



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE POLİ(HEKZA FLOROBÜTİL AKRİLAT-CO-GLİSİDİL METAKRİLAT) NANO KAPLAMALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Tuba UÇAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2016
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Tuba UÇAR

Tarih: 12.01.2016

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE POLİ(HEKZA FLOROBÜTİL AKRİLAT-CO-GLİSİDİL METAKRİLAT) NANO KAPLAMALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Tuba UÇAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

2016, 67 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Mustafa KARAMAN
Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Yrd. Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi (PECVD) polimerik ince filmlerin değişik yüzeylerde büyütülmesi, yüksek kaliteli filmlerin son derece düşük enerji ile üretilebilmesine olanak sağlaması bakımından son yıllarda polimer kaplama tekniği olarak önem kazanmıştır. Bu çalışmada, PECVD yöntemi ile silikon tabaka ve pamuklu kumaş yüzeylerine poli (2,2,3,4,4,4-Hekzaflorobutil akrilat-co-Glisidil metakrilat) nanokaplamaları yapılmıştır. Çalışmada polimerizasyon tepkimeleri için gerekli enerji 13.56 Mhz radyo frekanslı (RF) indüktif eşleşmeli bir plazma reaktör kullanılarak elde edilmiştir. Kaplama sırasında vakum altında tutulan PECVD reaktörüne (2,2,3,4,4,4-Hekzaflorobutil akrilat) (HFBA) monomer buharı ve Glisidil metakrilat (GMA) monomer buharı gönderilerek monomer molekülleri RF güç kaynağı kullanılarak oluşturulan plazma ile silikon tabaka ve pamuk kumaş üzerine ince film şeklinde biriktirilmiştir. PGMA epoksi işlevselliği nedeniyle çeşitli uygulamalar için arzu edilen bir malzemedir. Düşük yüzey enerjili HFBA ile kopolimeri yapılarak mekanik dayanımı yüksek süper su itici (süperhidrofobik) yüzeyler oluşturulmuştur. Kaplanan yüzeylerin kimyasal ve morfolojik özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kaplamaların kimyasal analizi için FTIR ve XPS teknikleri kullanılıp analizler sonucunda düşük plazma güçlerinde yapılan kaplamalarda monomerlerin fonksiyonel gruplarını kaybetmediği görülmüştür. Yapılan FTIR analizleri sonucunda kopolimerin epoksi işlevselliğinin, reaktöre giren GMA monomerinin artmasıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Kumaş üzerine yapılan kaplamaların fiziksel yapısı SEM analizi ile incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda kumaşların nefes alıp-verme özelliğini koruduğu, dokusunun ve yapısının bozulmadığı görülmüştür. Kumaş yüzeylerinin su temas açıları ultrasonifikasyon testi öncesi ve sonrası ölçülmüş ve yüzeylerin süperhidrofobik özelliklerini zorlu ultrasonifikasyon testi sonrasında bile koruduğu gözlemlenmiştir. Su temas açısı sonuçlarına göre P(HFBA-co-GMA) ile kaplanan filmlerin temas açılarının 150°'den daha fazla süperhidrofobik yüzeyler olduğu görülmüştür. Polimer filmlerinin mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla nano indentasyon analizi yapılmıştır. Yapılan test sonucunda epoksi yüzdesi arttıkça mekanik dayanımın arttığı gözlemlenmiştir. Kaplama kalınlıkları profilometre kullanılarak ölçülmüş, 5.7 sccm GMA akış hızı, 60° C taban sıcaklığı, 5 W plazma gücü ve 200 mtorr reaktör basıncı koşullarında kaplanan P(HFBA-co-GMA) filmlerin 84 nm/dk kaplama hızı ile kaplandığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: epoksi, nanokaplama, PECVD, plazma, süperhidrofobik

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(HEXAFLUORO BUTYL ACRYLATE-CO-GLICIDIL METHACRYLATE) NANO COATINGS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

Tuba UÇAR

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

2016, 67 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Asst. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

As it provides opportunity for making polymeric thin films on different surfaces and producing high-quality films by using a low energy input, plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) has recently gained importance as a polymer coating method. In this study, polymeric nano-coatings has been deposited on silicon and cotton fabric surfaces with PECVD method. In this study, the energy which is necessary for polymerisation reactions was supplied by using an inductively coupled plasma reactor with 13.56 MHz radio frequency source. Because of its epoxy functionality poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) is a desired material for various applications. By making its copolymers with 2,2,3,4,4,4 hexafluoro butyl acrylate (HFBA), which is a low surface energy monomer, super hydrophobic thin films having a high mechanical endurance have been deposited. In order to investigate the chemical and morphological properties of as deposited films characterization studies were carried out. Chemical structures of the coatings were studied using FTIR and XPS methods, and it was observed that monomers do not lose their functional groups at low applied plasma powers. FTIR analysis also showed that epoxy functionally of the copolymer films increased with increasing GMA flowrate in the reactor. Morphological structure of the cotton fabric surfaces has been analyzed with SEM. It was observed that, the fabric reatined its breathability and after coating procedure the structure of the fabric surfaces was not changed. The wettability of fabric surfaces has been analyzed before and after ultrasonication test and it has been revealed that epoxy functionality increases the mechanical endurance and surfaces maintained their super hydrophobicity even after harsh ultrasonication process. According to contact angle measurements, P(HFBA-co-GMA) coated fabric surfaces are superhydrophobic with a water contact angle greater than 150°. Nanoindentation test was also performed to measure the mechanical properties of the PECVD coatings. It was observed that the mechanical properties of the as-deposited films increased with increasing epoxy functionality. The coating thicknesses were measured using a profiler, and a deposition rate of 84 nm/min was observed for the deposits obtained at 5.7 sccm GMA flow rate, 60° C substrate temperature, 5 W plasma power and 200 mtorr pressure.

Keywords: epoxy, nanocoating, PECVD, plasma, superhydrophobic

ÖNSÖZ

Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle Poli(Hekzafloro Bütil Akrilat-co-Glisidil Metakrilat) Nano Kaplamaların Sentezi Ve Karakterizasyonu adlı bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Mustafa KARAMAN yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca, üstün bilgi ve tecrübesini bana aktaran ve tez konumun saptanmasında, çalışmaların yürütülmesinde, laboratuar koşullarının sağlanmasında maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen, değerli danışman hocam Doç. Dr. Mustafa KARAMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince her zaman yanımda olan ve bana desteğini esirgemeyen arkadaşım Emine SEVGİLİ'ye

Yüksek lisans yıllarımda bana çalışmalarımda yardımlarından dolayı Emrah DEMİR'e, Emre ÇITAK'a, Arş. Gör. Mehmet GÜRSOY'a, Dr. Fatma SARIİPEK'e ve Arş. Gör. Zahide TOSUN'a

Finansal desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne,

Bütün yaşamım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve zor zamanlarımda yanımda olan aileme, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tuba UÇAR
KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **viii**

1.GİRİŞ **1**

1.1. Polimer Nedir? 2
1.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması 3
1.2. Epoksi Malzemeler 6
1.2.1. Epoksi reçinelerin genel özellikleri 6
1.2.2. Poli glisidil metakrilat polimerinin özellikleri 8
1.3. İnce Film Kaplama 10
1.3.1. İnce film kaplama yöntemleri 11
1.4. Plazmanın Tanımı ve Özellikleri 17
1.4.1. Plazmanın sınıflandırılması 19
1.4.2. Plazma polimerizasyonu 23
1.5. Süperhidrofobik Yüzeyler 25
1.6. Yüzey Gerilimi 26

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **29**

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 33
3.2. Kullanılan Cihazlar 33
3.2.1. PECVD sistemi 33
3.2.2. Kimyasal analizlerde kullanılan cihazlar 38
3.3. Deneysel prosedür 38

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **41**

4.1. Kaplanan P(HFBA-co-GMA) Filmlerinin FTIR Analizi 41
4.1.1. GMA monomeri akış oranının filmlerin kimyasal yapılarına etkisi 44
4.1.2. Plazma gücünün etkisi 46
4.1.3. Substrat sıcaklığının etkisi 48
4.2. PECVD Yöntemi ile Tekstil ve Silikon Tabaka Yüzeyleri Üzerine P(HFBA-co-GMA) Sentezi 50
4.3. Kaplanan P(HFBA-co-GMA) Filmlerin XPS Analizi 54
4.4. P(HFBA-co-GMA) İnce Filmlerinin Nano İndentasyon Analizi 56

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **58**

5.1 Sonuçlar 58
5.2 Öneriler 59

KAYNAKLAR **61**

ÖZGEÇMİŞ **67**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Atm	: Atmosfer basıncı
Ar	: Argon
C	: Karbon
CH_4	: Metan
C_2H_6	: Etan
C_2F_4	: Tetrafloro Etilen
C_3F_6	: Hekzafloro propilen
cm^{-1}	: Dalga numarası
CO_2	: Karbondioksit
dk	: Dakika
eV	: Elektrovolt
H	: Hidrojen
j/m^2	: Yüzey gerilimi
m^2	: Metrekare
MHz	: MegaHertz
mTorr	: MiliTorr
n	: Monomer birim sayısı
nm	: Nanometre
N/m	: Yüzey gerilimi
N/m^2	: Yığın basınç birimi
kg/s^2	: Yüzey gerilimi
N_2	: Azot
O	: Oksijen
Pa	: Pascal
sn	: Saniye
sccm	: Standart dakikada santimetreküp
Si	: Silisyum
Te	: Erime sıcaklığı
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
T	: Sıcaklık
W	: Watt
Υ	: Yüzey gerilimi
Υ_{SV}	: Gaz sıvı yüzey gerilimi
Υ_{SL}	: Sıvı katı yüzey gerilimi
Υ_{LV}	: Gaz sıvı yüzey gerilimi
^oC	: Derece santigrat
µL	: Mikrolitre
%	: Yüzde

Kısaltmalar

AC	: Alternatif Akım
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
APCVD	: Atmosfer Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi

CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CVI	: Kimyasal Buhar İnfiltrasyonu
CSM	: Nano Mekanik Test Cihazı
DC	: Doğru Akım
DFHA	: Dodekafloroheptil Akrilat
DMAEMA	: Dimetil Amino Etil Metakrilat
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
GMA	: Glisidil Metakrilat
HEMA	: Hidroksietil Metakrilat
HFBA	: Hekzaflorobütil Akrilat
HFCVD	: Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
HMDSO	: Hekzametildisiloksan
iCVD	: Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme
iPECVD	: Başlatıcılı Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
LACVD	: Lazer Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
LPCVD	: Düşük Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme
MHz	: MegaHertz
MOCVD	: Metal-organik Kimyasal Buhar Biriktirme
MW	: Mikrodalga
PACVD	: Foto Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PFEMA	: Perfloroalkiletil Metakrilat
PECVD	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PHFBA	: Poli hekzafloro bütil akrilat
PGMA	: Poli glisidil metakrilat
PMMA	: Polimetil Metakrilat
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
RF	: Radyo Frekansı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UHVCVD	: Ultra Yüksek Vakum Kimyasal Buhar Biriktirme
UV	: Ultraviyole
V-UV	: Vakum Ultraviyole
XPS	: X-ray Fotoelektron Spektroskopi

1.GİRİŞ

Özellikleri daha iyi olan yeni malzemelerin geliştirilmesine ve üretilmesine duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Malzeme yüzeylerinin değiştirilmesine yönelik işlemler, "yüzey ve taban malzemesinin tasarımını bir arada ele alan ve her ikisinin tek başlarına sağlayamayacağı özellikleri ekonomik olarak sağlayabilen" işlemlerdir. Özel yüzey özellikli kaplamalar için örneğin; iletkenlik, pürüzlülük, kayganlık, dayanım gibi özelliklerin kazandırılması yüzey işlemlerinin yapılması ile mümkündür. Polimerler günümüzde koruyucu, yansıma, yalıtkanlık, iletkenlik gibi özelliklerinin olması sebebiyle inşaat, dekorasyon, ev araç gereçleri, elektrik ve elektronik, ambalajlama başlıca olmak üzere birçok sektörde kullanılmaktadır.

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi polimerik ince filmlerin değişik yüzeylerde kolayca ve yüksek kalitede büyütülmesi açısından son yıllarda önem kazanan bir polimer kaplama tekniğidir. Bu çalışmada PECVD yöntemiyle nano kaplamalar yapılmıştır. PECVD yöntemiyle nano boyutta, daha saf ve homojen kaplamalar yapılabilmektedir. Nano boyutta olması sebebiyle daha az malzeme harcanarak düşük maliyetli kaplamalar yapılabilmektedir. Plazma polimerizasyonu hemen hemen her zemin üzerine kaplama yapılabilen bir ince film kaplama yöntemidir. Plazma polimerizasyonunda ultra ince filmlerin sentezi için radyo frekansı (RF) kullanılarak birçok avantaj sağlanmaktadır. İşlem solvent içermez. Çeşitli yüzeyler çok ince ve hatasız şekilde kaplanabilir. Bu nedenle plazma polimerizasyonu yeni malzemelerin üretiminde ilgi çekmektedir.

Poli glisidil metakrilat (PGMA) ince film kaplamaları sahip oldukları çok yönlü fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ile birçok bilimsel ve endüstriyel uygulama için arzu edilen malzemelerdir. Son zamanlarda araştırmacılar plazma polimerizasyonunun fonksiyonel epoksi yüzeylerin oluşturulmasında iyi bir yaklaşım olabileceğini göstermiştir. PGMA hem akrilik hem de epoksi gruplarını içermektedir. Aşılı PGMA zincirleri epoksit fonksiyonel grupları sayesinde etkin bir yapışma sağlar. Ayrıca, epoksi halka açılım tepkimesi kullanılarak birçok farklı kimyasal bileşik PGMA molekülüne bağlanabilir. Bu da PGMA kaplı yüzeylere etkin bir fonksiyonellendirilebilme özelliği kazandırır. PGMA kaplamaları değişik yüzeylere sıvı ya da gaz fazlarında yapılabilmekle beraber, esas olan, uygulanan yöntemin; yüksek hızlarda kaplamalara olanak vermesi, karmaşık ve narin yüzeylere uygulanabilmesi ve kaplanan polimerin kimyasal fonksiyonel epoksi gruplarını muhafaza etmesidir (Zou ve ark., 2001).

Geleceğin teknolojisi olan ıslanmaz yüzeylerin uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır. Yüzeylere su itici özellik kazandırmak için kullanılacak olan kimyasalların; katı yüzeyin serbest yüzey enerjisini düşürmesi veya pürüzlülüğünü arttırması gerekmektedir. Florlu polimerler düşük yüzey enerjili malzemeler olduğundan su ve yağ tutmayan yüzeye sahip tekstil, kâğıt, deri, tahta gibi çeşitli yüzeylerde kaplama için önerilmektedir. Flor atomunun düşük serbest yüzey enerjisine sahip olduğu bilinmektedir. Düşük atom yarıçapına ve en büyük elektronegatifliğe sahip olduğundan dolayı da karbon atomu ile kararlı kovalent bağ oluşturmaktadır. Floroalkil gruplar kaplama yüzeyinde yüzeyin serbest yüzey enerjisini düşürerek yüzeye hidrofobik özellik kazandırırlar (Bakar, 2013). Bu tez çalışmasında PECVD yöntemi kullanılarak düşük yüzey enerjili hekzaflorobütil akrilat (HFBA) monomeri ile GMA monomeri substrat yüzeyine biriktirilerek su itici özelliğe sahip polimerik ince filmler elde edilmiştir.

Literatürde, polimerleşmeye müsait bağ içeren birçok monomer PECVD yöntemi ile başarılı bir şekilde değişik yüzeyler üzerine kaplanmışlardır. Ayrıca PECVD işleminin açıkorur (konformal) oluşu, yani kaplanacak yüzey geometrisini bozmayıp, yüzey şekillerini tekrar edici yapısı, şekli ne olursa olsun birçok yüzeyin kolaylıkla kaplanabilmesi açısından önemlidir (Coclite, 2012).

1.1. Polimer Nedir?

Polimerler, monomerlerin kimyasal bağlarla bağlanmasıyla oluşturdukları makromoleküllerdir. Polimerler; inşaat, taşımacılık, ambalajlama, elektrik ve elektronik ekipmanları, kompozitler, mikroelektronik aygıtlar, ince film teknolojisi, biyomalzemeler, koruyucu kaplamalar, tarım, beşeri ilaç ve destek sektörleri gibi birçok alanda tercih edilen materyallerdendir. Polimerlerin uygulamadaki esnekliği, kompozisyonu ve polimeri oluşturan molekül ağırlığının dağılımı üzerindeki dikkatli bir ayarlama ile ihtiyaca göre fiziko-kimyasal özellikleri elde edebilme özelliğine dayanmaktadır.

Polimerlerin yaygın olarak kullanılmasını sağlayan özellikler:

1. Hafiftirler.
2. Kolay şekillendirilebilir ve kolay dizayn edilebilirler.
3. Kimyasal etkilere karşı dayanıklıdırlar.
4. Atmosferik koşullara karşı dayanıklıdırlar.
5. Mekanik dayanımları yüksektir.
6. Özellikleri istekler doğrultusunda değiştirilebilir.

7. Düşük maliyetlidirler (Hammadde Ve İmalat)

1.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

1.1.1.1. Molekül kütlelerinin büyüklüğüne göre polimerler

Polimerler molekül büyüklüklerine göre oligomerler, makromoleküller ve jeller olarak üç gruba ayrılabilir. Çok sayıda monomer molekülü yan yana gelerek polimer molekülünü oluştururlar. Monomer molekülleri bir zincirin halkalarına benzetilebilir. Bu halkalar bir araya gelerek bir zincir oluşturur. Bu nedenle polimer molekülü yerine polimer zinciri kavramı kullanılır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır. Polimer molekülleri eğer çok büyükse makro molekül olarak adlandırılır. Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirlerine bağlanmasıyla çok büyük bir kütle haline gelirse molekül kütlesi sonsuz kabul edilir ve bunlar polimerik jel olarak adlandırılır. Jel haline gelen polimerlerin ısısal, mekanik ve optik özellikleri, düz veya dallanmış polimerlere göre çok farklıdır. Jelleşen polimerler iyi çözücülerinde bile çözünmezler.

1.1.1.2. Elde edilişlerine göre polimerler

Polimerler elde edilişlerine göre doğal, yarı sentetik ve sentetik olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Doğal polimerler tabiattaki canlı varlıkların bünyelerinde doğal olarak kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen polimerlere yarı- sentetik polimerler denir. Monomerlerin çeşitli polimerleşme tepkimeleri ile oluşan polimerler ise sentetik polimerlerdir. Bunlar, monomerlerden başlayarak endüstride sentez edilen polietilen, polipropilen, poliamidler gibi polimerlerdir.

1.1.1.3. Kimyasal bileşenlerine göre polimerler

Polimerler kimyasal bileşenlerine göre organik ve inorganik polimerler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Organik polimerler, organik monomerlerden sentezlenen polimerlerdir. Organik polimerlerde başta karbon olmak üzere hidrojen, azot ve halojen atomları bulunur. İnorganik polimerler ise inorganik monomerlerden sentezlenirler.

İnorganik polimerler, ana zincirinde karbon bağı içermeyen, moleküler iskeleti karbona dayalı olmayan polimerlerdir. Ana zincirde karbon yerine silisyum, germanyum, bor, fosfor gibi elementler bulunur.

1.1.1.4. Sentez yöntemlerine göre polimerler

Polimerler sentez yöntemlerine göre basamaklı (kondenzasyon) ve zincir (katılma) polimerleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Basamaklı polimerleri iki tane monomerin reaksiyona girerek su açığa çıkması ile oluşan polimerlerdir. Örneğin; biyolojik polimerler, proteinler, DNA. Zincir polimerleri sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincirin halkaları gibi katılması ile oluşan polimerlerdir.

1.1.1.5. Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler

Düz zincirli, dallanmış zincirli ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç grupta toplanır. Ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerlere, doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı polimer grubuna dallanmış polimer denir. Dallanmış polimerler polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır. Ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlarla bağlı ise bu polimerlere, çapraz bağlı polimerler denir. Çapraz bağın yoğun olması durumunda ağ-yapılı polimerlerin oluşmasına yol açar. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler.

1.1.1.6. Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre polimerler

Homopolimer ve kopolimer olmak üzere iki grupta sınıflanır. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerlere homopolimerler, iki monomer karışımından oluşan polimerlere kopolimerler denir. Kopolimerlerdeki tekrarlanan birimlerin ana zincirindeki dizilişi kopolimerden kopolimere değişir. Bu dizilişe göre de kopolimerleri gruplara ayırabiliriz; rastgele kopolimerler (Şekil 1), ardışık kopolimerler (Şekil 2), blok kopolimerler (Şekil 3) ve aşı kopolimerleri (Şekil 4) olarak dört grupta inceleyebiliriz.

-A-A-A-A-B-B-B-A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-B-A-A-

Şekil 1.1. Rastgele kopolimerler

-A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-B-B-

Şekil 1.2. Ardışık kopolimerler

-A-B-B-B-A-B-B-B-A-B-B-B-A-B-B-B-A-B-B-B-A-B-B-B-

Şekil 1.3. Blok kopolimerler

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

B B

B B

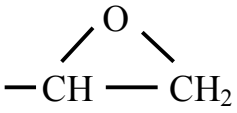
Şekil 1.4. Aşı kopolimerler

1.1.1.7. Isıya karşı davranışlarına göre polimerler

Polimerler ısıya karşı davranışlarına göre termoplastik ve termoset polimerler olmak üzere ikiye ayrılır. Düz veya dallanmış zincir tipi plastiklere termoplastik adı verilir. Bu tip malzemeler ısıtıldığında yumuşarlar ve tekrar şekillendirilebilirler. Bu farklı davranışa, birincil bağ olan kimyasal bağlardan çok, ikincil fiziksel bağlar sebep olur. Termoplastik davranış gösteren bir polimerin yumuşamaya başladığı sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (Tg), kıvamlı olarak akmaya başladığı sıcaklığa ise erime sıcaklığı (Te) denir. Termoset plastikler kalıcı bir biçimde şekillendirilip kimyasal bir tepkimeyle olgunlaştıktan veya sertleştikten sonra ısıtılarak yeniden yumuşatılamaz veya başka bir şekle sokulamazlar. Ancak çok yüksek sıcaklıklara ısıtılınca bozunurlar. Dolayısıyla termoset plastikler yeniden üretim çevrimine girmezler yani diğer bir deyişle geri dönüşümleri yoktur. Termoplastik polimerlerin en önemli spesifik özelliği bir kere kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kalıplanabilmesidir. Bu nedenle düz ve dallanmış zincir yapısına sahip termoplastikler termosetlere göre daha ekonomiktir.

1.2. Epoksi Malzemeler

Epoksi reçineler, yapısında epoksit grupları bulunduran çapraz bağlı polimerlerdir. Epoksi reçinelerinin her bir molekülünde bir veya daha fazla epoksi grubu vardır. Şekil 1.5' de görüldüğü gibi oksijen bağlarıyla bağlı eteri yapısında bulundurur.



Şekil 1.5. Epoksi fonksiyonel grubu

Epoksi reçinesi ilk olarak 1930 yılında sentezlenmiş ve birçok endüstriyel alanda çeşitli uygulamalar için kullanılmıştır. Bu uygulama alanları; yapı malzemeleri, kompozit malzemeler, kaplamalar, havacılık, laminantlar, yapıştırıcılardır (Vaia ve ark., 1995). Epoksilerin yüksek mukavemetleri, ısıl kararlılıkları, yüksek kimyasal dirençleri, pürüzsüz bir yüzey oluşturmaları ve her türlü yüzeye mükemmel yapışma kabiliyetlerinden dolayı birçok alanda en fazla tercih edilen polimerdir. Mekanik ve elektriksel özellikleri diğer reçinelere göre yüksektir ve kimyasallara karşı da iyi direnç gösterirler. Ancak kırılganlıkları yüksek olduğu için genellikle modifiye edilerek kullanılırlar. Epoksi reçinelerin modifikasyonunda çoğunlukla silikon kullanılmaktadır. Silikonla modifiye edilen epoksi reçinelerin (polisiloksanların) modifiye öncesi durumlarına kıyasla daha esnek, düşük termal genleşme ve kararlılıkta oldukları belirlenmiştir. Bu özellikleri, epoksi reçinelere uzay teknolojisinde, elektronik sanayide ve bilişim sektöründe geniş yelpazede kullanım alanı yaratmıştır (Can, 2008).

