect of composition of substrate–modifying Random copolymer on the orientation of symmetric and assymetric diblock copolymer domains, *Macromolecules,* 41, 9090-9097.

Harrison, C., Adamson, D., H., Cheng, Z., Sebastian, J., M., Sethuraman, S., Huse, D., A., Register, R., A., Chaikin, P., M., 2000a, Mechanisms of ordering stripped patterns, *Science*, 290, 1558-1560.

Harrison, C., Chaikin, P., M., Huse, D., A., Register, R., A., Adamson, D., H., Daniel, A., 2000b, Reducing substrate pinning of block copolymer microdomains with a buffer layer of polymer brushes, *Macromolecules,* 33, 857–865.

Hashimoto, T., Shibayama, M., Kawai, H.,1983, Ordered structure in blockcopolymer solutions. 4. Scaling rules on size of fluctuations with block molecular weight, concentration, and temperature in segregation and homogeneous regimes, *Macromolecules,* 16, 1093-1101.

Hawker, C., J., Barclay, G., G., Orellana, A., Dao, J., Devonport, W., 1996, Initiating systems for nitroxide-mediated "living" free radical polymerizations: Synthesis and evulation, *Macromolecules,* 29 (16) 5245-5254.

Hawker, C., J., Bosman, A., W., Harth, E., 2001, New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations, *Chemical Reviews,* 101, 3661-3688.

Hawker, C., J., Bosman, A., W., Harth, E., 2001, New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations, *Chemical Reviews,* 101, 3661-3688.

Iatrou, H., Hadjichristidis, N., 1992, Synthesis of a model 3-miktoarm star terpolymer, *Macromolecules,* 25, 4649-4651.

Iatrou, H., Hadjichristidis, N., 1993, Synthesis and cheracterization of model 4-miktoarm star co-and quarterpolymers, *Macromolecules,* 26, 2479-2484.

Jeong, J., W., Park, W., I., Kim, M., J., Ross, C., A., Jung, Y., S., 2011, Highly tunable self-assembled nanostructures from a poly(2-vinylprydine-b-dimethylsiloxane) block copolymer, *Nano Letters,* 11, 4095-4101.

Joeung, E., Galow, T., H., Schotter, J., Bal, M., Ursache, A., Tuominen, M., T., Stafford, C., M., Russell, T., P., Rotello, V., M., 2001, Fabrication and characterization of nanoelectrode arrays formed via block copolymer self assembly, *Langmuir,* 17, 6396-6398.

Jung, Y., S., Jung, W., C., Tuller, H., L., Ross, C., A., 2008, Nanowire conductive polymer gas sensor patterned using self assembled block copolymer lithography, *Nano Letters,* 8, (11), 3776-3780.

Jung, Y., S., Ross, C., A., 2007, Orientation-controlled self-assembled nanolithography using a polystyrene-polydimethylsiloxane block copolymer, *Nano Letters,* 7 (7), 2046-2050.

Junk, Y., S., Ross, C., A., 2009, Solvent-vapor-induced tunability of self-assembled block copolymer patterns, *Advanced Materials*, 21, 2540-2545.

Justynska, J., 2005, Towards a library of functional block copolymer synthesis and colloidal properties, Doktora Tezi, *Matematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultat der Universitat Potsdam*, Potsdam, 4.

Kalsi, P., S., 2004, Spectroscopy of organic compounds, *New Age International Publishers*, 6. Edition, New Delhi, 154.

Kamigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M., 2001, Metal-catalyzed living polymerization, *Chemical Reviews,* 101, 3689-3745.

Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., 1995, Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: Possibility of living radical polymerization, *Macromolecules,* 28, 1721-1723.

Khaydarov, A., A., Kazlauciunas, A., Mounterey, P., E., Perrier, S., 2011, Investigation of polymer blends of polyamide-6- and poly(methyl methacrylate) synthesized by RAFT polymerization, *Polymer Bulletin,* 66 (8), 1089-1098.