1.2.1. Epoksi reçinelerin genel özellikleri

Epoksi reçinesi, yapısında epoksit gruplarını bulunduran çapraz bağlı polimere verilen addır. Epoksi reçineler kür edilmiş prepolimer reçinelerdir.

Epoksi reçineler termoset polimerlerin en önemli sınıfını teşkil eder. Epoksiler uzay ve denizcilik çalışmalarında kullanılan yapısal kompozit bileşeninin en önemli matriks polimeridir. (Erdem, 2007)

Epoksilerin avantajları,

- Darbe ve çekme dayanımları çok yüksektir.
- Aşınmaya karşı oldukça dayanıklıdır.

- Yüksek elektriksel direnç gösterirler.
- Yüksek kimyasal direnç gösterirler.
- Her türlü yüzeye mükemmel yapışabilme kabiliyetine sahiptirler (Kaw 1997).
- Kimyasalların ve çözücülerin birçoğuna iyi dayanıklılık gösterirler (çok iyi su dayanıklılığı).
- Mükemmel kopmazlık, sertlik ve esneklik özellikleri vardır.

Ancak epoksi kullanımının bazı dezavantajlar da bulunmaktadır:

- Neme duyarlıdır.
- Diğer termosetlere nazaran yüksek teknolojiye gereksinim duyulması,
- UV ile bozunmaya duyarlılık.
- Pahalı bir malzemedir.

Bu dezavantajlarına rağmen, yüzey kaplamalar, yapışkanlar, elektronik ve mikroelektronik teknolojisinde suya, ısıya ve kimyasallara dayanımından dolayı yaygın olarak kullanılırlar (Erdem, 2007).

Epoksi reçinesindeki "epoksit" grubu lineer yapı özelliği gösterir. Hidroksil grupları (-OH) ise polimer içinde dallanma ve çapraz bağ yapma özelliğine sahiptir. Epoksi reçine üretiminde 0'dan 30' a kadar 'n' değerine sahip epoksi reçine imalatı mümkündür. 'n', polimer zincirini oluşturan monomer birimlerinin sayısıdır. 'n' sayısı örneğin 1 gibi bir değer aldığında oda sıcaklığında sıvı olan reçineler elde edilir. Bu değer arttıkça daha büyük moleküllü katı reçineler elde edilir. Yüzey koruma malzemelerinin hazırlanmasında 'n' değeri 12'ye kadar olan reçineler kullanılır.

Çizelge 1.1. Epoksi reçinede 'n' değerine göre bazı özelliklerin değişimi (Can, 2008)

'n' Değeri	Molekül Ağırlığı	Epoksi Eşdeğer Ağırlığı	Yumuşama Derecesi
(0-1)	350-600	170-310	< 40 ^{o}C
(1-2)	600-900	310-475	40-70 ^{o} C
(2-4)	900-1400	475-900	70-100 ^{o} C
(4-9)	1400-2900	900-1750	100-130 ^{o} C
(9-12)	2900-3750	1750-3200	130-150 ^{o}C

Çizelge 1.1' de epoksi reçinedeki 'n' değerine göre bazı özelliklerin değişimi görülmektedir. Epoksi reçinedeki 'n' değeri arttıkça epoksi reçinenin molekül ağırlığı artmakta ve buna bağlı olarak epoksi eşdeğer ağırlığı değeri de artış göstermektedir. Epoksit içeriği epoksi reçineler için önemli bir kriterdir. Epoksi eşdeğer ağırlığı, 1 mol reçine içerisin-

deki epoksitin gram cinsinden ağırlığıdır. Epoksi eşdeğer ağırlığı 180-475 arasında olan epoksi reçineler iki komponentli düşük derecede sertleşen sistemler ile solventsiz epoksi boya hazırlanmasında, 700-1000 arasında olan epoksi reçineler epoksi-ester reçinelerinin imalatında, 1500-3200 arasında olan epoksi reçineler de fırın boya üretiminde kullanılmaktadır. 5000 ve daha yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler ise termoplastik filmler oluşturmak için yeterli molekül büyüklüğüne sahiptirler ve termoplastik özellik gösterirler (Şatır, 2014). Epoksi reçinelerin sahip oldukları özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanlarıyla hayatın değişmez bir parçası olmuştur. Epoksi bazlı reçinelerin kullanıldığı bazı alanlar aşağıda sıralanmıştır:

1. Havacılık sektöründe (imalat aşamalarında, yapıştırmada vb)
2. Uydu ve uzay alanlarında (uzay araçlarında, uyduların bağlantısında vb.)
3. Dişçilik, ameliyat ve protez uygulamalarında
4. Elektrik ve elektronik aletlerde
5. Binalarda, otoyollarda, yarıkların doldurulmasında ve yüksek kimyasal direnç istenen alanlarda
6. Spor salonlarında, spor malzemelerinde (golf, tenis raketleri vb.)
7. Otomotiv sanayinde
8. Beton yüzey kaplamalarında yapıştırıcı olarak
9. Denizcilik Sektöründe (gemi yapımında)

1.2.2. Poli glisidil metakrilat polimerinin özellikleri

Glisidil metakrilat (GMA) sahip olduğu çok yönlü fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle endüstri alanında yaygın uygulanan ve ticari önemi olan fonksiyonel bir monomerdir. Aynı zamanda homojen ve heterojen polimer ağ yapılarının hazırlanmasında kullanılarak, polimer kimyası ve teknolojide önemli bir rol oynamaktadır. GMA monomerinin en önemli avantajı yapısında kolaylıkla dönüştürülebilen epoksit gruplarının olmasıdır. Son zamanlarda bazı GMA polimerleri ilaç ve biomolekül bağlama gibi özel uygulamalardaki üstün performansından dolayı daha fazla ilgi çekmektedir. PGMA, yüzey epoksi gruplarının fazlalığından ve polistirenden daha hidrofilik karakterde olduğu için çok ilgi görmektedir (Akdağ, 2012).

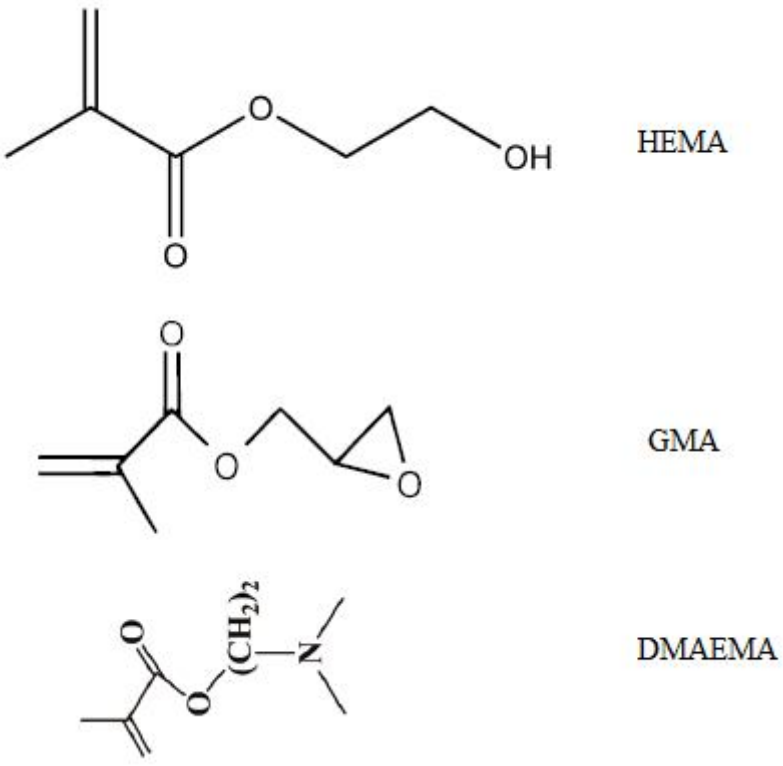
PGMA hem akrilik hem de epoksi gruplarını içermektedir. Aşılı PGMA zincirleri epoksit fonksiyonel grupları sayesinde etkin bir yapışma sağlar. Ayrıca, epoksi halka açılım tepkimesi kullanılarak birçok farklı kimyasal bileşik PGMA molekülüne bağla-

nabilir. Bu da PGMA kaplı yüzeylere etkin bir fonksiyonellendirilebilme özelliği kazandırmaktadır.

GMA monomeri en zorlu kaplama ve reçine uygulamaları için gerekli tasarım ve performans da çok yönlülük sağlar. PGMA kaplamaları değişik yüzeylere sıvı ya da gaz fazlarında yapılabilmektedir (Zou ve ark., 2001).

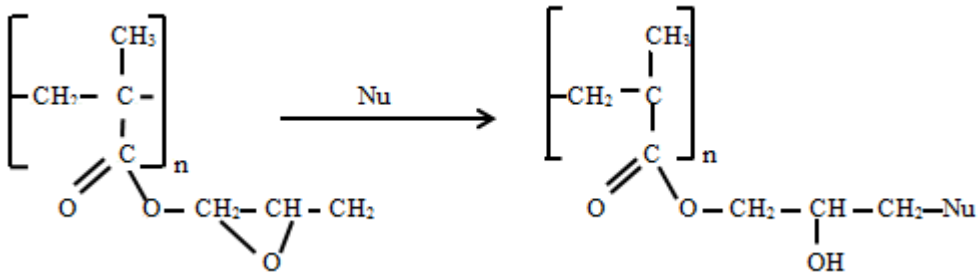
Metakrilat monomerlerleri, birçok farklı esterleşmiş veya amitleşmiş guruplar içermektedir. Yapıdaki bu grupların polimerizasyonu sonucu polimerin özelliklerini, polimer ana zincirine asılı gruplarını farklı şekilde etkilemektedir. Ayrıca metakrilik polimerler birçok çözücüye karşı inert özellik göstermektedir. Bu sayede çapraz bağlanma sonucu çözücüye karşı kararlılık daha da artmaktadır.

Metakrilat monomerleri çok yönlü monomerlerdir ve farklı yapılarda hidrofilik, hidrofobik, fonksiyonel ve reaktif monomerleri vardır. Bunlar ticari olarak da elde edilebilirler. Reaktif monomerler bir reaktif ile başka bir monomere dönüştürülebilir veya fonksiyonel gruplu farklı maddelerin sentezinde doğrudan kullanılabilirler. Özellikle bu tür modifikasyonlar için uygun olan monomerler metakrilik asit, 2,3-epoksipropil metakrilat (glisidil metakrilat; GMA), hidroksietil metakrilat (HEMA) ve dimetil amino etil metakrilat (DMAEMA) dır. Metakrilatlar, Şekil 1.6' da gösterilmiştir (Çakar, 2006).



Şekil 1.6. Metakrilat monomerlerinin yapısı

GMA, Şekil 1.7' de görüldüğü gibi yapısında hem epoksi grubu hem de akrilik grubu bulunduran bir bileşiktir. Yapısında bulunan epoksi fonksiyonel grupları sayesinde etkin bir yapışma sağlayarak PGMA kaplı yüzeylere etkin bir fonksiyonellendirilebilme özelliği kazandırmaktadır. GMA' nın akrilik fonksiyonelliği sayesinde sulu ve susuz ortamlarda vinil monomerleri ile kopolimer oluşturabilirler (Simms, 1961). GMA'nın epoksi fonksiyonelliği sayesinde amin, hidroksil içeren polimerler karboksilik asit ile çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesine izin verir (Zdyrko, 2006). Epoksi grubu, yüksek bir reaktif olduğu için çok sayıda reaksiyona girme yeteneğine sahiptir. Bu reaktiflik, üç üyeli gergin halkanın varlığından kaynaklanmaktadır. Epoksitler, halka açılması reaksiyonuyla nükleofilik reaksiyon verir (Çakar, 2006).



Şekil 1.7. PGMA'nın nükleofilik yer değiştirme tepkime mekanizması

Epoksi halkaları 60°'lik açılara sahip olduklarından halka bağlarını oluşturan orbitaller tam olarak örtüşme yapamazlar. Bundan dolayı epoksi halkaları gergindir. Bu halka gerginliği ve C-O bağlarının polar oluşu, diğer eterlere göre epoksitlerin daha etkin olmalarını sağlamaktadır. Dolayısıyla üç üyeli gergin bir halkanın açılması daha düşük enerjili ve daha kararlı bir ürün verir. PGMA polimerine imminodiasetikasit eklenerek epoksi halkalarının açılması, PGMA mikroküresinin yapısında hem –OH fonksiyonel grubu oluşmasına hem de C=O yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle oluşan yeni polimerik yapı, daha düşük enerjili ve daha kararlıdır (Akdağ, 2012).

1.3. İnce Film Kaplama

İnsanların günlük hayatta kullandıkları ürünleri daha elverişli hale getirmek için ve yaşam standartlarını daha da yükseltmek için kullanılan her türlü malzemede bazı özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu özellikler; kir tutmama, nefes alma (terlet-

meme), antibakteriyel olma, çizilmeme, yumuşak olma, su çekmeme, malzeme kalitesini arttırma gibidir. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine ince bir tabaka halinde dizilmesiyle oluşturulan kalınlıkları genel olarak 1 μm'nin altında olan malzemelerdir (Bilgin, 2003). İnce film yapısındaki nanokristal materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve araçların optik, mekanik ve elektriksel gibi temel karakteristik özelliklerinin artırılmasına imkân vermektedir (Pejova, 2006). Günümüzde ince filmler, yarı iletken aletlerin yapımında, manyetik kayıt ve algılama sistemlerinde, optik kaplamalarda, dekoratif işlerde, malzeme özelliklerini değiştirmek ya da iyileştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.3.1. İnce film kaplama yöntemleri

İnce film kaplama yöntemleri ıslak ve kuru sentez olmak üzere 2'ye ayrılır:

1.3.1.1. Islak sentez

Islak sentez yöntemler, nano ve mikro boyutlardaki materyaller için, verimli bir şekilde büyüklük, şekil ve çap kontrolü sağlayan pürüzlü yüzeyler elde etmek için uygulanan basit ve kolay yöntemlerdir. Bu yöntemler:

- Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)
- Daldırma-Çıkarma (Dip Coating)
- Dönel Kaplama (Spin Coating)
- Sol-Jel
- Katman Katman Kaplama (Layer by Layer)
- Elektro Kaplama

olarak sınıflandırılabilir.

1.3.1.2. Kuru sentez

Kuru sentez yöntemlerinde taban malzemesine herhangi bir sınır getirmeksizin yüksek kalitede kaplamalar elde edilmektedir. Kuru sentez yöntemleri:

- Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

şeklinde sınıflandırılmaktadır.

1.3.1.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi, vakum altında bulundurulan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması esasına dayanır. PVD yöntemi sıçratma ve buharlaştırma olmak üzere iki teknikle uygulanmaktadır.

Sıçratma tekniğinde, kaplama malzemesi plazma veya iyon tabancası kullanılarak hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonlarıyla bombardıman edilerek atomlar yüzeyden sıçratılır ve atomlar buhar fazına geçerek kaplanacak olan yüzeye biriktirilir.

Buharlaştırma tekniğinde, kaplama malzemesi buharlaşması için uygun bir enerji ile (elektron bombardımanı, lazer, rezistans, indüksiyon) önce ısıtılır. Buharlaşan malzeme düşük sıcaklık bölgesine doğru taşınır ve kaplanacak olan malzeme yüzeyine biriktirilir. Bu işlem yüksek vakum koşullarında yapılabildiği gibi asal bir gaz ortamında da gerçekleştirilebilir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

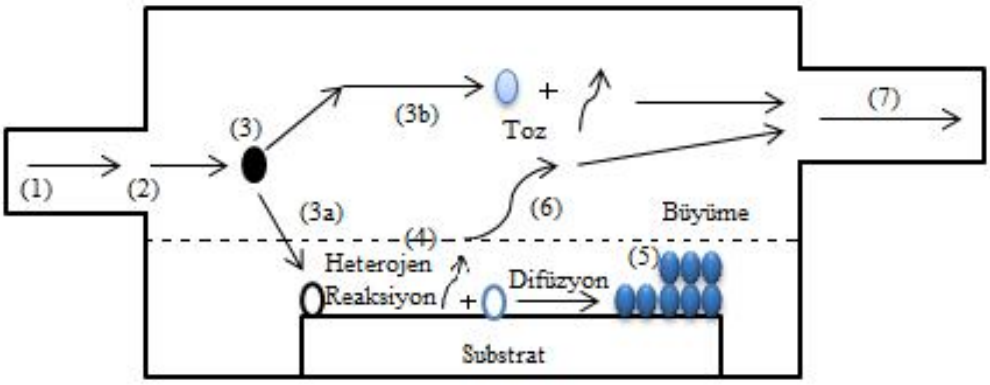
1.3.1.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi çok kullanılan bir ince film kaplama işlemidir. CVD yönteminde gaz fazındaki reaktanlar substrat yüzeyine kaplanır. Bu teknikte biriktirme işlemi gaz fazında gerçekleştirildiği için kaplama kalınlığı substratın her tarafında aynıdır. Dolayısıyla kaplama işleminin gerçekleştirileceği substrat malzemesinin herhangi belli bir şekle sahip olmasının bir önemi yoktur. CVD yönteminin en büyük uygulama alanı; fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemiyle kolaylıkla kaplanamayan malzemelerin kaplanmasıdır (Kempster, 1998).

CVD yöntemi özel bileşiklerin sentezlenebilmesi konusunda sağladığı teknolojik üstünlükler ile yarı-iletken ve iletken malzemelerin üretiminde, malzemelere ince film kaplanmasında, optoelektronik yüzeylerin sentezlenmesinde, suya dayanıklı malzemelerin elde edilmesinde ve malzemelerin korozyon özelliklerinin geliştirilmesi gibi proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Pierson, 1999).

CVD yönteminin ince film biriktirme metodu olarak kullanılmasındaki en büyük avantajı karmaşık şekilli parçalara uygulanabilir olmasıdır. Diğer bir avantajıda, yüksek saflıkta birikmeye imkân vermesidir.

CVD yönteminde substrat üzerinde kaplamaların olması için bazı adımlar gerçekleşmektedir. Şekil 1.8' de CVD yönteminin adımları görülmektedir.



Şekil 1.8. CVD biriktirme sırasında gerçekleşen adımlar

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) aşağıdaki adımlarda gerçekleşir:

1) Buhar besleme sisteminden gaz fazın oluşumu

2) Gazın reaksiyon çemberine (reaktöre) taşınması

3) Reaktör içerisindeki gaz fazı reaksiyonları

a) Bu sıcaklıkta oluşan gaz fazı reaksiyonları faz dönüşümü ve difüzyon yoluyla substrat üzerinde ince film tabakası oluşturur.

b) Bu reaksiyonda oluşan ürünler toz veya uçucu formdadır. Bu sıcaklıkta substratta birikme olsa bile zayıf yapışma gücüne sahip kaplama tabakası oluşur.

4) Gaz-sıvı heterojen reaksiyonların gerçekleşmesi ve adsorpsiyon.

5) Substrat üzerinde ince filmin büyümesi

6) Gaz fazı ürünlerinin ayrılması (desorpsiyon)

7) Kimyasal reaksiyon sonrası gaz fazı ürünlerinin sistemden uzaklaşması (Karslıoğlu, 2007).

Kimyasal buhar biriktirme işlemi, kullanılan substrat malzemesinin türüne, kaplanan malzemenin tipine ve kaplama esnasında kullanılan yardımcı ekipmanlara göre sınıflara ayrılmaktadır.

Bunlar;

- Termal Aktivasyonlu Kimyasal Buhar Biriktirme (Termal CVD)
- Metal – Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD)

- Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD)
- Sıcak Filament Kimyasal Buhar Biriktirme (HFCVD)
- Lazer Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (LACVD)
- Foto Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PACVD)
- Kimyasal Buhar Infiltrasyonu (CVI)

1.3.1.2.2.1. Termal aktivasyonlu kimyasal buhar biriktirme (Termal CVD)

Termal aktivasyonlu kimyasal buhar biriktirme (Termal CVD) yönteminde kimyasal reaksiyon aktive etmek için sıcaklık kullanılmaktadır. Kaplamalar için sıcaklığın 800° C ile 2000° C arasında olmalıdır. Bu sıcaklık RF ısıtma, rezistans ısıtma gibi ısıtma kaynakları aracılığıyla sağlanmaktadır (Ohring, 1992).

Termal CVD yöntemi reaksiyonun gerçekleştiği basınç aralığına göre üçe ayrılır:

- Atmosfer basınç kimyasal buhar biriktirme (APCVD)
- Düşük basınç kimyasal buhar biriktirme (LPCVD)
- Ultra yüksek vakum kimyasal buhar biriktirme (UHVCVD)

1.3.1.2.2.2. Metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD)

Metal-Organik, metal atomuna bağlanmış bir veya daha fazla karbon ya da hidrokarbonun oluşturduğu bileşiklere verilen isimdir. Metal organik CVD (MOCVD), yarı iletken filmler üretmek için geliştirilmiş bir CVD tekniğidir. MOCVD, düşük sıcaklıkta yarıiletken-mikro elektronik filmler üretmek için kullanılmaktadır. Ayrıca erozyondan korunma amaçlı film kaplamalarında da kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Pierson, 1999). MOCVD ışık yayan diyotlar (LED'ler), lazerler, transistörler, güneş pilleri ve diğer elektronik ve opto-elektronik cihazların üretiminde kullanılan bir yöntemdir.

1.3.1.2.2.3. Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme (HFCVD)

Polimerik ince film kaplamalar, sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme (HFCVD) sistemi ile üretilebilmektedir. HFCVD yönteminde enerji kaynağı olarak ısı enerjisi kullanılmaktadır. HFCVD sistemini, atmosferik ve düşük basınç CVD reaktörlerinden ayıran fark; ısı kaynağının substrat üzerinde bulunan birbirine paralel dirençli tellerden oluşmasıdır (Chan, 2005).

HFCVD yöntemi, genellikle organo-silikon yapıda filmlerin üretilmesinde kullanılır. Kaplanacak ince filmler, oda sıcaklığında tutulan substrat üzerine biriktirilir. Filament sıcaklığı, film yapısını kontrol etmekte kullanılabilir (Hilton ve ark., 2001).

Atmosferik basınçta veya düşük basınçta kimyasal buhar biriktirme yönteminde gerçekleştirilmesi mümkün olmayan substrat ve gaz sıcaklığının birbirinden bağımsız kontrolü, HFCVD sisteminde yapılabilmektedir. HFCVD sisteminde, gerekli enerji substrat üzerine yerleştirilen üzerlerinden elektrik akımının geçtiği ısıtılmış metal filament tellerden sağlandığı için, polimerizasyon sıcaklık odaklı kontrol edilebilir. Isınan filament teller sayesinde oluşturulan radikaller, soğutulmuş substrat yüzeyinde bir film tabakası oluşturur. Böylelikle polimerleşme tek bir adımda gerçekleşmiş olur (Lau ve ark., 2000).

1.3.1.2.2.4. Lazer destekli kimyasal buhar biriktirme (LACVD)

Enerji kaynağı olarak yüksek enerjili foton ışınları kullanılan CVD yöntemine Lazer destekli CVD denir. Bu CVD tekniği, inorganik kaplamalar elde edilmesinde kullanılabilir (Ohring, 1992).

1.3.1.2.2.5. Foto destekli kimyasal buhar biriktirme (PACVD)

Foto kimyasal buhar biriktirme (PACVD) yönteminde, ön termal bozunmanın gerçekleşmesi için kaplanacak olan yüzeyin sıcaklığı arttırılarak ışığın ısıtıcı etkisinden yararlanılmaktadır. Ayrıştırılan ara ürünler, heterojen kimyasal reaksiyona girerek yüzey üzerinde ince bir film oluştururlar. PACVD işlemi, atmosferik veya düşük basınçta gerçekleştirilebilir. PACVD yönteminde ışın kaynağı olarak ark lambası, CO_2 lazerler ve argon iyon lazerler kullanılmaktadır (Choy, 2003).

1.3.1.2.2.6. Kimyasal buhar infiltrasyon (CVI)

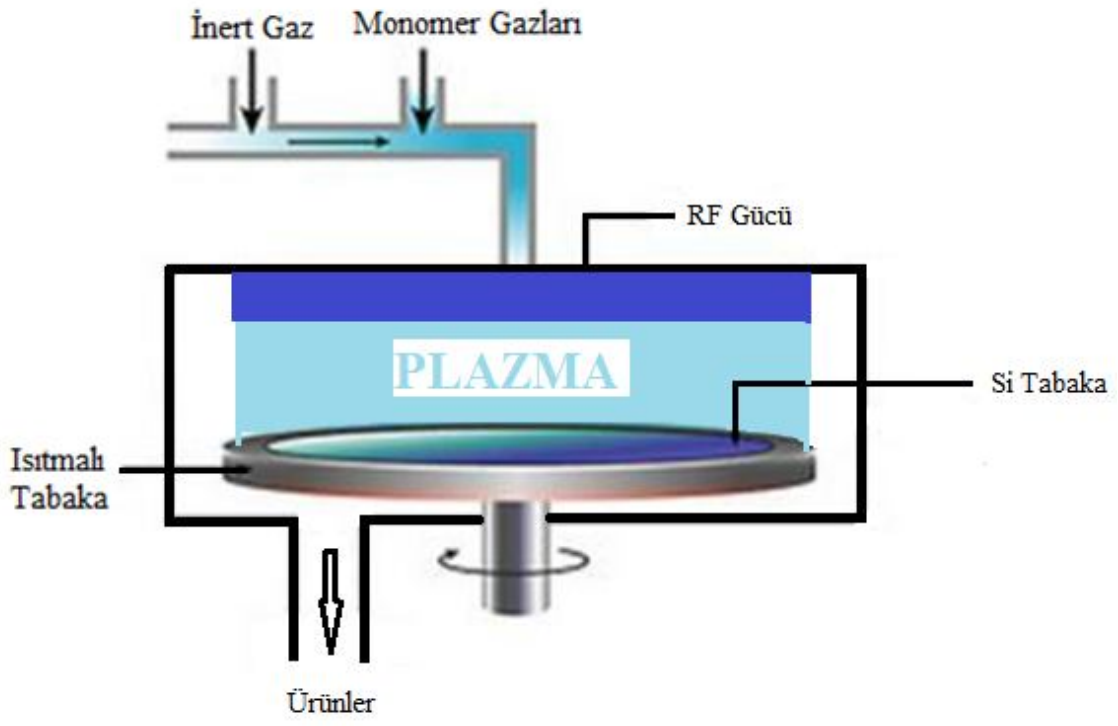
Fiber seramik kompozit malzemelerin elde edilmesi sırasında yapıyı bir arada tutmak için kullanılan bir CVD yöntemidir. Kimyasal buhar infiltrasyon işleminde yüksek sıcaklıkta olan gözenekli bir yapıya konulan seramik ve fiberler arasından reaktif gaz geçirilir. Gaz geçişi esnasında fiberler reaktif hale gelerek fiber seramik kompozit malzemenin oluşumu sağlanır (Demir, 2015).

1.3.1.2.2.7. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD)

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi (PECVD), diğer CVD yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda ince film kaplamasına olanak sağlamaktadır.

Plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme olarak da bilinen plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yönteminin temel özelliği, reaksiyonun plazma ile aktive edilmesidir. Bu yöntem fiziksel ve kimyasal biriktirme olaylarının karışımıdır (Martin, 2009).

PECVD yöntemi; buhar fazındaki bileşenlere elektrik deşarjı uygulanarak katı film oluşturmak için yapılan biriktirme yöntemi olarak adlandırılır. PECVD yönteminde, gaz molekülleri elektronların etkisi ile ayrışarak nötr, iyon ve radikal türleri oluştururur. Bu reaktif türler yüzeye ulaşıp, iyonik ve/veya serbest radikal mekanizması oluşturarak birbirleri ile reaksiyona girip film oluştururlar. Gaz molekülleri termal enerji yerine enerjik elektronlar ile aktif hale geldiği için PECVD yönteminde daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında çalışılabilmektedir. Örneğin filmler, 300 °'den daha düşük sıcaklıklarda biriktirilebilir (Bunshah, 2011). Şekil 1.9' da PECVD sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.9. PECVD sisteminin şematik gösterimi

PECVD ilk olarak 60' lı yıllarda yarıiletken uygulamaları için uygulanmıştır. O zamandan beri hızla gelişmiş ve oldukça önemli bir CVD yöntemi olmuştur. PECVD yönteminde yüksek kalite ve plazma oluşumunun tekrarlanabilirliğini sağlamak için birçok kontrol edilebilir parametre vardır. Dış parametreler basınç, gaz akışı, deşarj uyarma frekansı, güç iken; elektron yoğunluğu, elektron enerji dağılım fonksiyonu, elektriksel potansiyel iç parametreler olarak adlandırılır (Martin, 2009).

Plazma film kaplamaları biyomalzemeler, korozyon ve oksidasyondan koruma amaçlı alanlar, optik, elektrik- elektronik araçlar, metal polimer ara yüzeyinde yapışma özelliğini artırmak amacıyla ve ayrıca kompozit malzemelerin ara yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Candan, 2001).

PECVD yönteminin avantajları:

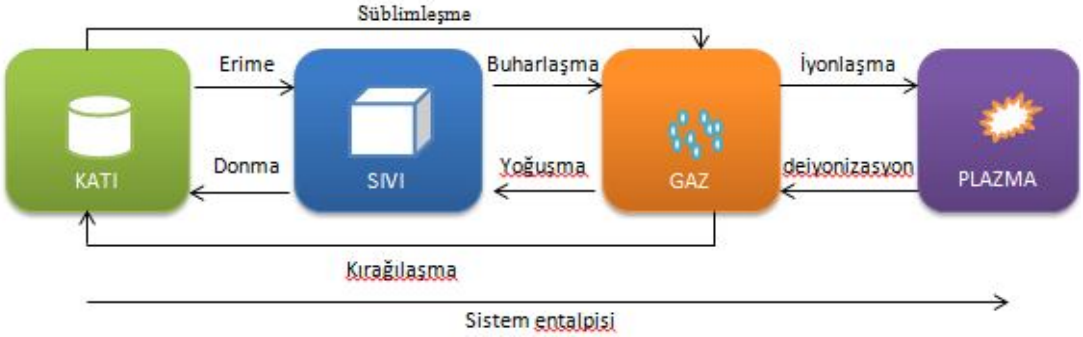
- Yöntem çözücü kullanmayı gerektirmez.
- Daha düşük sıcaklıkta film oluşturulur. Bu sayede düşük maliyet ile film biriktirme işlemi yapılabilmektedir.
- Narin yüzeylerle çalışılabilme olanağı vardır.
- Filmler substrata kuvvetli bir şekilde yapışabilmekte ve güçlü bağlara sahip olmaktadır.
- Diğer CVD yöntemlerine göre yüksek biriktirme hızına sahiptir (Bunshah, 2011).

1.4. Plazmanın Tanımı ve Özellikleri

Maddenin katı, sıvı, gaz ve plazma olmak üzere dört hali vardır. Maddeye enerji verilerek sırasıyla katı sıvı gaz ve plazma hali elde edilebilir. Şekil 1.10'da maddenin dört hali gösterilmiştir. Plazma en genel tanımıyla iyonize olmuş gaz anlamına gelmektedir ve bu terim ilk kez 1929'da Irving Langmuir tarafından kullanılmıştır.

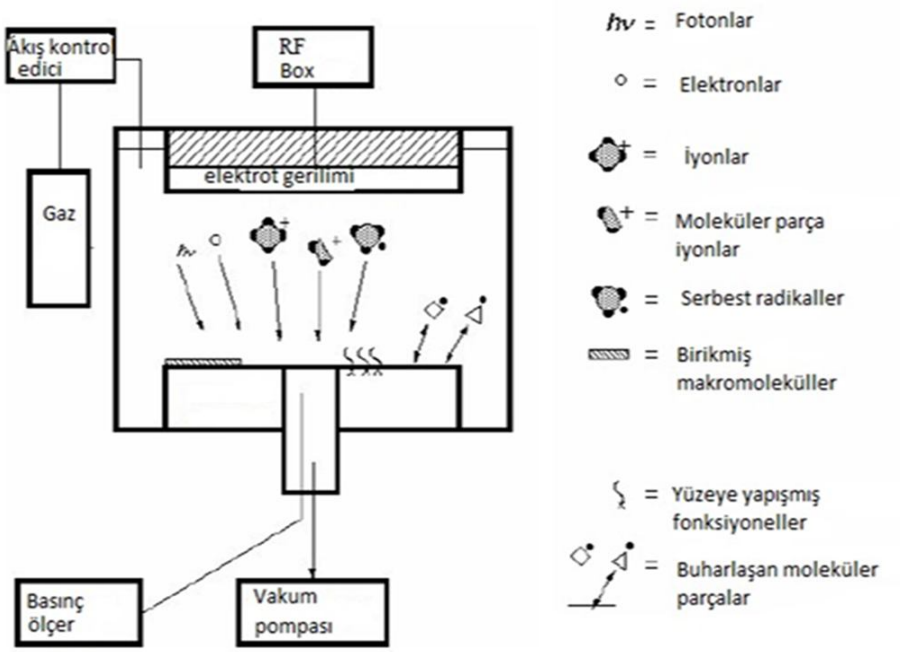
Termal dengedeki katı bir madde, genellikle sabit basınçta sıcaklığının arttırılması ile sıvı hale geçmekte, sıcaklık arttırıldıkça gaz haline geçmektedir. Yeterince yüksek bir sıcaklıkta gaz içindeki moleküller, rastgele yönlerde serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrışmaktadır (Thompson, 1962).Eğer sıcaklık daha da artarsa maddeyi oluşturan atomlar veya moleküller arasındaki uzaklık artarak serbest yüklü elektronlar oluşur (Wintenberg ve ark., 2006). Ama bazı atomlar nötr kalmaya devam eder. Sonuç olarak pozitif yüklü parçacıklar yani elektronlarını kaybetmiş atomlar

(iyonlar), negatif yüklü parçacıklar (elektron) ve yüksüz parçacıklar oluşur. Bu parçacıklar arasında kimyasal olarak çok aktif olan yüksek konsantrasyonda serbest radikaller, atomik veya moleküler parçacıklar bulunabilir (Laroussi ve ark., 2003).



Şekil 1.10. Maddenin dört hali

Plazma içerisinde radikaller, iyon, elektron, uyarılmış atom, foton ve nötr atom veya molekül içeren bir karışımdır. Şekil 1.11' de plazmadaki türler gösterilmiştir. Serbest elektrik yükü sayesinde plazma yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptir ve elektromanyetik alanlardan kolaylıkla etkilenir (Kutlu, 2003).



Şekil 1.11. Plazmadaki türler

Plazmanın en önemli özelliklerinden biri; sanki yüksüz olmasıdır. Yani, artı ve eksi elektrik yüklü parçacıklar birbirinden bağımsız hareket ederken, sistemin bütünüyle sanki yüksüz olmasıdır. Evrenimizin %99'u plazma halindedir. Güneş, güneş rüzgârları,

iyonosfer, yıldızlar ve yıldızlar arası uzay hep plazma durumundadır. Bu plazmalar doğal plazmalardır. Doğal olarak oluşan bu plazmaların yanı sıra laboratuvar ortamlarında yapay plazmalar da elde edilebilir. Bunun için birçok teknik vardır. En çok bilinenleri foto iyonizasyon ve elektriksel deşarj tekniğidir. Foto iyonizasyon tekniğinde atom iyonlaşma enerjisinden daha yüksek enerjilere sahip fotonları soğurur. Fazla enerji elektron iyon çiftine kinetik enerji kazandırır. Elektriksel deşarj tekniğinde ise serbest elektronlar uygulanan elektrik alan vasıtasıyla hızlandırılır ve atomlara çarparak onları iyonize etmesi sağlanır (Bittencourt, 2004).

1.4.1. Plazmanın sınıflandırılması

Plazmalar üretim yöntemlerine göre sınıflandırıldığı gibi sıcaklık, basınç, parçacık yoğunluğu ve iyonizasyon seviyelerine göre de sınıflandırılabilir (Cai, 2006; Akan, 2006).

1.4.1.1.Sıcaklığına göre sınıflandırma

Plazmayı oluşturan parçacıkların sıcaklığına göre plazmalar

- Toplam termodinamik dengede olan plazmalar (TTD Plazma),
- Lokal termodinamik dengede olmayan plazmalar (Non-LTD Plazma),
- Lokal termodinamik dengede olan plazmalar (LTD Plazma),

olarak üç farklı grupta incelenebilir (Thompson, 1962; Akan, 2006).

Toplam termodinamik dengede olan plazmaya güneş ve yıldızlarda oluşan plazmalar örnek verilebilir. Bu plazmalar sıcak plazmalardır. Bu plazmada, plazma içinde bulunan elektron, iyon ve nötr atomların sıcaklıkları birbirine eşittir (Akan, 2006).

Lokal termodinamik dengede olmayan plazmalar düşük sıcaklıklarda üretilen plazmalardır. Bu plazmalara soğuk plazmalarda denir. Elektron, iyon ve nötr atomların sıcaklıkları eşit olmayıp, elektronların sıcaklıkları oldukça yüksek nötr atomların sıcaklıkları düşüktür. İnce katmanların (layer) biriktirilmesinde ve aşındırılmasında kullanılır. (Grill, 1993; D'Agostino, 1990; Yasuda, 1985).

Lokal termodinamik plazmalar atmosfer basıncında laboratuvar koşullarında oluşturulabilmektedir. Bu plazmada foton haricinde diğer türlerin sıcaklıkları aynıdır (Nehra ve ark., 2005; Verschuren ve ark., 2005).

1.4.1.2. Basıncına göre sınıflandırma

Atmosferik basınçlı ve vakumlu plazma olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu plazmalar aşılama, fonksiyonelleştirme gibi yüzeyde değişiklikler elde etmek için kullanılır.

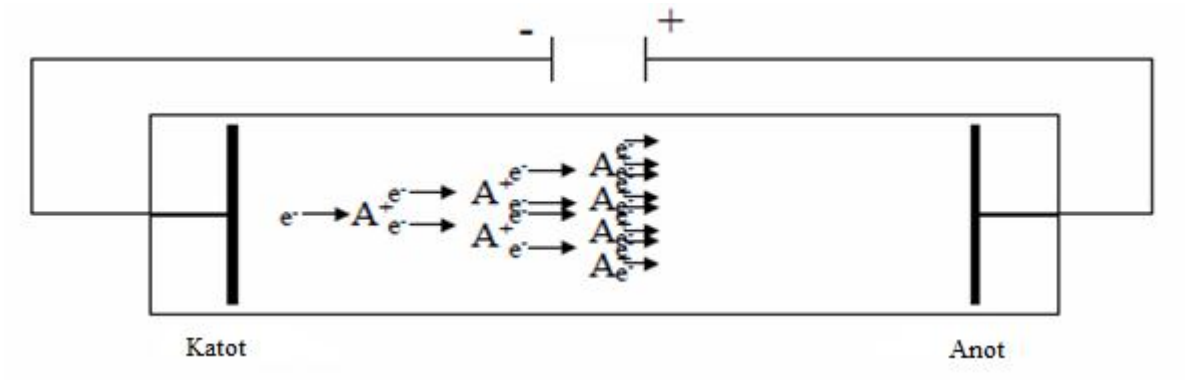
Vakum plazma, elektron, iyon, V-UV (vakum ultraviyole) ve UV ışınlarının sinerjik etkisi yüzey modifikasyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek enerjili elektronların plazma ortamındaki hareketi, yüzeyde ya da yüzeye yakın yerlerde kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine sebep olur (Cireli, 2006).

Atmosferik basınçlı plazmalar, açık hava basıncında meydana gelen plazmalardır. Ancak elde edilen etkiler vakum plazmadaki kadar etkili değildir. Bu plazmalar yüzey değişimi, çevresel ve biyomedikal işlemler gibi alanlarda uygulanmaktadır(Aktan, 2011). Atmosferik basınçlı plazmaların avantajı herhangi bir vakum donanımı olmadan diğerlerine göre düşük enerji ile kimyasal etkin türlerin yüksek yoğunluklarda üretimini sağlamasıdır (Hensel ve ark., 2009).

1.4.1.3. Plazma deşarj türlerine göre sınıflandırma

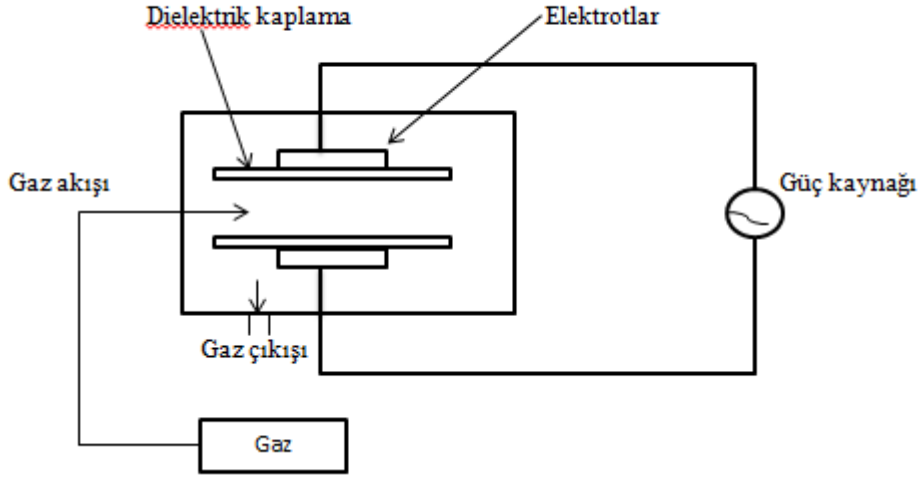
Plazma üretimi sırasında kullanılan ekipman özelliklerine göre; parlak dielektrik bariyer deşarj, parlak (glow) deşarj, korona deşarj olarak sınıflandırma yapılabilir.

Parlak (glow) deşarj, düşük ve atmosferik basınç altında inert ya da reaktif bir gazla üretilebilmektedir. Kapalı bir sistem içinde bir çift veya elektrotlara DC, AC, RF, MW gibi farklı gerilimler uygulanarak elde edilebilmektedir. Atmosferik basınçta oluşan parlak deşarj, üniform ve stabil olması yönünden avantaj sağlamaktadır. Potansiyel farka bağlı olarak, elektronlar katottan sürekli olarak yayılan kozmik radyasyondan etkilenerek katottan uzaklaşır ve hızlanır; gaz atomları veya molekülleri ile çarpışmaya neden olur. Bu durumda uyarılma, iyonizasyon ve parçalanma meydana gelmektedir. Bu iyonizasyon çarpışmaları sonucunda iyon-elektron çiftleri oluşmakta; iyonlar, katoda doğru hızlanmaktadır ve ortada ikincil elektronlarını serbest bırakmaktadır. Bu elektronlar, katottan uzaklaştıkça hızlanarak daha fazla iyonize çarpışmaya neden olmaktadır. Bu uyarılmış türler, ortama ışık yayar ve uyarılmış halden eski hallerine dönerler (Lynch, 2000). Şekil 1.12’ de glow deşarjın şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.12. Glow deşarjın şematik gösterimi

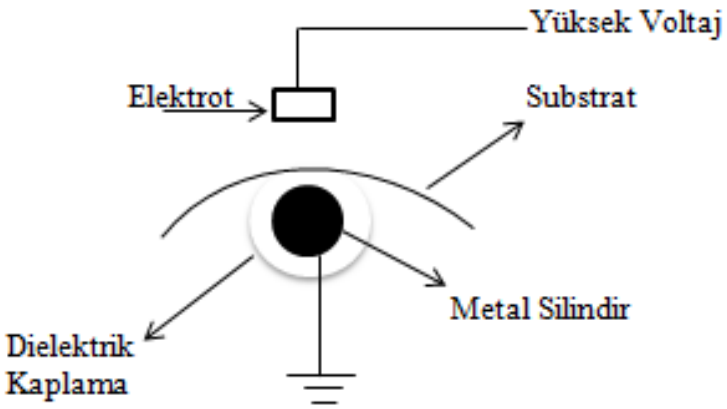
Dielektrik bariyer deşarj; atomları, radikalleri, uyarılmış parçacıkları, iyonları ve yüksek enerjili elektronları içinde barındırır. Dielektrik bariyer deşarjında, elektrotlardan bir veya ikisinde yalıtkan kullanılır. Elektrotlardan birine radyo frekansı (RF) ya da alternatif akım (AC) uygulanırken diğeri topraklanır (Kogelschatz, 2003). Dielektrik bariyer deşarjının avantajı, atmosferik basınçta bile termal olmayan plazma koşullarını taşımasıdır. Şekil 1.13' de dielektrik bariyer deşarjın şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.13. Dielektrik bariyer deşarjın şematik gösterimi

Korona deşarj atmosferik basınç altında, düşük frekansta veya atılımlı şeklindeki yüksek voltlarda bir çift elektrot arasında oluşturulur. Keskin uçlu, yüksek voltajlı elektrottan materyale doğru yönlenmiş parlak filamentlerle karakterize edilmektedir. Korona deşarj tam bir plazma değildir, iyonlaşma etkisi ile elektronlar ve iyonlar oluşmaktadır. Deşarj sonucu oluşan elektronlar, iyonlar, uyarılmış nötr türler ve fotonlar polimer yüzeyi ile reaksiyona girerek yüzey radikallerinin oluşumunu sağlarlar. Bu radikaller yüzeyde etkili bir kimyasal değişiklik sağlayan fonksiyonel grupları oluşturmak için tekrar

düzenlenmektedir. Üniform olmaması, yüzeyde küçük deliklerin oluşması, proses kontrol zorluğu bu işlemin dezavantajları arasında sayılabilmektedir (Verschuren ve ark., 2005; Canup, 2000; Dai ve ark., 2001). Şekil 1.14' de krona deşarjın şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.14. Krona deşarjın şematik gösterimi

1.4.1.3.1. RF glow deşarj

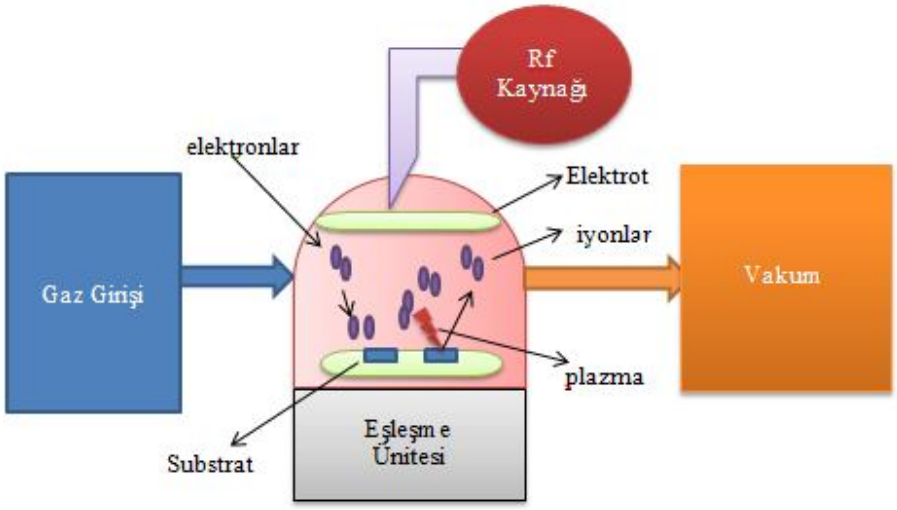
Radyo frekans deşarjı (RF), bir vakum bölmesinin içine yerleştirilen iki düzlemsel elektrottan oluşur. Frekans yeterince yüksek olmalıdır. RF deşarjı genellikle 13.56 MHz frekansında olup elektrik alan etkisiyle deşarj uyarılmaktadır. Elektronlar, RF alanındaki gücü absorbe ederek esnek ve esnek olmayan çarpışmalara doğru iletilirler. Yüksek iyonlaşma derecesinde elektron-iyon çarpışmaları olmaktadır. Esnek çarpışmalar boyunca elektronlar çok büyük bir enerji kaybı yaşamazlar fakat yönleri değişmektedir. Eğer bu yön değişimi elektrik alan değişimi ile aynı zamana denk gelirse elektronlar ekstra enerji kazanırlar. Sonuç olarak, RF deşarjı, elektronlara ekstra enerji kazandırır. Bu elektrik alanın düşük olduğu zamanlarda da geçerlidir (Denes ve ark., 2004).