Kim, H., C., Park, S., M., Hinsberg, W., D., 2010, Block copolymer based nanostructures: Materials, process, and applications to electronics, *Chemical Review*, 110, 146-177.

Kim, S., O., Solak, H., H., Stoykovich, M., P., Ferrier, N., J., de Pablo, J., J., Nealey, P., F., 2003, Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates, *Nature,* 424, 411–414.

Knoll, A., Magerle, R., Krausch, G., 2001, Tapping mode atomic force microscopy on polymers: where is the true sample surface?, *Macromolecules,* 34, 4159-4165.

Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1999, Re(V)-mediated living radical polymerization of styrene: ReO2I(PPh3)2/R-I initiating systems, *Macromolecules,* 32, 2420-2424.

Kotani, Y., Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1996, Living radical polymerization of alkyl methacrylates with ruthenium complex and synthesis of their block copolymers, *Macromolecules,* 29, 6979-6982.

Krausch, G., Magerle, R., 2002, Nanostructured thin films via self assembly of block copolymers, *Advanced Materials,* 14 (21), 1579-1583.

Krishan, R., Srinivasan, K., S., V., 2004, Homo and block copolymers of tert-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal,* 40, 2269-2276.

Kul, D., 2006, Poli(etilen oksit) merkezli ve poli(tert-butil akrilat) kabuklu yıldız şekilli blok kopolimerlerin sentezi ve misel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, 25.

Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P., Jerome, R., 1997, Controlled radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of palladium acetate, triphenylphosphine, and carbon tetrachloride, *Macromolecules,* 30 (24), 7631-7633.

Levine, J., R., Cohen, J., B.,Chung, Y, W., Georgopoulus, P., 1989, Grazing incidance small angle X-ray scattering: new tool for studying thin film growth, *Journal of Applied Crystallography,* 22, 528-532.

Li, Y., Huang, H., He, T., 2010, The effect of the preferential affinity of the solvent on the microstructure of solution-cast block copolymer thin films, *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 1264-1270.

Limary, R., Green, P., F., 1999, Dewetting instabilities in thin film block copolymer films: nucleation and growth, *Langmuir,* 15, 5617-5622.

Lodge, T., P., Pan, C., Jin, X., Liu, Z., Zhao, J., Maurer, W., W., Bates, F.,S., 1995, Failure of the dilution approximation in block copolymer solutions, *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics,* 33 (16) 2289-2293.

Mansky, P., Chaikin, P., Thomas, E., L., 1995, Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications, *Journal of Materials Science,* 30 (8) 1987-1992.

Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T., P., Hawker, C., 1997, Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes, *Science,* 275, 1458-1461.

Martinelli, E., Agostini, S., Galli, G., Chiellini, E., Glisenti, A., Pettitt, M., E., Callow, M., E., Callow, J., A., Graf K., Bartels, F., W., 2008, Nanostructured films of amphiphilic fluorinated block copolymers for fouling release application, *Langmuir,* 24, 13138-13147.

Matyjaszewski, K., 1995, Introduction to living polymerization, living and/or controlled polymerization, *Journal of Physical Organic Chemistry,* 8 (4), 197-207.

Matyjaszewski, K., 1998, In controlled radical polymerization, *American Chemical Society*, Washington, DC, 685.

Matyjaszewski, K., 1999, Transition metal catalysis in controlled radical polymerization: Atom transfer radical polymerization, *Chemistry-A European Journal,* 5 (11) 3095-3102.

Matyjaszewski, K., 2000, Controlled/living radical polymerization. *American Chemical Society,* Washington, DC, 211-222.

Matyjaszewski, K., 2003, Advances in controlled living radical polymerization, 854, *Carnegie Mellon University,* Washington, DC, 345.

Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S., Nakagawa, Y., Jo, S., M., 1996, Preparation of novel homo- and copolymers using atom transfer radikal polymerization, Pat. 9801480, U.S. Pat. 5,789,487.

Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T., E., Wei, M., 1997a, Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene, *Tetrahedron,* 53 (45), 15321-15329.