RF plazma plazma reaktörü duvarlarıyla etkileşim halinde olan gazın soğumasından ve elektron-nötr parçacık çarpışma frekansının düşük olması nedeniyle termal dengede değildir. Bu plazmalar polimer yüzey modifikasyonlarında oldukça fazla tercih edilmektedir (Güleç, 2011). Şekil 1.15' de Rf glow deşarjın şematik gösterimi verilmiştir.

RF plazmanın avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- RF plazmada güç, gerçek akımla değil yer değiştirme ile iletilmektedir. Böylece daha az elektron ve elektrotlara daha az iyon bombardımanı, RF gücünün daha kolay iletilmesi, elektrotlar için daha az ısı gerekliliği anlamına gelmektedir.
- RF plazma, AC ve DC plazmalarına göre daha kararlı bir işletime sahiptir.
- RF plazma, aynı elektron yoğunluğundaki DC ve AC plazmalara göre daha yüksek elektron sıcaklığı sağlamaktadır. Bu da serbest radikallerin sayısını artırmada, plazma-kimyasal reaksiyonlarda, ayrışma ve iyonlaşma reaksiyonlarında istenen bir durumdur.

- RF plazma, genel olarak DC ve AC plazmalara göre daha yüksek elektriksel verimliliğe sahiptir (Roth, 1995).



Şekil 1.15. Rf glow deşarjın şematik gösterimi

1.4.2. Plazma polimerizasyonu

Monomerlerin birbirleriyle bağlanarak polimer oluşturduğu kimyasal reaksiyona polimerizasyon adı verilir. Monomer küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak kendilerinden daha büyük molekülleri oluştururlar. Oluşan bu moleküllere oligomer adı verilirken, yüzlerce monomerin birleşmesinden oluşan çok daha büyük makro-moleküllere ise polimer adı verilir (Teke, 2012).

Organik gaz monomerlerinin plazma içerisinde geçirilmesiyle kaplanacak malzemenin üzerine yüksek çapraz bağlı tabakaların oluşması plazma polimerleşmesi olarak adlandırılmaktadır. Bu polimerleşmeyi açıklamak için Yasuda'nın önerdiği bir mo-

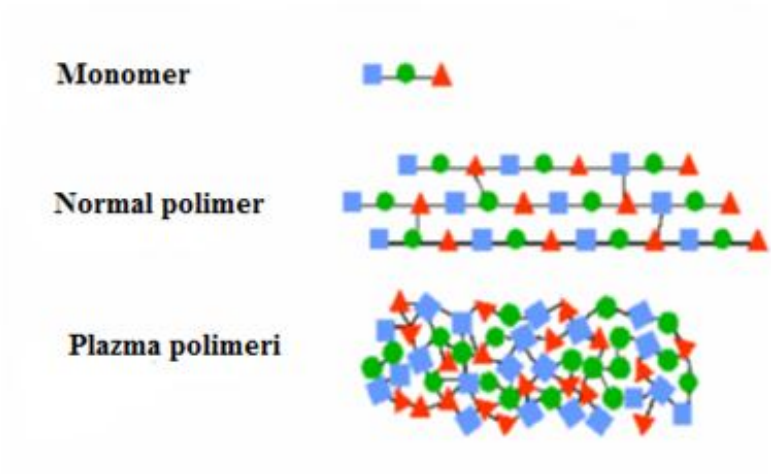
del mekanizma vardır. Bu modelde önerilen mekanizma türü birçok radikalik basamakları içeren türdedir. Genellikle, polimer zincirlerinin ortasında veya sonunda radikal noktaların oluşmasıyla polimerleşmenin oluştuğu düşünülmektedir. Bu radikaller, polimer zincirinden hidrojenin ayrılması ve C–C bağının kopmasıyla oluşabilmektedir (Grill, 1993).

Son yıllarda plazma teknolojisi yüzey modifikasyonu işlemlerinde önem kazanmaktadır. Plazma polimerizasyonu kaplama malzemesi yüzeyinde ince bir polimer tabakasının oluşmasıdır. Kaplanacak malzemeyi yüksek sıcaklığa çıkarmadan kaplamanın yapılabilmesi, polimerlerin yapısını bozmadan sadece yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirmesi bakımından plazma polimerizasyonu büyük avantaj sağlamaktadır. Plazma polimerizasyonu düşük basınç ve düşük sıcaklık plazmasında parlak (glow) deşarj yoluyla organik gaz ya da buhar ile yapılır (Teke, 2012).

Radyo frekans (RF) yük boşalımı polimerizasyon tekniği ile hidrofobik ve hidrofilik özelliği, dayanıklılık, aşınma direnci gibi özellikler değiştirilebilir. Düşük basınç plazma tekniği yüzeyde homojen ve ince bir kaplama meydana getirmesi açısından oldukça önemlidir (Yasuda, 1984). CH_4, C_2H_6, C_2F_4 ve C_3F_6 gibi organik bir monomerin polimerizasyonu ile numune yüzeyinde ince bir film oluşumu plazma polimerleşme işlemini oluşturmaktadır. Plazma polimerizasyonu, gaz fazındaki türler arasında meydan gelen reaksiyonları, bu türler ile yüzeydeki türler arasındaki reaksiyonları içerir.

Ortamda bulunan reaktif gruplar (iyonlar, serbest radikaller) RF plazma reaktöründe monomerin polimerizasyonuna katkıda bulunur. Plazma polimerizasyonu ile nanometre mertebesinde filmler elde edilmektedir ve kaplanan filmler geleneksel metotlar (kimyasal, elektrokimyasal vb.) ile oluşturulan polimerlerden genellikle çok daha farklı olmaktadır. Birçok durumda, oluşan polimerler çok dallı ve yüksek derecede çapraz bağlıdırlar ve geleneksel polimerler gibi tekrarlayan yapılardan oluşmazlar (Bogaerts ve ark., 2002).

Kullanılan gaz ve monomer özellikleri, uygulanan güç, basınç, materyal cinsi, işlem süresi, elektrot yapısı ve mesafesi, gaz akış debisi plazma yoğunluğunu etkilemektedir ki bu da elde edilen yüzeyin modifikasyonunuda etkilemektedir (Kaminska ve ark. 2002). Şekil 1.16’ da plazma polimerinin bağlanması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.16. Plazma polimeri ve geleneksel polimerlerin bağlanma farkı

1.5. Süperhidrofobik Yüzeyler

Su damlası temas açısı 150°'den büyük olan yüzeyler "süperhidrofobik yüzeyler" olarak adlandırılır. Süperhidrofobik yüzeyler damlanın yüzeyde kendiliğinden yuvarlanabilmesi için küçük temas açısı karmaşası (histerisi) ve kayma açısına sahip olmalıdır (McHale ve ark., 2004). Bilim adamları yaprakları sürekli temiz olan nilüfer (lotus) çiçeğinin incelenmesiyle süperhidrofobik yüzeyler üzerinde çalışmaya başlamışlardır. Bu bitki yaprağının üzerine düşen yağmur yuvarlanarak ilerlerken yüzeydeki tüm kirlilikleri uzaklaştırır ve geriye tamamen temiz bir yüzey bırakır (Neinhuis, 1997). Doğada nilüfer yaprağı gibi kendiliğinden temizlenebilme özelliğine sahip çok fazla yüzey mevcuttur. Drosera, kuşların kanatları, okaliptüs, kelebekler, balinaların yüzeyleri, tahtakurusu, ördek tüyü ve su örümceğinin bacakları bu yüzeylere örnek olarak verilebilir (Lee, 2004).

Son yıllarda hidrofobik yüzeylerin hazırlanması ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yüzeylere su ve yağ itici özellik kazandırmak amacıyla kullanılan maddeler, katı yüzey üzerinde dağılmadan tutunabilen farklı yapıdaki kimyasallardır. Hidrofobik yüzeyleri oluşturmak için kullanılacak olan kimyasalların; katı yüzeyin serbest yüzey enerjisini düşürmesi veya yüzeyin pürüzlülüğünü arttırması gerekmektedir.

Süperhidrofobikliğin ölçüsü olan temas açısını arttırmak için iki temel yaklaşım kullanılır:

- Kimyasal metot
- Geometrik metot

Kimyasal metot da yüzeyin kimyasını değiştirerek daha düşük yüzey enerjili yüzey elde edilir. Yüzeylerin hidrofobik özelliğini arttırmak için kullanılan maddeler genellikle düşük yüzey enerjisine sahip olan florokarbonlardır (Chen, 1999). $–CF_3$ grupları içeren yüzeylerin düşük serbest yüzey enerjisine sahip olduğu bilinmektedir. Çünkü flor küçük atomik yarıçapa ve bütün atomlar içinde en büyük elektronegatifliğe sahiptir bu nedenle C atomu ile kararlı kovalent bağ oluşturur ve böylece düşük yüzey enerjili yüzeyler elde edilir. Flor elementi karbon, hidrojen gibi diğer atomlarla yer değiştirdikçe serbest yüzey enerjisi artar. Fonksiyonel grupların yüzey gerilimi; $-CF_3 < -CF_2H < -CF_2 < -CH_3 < -CH_2$ şeklinde sıralanır.

Geometrik metot da ise yüzeyin pürüzlülüğü arttırılarak yüzey alanı arttırılır ve temas yüzeyinin hidrofobiklik özelliği yükseltilmiş olur. Hidrofobik bir yüzeyde pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı 120°'yi geçmez. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasına neden olduğu için aradaki etkileşim azalır, dolayısıyla temas açısı hidrofobik yüzeylerde artar (Kartal, 2009).

Süperhidrofobik yüzeyler otomobil ön camları, gözlük camları, güneş pilleri için cam kaplamalar, uydu ve çatı malzemeleri, solar enerji panelleri, klima ve havalandırma sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

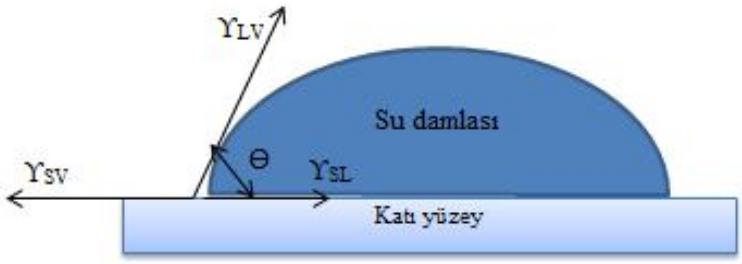
1.6. Yüzey Gerilimi

Temas açısı, düz ve yatay bir düzlem üzerinde olan katı üzerine bir sıvı damlası damlatılarak ölçülür. Katı yüzey ile temas halinde olan sıvı arasında bir açı meydana gelmektedir. Yüzeyler arasında oluşan bu açıya temas açısı denir. Denge temas açısı yüzey şartlarına bağlıdır (Erbil, 1997). Yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki bağıntı Young denklemi ile açıklanır :

$$\cos \Theta = \frac{\Upsilon_{SV} - \Upsilon_{SL}}{\Upsilon_{LV}} \qquad (1.1)$$

Yüzey gerilimi katı ve sıvılara ait bir özelliktir. Serbest yüzey enerjisi, bir maddedeki molekülleri yoğun fazdan yüzeye getirerek yüzey alanını $1m^2$ arttırabilmek için gerekli olan iştir ve " Υ " ile gösterilir. Yüzey enerjisi; sadece sıvıların yüzeyleri için değil, katıların yüzeyleri ve çeşitli fazların ara yüzeyleri için de geçerlidir (Bağçeci, 2010). Burada adlandırılan 'Υ_{SV}' gaz-sıvı arasındaki yüzey gerilimi, 'Υ_{SL}' sıvı-katı yüzey

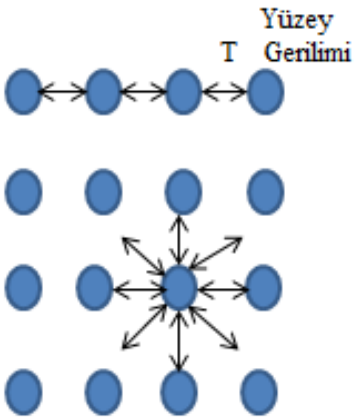
gerilimi ve 'Υ_{LV}' gaz-sıvı yüzey gerilimidir. Şekil 1.17'de sıvı damlasının düzgün katı bir yüzeyde yüzey gerilimi bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Sıvı damlasının düzgün katı bir yüzeyde yüzey gerilimi bileşenleri

Young' a göre yüzey gerilimi, gerilmiş zardır. Sıvı içindeki molekül kendini çevreleyen diğer moleküllerden her yönden eşit çekim kuvvetiyle etkilenir. Bu etki sıvı içindeki molekülün daha kararlı olmasını sağlar. Sıvı yüzeyindeki moleküller buhar fazındaki birim hacimdeki molekül sayısı sıvı fazından çok daha az olduğundan sıvı yüzeyindeki kuvvet vektörü dengelenmemiş olur. Yüzeydeki moleküller ise tek yönlü molekül alanı etkisiyle sıvının içerisine doğru çekilirler. En kuvvetli çekici kuvvetler daha büyük yüzey alanı yaratırlar (Büklü, 2006). Şekil 1.18'de moleküllerin sıvı içerisindeki birbirleriyle etkileşimleri gösterilmiştir.

Yüzey geriliminin birimi (N/m)' dir. Maddelerin yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi boyutsal olarak eş değerdir (N/m = J/m^2 = kg/s^2) ve saf sıvıların buharları ile dengede olduğu durumda nümerik değerleri birbirine eşittir. Ancak yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi terimleri birbirinden farklıdır. Serbest yüzey enerjisi termodinamikte temel özelliktir. Yüzey gerilimi yüzeyde hiç adsorpsiyon olmadığı durumlarda serbest yüzey enerjisine eşit alınabilir. Diğer yandan; yığın basıncı biriminin (N/m^2) iki boyutsal analoğudur ve bu yüzden yüzey gerilimi iki boyutlu negatif basınç olarak kabul edilebilir (Cansoy, 2011).



Şekil 1.18. Sıvı içerisinde ve yüzeyinde moleküllerin birbirleriyle etkileşimleri

Sıvılar arasındaki ara yüzey serbest enerjisi hem boyutsal ve hem de nümerik olarak ara yüzey gerilimine eşittir (Erbil, 2006).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Sandrin ve arkadaşlarının (2000) yılında yaptıkları çalışmada düşük basınçta radyo frekans 13,56 MHz plazma ile cam üzerine C_3F_6 kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. 750 mtorr basınçta 200 W deşarj uygulanarak 5 dk boyunca Ar gazı ile yüzey aktifleştirilip ardından farklı sürelerde 100 W deşarj gücü ile 1400 mtorr basınç altında biriktirme işlemi tamamlanmıştır. İşlem süresi arttıkça kaplama kalınlığının arttığı gösterilmiştir. Yüksek birikme oranının yüksek plazma gücü uygulanmasıyla arttığını ve yüksek derecede çapraz bağlanma olduğunu anlatmaktadır. Yüksek reaktör basıncı reaktif türlerin konsantrasyonunu dolayısıyla C_3F_6 içerisinde ikili bağları arttırmaktadır. Plazma floropolimer yüzey üzerinde küresel partiküller şeklinde depolanmakta ve yüzeye güçlü bir şekilde yapışmaktadır.

Lau ve ark. (2003) yılında yaptıkları çalışmada plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi ile silikon tabaka üzerinde karbon nano tüplerini dikey şekilde biriktirmişlerdir. Daha sonra karbon nano tüplerin üzerine Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (HFCVD) yöntemi ile Politetrafloroetilen biriktirmişlerdir. Kaplama ile oluşan pürüzlü yüzeyler, düşük yüzey enerjili monomerler ile kaplandığında yüzeylerin çok yüksek temas açısına sahip olduğu, kirlenmeyen ve su tutmayan yüzeyler haline geldiği gözlemlenmiştir.

Mao ve Gleason (2006) yılında yaptıkları çalışmada Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD) yöntemini kullanarak 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodekafloroheptil akrilat (DFHA) ve perfloroalkiletil metakrilat (PFEMA) ile GMA' nın kopolimer filmlerini sentezlemişlerdir. Yapılan kaplamalarda monomer besleme oranları değiştirilerek P(GMA-co-DFHA) ve P(GMA-co-PFEMA) kopolimerlerindeki florlu akriliklerin mol yüzdesi %19 ve %65 arasında değiştirilmiştir. Kopolimerdeki GMA oranı arttıkça mekanik özelliklerin arttığı gözlemlenmiştir. Yüzey üzerinde florlu yapıların artması ile düşük yüzey enerjili filmlerin oluştuğu XPS analizi ile doğrulanmıştır. Düşük yüzey enerjili ve mekanik özelliği iyi olan bu yüzeylerin birçok uygulamada kullanılabileceği öngörülmüştür.

Yao ve ark. (2011) yılında yaptıkları çalışmada süper su itici yüzeylerin hangi yöntemlerle oluşturulabildiği araştırılmıştır. Elde edilen süper su itici yüzeylerin günlük hayatta kullanılabilecek uygulama alanlarının neler olduğuna dair kapsamlı bir çalışma yürütmüşlerdir. Süper su itici yüzey elde etmek için kullanılan metotlar arasında CVD yönteminin diğer yöntemlere göre en önemli avantajının narin yüzeylere dahi nanomet-

re seviyesinde ince film kaplamaların yapıldığı ve düşük yüzey enerjili materyallerin bu yöntemle kolaylıkla kaplanabildiği gözlemlenmiştir.

Li-Qiang ve ark. (2008) yılında yaptıkları çalışmada epoksi yüzeylerin oluşturulmasında alternatif bir plazma polimerizasyonu göstermişlerdir. Atılımlı plazma polimerizasyonu ile biriktirilen epoksit fonksiyonel ince filmler sayesinde DNA sensörleri kolayca elde edilmiştir. Farkı yüzeylere PGMA filmlerinin biriktirilmesi DNA sensörleri için oldukça umut verici bir çözüm olduğu gösterilmiştir.

Coulson ve ark. (2000) yılında yaptıkları çalışmada Perfloro alkil zincirli monomer kullanılarak sürekli dalga plazma polimerizasyonu ve atılımlı plazma polimerizasyonu ile düşük yüzey enerjili filmler üretilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda atılımlı plazma polimerizasyonu ile katı yüzeyleri solvent kullanılmadan fonksiyonelleştirilmiştir. Bunun sonucunda düşük yüzey enerjili ve düşük yüzey gerilimli sıvılara karşı mükemmel iticilik gösteren filmler elde edilmiştir.

Hynes ve ark. (1996) yılında yaptıkları çalışmada, RF plazma polimerizasyonu yöntemi ile Perflorosiklohekzan biriktirmişlerdir ve biriktirme işlemi sürekli ve atımlı plazma olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilerek, Perflorosiklohekzan'ın sürekli plazma polimerizasyonu ve atımlı plazma polimerizasyonunun karşılaştırılması amaçlanmıştır. Biriktirilen filmlerin kimyasal karakterizasyonu X-ray fotoelektron spektroskopi (XPS) ile açığa çıkarılmıştır. Yapılan çalışmada, atılımlı plazma polimerizasyonu ile biriktirilen filmde daha az çapraz bağlanma görülmüştür.

Coclite ve ark. (2012) yılında yaptıkları çalışmada bağımsız deney parametrelerini aynı tutarak başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD), PECVD ve başlatıcılı plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (iPECVD) yöntemiyle organosilikon kaplamaları yapmışlardır. iCVD ve PECVD yöntemine alternatif iPECVD yönteminin bu iki yönteme olan benzerlikleri ve farklılıkları karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, bu üç yöntem kullanılarak yapılan kaplama işlemlerinde arzu edilen en yüksek biriktirme hızının iPECVD yöntemi ile olduğu gözlemlenmiştir.

Teare ve ark. (2002) yılında yaptıkları çalışmada sürekli plazma polimerizasyonu ile polimerik nano küreler elde etmişlerdir. Bu çalışmada PECVD yönteminin, monomerlerin yan yana dizilerek uzun zincirli polimer oluşumunu desteklemesinin yanı sıra yan reaksiyon (fragmantasyon, çapraz-bağlanma vb.) oluşumunu minimuma indirmesi gözlemlenmiştir. 1H,1H,2H,2H-Perflorooktil akrilat monomeri kullanılarak PECVD ile yüksek temas açısına sahip yüzeyler biriktirilmiştir.

Orhon (2012) yılında yaptığı çalışmada plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile tantal katkılı elmas benzeri karbon ince filmi üretimi yapmıştır. Önce yüzeyi tantal ile kaplayarak filmin yüzeye iyi tutunması amaçlanmıştır. Daha sonra a-C:H yapısı büyütülmeye çalışılmıştır. Yapılan kaplamalar sonucunda katot zehirlenmesi olduğundan dolayı kaplamada homojenlik sağlanamamıştır.

Öztürk (2012) yılında yaptığı çalışmada plazma polimerizasyonu yöntemiyle sentetik ve deri numunelere su itici özelliği kazandırıp yüzeyin su iticilik davranışını incelemiştir. Bir silikon bileşiği olan hekzametildisiloksanı (HMDSO), argon (Ar) gazı ve toluen kullanarak sentetik ve doğal deri yüzeylerine su itici özellik kazandırmak için kullanmıştır. Farklı etkileri gözlemleyebilmek için, 100% HMDSO, 3:1 HMDSO/toluen, 1:1 HMDSO/toluen karışımları ile yüzeylerde plazma polimerizasyonu gerçekleştirilip her biri için ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır. Toluen apolar özelliğinden dolayı yüzeyin apolar karakterini geliştirmek için kullanılmıştır. En iyi yüzey hidrofobluğunun 80 W, 90 sn plazma şartlarında elde edildiğini görmüştür. Plazma polimerizasyonu sonucu yüzey pürüzlülüğünde artış görülüp bu sayede su itici özelliğinin iyileştiği açıkça gösterilmiştir.

Özgen (2011) yılında yapmış olduğu çalışmada polimetilmetakrilat (PMMA) filmlerin yüzey fonksiyonelliğinin plazma parametrelerinin değişimi ile optimize edilmesi konusunda önemli yollar önermiştir. PMMA filmlerin yüzeylerini, radyo freakanslı (RF) jeneratörü kullanarak oksijen, azot, ve argon gazları ve plazma ile farklı güçlerde 10W, 50W, 100W ve değişik zaman periyodlarında 5, 15, 30 dakika plazma uygulaması ile modifiye etmiştir. Plazma parametrelerinin hidrofobikliğe, yüzey serbest enerjisine ve yüzey kimyasına olan etkilerini incelemiştir. Sonuç olarak RF plazmanın malzemelerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesinde etkili bir yol olduğunu göstermiştir.

Tarducci ve ark. (2000) yılında yaptıkları çalışmada reaktif epoksi gruplarını atılımlı plazma polimerizasyonu yöntemi ile yüzeylere sağlam bir şekilde biriktirmiştir. Böylece bu fonksiyonel yüzeyler sonraki ideal işlemlere hazırlanmış olmakta ve ayrıca iyi yapışma özelliğini arttırmaktadır. Atılımlı plazma polimerizasyonu sayesinde tek adımda yüzeyin epoksi grupları ile fonksiyonelleştirilebildiği gösterilmiştir. Ayrıca mükemmel yapışma performansından dolayı tercih edilebileceği belirtilmiştir.

Zou ve ark. (2001) yılında yaptıkları çalışmada plazma polimerizasyonu ile silikon yüzeyler üzerine glisidil metakrilat ince polimerlerini biriktirmiştir. Farklı plazma güçleri altında biriktirme işlemi yapılması amaçlanmıştır. Düşük basınç ve düşük RF güçlerinde biriktirme işlemi yapılabildiği gösterilmiştir. Ayrıca silikon tabakaların ara

yüzey yapışmalarının geliştirilmesi ve iyileştirilmesi için bir katman olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak si tabaka ve pamuk kumaş yüzeylerine nano boyutta fonksiyonel ince film kaplamalar yapılmıştır. Deneylerde kaplama için 2,2,3,4,4,4 hekzafloro bütil akrilat (HFBA) ve glisidil metakrilat (GMA) monomerleri kullanılmıştır. Kimyasallarla ilgili bilgiler Çizelge 3.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

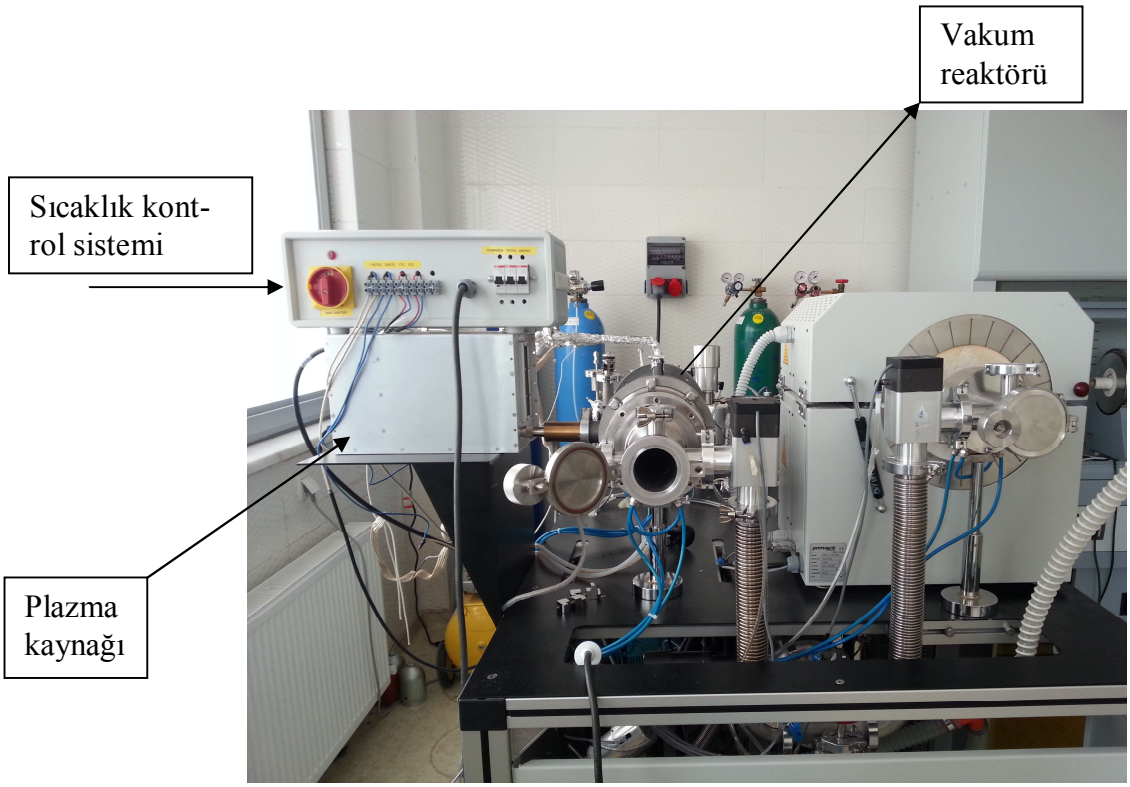
Kimyasal Adı	Alındığı Firma	Saflık Derecesi (%)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Glisidil Metakrilat	Sigma Aldrich	%97	142.15
2,2,3,4,4,4 Hekzafloro Bütil Akrilat	Sigma Aldrich	%95	236.11
Aseton	Sigma Aldrich	%98	58.08
İzopropil Alkol	Sigma Aldrich	%95	60.10
Etil Alkol	Sigma Aldrich	%96	46.07

3.2. Kullanılan Cihazlar

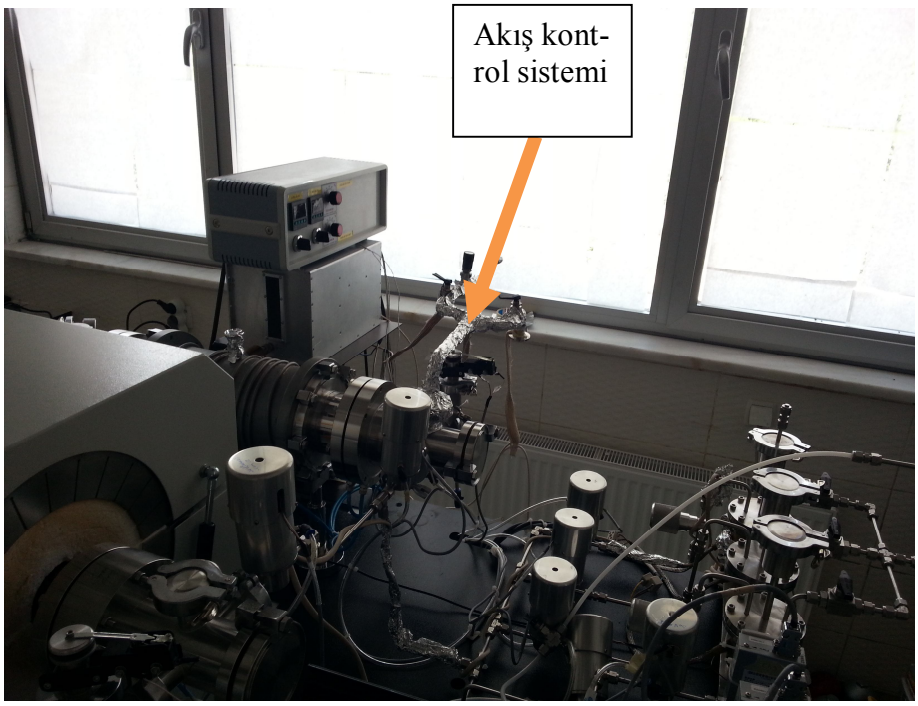
3.2.1. PECVD sistemi

Kaplamaların yapıldığı PECVD deney düzeneği şekil 3.1 ve 3.2' deki gibidir. Deney düzeneği genel hatlarıyla aşağıdaki gibidir:

- Vakum reaktörü
- Vakum pompası
- Plazma kaynağı
- Bilgisayar
- Basınç kontrol sistemi
- Reaktör soğutma sistemi
- Sıcaklık kontrol sistemi
- Reaktant besleme sistemi
- Akış kontrol sistemi
- Kompresör



Şekil 3.1. PECVD sistemi-1



Şekil 3.2. PECVD sistemi-2

PECVD reaktörü bilgisayar kontrollü olup reaktöre verilen komutlar pnömatik ekipmanlar ile (pompa açma-kapama, vana açma-kapama vb.) kompresörün sağladığı hava basıncı aracılığıyla otomatik olarak gerçekleşir.

Vakum reaktörü olarak kuvars camdan yapılmış silindirik tüp kullanılmaktadır. PECVD sistemi vakum altında tutulmaktadır. Bu vakumu oluşturmak için iki adet mekanik pompa ve bir adet turbo pompa kullanılmaktadır. Mekanik pompalar reaktörü $2*10^{-3}$ Torr basınca kadar düşürmektedir. Basıncın düşmesiyle birlikte turbo pompa devreye girerek basıncı $1*10^{-5}$ Torr'un altındaki basınçlara düşürmektedir. Bu sayede atmosferik kirlilikler minimum seviyeye indirilmektedir. PECVD sistemi sürekli vakum ortamında tutulmaktadır. Bu sayede kaplamalar çok temiz ortamda, atmosferik kirliliklerin minimum olduğu seviyede gerçekleştirilmektedir.

Vakum altında tutulan silindirik kuvars reaktöre substratlar, paslanmaz çelik malzemeden yapılmış dairesel substrat tutucunun üzerine yapıştırılarak yerleştirilir. Bu substrat tutucu çevirmeli su banyosuna bağlı olup substratları istediğimiz sıcaklığa ayarlamamıza da olanak sağlamaktadır. Şekil 3.3' de substrat tutucu gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Dairesel substrat tutucu

PECVD reaksiyonunda kullanılan sıvı fazdaki monomerler gazlaştırılıp reaktöre gönderilerek reaktör basıncı ayarlanmaktadır. Sıvı halde bulunan monomerlerin buhar basınçlarına göre monomer bileşiklerinin besleme kapları ve boru hatları ısıtıcı bantlarla belirli sıcaklıklara kadar ısıtılarak, buharlaşma sağlanmaktadır. Monomer buharlarının akışı aç-kapa vana, akış hızı ise iğne vana kullanılarak ayarlanmaktadır. Sıcaklık, bir PID kontrol edici tarafından kontrol edilmektedir.

Polimerleşme için gereken aktivasyon enerjisi reaktörün etrafına sarılı bakır sarmal antene 13.56 Mhz frekansında RF gücü uygulanarak indüktif eşleşmeli bir şekilde sağlanmaktadır.

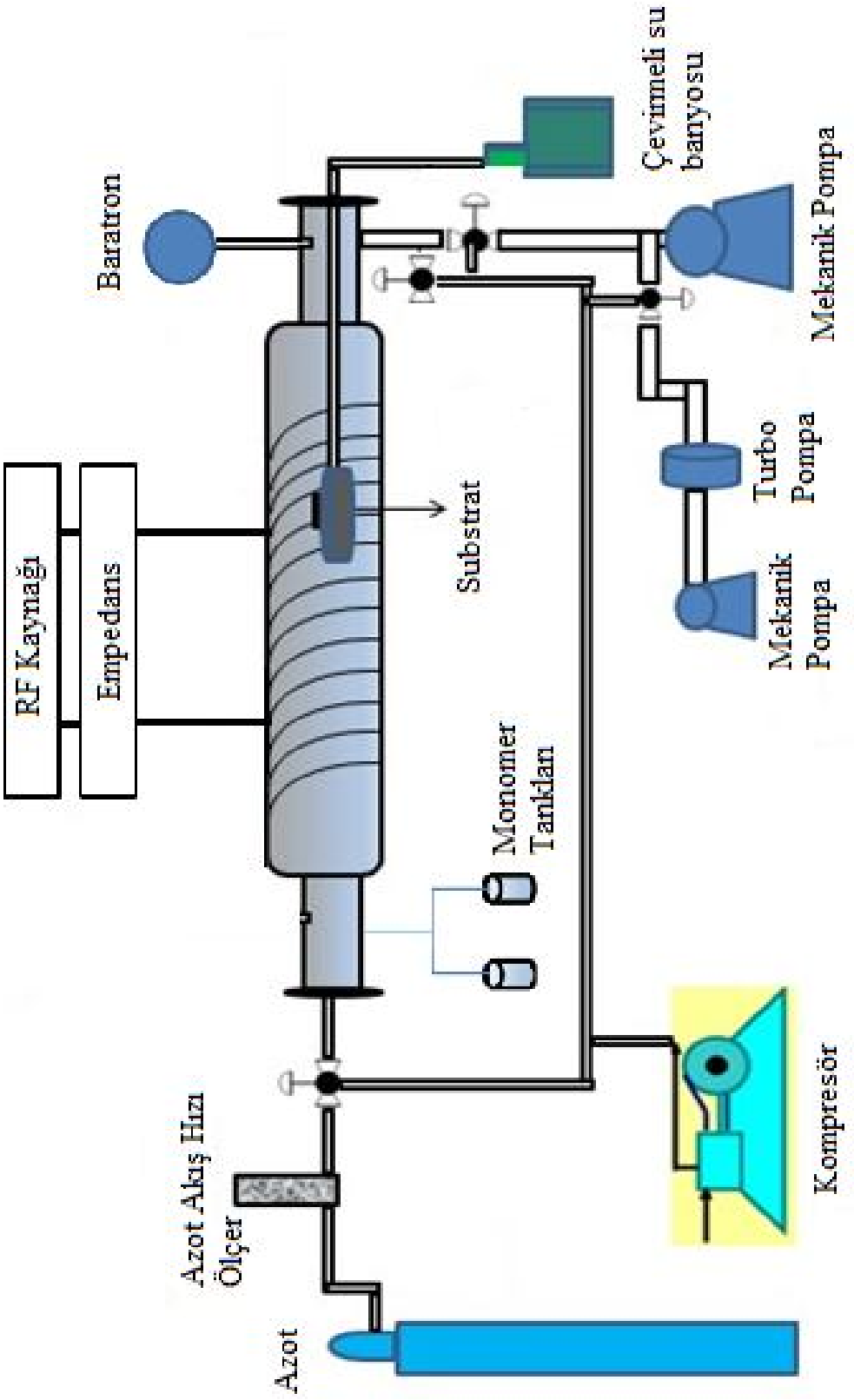
Kaplama süresince uygulanan bağımsız parametreler ;

- plazma gücü,
- substrat sıcaklığı,
- monomer sıcaklığı,
- reaktör basıncı

Bağımlı parametreler ;

- kaplama hızı
- kaplanan polimerin kimyasal ve morfolojik özellikleridir.

Reaktörde sızdırmazlıkların önüne geçilebilmesi için viton o-ringler kullanılmaktadır. PECVD reaktöründe reaksiyon oluşurken açığa çıkan yüksek sıcaklıktan dolayı o-ringlerin zarar görmemesi için, plazmayı reaktöre ileten bakır sarmal antenin plazma aktif iken ısınmasını önlenmesi için, istenenen substrat sıcaklığına ulaşmak ve sabit değerde tutumak için çevirmeli su banyoları kullanılmaktadır. Şekil 3.4' de PECVD sisteminin şematik diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 3.4. PECVD sistemi şematik diyagramı

3.2.2. Kimyasal analizlerde kullanılan cihazlar

Kaplamaların kimyasal analizleri Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) (Bruker Vertex 70) ve X-ray Fotoelektron Spektrometresi (XPS) (Specs) ile açığa çıkarılmıştır.

Kaplamaların morfolojik analizleri Taramalı Elektron mikroskobu (SEM- Zeiss Evo LS-10), Profilometre (NanoMap 500LS 3D), Nano mekanik test cihazı(CSM) ile açığa çıkarılmıştır.

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

3.3. Deneysel prosedür

PECVD sisteminde istenilen, yüksek kalitede ince film biriktirebilmek için, substrat sıcaklığı, sistem basıncı, plazma gücü gibi birçok parametre deney sırasında kontrol edilmelidir. PECVD sisteminde yapılan deneylerde her bir kaplama için aşağıdaki prosedür uygulanmaktadır:

1. Sistemdeki otomatik aç-kapa vanalar için gerekli basıncı sağlayan kompresör açılır.
2. Substrat taban sıcaklığının ayarlanmasını sağlayan, reaksiyon sırasında ısınan reaktörü ve bağlantı noktalarındaki oringleri soğutmak amacıyla da kullanılan çevirmeli su banyosu çalıştırılır.
3. Kaplanması istenilen monomerler sisteme takılır. Monomerin ve hattın ısıtılması istenirse monomer kabı ve hat ısıtıcı bantla sarılır.
4. Vakum altındaki reaktöre, substratları yerleştirebilmek için bilgisayar kontrollü sistemden vana otomatik olarak kapalı pozisyona getirilip reaktör pompadan izole edilir. Atmosfer basıncına ulaştığında reaktör açılır.
5. Çevirmeli su banyosuna bağlı substrat tutucu üzerine silikon tabaka ve kaplanacak diğer materyaller konulur. Reaktörün kapağı açılarak reaktörün içine substrat tutucu yerleştirilir.
6. Substrat tutucu, reaktörün tam ortasına gelecek şekilde yerleştirildikten sonra o-ring yardımı ile sistemin atmosfer ile bağlantısı kesilir.
7. Mekanik pompa ardından da turbo pompa çalıştırılarak reaktörün basıncı düşürülür böylece sistem vakum altına alınır.
8. Reaktöre azot gazı gönderilir.

9. Monomerlerin perj işlemi için sırasıyla, iğne vana tam açık pozisyonundayken aç-kapa vana da açılarak monomer kabları azot gazı ile yaklaşık 3-4 dk temizlenir. Temizleme işlemi bittikten sonra vanalar kapatılır.

10. Bilgisayar sistemine reaksiyonun gerçekleştirileceği basınç değeri girilir, monomerlerin vanaları açılarak sisteme gaz girişi sağlanır. Kullanılan sıvı monomerlerden 2,2,3,4,4,4 Hekzafloro Bütil Akrilat buhar basıncı düşük olduğundan dolayı ısıtılmadan buharlaştırılarak iğne vana yardımıyla reaktöre gönderilir. Glisidil Metakrilat monomeri farklı sıcaklık değerlerinde ısıtılarak buharlaştırılır ve reaktöre aç-kapa vana yardımıyla gönderilir.

11. Reaktör istenilen basınç değerine ulaştığında sistemden gaz çıkışını sağlayan vana, PID kontrollü olarak açılıp kapanarak reaktörün istenilen basınç değerine gelip, basıncın bu değerde sabit kalmasını sağlar.

12. Reaktör istenilen basınç değerine ulaştıktan sonra sisteme çalışılmak istenen plazma gücü değeri girilip set edilir ve plazma oluşturulur. Plazma oluşturulduğunda reaksiyon başlar.

13. Plazma süresi istenilen kaplama kalınlığına göre ayarlanır süre dolduğunda sistem otomatik olarak plazmayı sonlandırır.

14. Daha sonra monomerlerin vanaları ve substrat soğutucusu kapatılırken, reaktör çıkışındaki vana tamamen açılır ve reaktörden azot gazı geçirilerek, reaktör 15 dk kadar azot gazı ile temizlenir.

15. Reaktör temizlendikten sonra pompa vanası kapatılarak reaktör izole edilir. 4. adımdaki işlemler yapılarak reaktör yeniden açılır.

16. Son olarak reaktör haznesi ve kaplanacak materyallerin konulduğu substrat tutucu uygun bir çözücü ile temizlenerek sisteme tekrar yerleştirilir ve sistem vakum altına alınarak azot gazı ile temizlenir.

Bu deneysel prosedür uygulanarak yapılan parametrik çalışmalar aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir. Deneysel çalışmalarda substrat sıcaklığının, monomer akış hızlarının ve plazma gücünün kaplamaların kimyasal ve morfolojik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Çizelge 3.2. PECVD yöntemi ile biriktirilen P(HFBA-co-GMA) filmi deneysel parametreleri

Kaplanan Polimer	**RF Plazma Gücü (W)**	**Reaktör Basıncı (mTorr)**	**Substrat Sıcaklığı(^{o}C)**	**GMA Monomer Sıcaklığı(^{o}C)**	**Süre(dk)**
P(HFBA-co-GMA)	5	20	30	40	10
P(HFBA-co-GMA)	5	20	40	40	10
P(HFBA-co-GMA)	5	20	60	40	10
P(HFBA-co-GMA)	5	20	30	50	10
P(HFBA-co-GMA)	5	20	40	50	10
P(HFBA-co-GMA)	5	20	60	50	10
P(HFBA-co-GMA)	5	20	30	60	10
P(HFBA-co-GMA)	10	20	60	60	10
P(HFBA-co-GMA)	15	20	60	60	10

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kaplanan P(HFBA-co-GMA) Filmlerinin FTIR Analizi

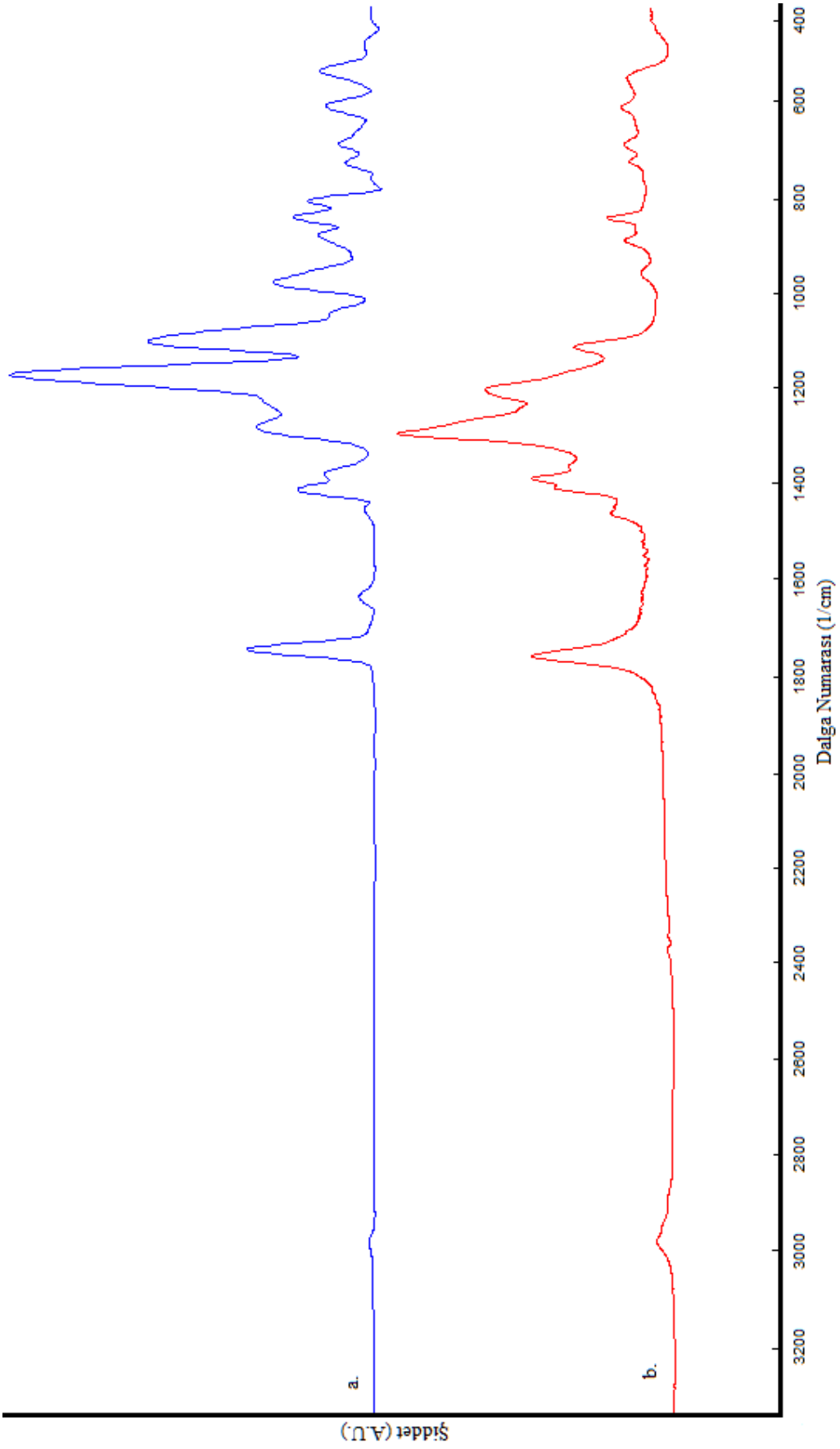
Şekil 4.1' de HFBA monomerinin ve PHFBA polimerinin FTIR spektrumu verilmiştir. HFBA monomer spektrumunda 1637 cm^{-1}' de HFBA monomerine ait C=C çift bağı için karakteristik absorbans bantı gözükmektedir. PHFBA'ya ait polimer spektrumunda bu bant gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla bu durum polimerizasyon reaksiyonunun C=C çift bağı üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

1500-1350 cm^{-1} aralığındaki pikler C-H bağına ait olup her iki spektrumda da görülmektedir. Ayrıca 1150 cm^{-1} ve 1220 cm^{-1}' deki soğurma pikleri CF_2 gerilmesine, 1760 cm^{-1} deki keskin pik C=O gerilmesine karşılık gelmektedir.