Matyjaszewski, K., Davis, T., P., 2002, Handbook of radical polymerization, *Wiley Press*, Canada, 118.

Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G., 2000, Applied polymer science: 21st century, *Pergamon Press,* Oxford, 929.

Matyjaszewski, K., Jo, S., M., Paik, H., J., Shipp, D., A., 1999, An Investigation into the CuX/2,2'-bipyridine (X = Br or Cl) mediated atom transfer radical polymerization of acrylonitrile, *Macromolecules,* 32 (20), 6431-6438.

Matyjaszewski, K., Nakagawa, Y., Jasieczek, B., 1998c, Polymerization on n-butylacrylate by atom transfer radical polymerization. Remarkable effect of ethylene carbonate and other solvents, *Macromolecules,* 31, 1535-1541.

Matyjaszewski, K., Patten, T., E., Xia, J., 1997b, Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *Journal of American Chemical Society,* 119, 674-680.

Matyjaszewski, K., Wang, J., L., Grimaud, T., Shipp, D., A., 1998, Controlled/"living" Atom Transfer Radical Polymerization of methyl methacrylate using various initiation systems, *Macromolecules,* 31 (5), 1527-1534.

Matyjaszewski, K., Wang, J., S., 1995, (Co)polymers and a novel polymerization process based on atom (or group) transfer radical polymerization, WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5,763,548.

Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J., Gaynor, S., G., 1998, Atom transfer radical polymerization of styrene catalyzed by copper carboxylate complexes, *Macromolecular Chemistry an Physics,* 199, 2289-2292.

Matyjaszewski, K., Xia, J., 2001, Atom transfer radical polymerization, *Chemical Reviews*, 101, 2921-2990.

Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Jerome, R., Teyssie, P., 1998, Controlled radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an alkyl halide in the presnece of the wilkinson catalyst, *Macromolecules*, 31 (2), 542-544.

Moineau, G., Minet, M., Teyssie, P., Jerome, R., 2000, Synthesis of fully acrylic thermoplastic elastomers by atom transfer radical polymerization, effectof thecatalyst on the molecular control and the rheological properties of the triblock copolymers, *Macromolecular Chemistry and Physics,* 201, 1108-1114.

Monge, S., Darcos, V., Haddleton, D., M., 2004, Effect of DMSO Used as solvent in coppermediated living radical polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* 42 (24), 6299-6308.

Monteiro, M., J., 2005, Modeling the molecular weight distribution of block copolymer formation in a reversible addition-fragmentation chein transfer mediated living radical polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, 5643-5651.

Moore, G., E., 1965, Cramming more components onto integrated cicuits, *Electronics,* 38 (8), 114-117.

Müller, B., P., Gutmann, J.,S., Stamm, M., 1999, Dewetting of confined polymer films: an X-ray and neutron scattering study, *Physical Chemistry Chemical Physics,* 1, 3857-3863.

Niu, S., Saraf, R.,F., 2003, Stability of order in solvent-annealed block copolymer thin films, *Macromolecules*, 36, 2428-2440.

Pan, J., Chen, M., Warner, W., He, M., Dalton, L., Hogen-Esch, T., E., 2000, Synthesis of block copolymers containing a main chain polymeric NLO segment *Macromolecules,* 33, 4673-4681.

Paris, R., Fuente, J., L., 2008, Synthesis of epoxyfunctionalized four-armed star diblock copolymers by atom transfer radical polymerization, *Reactive and Functional Polymers*, 68, 1004-1012.

Park, M., Chaikin, P., M., Register, R., A., Adamson, D., H., 2001, Large area dense nanoscale patterning of arbitrary surfaces, *Applied Physics Letters*, 79, 257-259.

Park, M., Harrison, C., Chaikin, P., M., Register, R., A., Adamson, D., H., 1997, Block copolymer lithography periodic arrays of 10^{11} holes in 1 square centimeter, *Science,* 276, 1401-1404.

Park, S., M., Stoykovich, M., P., Ruiz, R., Zhang, Y., Black, C., T., Nealey, P., F., 2007, Directed assembly of lamellae-forming block copolymers by using chemically and topographically patterned substrates, *Advanced Materials,* 19, 607–611.

Patten, T., E., Matyjaszewski, K., 1998, Atom transfer radical polimerization and the synthesis of polymeric materials, *Advanced Materials,* 10, 901-915.

Patten, T., E., Xia, J., Abernathy, T., Matyjaszewski, K., 1996, Polymers with very low polydispersities from atom transfer radikal polimerization, *Science,* 272, 866-868.

Percec , V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J., C., Zhao, M., 1996, Metal-catalyzed "living" radical polymerization of styrene initiated with arenesulfonyl chlerides. From heterogeneous to homogeneous catalysis, *Macromolecules,* 29, 3665-3668.

Percec, V., Tirrel, D., A., 2000, Living or Controlled?, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38 (10), 1705-1752.

Pintauer, T., Matyjaszewski, K., 2005, Structural aspects of coppercatalysed atom transfer radical polymerization, *Coordination Chemistry Reviews,* 249, 1155-1184.

Price, C., Lally, T., P., Stubbersfield, R., 1974, Microphase separation in an ABC block terpolymer, *Polymer,* 15, (8), 541-543.

Quirk, R.,Kinning, D., J., Fetters, L., J., 1989, Comprehensive polymer science, 7, Aggarwal, S.,L., *Pergamon Press*, London, 1.

Roos, S., G. ve Müller A., H., E., 2000, Evidence for chain transfer in the atom transfer radical polymerization of butyl acrylate, *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 864-867.

Sanjun, N., Saraf, R., F., 2002, Stability of order in solvent annealed block copolymer thin films, *Macromolecules,* 36, 2428-2440.

Schlick, S., Levy, M., 1960, Block-polymers of styrene and isoprene with variable distribution of monomers along the polymeric chain. Synthesis and properties, *Journal of Physical Chemistry*, 64, 883-886.

Segalman, R., A., 2005, Patterning with block copolymer thin films, *Materials Science and Engineering R*, 48, 191-226.

Shahrjerdi, D., Garcia-Gutierrez, D., I., Banerjee, S., K., 2007, Fabrication of Ni nanocrystal flash memories using a polymeric self assembly approach, *IEEE Electron Device Letters*, 28, (9), 793-796.

Shipp, D., A., Wang, J, L., Matyjaszewski, K., 1998, Synthesis of acrylate and methacrylate block copolymers using atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 31, 8005-8008.

Singh, N, Kudrle, A., Sikka, M., Bates, F., S., 1995, Surface topography of symmetric and asymmetric polyolefin block copolymer films, *Journal of Physics II France*, 5 (3), 377-396.

Strawhecker, K., E., Kumar, S.,K., Douglas, J., F., Karim, A., 2001, The critical role of solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films, *Macromolecules,* 34, 4669-4672.

Szwarc, M., 1956, Living polymers, *Nature,* 178, 1168-1169.

Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R., 1956, Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method offormation of block copolymers, *Journal of American Chemical Society,* 78, 2656-2657.

Tang, W., Matyjaszewski, K., 2007, Effectsof initiator structure on activation rate constants in ATRP, *Macromolecules,* 40, 1858-1863.

Temel, G., Aydogan, B., Arsu, N., Yagcı, Y., 2009, Synthesis of block and star copolymers by photoinduced radical coupling process, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,* 47, 2938–2947.

Teodorescu, M., Gaynor, S., Matyjaszewski, K., 2000, Halide anions as ligands in iron-mediated atom transfer radical polymerization, *Macromolecules,* 33 (7), 2335-2339.

Tong, J., D., Moineau, G., Leclere, P., Bredas, J., L., Lazzaroni, R., Jerome, R., 2000, Synthesis, morphology,and mechanical properties of poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacryle) tribloks. Ligated anionic

polymerization vs atom transfer radical polymerization, *Macromolecules,* 33, 470-479.

Uegaki, H., Kotani, Y,. Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1997, Nickel-mediated living radical polymerization of methylmethacrylate, *Macromolecules,* 30, 2249-2253.

Vavasour, J., D., Whitmore, M., D., 1992, Self-consistent mean field theory of the microphase of diblock copolymers, *Macromolecules,* 25, 5477-5486.

Wang J., S., Matyjaszewski, K., 1995a, Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *Journal of American Chemical Society,* 117, 5614-5615.

Wang, J., S., Matyjaszewski, K., 1995b, Controlled/"living" radikal polymerization. halojen atom transfer radical polyerization promoted by Cu(I)/Cu(II) redox process, *Macromolecules,* 28 (23), 7901-7910.

Wang, X., S., Armes, S., P., 2000, Facile atom transfer radical polymerization of methoxy-capped oligo(ethylene glycol) methacrylate in aqueous media at ambient temperature, *Macromolecules,* 33, 6640-6647.

Wang, X., S., Luo, N., Ying, S., K., 1999, Controlled radical polymerization of methacrylates at ambient temperature and the synthesis of block copolymers containing methacrylates, *Polymer,* 40, 4157-4161.

Watkins, D., M., Fox, M., A., 1995, Synthesis and Photophysical characterization of aryl-substituted polynorbornenediol acetaland ketalmultiblock copolymers, *Macromolecules,* 28, 4939-4950.

Webster, O., W., 1991, Living polymerization methods, *Science,* 251, 887-893

Whitesides, G., M., Mathias, J., P., Seto, C., T., 1991, Molecular self assembly and nanochemistry: a chemical strategy fort he synthesis of nanostructures, *Science,* 254, 1312-1319.

Xia, Y., Whitesides, G., M., 1998, Soft Lithography, *Angewandte Chemie International Edition,* 37, 550-575.

Xu, T., Kim, H., C., DeRauchey, J., Seney, C., Levesque, C., Martin, P., Stafford, C., M., Russell, T., P., 2001, The influence of molecular weight on nanoporous polymer films, *Polymer,* 42, 9091-9095.

Xuan, Y., Peng, J., Cui, L., Wang, H., Li, B., Han, Y., 2004, Morphology development of ultrathin symmetric diblock copolymer film via solvent vapor treatment, *Macromolecules,* 37, 7301-7307.

Yamago, S., Iida, K., Yoshida, J., I., 2002, Organotellurium compounds as novel initiators for controlled/living radical polymerizations. Synthesis of functional polystyrenes and end group modifications, *Journal of American Chemical Society,* 124 (12) 2874-2875.

Yin, R., Amis, E., J., Hogen-Ecsh, T., E., 1994, Synthesis of macrocyclic polystyrene-polydimethylsiloxane block copolymers, *Macromolecular Symposia,* 85, 217-238.

Zhang, X., Berry, B., C., Yager, K., G., Kim, S., Jones, R., L., Satija, S., Pickel, D., L., Douglas, J., F., Karim, A., 2008, Surface morphology diagram, for cylinder-forming block copolymer thin films, *ACS Nano,* 2, (11), 2331-2341.

Zhao, B., Brittain, W., J., Zhou, W., Cheng, S., Z., 2000, Nanopattern formation from tethered PS-b-PMMA brushes upon treatment with selective solvents, *Journal of American Chemical Society,* 122, 2407-2408.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Betül ERTEKİN
Uyruğu : T. C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara, 1980
Telefon :
Faks :
e-mail : betul.ertekin@nevsehir.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Çankırı AnadoluLisesi	1998
Üniversite	:	Selçuk Ün., Fen-Edebiyat F., Kimya Bölümü, Konya	2003
Yüksek Lisans	:	Gazi Ün., Fen Bilimleri E., Kimya ABD, Ankara	2006
Doktora	:	SelçukÜn., Fen Bilimleri E., Kimya ABD, Konya	

YABANCI DİLLER

İngilizce, Almanca

YAYIN

Gercek, B., Yavuz, M., Yilmaz, H., Sari, B., Unal, H., I., 2007, Comparison of electrorheological properties of some polyaniline derivatives, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 299 124-132.