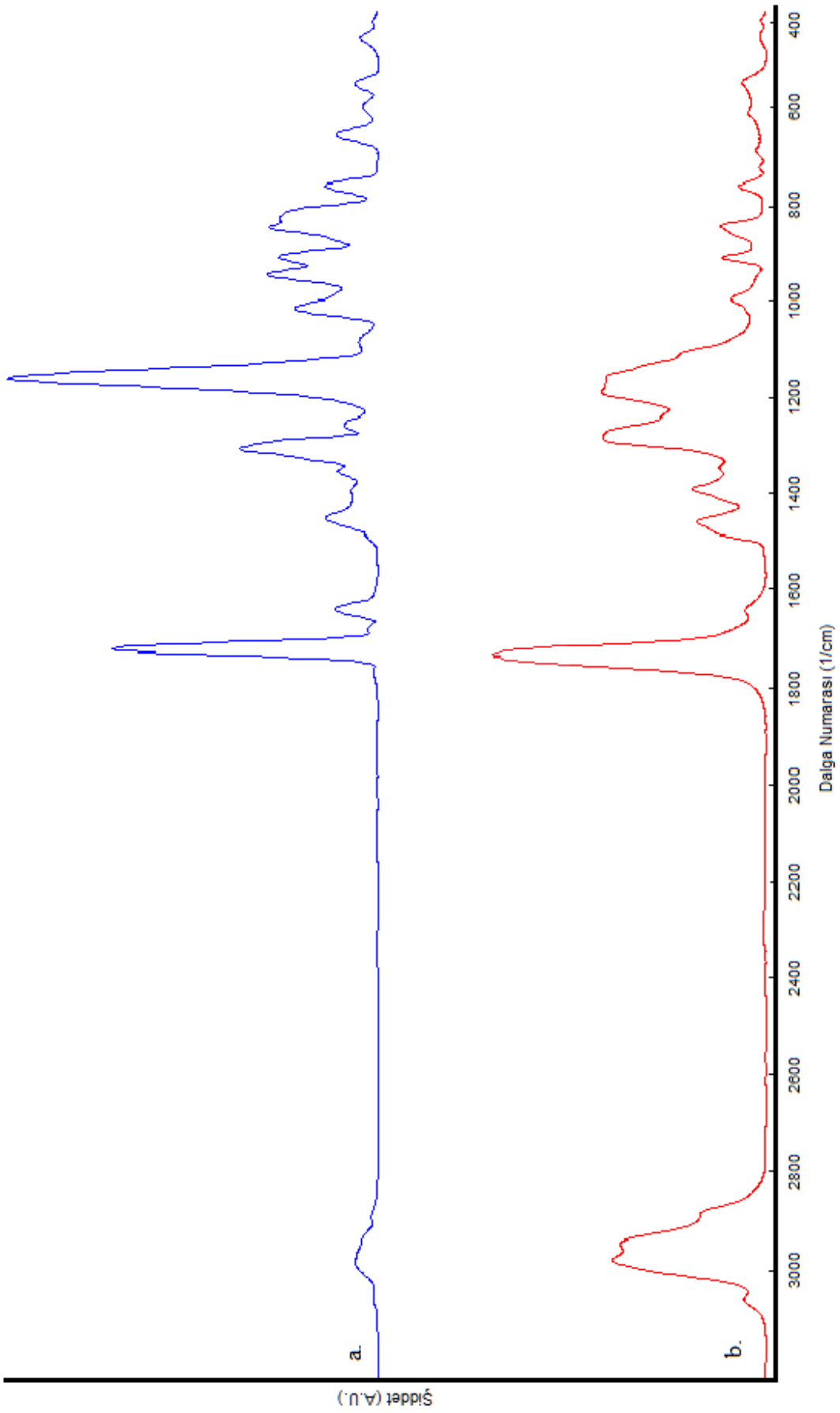
Hem monomer hem de polimer spektrumlarında floro alkil ve karbonil gruplarına ait piklerin görülmesi, PECVD yöntemi ile fonksiyonel grupların bozunmadan polimerleşerek yüzeye kaplandığını göstermektedir.

Şekil 4.2' de GMA monomer ve PGMA polimerinin FTIR spektrumu verilmiştir. 900-3100 cm^{-1} aralığındaki titreşim bantları C-H gerilmelerine aittir. GMA monomer spektrumunda 1640 cm^{-1} de gözlenen şiddetli bant C=C gerilmesine ait banttır ve ayrıca vinil grubuna ait C-H gerilmesinden kaynaklı, 3080 cm^{-1} civarında bir bant gözlemlenmektedir.

PGMA polimerinin FT-IR spektrumunda ise, 1640 cm^{-1}' deki C=C grubuna ait titreşim bandı görülmemektedir. Ayrıca monomere ait 3080 cm^{-1}' deki vinil gurubunun C-H titreşim bandı da polimer spektrumunda gözlenmemektedir. Dolayısıyla polimerizasyonun vinil grubu üzerinden gerçekleştiğini ve C=C çift bağına ait titreşim bandının polimerde kaybolmasından dolayı polimerleşmenin olduğunu söyleyebiliriz. GMA'daki epoksi gruplarının –CH gerilmesi 3040 cm^{-1}' de görülmüştür ve epoksi halkasına ait $–CH_2$ grubunun gerilmesi de 3050 cm^{-1} de görülmektedir.1250-1265 cm^{-1} aralığında görülen bant, epoksilerin simetrik halka gerilmesine ait özel bir banttır. 810-950 cm^{-1} aralığında asimetrik halka eğilmesinden kaynaklı ve 750-840 cm^{-1} arasında epoksitlerin –CH eğilmesinden kaynaklı bandlar da GMA yapısındaki epoksi gurubuna ait bantlardır. Bununla birlikte polimere ait FT-IR spektrumunda 750-840 cm^{-1}, 860-950 cm^{-1} aralığında gözlenen bandlar ile birlikte 1250 cm^{-1}' de ve 3050 cm^{-1} civarındaki bantlar çapraz bağlanmış polimer yapısında da açılmamış epoksi halkalarının bulunduğu göstermektedir.



Şekil 4.1. a. HFBA monomerinin b. PHFBA polimerinin FTIR sonucu



Şekil 4.2. a. GMA monomerinin b. PGMA polimerinin FTIR sonucu

4.1.1. GMA monomeri akış oranının filmlerin kimyasal yapılarına etkisi

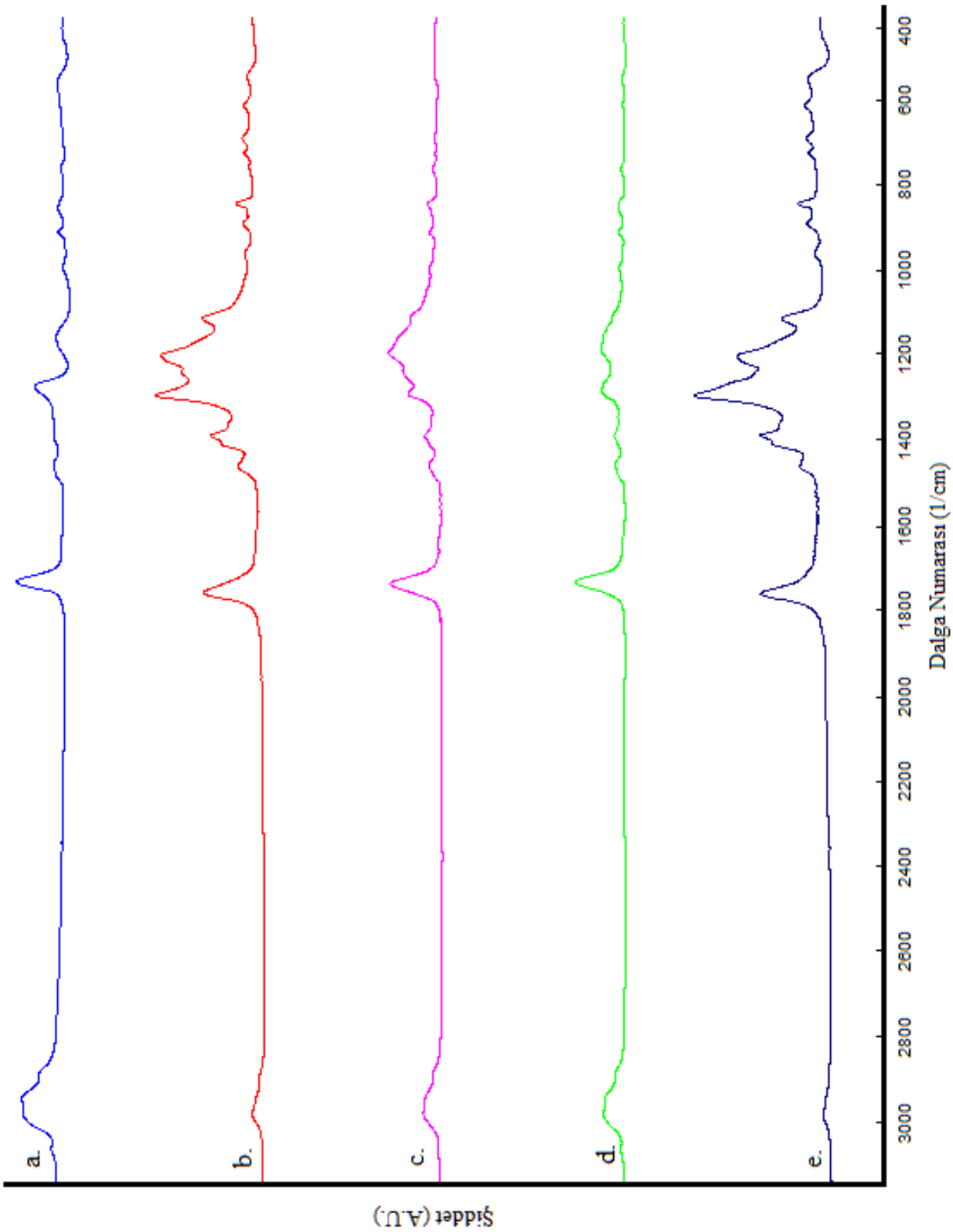
Şekil 4.3' de PHFBA, PGMA ve P(HFBA-co-GMA) polimerlerinin değişen GMA oranlarına göre FTIR spektrumları görülmektedir. Polimerizasyon deneylerinde HFBA'nın akış hızı 0.25 sccm de sabit tutulurken GMA'nın akış hızı 3.5, 5 ve 5.7 sccm arasında değiştirilmiştir. GMA monomeri arzu edilen akış hızlarını elde etmek için sırasıyla 30, 40 ve 60°C sıcaklıklara ısıtılmıştır. Bu kaplamalar 5 W plazma gücü, 200 mtorr basınç ve 60°C substrat sıcaklığında yapılmıştır. GMA ve HFBA ile kaplanmış olan numuneler bu iki polimerinde karakteristik piklerine sahiptir ve relatif pik şiddetleri molar kompozisyonlarına bağlıdır (Şekil 4.3). Polimerlerin epoksi fonksiyonellikleri reaktör içerisindeki GMA oranının artmasıyla artmıştır. Kaplanmış polimer filmindeki GMA ve HFBA nın molar fraksiyonu bulmak için Beer-Lambert denklemi kullanılmıştır (Gupta, 2006).

$$f_{HFBA} = 1 - \left(\frac{A_{epx}}{A_{C=O}}\right)_{\text{kopolimer}} \quad \left(\frac{A_{C=O}}{A_{epx}}\right)_{GMA} \tag{4.1}$$

Bu denklemde C=O bağının titreşim katsayısı GMA da ve HFBA da aynı kabul edilmiştir. A_{epoksi} 909 cm^{-1} deki epoksinin pikinin alanı $A_{C=O}$ ise GMA daki 1728 cm^{-1} deki absorpsiyon bandındaki C=O nun pik alanına karşılık gelmektedir. HFBA da ise bu pik alanı 1760 cm^{-1}'e denk gelmektedir. Bu denklemlere göre elde edilen sonuçlar çizelge 4.1' de verilmiştir. Polimer filminin kimyasal bileşenleri monomer besleme oranları değiştirilerek kolaylıkla ayarlanabildiği gözlemlenmiştir. Reaktör içerisinde HFBA nın akış oranı sabit kalırken GMA nın akış oranının arttırılması GMA nın kısmi basıncının artmasına neden olmuştur. GMA nın kısmi basıncının artmasıyla GMA monomerinin konsantrasyonu artmıştır bu sayede daha fazla GMA monomeri polimer film oluşturmak amacıyla epoksi bileşenleriyle reaksiyona girmiştir.

Çizelge 4.1. FTIR spektrumuna göre epoksi ve % CF_X değişimi

Örnek	Akış hızı (sccm)		% CFx	% Epoksi
	HFBA	GMA		
PHFBA	0.25	-	100.0	-
P(HFBA-co-GMA) 200 mtorr-5 W-GMA 40°C	0.25	3.5	91.7	8.3
P(HFBA-co-GMA) 200 mtor-5 W- GMA 50°C	0.25	5	68.3	31.7
P(HFBA-co-GMA) 200 mtorr-5 W- GMA 60°C	0.25	5.7	43.1	56.9
PGMA	-	5	0	100

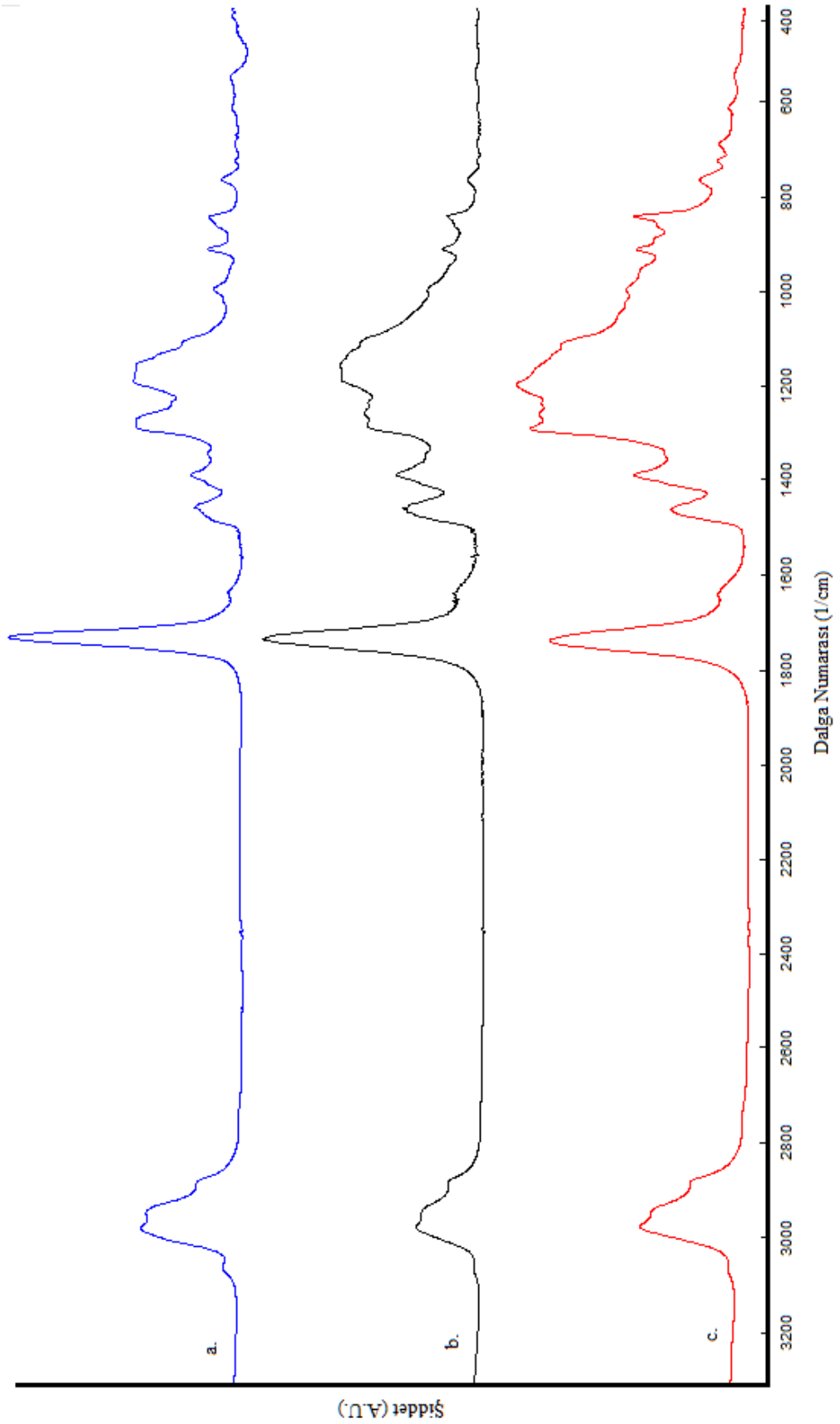


Şekil 4.3. PECVD yöntemiyle 5W plazma gücü, 200 mtorr basınç, 60°C substrat sıcaklığında kaplanan filmlerde GMA akış hızının etkisini gösteren FTIR spektrumları a.PGMA polimeri b. P(HFBA-co-GMA)-40°C, c. P(HFBA-co-GMA)-50°C, d. P(HFBA-co-GMA)-60°C, e. PHFBA monomer spektrumu

4.1.2. Plazma gücünün etkisi

Plazma gücünün kaplamaların kimyasal yapısına etkisini incelemek için reaktör basıncı, substrat sıcaklığı ve monomer akış hızları sabit tutularak farklı plazma güçlerinde kaplamalar yapılmıştır. 0.25 sccm HFBA monomeri ve 5.7 sccm GMA monomeri akış hızlarında, 200 mtorr basınç, 5 W plazma gücü, 60°C substrat sıcaklığında koşulların sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneylere ait FTIR spektrumları Şek il 4.4' de görülmektedir.

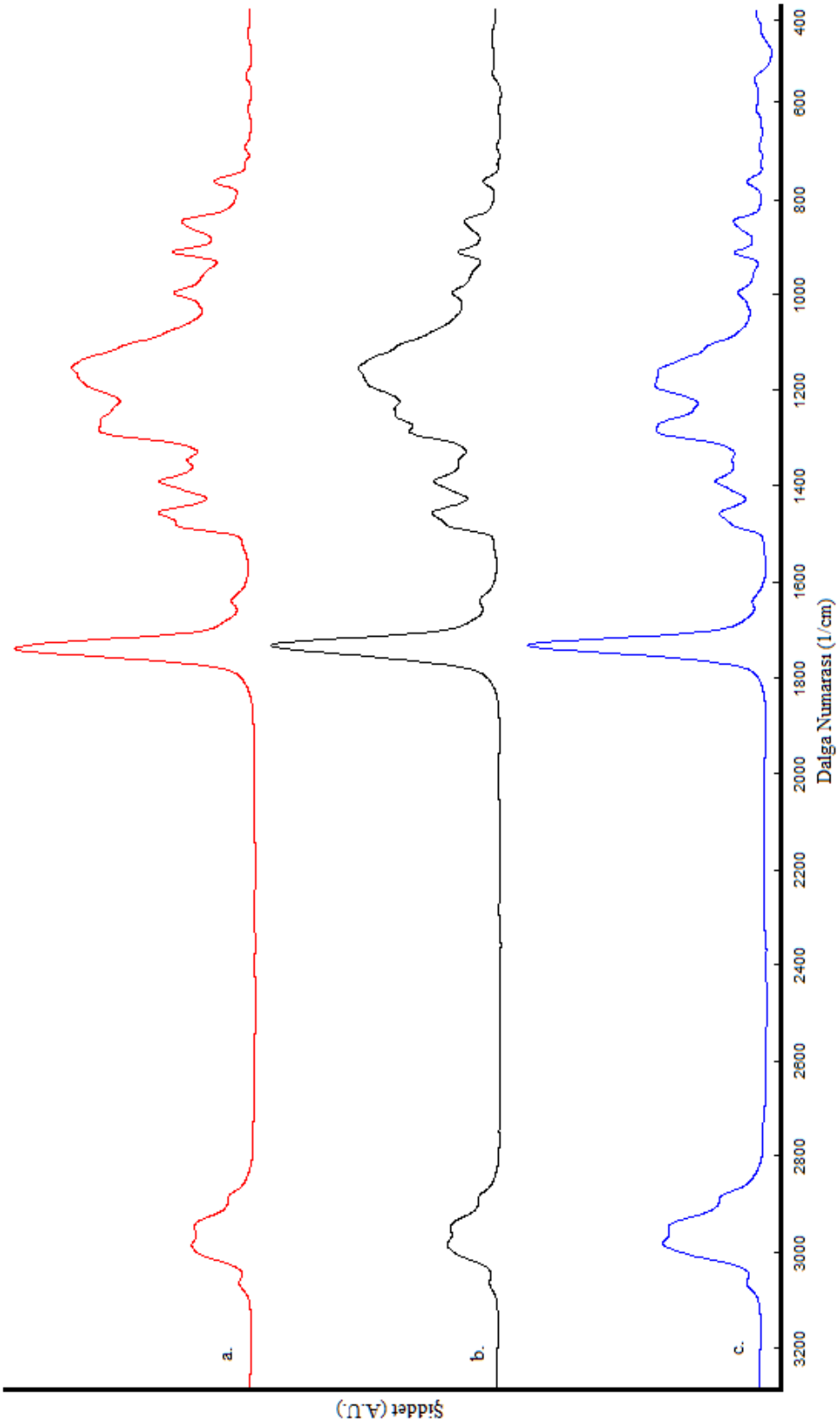
FTIR spektrumları incelendiğinde 5 W daki spektruma göre 10 W ve 15 W plazma güçlerinde absorpsiyon piklerinde şiddet kaybı ve genişleme gözlenmiştir. PGMA' nın spektrumunda 909, 848, 760 cm^{-1} deki pikler epoksit grubuna aittir. 1150, 1220 cm^{-1} deki PHFBA spektrumundaki soğurma pikleri CF_2 gerilmesine 1760 cm^{-1} deki keskin pik C=O gerilmesine karşılık gelmektedir. GMA ve HFBA ile kaplanmış olan numuneler bu iki polimerinde karakteristik piklerine sahiptir. Plazma gücü azaldıkça elde edilen filmlere ait pikler monomer piklerine benzemektedir. PECVD yönteminde aşırı yoğun plazma ortamlarında fonksiyonel grup kayıpları gözlenir. Bu PECVD yönteminin dezavantajlarındandır. Bu çalışmayla plazma gücü düşük tutularak kimyasal yapısı düzgün, fonksiyonelliği korunmuş ince filmlerin PECVD yöntemi ile elde edilebileceği gösterilmiştir.



Şekil 4.4. PECVD yöntemiyle 200 mtorr, 60°C substrat sıcaklığı, 5.7 sccm GMA akış hızı ve 0.25 sccm HFBA akış hızında kaplanan filmlerin plazma gücüne karşı etkisini gösteren FTIR spektrumu a.5 W P(HFBA-co-GMA) b.10 W P(HFBA-co-GMA), c.15 W P(HFBA-co-GMA)

4.1.3. Substrat sıcaklığının etkisi

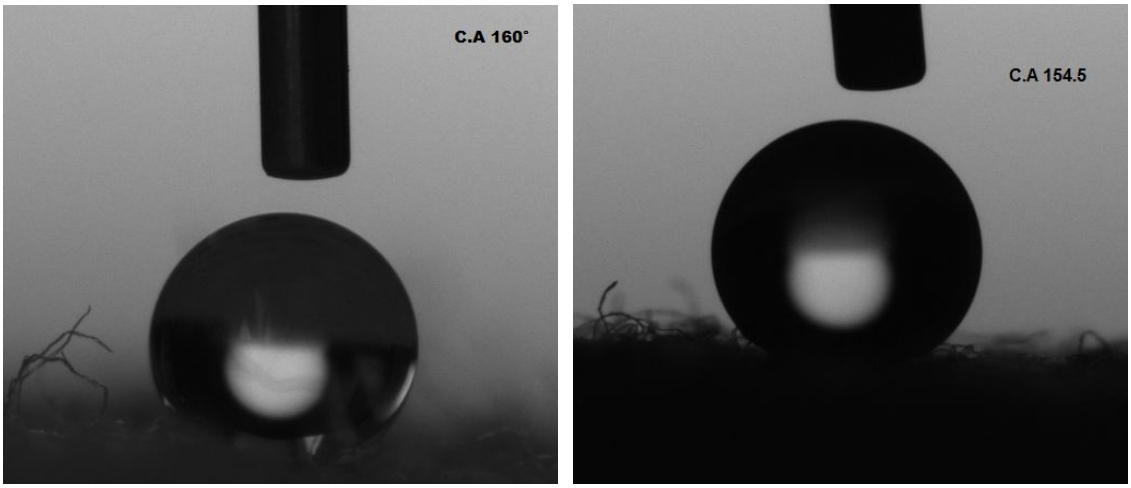
Substrat sıcaklığının kaplamaların kimyasal yapısına etkisini incelemek için reaktör basıncı, plazma gücü ve monomer akış hızları sabit tutularak farklı substrat sıcaklıklarında kaplamalar yapılmıştır. 0.25 sccm HFBA monomeri ve 5.7 sccm GMA monomeri akış hızlarında, 200 mtorr reaktör basıncı ve 5 W plazma gücünde koşullar sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneylere ait FTIR spektrumları Şekil 4.5' de görülmektedir. Düşük substrat sıcaklıklarında 1350-1150 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon piklerinde genişleme gözlenmiştir. Karakteristik floroalkil zincirine ait pikler en belirgin 60^0C sıcaklıkta görülmüştür. Bu nedenle substrat sıcaklığı arttıkça polimerleşen monomerlerin kimyasal yapısının daha az bozunduğu gözlemlenmiştir. Bu durum polimerleşme tepkimelerinin gaz fazında gerçekleştiğini sonrasında yüzeyde adsorplandığını göstermektedir. Substrat sıcaklığı arttıkça, düşük molekül ağırlıklı ve fonksiyonel olarak bozunmuş polimerik yapıların yüzeye adsorplanma ihtimali azalmıştır. Bu sayede fonksiyonel olarak düzgün polimerik yapılar daha fazla miktarda yüzeye kaplanmıştır.



Şekil 4.5. PECVD yöntemiyle 200 mtorr basınç, 5 W plazma gücü, 5.7 sccm GMA akış hızında kaplanan filmlerin substrat sıcaklığına karşı etkisini gösteren FTIR spektrumu a. 30°C P(HFBA-co-GMA) b.40°C P(HFBA-co-GMA), c.60°C P(HFBA-co-GMA

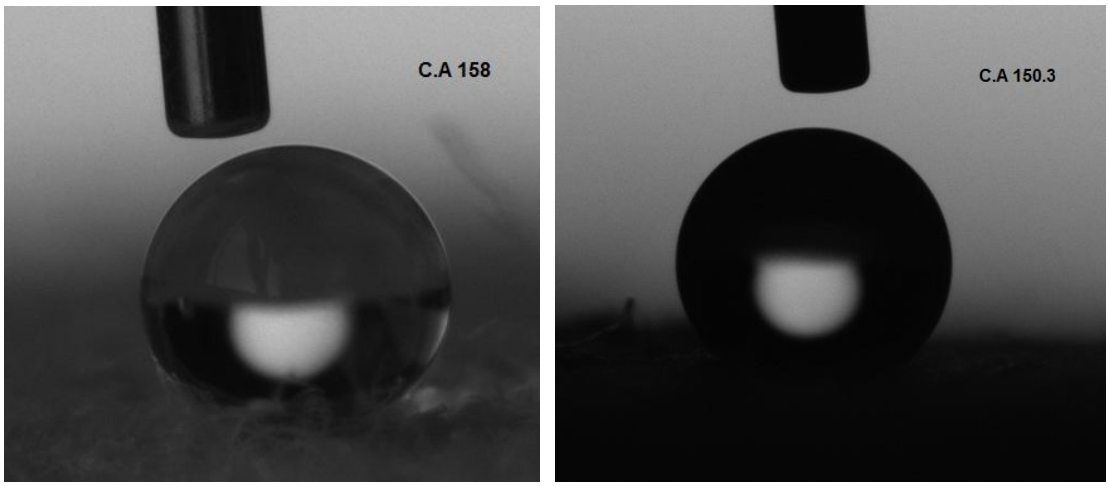
4.2. PECVD Yöntemi ile Tekstil ve Silikon Tabaka Yüzeyleri Üzerine P(HFBA-co-GMA) Sentezi

PECVD yöntemi reaksiyonlar düşük substrat sıcaklığında (40° C - 60° C) ve düşük plazma gücü altında gerçekleştirildiklerinden dolayı tekstil gibi hassas yüzeylerin de rahatlıkla kaplanabilmesine olanak vermektedir. Bu çalışmada silikon tabaka ile birlikte pamuklu kumaş yüzeyleri de PECVD yöntemi ile P(HFBA-co-GMA) ince filmleri ile kaplanmıştır. Pamuklu tekstil kumaşının yüzeyi P(HFBA-co-GMA) ile kaplandığı zaman su temas açısı 160° olup kumaş süper su itici özellik göstermektedir. Farklı plazma güçlerinde kaplanan kumaşlara ait temas açıları Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve 4.8' de görülmektedir. Kumaş yüzeyleri üzerinde biriken filmlerin dayanıklılığı için kumaşlar bir saat suda ultrasonik uygulamaya maruz bırakılmıştır. Uygulama öncesi ve sonrası kumaşların temas açıları ölçülmüştür.



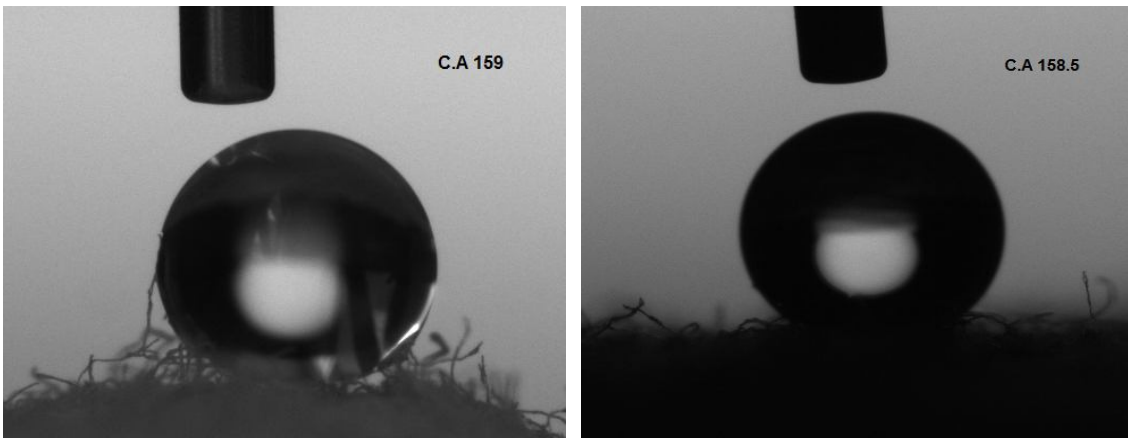
a. **b.**

Şekil 4.6. 2µL'lik su damlacıkları damlatılan 5 W plazma gücünde, 60°C substrat sıcaklığında, 5.7 sccm GMA akış hızı ve 0.25 sccm HFBA akış hızında kaplanan a.ultrasonifikasyon öncesi pamuk kumaş b. Ultrasonifikasyon sonrası pamuk kumaş



a. **b.**

Şekil 4.7. 2µL'lik su damlacıkları damlatılan 10 W plazma gücünde, 60°C substrat sıcaklığında, 5.7 sccm GMA akış hızı ve 0.25 sccm HFBA akış hızında kaplanan a.ultrasonifikasyon öncesi pamuk kumaş b. Ultrasonifikasyon sonrası pamuk kumaş



a. **b.**

Şekil 4.8. 2µL'lik su damlacıkları damlatılan 15 W plazma gücünde, 60°C substrat sıcaklığında, 5.7 sccm GMA akış hızı ve 0.25 sccm HFBA akış hızında kaplanan a.ultrasonifikasyon öncesi pamuk kumaş b. Ultrasonifikasyon sonrası pamuk kumaş

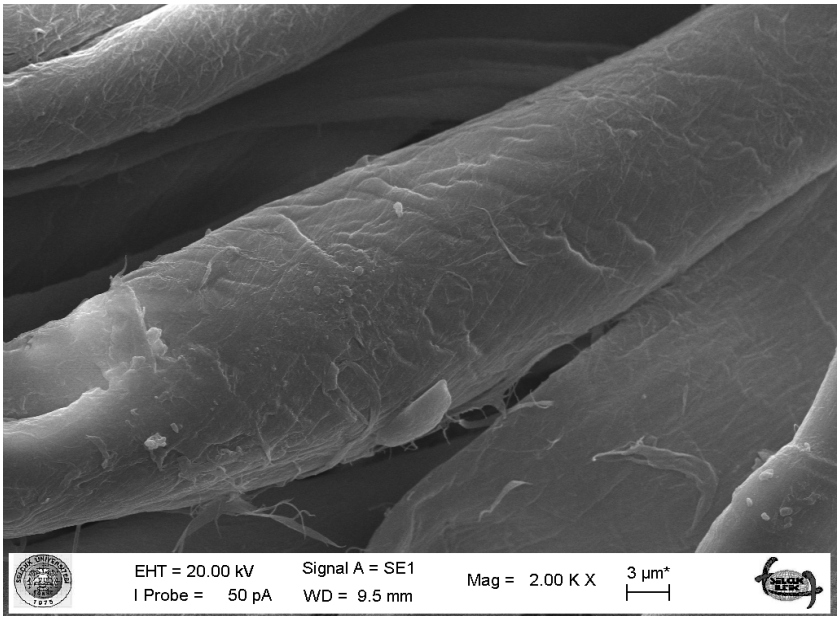
Farklı plazma güçlerinde kaplanan P(HFBA-co-GMA) filmlerine ait su temas açıları da şekiller de verilmiştir. Kaplama öncesi su temas açısı ~42° olup, kaplama sonrasında bu değer 160° ile 150° arasında ölçülmüştür. Bu değerler 200 mtorr basınçta, GMA akış oranının 5.7 sccm, substrat sıcaklığının ise 60° C olduğu koşullarda elde edilmiştir. Yüksek temas açılarına sahip olmaları yüzeyleri kendi kendini temizleyen süper su itici yüzeyler haline getirmektedir. En düşük temas açısı değerleri plazma gücünün 10 W olduğu durumda gözlemlenmiştir. Temas açısındaki bu değişim, plazma gücünün kaplamaların kimyasal ve morfolojik özelliklerini etkilendiğini göstermektedir. Aynı deney koşullarında kaplanan Si tabakaların kumaş parçasına göre farklı temas açılarına sahip oldukları Çizelge 4.2' de gösterilmiştir. Si tabakaların kumaş yüzeyine göre pürüzsüz olmasından dolayı temas açıları daha düşüktür. Kumaş yüzeyinin pürüzlülüğü, yüzeyle

su damlası arasında hava sıkışmasına neden olur ve sıvı yüzeye tam olarak tutunur. Böylece pürüzlü yüzeylerde temas açısı daha yüksek çıkmaktadır.

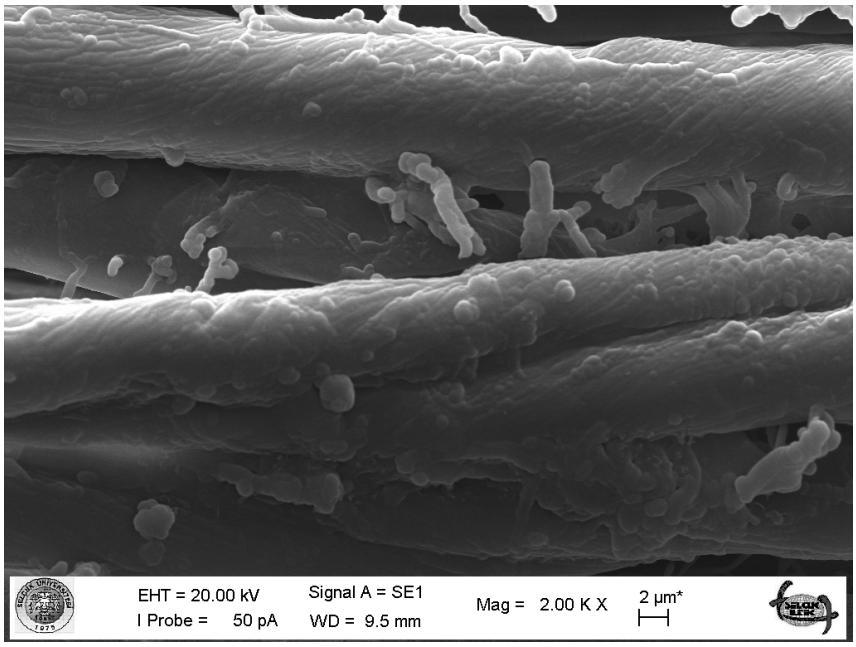
Çizelge 4.2. P(HFBA-co-GMA) filmlerine ait si tabaka su temas açıları

Kaplanan Yüzey	Substrat Sıcaklığı (oC)	RF (Plazma) Gücü (W)	GMA Sıcaklığı (^{0}C)	Temas açısı (°)
Si tabaka	30	5	60	78.6
Si tabaka	30	5	50	72.03
Si tabaka	30	5	40	87.0
Si tabaka	30	5	30	88.13
Si tabaka	40	5	60	78.13
Si tabaka	40	5	50	73.73
Si tabaka	40	5	40	85.4
Si tabaka	60	5	60	75.06
Si tabaka	60	5	50	80.0
Si tabaka	60	5	40	88.56

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da kaplama öncesi ve kaplama sonrası pamuklu kumaşların SEM görüntüleri verilmiştir.

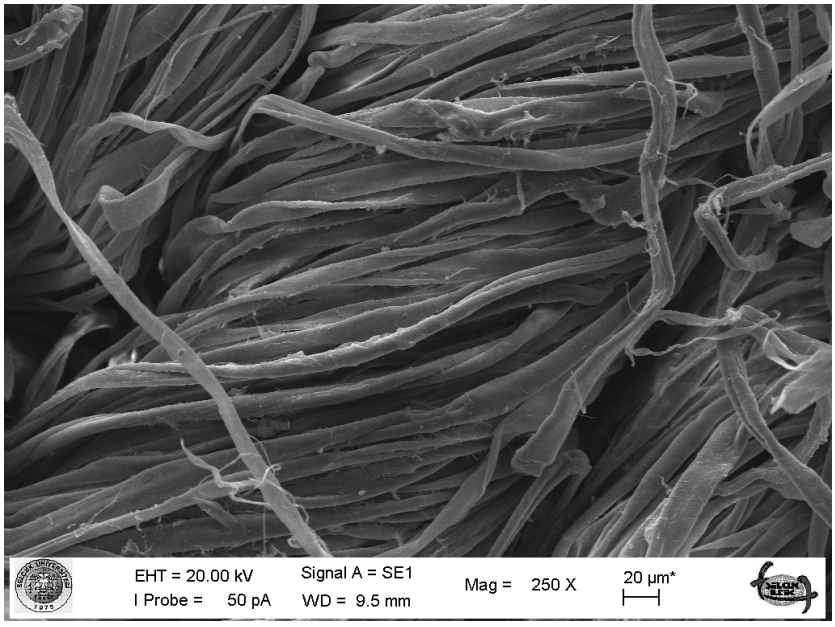


a.

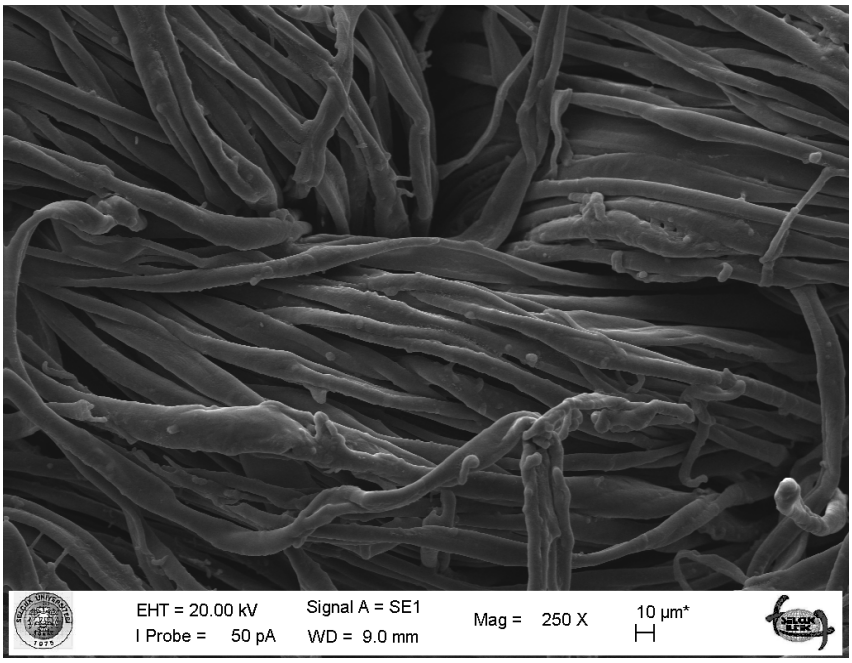


b.

Şekil 4.9. a. 2.00KX büyütmede boş kumaşın SEM görüntüsü b. 2.00KX büyütmede 5 W plazma gücü, 60°C substrat sıcaklığında ve 5.7 sccm GMA akış hızında PECVD yöntemi ile P(HFBA-co-GMA) kaplı kumaşın SEM görüntüsü



a.



b.

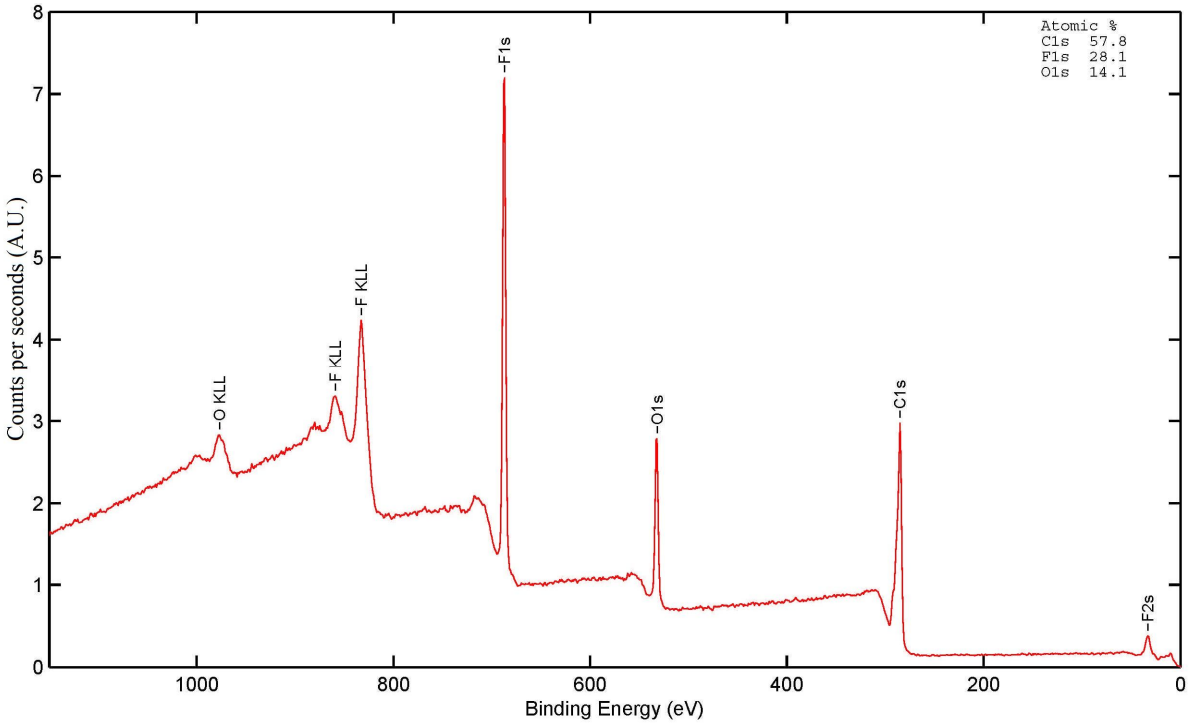
Şekil 4.10. a. 250X büyütmede boş kumaşın SEM görüntüsü b. 250X büyütmede 5 W plazma gücü, 60°C substrat sıcaklığında ve 5.7 sccm GMA akış hızında PECVD yöntemi ile P(HFBA-co-GMA) kaplı kumaşın SEM görüntüsü

Görüntülerden anlaşılacağı gibi yapılan kaplamalarda kumaş arasındaki liflerin doku ve yapısının bozulmadığı görülmektedir. Bu sayede kumaş kaplama öncesi sahip olduğu nefes alıp-verme özelliğini kaplama sonrasında da korumuştur. Çözücü kullanılmadan yapılan bu kaplamalar hem çevre dostu olup hem de kaplanacak malzemenin özelliklerini bozmadan onlara yeni özellikler kazandırma avantajına sahiptir.

4.3. Kaplanan P(HFBA-co-GMA) Filmlerin XPS Analizi

Farklı monomer akış hızlarında ve plazma güçlerinde silikon tabaka yüzeyine biriktirilen P(HFBA-co-GMA) ince filmlerinin kimyasal yapısı XPS analizi ile ortaya çıkarılmıştır. XPS spektrumları beklenildiği gibi sadece C, F ve O bileşenlerini içerir.

Şekil 4.11' de 200 mTorr reaktör basıncı, 50° C GMA sıcaklığı ve 5 W plazma gücünde silikon tabaka üzerine biriktirilen P(HFBA-co-GMA) filmine ait genel tarama grafiği verilmiştir. Genel tarama grafiğinde tahmin edildiği gibi flor, karbon, oksijen atomları görülmüştür.



Şekil 4.11. 200 mTorr reaktör basıncı, 60° C GMA sıcaklığı ve 5 W plazma gücünde silikon tabaka üzerine biriktirilmiş P(HFBA-co-GMA) filminin genel tarama spektrumu

Çizelge 4.3' de bu spektrumdan elde edilen atomik yüzdeler oranı gösterilmiştir. F/O atomik oranı 0.82 ile 2 arasında değişmektedir. Bu da monomerlerin reaktördeki akış hızlarına bağlı olarak değişmektedir.

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

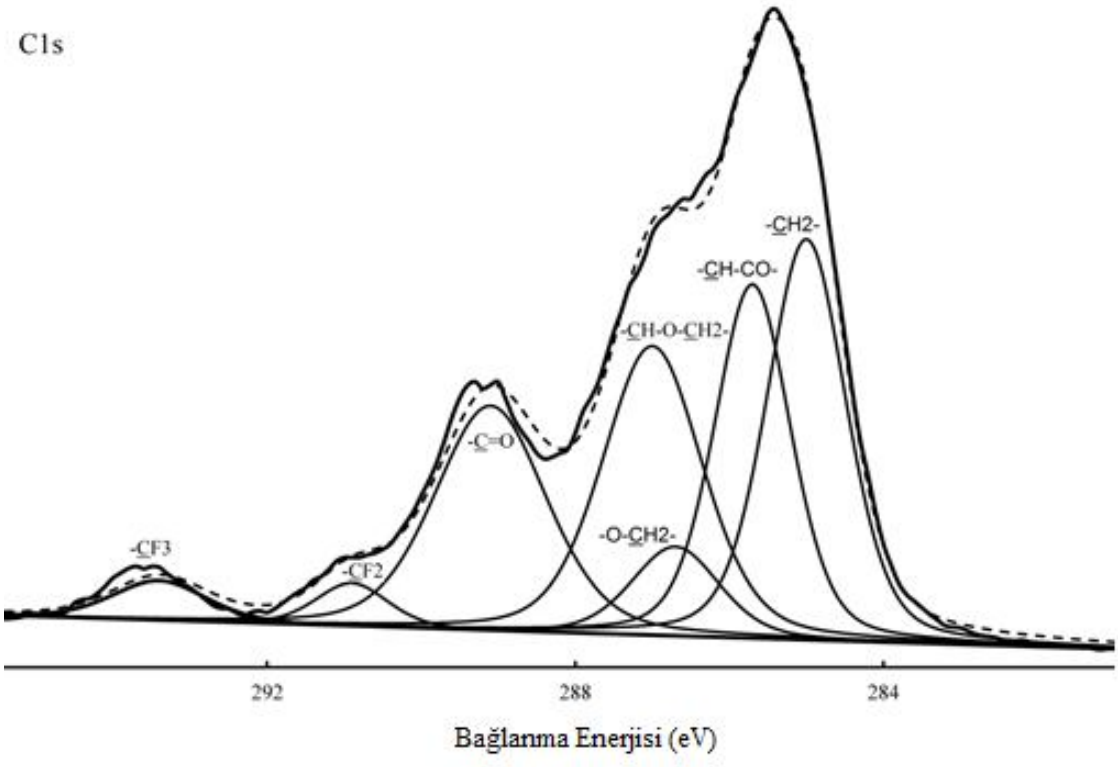
	Karbon (%)	Flor (%)	Oksijen (%)
PHFBA (teorik)	46.7	40.0	13.3
PGMA (teorik)	70.0	0	30.0
P(HFBA-co-GMA) 200 mtorr-5 W-GMA 40°C	58.0	28.0	14.0
P(HFBA-co-GMA) 200 mtor-5 W- GMA 50°C	59.0	22.0	19.0
P(HFBA-co-GMA) 200 mtorr-5 W- GMA 60°C	58.0	19.0	23.0

Çizelge 4.3' de görüldüğü gibi flor bileşeni GMA monomerinin akış hızının artmasıyla önemli derecede değişmiştir. XPS bir yüzey analizidir dolayısıyla verilen atomik yüzdeler yüzeye bağlıdır. Epoksi ve flor içeren polimerler farklı yüzey enerjilerine sahip oldukları için düşük yüzey enerjili bileşenler yüzeye doğru sürüklenir. Çizelgede verilen deneysel ve teorik yüzdeler karşılaştırıldığında, teorik C, O, ve F atom

yüzdeleriyle deneysel yüzdelerin uygunluğu yapılan XPS analizinin genel tarama sonucu ile anlaşılmıştır.

Yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu filmlerin kimyasal bağlarını araştırmak için de kullanılmıştır. Şekil 4.12.'de 200 mTorr basınç, 5 W plazma gücü, 0.25 sccm HFBA akış hızı ve 5 sccm GMA akış hızındaki deney koşullarında yapılan P(HFBA-co-GMA) filminin C1s spektrumu verilmiştir. Bu spektruma bakıldığında yedi tane pik bileşeni vardır. Bunlar 285 eV (-CH_2-), 285.7 eV (-CH-CO-), 286.7 eV (-O-CH_2-), 287 eV (-CH-O-$\underline{C}H_2$-), 289.1 eV (-C=O), 290.9 (-CF_2) eV, and 293.4 eV (-CF_3) pikleridir. Bu piklerden elde edilen teorik toplam spektrum aynı zamanda deneysel spektrumla uyum içerisindedir.

Literatür verileri incelendiğinde (Beamson ve ark., 1993; Chan ve ark., 2005) bu atomların birbirlerine olan oranları literatürde bulunan değerler ile benzer ve uyumlu olduğu FTIR analizinin yanı sıra XPS analizi ile de doğrulanmıştır.

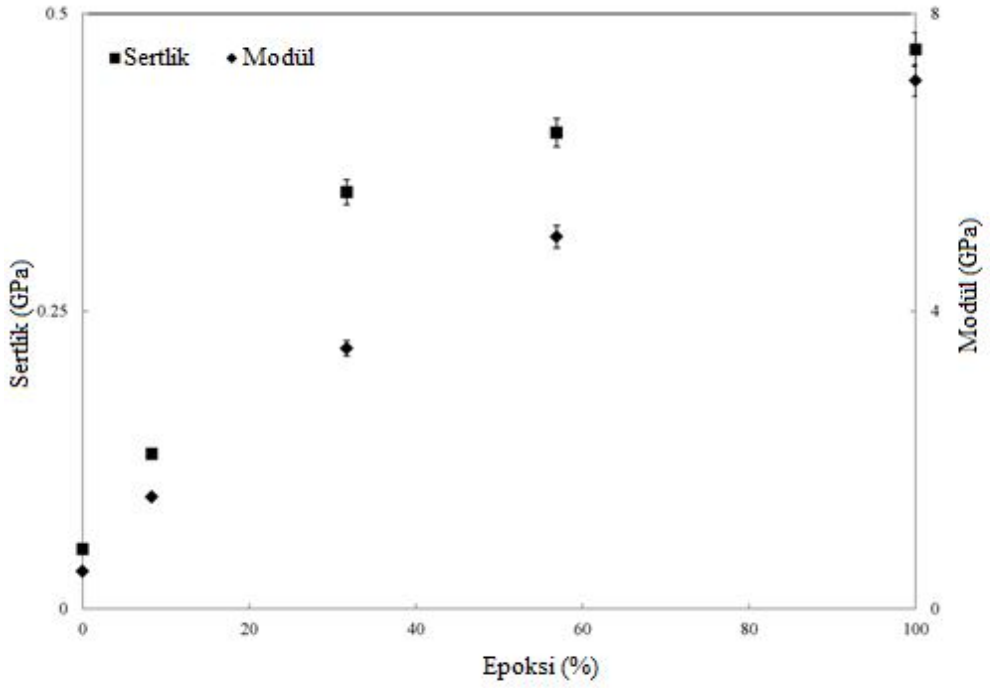


Şekil 4.12. 5 W plazma gücü ve 200 mTorr basınçta 50°C GMA sıcaklığında kaplanan P(HFBA-co-GMA) örneğinin C1s piklerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

4.4. P(HFBA-co-GMA) İnce Filmlerinin Nano İndentasyon Analizi

Polimer filmlerinin kimyasal bileşenlerinin ayarlanması önemlidir. Çünkü elde edilen polimerin özelliğini monomerin kimyasal yapısı büyük oranda etkilemektedir.

Monomerlerin moleküller arasındaki kuvvetleri mekanik performansını büyük oranda etkiler. Polimer filmlerinin mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla nano indentasyon analizi yapılmıştır. Farklı oranlarda epoksi içeren filmlerin sertlik ve elastiklik modülü değişimi Şekil 4.13' de verilmiştir. Epoksi oranları GMA monomerinin 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklarına ısıtılarak sırasıyla 3.5, 5, 5.7 scmm akış hızlarında gönderilmesiyle değiştirilmiştir. Şekildende anlaşılacağı gibi epoksi yüzde oranı arttıkça elastiklik modülü ve sertlik özelliği etkilenmektedir. Epoksi yüzde oranı oranı arttıkça filmin mekanik dayanım özelliğinin arttığı ve geliştiği görülmektedir.



Şekil 4.13. Farklı epoksi içerikli filmlerin sertlik ve elastiklik modülü değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

P(HFBA-co-GMA) ince filmleri, reaktör basıncı sabit tutularak, düşük plazma gücü ve substrat sıcaklıklarında PECVD yöntemi ile silikon tabaka ve pamuklu kumaş yüzeyleri üzerine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.

GMA akış oranının kaplanan filmin kimyasal yapısına etkisini incelemek amacıyla GMA monomeri farklı sıcaklıklara ısıtılarak 3.5 sccm, 5 sccm, 5.7 sccm akış hızlarında reaktöre gönderilerek; 200 mtorr basınçta, 5 W sabit plazma gücünde ve 60°C substrat sıcaklığında silikon tabaka ve pamuk kumaş üzerine ince filmler kaplanmıştır. Kaplanan filmlerin FTIR ve XPS analizleri sonucuna göre kimyasal olarak düzgün yapılı süperhidrofobik özellikte, mekanik dayanımı yüksek P(HFBA-co-GMA) filmleri elde edilmiştir.

Plazma gücünün kaplanan filmin kimyasal yapısına etkisini incelemek için diğer bütün parametreler sabit tutularak 5 W, 10 W ve 15 W sabit plazma güçlerinde kaplamalar yapılmıştır. İncelenen FTIR analizlerine göre plazma gücünün artmasıyla birlikte çapraz bağlanmanın arttığı, polimer yapısının da bozulduğu görülmektedir.

Substrat sıcaklığının kaplanan filmin kimyasal yapısına etkisini incelemek için ise diğer bütün parametreler sabit tutularak 40°C, 50°C ve 60°C substrat sıcaklıklarında kaplamalar yapılmıştır. Yapılan FTIR analizlerine göre substrat sıcaklığı arttıkça piklerde bozulma azalmaktadır.

Kumaş yüzeyinden alınan SEM görüntülerine göre, kaplama sonrası kumaş yüzeylerinde herhangi bir değişiklik olmaması ve kumaşı oluşturan liflerin yapısının bozulmaması, yüzey geometrisinin korunduğunu göstermektedir. PECVD yönteminin açıkorur özelliği sayesinde kumaşın kaplama sonrası nefes alabilme özelliği korunmuştur.

Nano indentasyon testi sonuçlarına göre ise, kaplanan filmlerin elastik modülü ve sertlik gibi mekanik özelliklerinin, filmlerin yapısında bulunan epoksi fonksiyonelliği ile doğru orantılı olarak geliştiği gözlemlenmiştir.

PECVD yönteminde 60°C gibi düşük substrat sıcaklıklarında çalışılabilip, yüzey morfolojisi ve monomerin karakteristik özellikleri korunarak homojen şekilde kaplanmış filmlerin elde edilebilmesi, PECVD yöntemini şekli ne olursa olsun birçok yüzeyin kolaylıkla kaplanabilmesi açısından önemli kılmaktadır. Bu sayede, PECVD yöntemi kullanılarak si tabaka ve pamuklu kumaşlar başarılı bir şekilde P(HFBA-co-GMA) film-

leri ile kaplanmıştır. Kaplama sonrasında pamuklu kumaş yüzeyinin temas açısı 160° olarak bulunmuştur.

Geleceğin teknolojisi olan ıslanmaz yüzeylerin oluşturulmasında katı yüzeyin serbest yüzey enerjisinin düşürülmesi veya pürüzlülüğünün arttırılması gerekmektedir. Florlu polimerler düşük yüzey enerjili malzemeler olduğundan su ve yağ tutmayan yüzeye sahip tekstil, kağıt, deri, tahta gibi çeşitli yüzeylerde kaplama için önerilmektedir. Floroalkil gruplar kaplama yüzeyinde yüzeyin serbest yüzey enerjisini düşürerek yüzeye hidrofobik özellik kazandırırlar. Bu tez çalışmasında PECVD yöntemi kullanılarak düşük yüzey enerjili hekzaflorobütil akrilat (HFBA) monomeri ile GMA monomeri substrat yüzeyine biriktirilerek mekanik dayanımı yüksek, su itici özelliğe sahip polimerik ince filmler başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

5.2 Öneriler

Gün geçtikçe yeni malzemelerin üretilmesine ve geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Günlük hayatta kullanılan telefon, televizyon ekranları, otomobil camları, ayakkabılar, koltuklar vb. birçok eşyaya yüzey işlemlerinden geçirilmesi sayesinde iletkenlik, kayganlık, dayanım ve su iticilik gibi farklı özellikler kazandırılmaktadır. Su itici özelliğin kazandırılması için yapılan birçok yöntemde kimyasal işlemler sonucu çözücü kullanılması gerekmektedir. Çözücü kullanımı ise maliyeti arttırmakla birlikte zaman kaybına da sebep olur. PECVD yöntemi ise vakum altında tek adımda gerçekleşen bir prosestir ve çözücü gerektirmez. Bu sayede daha az maliyet ve daha az zaman zamanda çeşitli yüzeylere su itici P(HFBA-co-GMA) filmleri kaplanabilir.

Her ne kadar bu proje kapsamında düşük plazma güçlerinde fonksiyonel grup kayıpları azaltılmış ise de kaplama kalitesini daha da arttırmak ve fonksiyonel grup kayıplarını en aza indirmek için atılımlı plazma modunda kaplamalar yapılabilir.

Düşük buhar basıncına sahip HFBA monomeri ısıtılmasına gerek kalmadan reaktör haznesine gönderilerek daha az enerji kullanılmasına imkân sağlamıştır. Bu yüzden HFBA gibi düşük buhar basınçlı monomerler PECVD yöntemi ile rahatlıkla kaplanabilir.

PECVD yöntemi ile kaplanan ince filmlerin kalınlıkları deney sonrasında profilometre cihazı ile ölçülüp bunun sonucuna göre kaplama hızları belirlenmiştir. Kaplama hızlarının deney sırasında ölçülmesini sağlamak amacıyla sisteme kalınlık ölçüm cihazı takılabilir.

PECVD yöntemi ile sentezlenen ince film kaplamalarda kullanılan monomerlerin akış hızlarını ayarlamada yaşanılan güçlükleri önlemek için bir akış ölçer cihazı kullanılabilir.

Daha büyük ve geniş yüzeyleri kaplamak için eldeki deneysel bulgular kullanılarak daha büyük pilot ölçekli reaktörler tasarlanıp kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Akan, T., 2006, Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri, Elektronik Çağdas Fizik Dergisi, 4, 1-3

Akdağ A., 2012, Fonksiyonel uçlu poli(glisidil metakrilat) mikrokürelerine glukoz oksidaz enziminin immobilizasyonu, Yükses Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü,* Ankara, 22-24

Aktan, T., 2011, Atmosferik basınç soğuk plazma ile yüzey sterilizasyonu, Yüksek Lisans Tezi Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 43

Bağçeci, B. İ., 2010, Nano partikül yüzey kaplama, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara, 12

Bakar E., 2013, Bazı Florlu Polimerlerin Sentezi ve Yüzey Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Konya, 1-16

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

Bhushan B., Jung Y. C., 2011, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Progress in Materials Science* 56 (2011) 1–108

Bilgin, V., 2003, ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir

Bittencourt J. A., 2004, Fundamentals of plasma physics, *Hardcover 3rd Edition,* USA, 18-24

Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., Van der Mullen, J., 2002, Gas Discharge Plasmas And Their Aplication. *Spectrochimica Acta Part B,*57, 609-658

Büklü L. B., 2006, Süperhidrofob Kaplamaların Yüzey Enerjisi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Fakültesi Enerji Sistemleri, Gebze, 3-4

Cai, Z., Qiu, Y., 2006, The Mechanism of Air/Oxygen/Helium Atmospheric Plasma Action on PVA, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, p.2233–2237

Can M. F., 2008, Sepiyolit/epoksi nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü*, İstanbul

Cansoy C. E. Ö., 2011, Mikro Desenli Süperhidrofobik Yüzeylerde Yüzey Pürüzlülüğü ile Su Temas Açısı İlişkisi, Doktora Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Gebze, 4-5

Canup, L.K., 2000, Non Aqueous Treatment Of Fabrics Utilizing Plasmas, Yükses Lisans Tezi, *North Carolina State University*, Raleigh, USA, 118

Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G., 2006, Tekstilde İleri Teknolojiler, Tekstil ve Mühendis, 13, 61, 7-20

Candan, Ş., 2001, Demir-Çelik sektöründe üretim teknolojileri ve uygulamaları, Demir-Çelik Sempozyumu, Ankara, 944-946

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

Chan, K., Gleason, K. K., 2005, Initiated CVD of Poly(methyl methacrylate) Thin Films, *Chemical Vapor Deposition* 2005, 11, 437-443

Chen W., Fadeev A. Y., Hsieh M. C., Öner D., Youngblood J., Mccarthy T. J., 1999, Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples, *Langmuir*, 1999, *15* (10), pp 3395–3399

Choy, K. L., 2003, Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in Materials Science*, Vol. 48, Issue 2, 57–170

Coclite, A., M., Gleason K., K., 2012, Initiated PECVD of Organosilicon Coatings:A New Strategy to Enhance MonomerStructure Retention, *Plasma Proceses and Polymers* 2012,9,425–434

Coulson S. R., Woodward I. S., Badyal J. P. S., 2000, Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films, *Chem. Mater.,*12(7),2000, 2031-2038

Çakar, F., 2006, Poli(glisidil metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) mikroküre sentezi ve değişik gruplarla modifiye edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara, 20-22

D'Agostino, R., 1990. Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, Boston, Academic Press, ISBN-10: 0122004302, USA, 528

Dai, X.J., Kviz L., 2001, Study of Atmospheric and Low Pressure Plasma Modification on the Surface Properties of Synthetic and Natural Fibres, Presented at An Odyssey in Fibres and Space‖ Textile Institute 81st World Conference, Australia, 1-10

Demir E., 2015, Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile polimer nanokaplamaların sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği,* Konya, 18-19

Denes F. S., Manolache S., Macromolecular plasma chemistry: An emerging field of polymer science, Progress in Polymer Science, 29: 815-885, 2004

Erbil H.Y., 1997, Surface Tension of Polimers, In Handbook of Surface and Colloid Chemistry, Chapter 9, 259-306

Erbil H. Y., 2006, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, *Blackwell Publishing,* 368

Erdem A. R., 2007, Mikrodalga ile çapraz bağlanan epoksi nanokompozitlerin polidimetil siloksan ile iyileştirilmesi, Doktara Tezi, , *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü*, İstanbul, 11-13

Güleç, A., 2011, Yüksek frekans atmosferik basınç plazma sisteminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 87

Grill A., 1993, Cold plasma in materials fabrication, IEEE press, ISBN-10: 0780347145, USA, 257

Gupta M., Gleason K. K., 2006, Initiated chemical vapor deposition of poly(1H,1H,2H,2H-perflurodecyl acrylate) thin films, *Langmuir,* 22,24,10047-52

Hensel, K., Machala, Z., Tardiveau, P., 2009, Capillary microplasmas for ozone generation. *The European Physical Journal Applied Physics*, 47, 22813

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

Hynes A. M., Shenton M. J., Badyal J. P. S., 1996, Pulsed Plasma Polymerization of Perfluorocyclohexane, *Macromolecules* 1996, 29(12)*,* 4220-4225

Kaminska, A., Kaczmarek, H., Kowalonek, J., 2002, The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. European Polymer Journal, 38, 1915

Kartal F. E., 2009, Nanokompozit Süperhidrofobik Yüzey Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendis liği, Ankara, 9-11

Karslıoğlu, R., 2007, Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle SnO2 kaplamaların üretil mesi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakar ya, 11-13

Kaw A., 1997, Mechanics of Composite Materials, *CRC Pres Inc*., USA 4-17

Kempster A., 1998, Recent developments in aluminium diffusion, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 45 Iss: 2, pp.81 – 83

Kogelschatz, U., 2003, Dielectric-barrier discharge: their history discharge physics and industrial applications. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23,1, 650-685

Kutlu, A.E., Mono, M., Bini, R., 2003, Plazma ile kesme metoduna genel bir bakış, *Mühendis ve Makine*, 46(541), 21-29

Laroussi, M., Mendis, D.A., Rosenberg, M., 2003, Plasma interaction with microbes, *New Journal of physics*, 5,41.1-41.10

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

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

Lee W, Jin MK, Yoo W.C. and Lee J K, 2004, Nanostructuring of a Polymeric Substrate with Well-Defined Nanometer-Scale Topography and Tailored Surface Wettability Langmuir, 20 7665-7669

Li-Qiang C., Knoll W., Förch R., 2008, Plasma polymerized epoxide functional surfa ces for DNA probe immobilization, *Elsevier,* Biosensors and Bioelectronics, 118-122

Lynch, J. B., Spence, P. D., Baker, D. E., Postlethwaite T. A. 2000, Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polyethylene via a Pulse Dielectric Barrier Dischar ge: Comparison Using Various Gas Compositions Versus Corona Discharge in Air, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, p. 319–331

Martin P. M., 2009, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Third Edition, Kennewick, Washington: *Elsevier*, ISBN–13: 978-0-8155-2031-3

Mao Y., Gleason K. K., 2006, Vapor-Deposited Fluorinated Glycidyl Copolymer Thin Films with Low Surface Energy and Improved Mechanical Properties, *Macromo lecules*, 2006, *39* (11), 3895–3900

McHale, G., Shirtcliffe, N. J., Newton, M. I., 2004, Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces *Langmuir*, 20, 10146-10149

Nehra, S., Bhaumik, C.L., Mittal, M.L., Gulrajani, H.K., Dwivedi, K., 2005, Atmospheric Pressure Non-thermal Plasma Source and Its Application in Textile Processing. Melli and International, 11, 60–61

Neinhuis C., Barthlott W., Ann Bot., 1997, Characterization and Distribution of Water repellent, Self-cleaning Plant Surfaces, Oxford Journals, 79, 667–677

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

Orhon N., 2012, Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Tantal Katkılı Elmas Benzeri Karbon Film Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, 14-16

Özgen Ö., 2011, Plasma Surface Modification and Characterization of PMMA Films, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi, Ankara, 18-23

Öztürk E., 2012, Improving Hydrophobic Properties Of Some Textile Surfaces Through Plasma Polimerization Method, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği, İstanbul, 25-30

Pejova B., 2006, Structural and Optical Properties of Chemically Deposited Thin Films of Quantum-Sized Bismuth (III) Sulfide, *Materials Chemistry and Physics*, 99, 39-49

Pierson, H. O., 1999, Handbook Of Chemıcal Vapor Deposıtıon (CVD) Principles, Technology, and Applications Second Edition, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 25-141

Roth, J. R., 1995, Industrial Plasma Engineereing Volume 1 Principles, *Institute of Physics Publishing,*Philadelphia,USA, 151-152, 391-392

Sandrin, L., Silverstein, M.S., Sacher, E., 2001, Fluorine incorporation in plasma polymerized octofluorocyclobutane, hexafluoropropylene and trifluoroethylene. Polymer, 42, 3761-3769.

Simms J. A., 1961, Epoxide-substituted vinyl and acrylate copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.,* 5(13), 58

Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., 2012, İnce film üretim teknikleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt 28, Sayı 5, 389-401

Şatır A. M., 2014, Farklı içerik ve yöntemlerle hazırlanan epoksi sepiyolit kompozitlerinin özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği,* Konya, 13-15

Tarducci C., Kinmond E. J., Badyal J. P. S., 2000, Epoxide-Functionalized Solid Surfaces, *Chem. Mater.* 2000, *12,* 1884-1889

Teare D. O. H., Spanos C. G., Ridley P., Kinmond E. J., Roucoules V., Badyal J. P. S., 2002, Pulsed Plasma Deposition of Super-Hydrophobic Nanospheres, *Chem. Mater.* 2002,*14,* 4566-4571

Teke E., 2012, Vakum ortamında plazma kaplama ve parametrelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü, Isparta

Thompson, W.B., 1962. An Introduction to Plasma Physics. California Universty, Pergamon press, QC718 .T5 1962, 256. USA.

Verschuren, J., Herzele, P.V., Clerck, K.D., Kiekens, P., 2005, Influence of Fiber Surface Purity on Wicking Properties of Neddle-Punched Nonwoven After Oxygen Plasma Treatment. Textile Research Journal, 75 (11), 437-441

Vaia, R., Jandt, K., Kramer, E., Giannelis, E., 1995, Kinetics of Melt Intercalation, *Macromelecules*, 1995, 28: 8080-8085

Wintenberg, K., Gilbert, C., South, S., Wintenberg, A., 2006. Q-415 treatment of bulbs with atmospheric plasma. Poster presentation at the 106th general meeting of the American Society for microbiology in Orlondo, Florida.

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

Yasuda, H., 1984. Plasma polymerization for protective coatings and composite membrans. Journal of Membrane Science, 18, 273-284

Yasuda, H., 1985, Plasma Polymerization, Michigan Üniversitesi, Academic Press, ISBN 0127687602, 9780127687605 USA, 432

Zdyrko, B., Swaminatha, K. I., Luzinov, I., 2006, *Polymer*, 47(1), 272

Zou, X. P., Kang E. T., Neoh K. G., Zhang Y., Tan K. L., Cui C. Q. and Lim T. B., 2001, Plasma polymerization and deposition of glycidyl methacrylate on Si(100) surface for adhesion improvement with polyimide, *Polymers for Advanced Technologies*, 2001, 12(10): 583-595

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tuba UÇAR
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : MUT 05.03.1990
Telefon : 05384056979
Faks : -
e-mail : tubucar@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**Yabancı Dil Ağırlıklı Mut Lisesi, Mut, Mersin**	**2008**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2013**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2016**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012	Konya Şeker Biyoetanol Üretim Tesisi	Stajyer
2011	Konya Şeker Fabrikası	Stajyer

UZMANLIK ALANI

Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (iCVD, PECVD), Polimerik ince film kaplamalar

YABANCI DİLLER

İngilizce (Orta düzey)

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR