



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ BLOK KOPOLİMER/GRAFEN NANODİZİNLERİNİN MİKROFAZ AYRIMLARININ İNCELENMESİ

Hande YÖNDEMLİ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ekim-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Hande YÖNDEMLİ

26/09/2018

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ÇEŞİTLİ BLOK KOPOLİMER/GRAFEN NANODİZİNLERİNİN MİKROFAZ AYRIMLARININ İNCELENMESİ

Hande YÖNDEMLİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2018, 130 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL
Prof. Dr. Meltem ÇELİK
Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Doç. Dr. İmren HATAY PATIR

Blok kopolimerlerin (BCP) kullanım alanları her geçen gün daha fazla artmaktadır. Mikroelektronik endüstrisi bu kullanım alanlarından sadece bir tanesidir. Aygıt boyutlarının da teknolojik gelişmelerle uyumlu olarak gün geçtikte daha fazla küçülmesi hedeflenmektedir. BCP'lerin yanı sıra, grafen de üstün özellikleri sayesinde elektronik endüstrisi için umut veren bir malzemedir. Aygıt boyutlarını 20 nm'nin altına düşürebilmek adına grafen kullanılmaktadır.

Doktora tezinde çeşitli fırça ve BCP kombinasyonları ile çalışmak amacıyla, öncelikle polimer fırçaları ve blokları, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) tekniği ile sentezlenmiştir. Hem sentezi gerçekleştirilen hem de ticari olarak temin edilen farklı bileşimlere sahip BCP'ler kullanılmıştır.

Çözücü tavlama tekniği ile desenleme çalışmalarına başlanmış, toluen gibi çözücülerin varlığında yüzeylerde meydana gelen değişiklikler raporlanmıştır. Çalışmalara ısıl tavlama ile devam edilmiş ve mikrofaz ayrımları elde edilmiştir. Polimer fırçası kullanımının mikrofaz ayrımı üzerine etkisi ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Polimer fırçaları kullanımına ek olarak; tavlama yöntemleri, tavlama sıcaklıkları ve süreleri ile farklı polimer fırçası-BCP ikililerinin mikrofaz desenleri üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Elde edilen mikrofazlar, desen transferi gerçekleştirmek amacıyla asetik asit ile aşındırılmış ve bir dizi ara basamağın ardından aşınma kontrastını artırmak adına sert maske olarak görev yapan Al_2O_3 (alumina) nanotelleri sentezlenmiştir.

Yüzey temizleme tekniğinin elde edilen mikrofaz desenleri üzerindeki etkisini belirlemek tez çalışması kapsamında araştırılan başlıklar arasındadır. UV/ozon tekniğinden hem substrat temizliği hem de kuru aşındırma basamağında yararlanılmıştır. Islak aşındırma basamağında ise asetik asitin yanı sıra diklorometanın da substratlarla etkileşmesi sağlanmıştır. Karbon tetraflorür (CF_4) gazının aşındırıcı etkisi de araştırılmıştır.

Si yüzeylerde ve SiO_2 kaplı Si yüzeylerde ön çalışmalar yapılıp parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra, deneyler grafen kaplı SiO_2 substratlarda sürdürülmüştür. En son basamakta ise grafen nanoşeritleri elde edebilmek için substratlar hidroklorik asit (HCl) ile muamele edilmiştir.

Mikrofaz görüntülerini ve aşınma etkisini incelemek amacıyla atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterizasyonlar yapılmıştır.

Trenç ismi verilen hazır kalıplar kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanan BCP çözeltilerinin yönlendirilmiş kendiliğinden toplanma (DSA) çalışmaları yapılmıştır.

Grafen kaplı yüzeylerin iletkenliğinde meydana gelen değişiklikleri gözlemlemek adına, akım-voltaj (I-V) ve döngüsel voltametri (CV) ölçümleri yapılmış; elde edilen eğrilere bağlı olarak yüzeylerin iletkenlik değişimleri yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: AFM, aşındırma, blok kopolimerler, grafen, mikrofaz ayrımı, yönlendirilmiş kendiliğinden toplanma

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVESTIGATION OF MICROPHASE SEPARATION IN VARIOUS BLOCK COPOLYMER/GRAPHENE NANOARRAYS

Hande YÖNDEMLİ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2018, 130 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL
Prof. Dr. Meltem ÇELİK
Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Assoc. Prof. Dr. İmren HATAY PATIR

The application areas of block copolymers (BCPs) have been increasing day by day. The microelectronics industry is only one of them. Device dimensions, in accordance with the technological developments, are aimed to get smaller each day. In addition to BCPs, due to its superior properties, graphene is also a promising material for applications in the electronics industry. In order to decrease device dimensions below 20 nm scale, graphene has been utilized.

In this PhD thesis, with the aim of studying various brush and BCP combinations, initially, polymer brushes and blocks have been synthesized using atom transfer radical polymerization (ATRP) technique. Both synthesized and commercially-obtained BCPs with different compositions have been used.

Patterning studies were started with solvent annealing technique, changes formed on the surfaces in the presence of solvents such as toluene have been reported. Studies continued with thermal annealing, and microphase separation has been obtained. Effects of polymer brush application on the microphase separation have been investigated in detail. Annealing methods, annealing temperatures and periods, effects of different polymer brush-BCP pairs on the microphase patterns have also been studied in addition to the use of polymer brush. Obtained microphases were etched using acetic acid in order to transfer the pattern, and after a series of steps, Al_2O_3 (alumina) nanowires which act as hard mask for increasing the etch contrast have been synthesized.

Determining the effects of the surface cleaning technique on the microphase patterns formed is among the topics investigated within the context of the thesis. UV/ozone technique has been used both in substrate cleaning and dry etching steps. At the wet etching step, dichloromethane was made into contact with the substrates beside acetic acid. Etching effect of carbon tetrafluoride (CF_4) gas has also been investigated.

After pre-studies were carried out and parameters were optimized on Si surfaces and SiO_2 coated Si surfaces, experiments were performed on graphene coated SiO_2 substrates. At the last step, substrates were treated with hydrochloric acid (HCl) in order to obtain graphene nanoarrays.

Characterizations were conducted mainly by atomic force microscope (AFM) for investigating microphase images and etching effects.

Directed self-assembly (DSA) studies of BCP solutions prepared in various concentrations were done using molds which are called trenches.

Current-voltage (I-V) and cyclic voltammetry (CV) measurements have been made in order to observe the conductivity changes on graphene coated surfaces. Conductivity changes of the surfaces have been discussed depending on these curves.

Keywords: AFM, block copolymers, directed self-assembly, etching, graphene, microphase separation

ÖNSÖZ

Tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e doktora sürecim boyunca vermiş olduğu desteklerden ötürü teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca yapmış olduğumuz Tez İzleme Komitesi toplantılarında değerli fikirlerini benden esirgemeyen ve bana yol gösteren Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a teşekkür ederim.

114Z934 no'lu TÜBİTAK projesinde birlikte yer aldığımız Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK ve Doç. Dr. İmren HATAY PATIR'a teşekkür ederim.

University College Cork, İrlanda'da bulunduğum süre boyunca ve sonrasında verdikleri pozitif enerji ve gösterdikleri güler yüz için Dr. Tandra Ghoshal, Dr. Atul Thorat ve Dr. Ramsankar Senthamaraikannan'a çok teşekkür ederim.

Trinity College, Dublin, İrlanda'da bulunduğum süre boyunca ve sonrasında Prof. Dr. Michael A. Morris ve Dr. Cian Cummins'e değerli bilgilerini ve tecrübelerini benimle paylaştıkları için çok teşekkür ederim.

TÜBİTAK ve Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koodinatörlüğü'ne tezime sağladıkları katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan sevgili aileme…

Hande YÖNDEMLİ
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **vi**

ÖNSÖZ ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **3**

2.1. Moore Yasasının Dünü ve Bugünü 3
2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Tekniği ile Blok Kopolimer Sentezi 5
2.2.1. ATRP'nin temelleri 5
2.2.2. ATRP deney düzeneği 7
2.2.3. Monomerler 7
2.2.4. Başlatıcılar 8
2.2.5. Katalizörler 8
2.3. Grafen: Özellikleri ve Uygulama Alanları 9
2.4. Grafenin Desenlenmesi 10
2.5. Blok Kopolimerler 13
2.5.1. Polimer kimyasından mikroelektronik endüstrisine geçişte BCP litografi 14
2.5.1.1. Aşağıdan yukarıya desenleme 14
2.5.1.2. Yukarıdan aşağıya desenleme 14
2.6. Polimer Bloklarının Kendiliğinden Toplanması ve Mikrofaz Ayrımı 15
2.6.1. Mikrofaz ayrımı elde etmek için kullanılan tavlama teknikleri 19
2.6.1.1. Çözücü tavlama 19
2.6.1.2. Isıl tavlama 20
2.6.1.3. Isıl-çözücü tavlama 20
2.7. Blok Kopolimerlerde Mikrofaz Ayrımının Fizikokimyası 21
2.8. Blok Kopolimerlerin Aşındırılması 23
2.9. Metal Tuzu İlavesi Çalışmaları 24

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **26**

3.1. Mikrofaz Ayrımı Alanında Yapılmış Literatür Çalışmalarından Örnekler 26
3.1.1. BCP filmlerinin yönelimi üzerine polimer fırçasının etkisi 26
3.1.2. BCP filmlerinin yönelimi üzerine çözelti kalınlığının etkisi 27
3.1.3. BCP film yapısına nanoparçacık ekleme çalışmaları 30
3.1.4. PS-*b*-PDMS ve PS-*b*-P4VP ile yapılan çalışmalar 30
3.1.5. Blok kopolimer filmlerinin aşındırılması 35
3.2. Grafen Nanodesenlenmesi Alanında Yapılmış Literatür Çalışmalarından Örnekler 40

4. MATERYAL VE YÖNTEM **42**

4.1. Kullanılan Kimyasallar 42
4.2. Kullanılan Cihazlar 43
4.3. Analiz Yöntemleri 43
4.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 43
4.3.2. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) 43
4.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 44
4.3.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) 44
4.3.5. Kaynak ölçer 44
4.3.6. Döngüsel voltametri (CV) 44
4.4. Polimer Fırçalarının Sentezi 45
4.4.1. PS-*r*-PMMA polimer fırçalarının sentezi 45
4.5. Blok Kopolimerlerin Sentezi 46
4.5.1. PS-*b*-PMMA polimer bloklarının sentezi 46
4.6. PS-*b*-PMMA BCP İnce Filmlerinin Hazırlanması 48

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 49

5.1. Polimer Fırçalarının Karakterizasyonu 49
5.1.1. PS-*r*-PMMA polimer fırçalarının FTIR ile karakterizasyonu 49
5.1.2. PS-*r*-PMMA polimer fırçalarının GPC ile karakterizasyonu 49
5.2. Blok Kopolimerlerin Karakterizasyonu 50
5.2.1. PS-*b*-PMMA polimer bloklarının DSC ile karakterizasyonu 50
5.2.2. PS-*b*-PMMA polimer bloklarının GPC ile karakterizasyonu 51
5.3. Si ve Si/SiO_2 Yüzeylerinde Yapılan Çalışmalar 53
5.3.1. Mikrofaz ayrımı çalışmaları 53
5.3.1.1. Yüzey temizlik yönteminin mikrofaz ayrımı üzerine etkisi 53
5.3.1.2. Yüzeye bağlanmayan polimer fırçaya uygulanan temizlik yönteminin mikrofaz ayrımı üzerine etkisi 56
5.3.1.3. Sentezlenen PS-*b*-PMMA ile yapılan ön çalışmalar 57
5.3.1.4. Sentezlenen PS-*b*-PMMA ile yapılan çözücü tavlama çalışmaları 60
5.3.1.5. Ticari PS-*b*-PMMA ile yapılan ısıl tavlama çalışmaları 64
5.3.1.6. Ticari PS-*b*-PMMA ile yapılan ısıl tavlama optimizasyonu çalışmaları 68
5.3.2. PS-*b*-PMMA kaplı yüzeylerin aşındırılması çalışmaları 78
5.3.2.1 Asetik asit kullanılarak yapılan ıslak aşındırma çalışmaları 79
5.3.2.2. Plazma kullanılarak yapılan kuru aşındırma çalışmaları 84
5.4. Metal İlavesi Çalışmaları 86
5.5. Polietilen Glikol (PEG) İlavesi Çalışmaları 88
5.6. Yönlendirilmiş Kendiliğinden Toplanma (DSA) Çalışmaları 89
5.7. Grafen-BCP Sistemleri ile Yapılan Çalışmalar 91
5.8. Hazırlanan Yüzeylerin Elektriksel Karakterizasyonları 98
5.8.1. Modifiye edilmiş substratların akım-voltaj (I-V) ölçümleri 98
5.8.2. Modifiye edilmiş elektrotların döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak elektrokimyasal karakterizasyonu 101

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 103

6.1. Sonuçlar 103
6.2. Öneriler 105

KAYNAKLAR 107

EKLER 115

ÖZGEÇMİŞ.....117

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$Al(NO_3)_3.9H_2O$	Aluminyum nitrat nonahidrat
CF_4	Karbon tetraflorür
CuBr	Bakır(I) bromür
E	Potansiyel fark
f	Blok hacim kesri
Fe_2O_3	Demir(III) oksit
Fe_3O_4	Magnetit
$Fe(NO_3)_3$	Demir(III) nitrat
G	Gibbs serbest enerjisi
H	Entalpi
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit
H_2O_2	Hidrojen peroksit
H_2SO_4	Sülfürik asit
kD	Kilodalton
kΩ	Kiloohm
k_B	Boltzmann sabiti
χ	Flory-Huggins etkileşim parametresi
N	Polimerizasyon derecesi
N_2	Azot
O_3	Ozon
S	Entropi
Si	Silikon
SiO_2	Silikon dioksit
T	Sıcaklık
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
Φ	Polimer bileşimi

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
BCP	Blok Kopolimer
CV	Döngüsel Voltametri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DCM	Diklorometan
DSA	Yönlendirilmiş Kendiliğinden Toplanma
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EBIB	Etil α-bromoisobütirat
ICP	İndüktif Eşleştirilmiş Plazma
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
ITO	İndiyum Kalay Oksit
I-V	Akım-Voltaj
MeOH	Metanol
MSI	Metal Tuzu İlavesi
PBS	Fosfat Tamponlu Tuz

PEG	Polietilen glikol
PGMEA	Propilen glikol monometil eter asetat
PMDETA	*N*,*N*,*N*′,*N*″,*N*″-pentametildietilentriamin
PS-*b*-P4VP	Polistiren-poli-4-vinilpiridin blok kopolimeri
PS-*b*-PCL	Polistiren-ε-kaprolakton blok kopolimeri
PS-*b*-PDMS	Polistiren-polidimetil siloksan blok kopolimeri
PS-*b*-PEO	Polistiren-polietilen oksit blok kopolimeri
PS-*b*-PMMA	Polistiren-polimetil metakrilat blok kopolimeri
PS-*r*-PMMA	Polistiren-*random*-polimetil metakrilat polimer fırçası
RIE	Reaktif İyon Aşındırma
rpm	Dakikadaki devir sayısı
SA	Kendiliğinden Toplanma
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SIS	Ardışık Sızma Sentezi
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ

Polimerler, doğal veya yapay türleri olan, karbon bazlı malzemelerdir. Farklı polimerlerin bir araya gelmesiyle oluşan blok kopolimerler (BCP) ise, sahip oldukları avantajlar sebebiyle, membranlar, fotonik kristaller, elektronik aygıtlar başta olmak üzere, gün geçtikçe daha geniş alanda kullanılmaktadır. Polimerlerin güncel kullanım alanlarına ek olarak, çok sayıda potansiyel uygulama alanı da bulunmaktadır (Hamley, 2009). Bu tez kapsamında çalışılmış olan, BCP filmlerinin kendiliğinden toplanabilme yeteneği sayesinde, son yıllarda mikroelektronik endüstrisi için umut verici gelişmeler meydana gelmiştir. Konu ile ilgili literatürde geniş bilgi mevcuttur (Ji ve ark., 2016). Uzun yıllar süren bir yolculuğun ardından, bu malzemeler üretildikleri laboratuvarlardan çıkıp günlük hayatta aktif olarak kullanıldıkları bir noktaya gelmişlerdir (Morris, 2015).

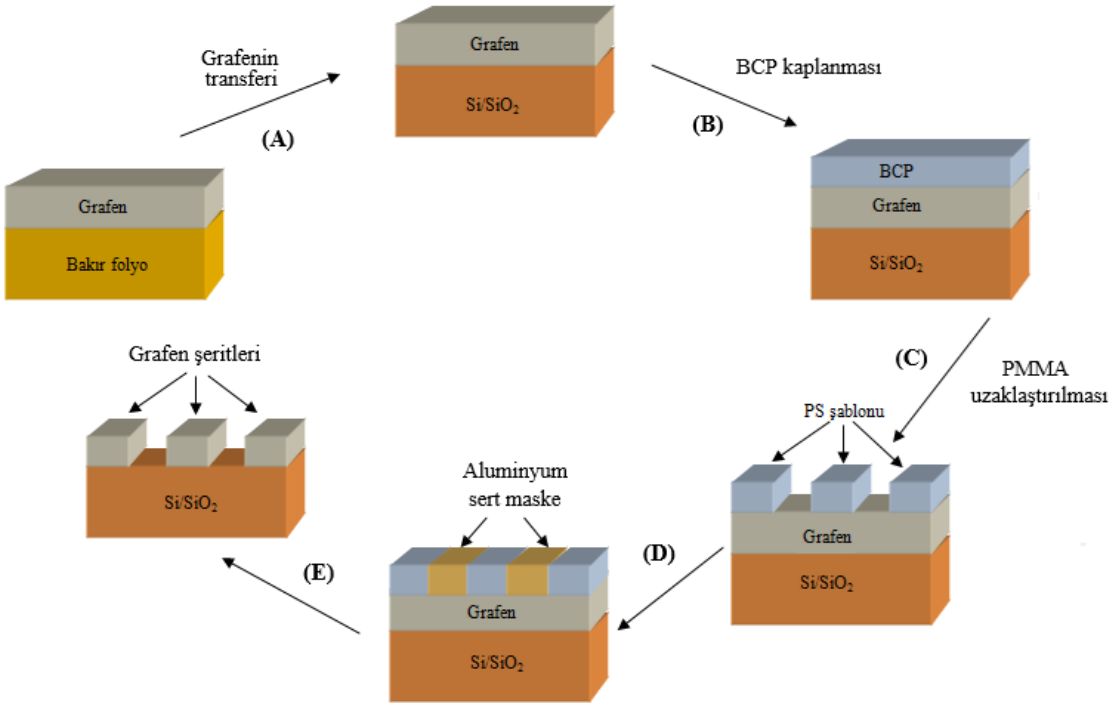
Diğer taraftan grafen, son yıllarda adını giderek daha sık duymaya başladığımız, başta mekanik ve ısıl avantajlar barındıran, tek tabakalı ve sp^2 hibrit karbonlardan oluşan, altıgen geometriye sahip bir yapıdır. Grafen tabakası tek atom kalınlığındadır, yapı iki boyutludur ve tabakanın inceliğinden dolayı üçüncü boyut oluşmamaktadır. Grafen çok esnek bir malzeme olup aynı zamanda geniş bir spesifik yüzey alanına sahiptir. Ancak, bütün bu avantajlarının aksine, optimum bant aralığına sahip olmaması grafenin mikroelektronik endüstrisindeki potansiyel uygulamaları için ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Bu dezavantajı giderebilmek için grafen yapısına optimum bant aralığının kazandırılması gerekmektedir. Grafen nanoşeritlerinin maksimum 1.3 eV değerinde yarı iletken özellikler gösterdiği bilinmektedir (Ni, 2015).

Metalik özellik taşıyan grafen yapısına optimum bant aralığının kazandırılması amacıyla, grafen geometrisinde değişiklik yapılması ihtiyacı doğmuştur. Bu değişikliği yapabilmek için nanodesenleme yöntemleri uygulanmaktadır. Literatürde çalışılmış olan desenleme teknikleri arasında, BCP litografi tekniği özellikle geniş yer tutmaktadır. Ek olarak, plazma aşındırması ve kimyasal aşındırma gibi kuru ve ıslak teknikler de sıklıkla tercih edilmektedir (Sarrazin ve ark., 2016).

Bant aralığı optimize edilmiş grafen yapısının hâlihazırda BCP'lerin kullanıldığı hafıza aygıtları başta olmak üzere nanoelektronik endüstrisi uygulamaları için çığır açacağı beklenmektedir.

Tüm bu amaçlarla, tez kapsamında uygulanan işlemler dizisi Şekil 1.1'de gösterilmektedir. İlk olarak, bakır folyo üzerinde kimyasal buhar biriktirme (CVD)

yöntemi ile sentezlenen grafen, SiO_2 kaplı Si (Si/SiO_2) tabakası üzerine transfer edilmiştir **(A)**. Grafen tabakası üzerine BCP çözeltileri kaplanmıştır **(B)**. Tavlama işlemlerinin ardından mikrofaz ayrımı elde edilmiştir. Mikrofazlarına ayrılmış BCP'yi oluşturan segmentlerden bir tanesinin seçimli olarak aşındırılmasıyla ilk şablon elde edilmiştir **(C)**. Bu şablonun alt katmana aktarılabilmesi için sert maske olarak görev alacak bir yapıya gerek vardır. Bu amaçla metal tuzu ilavesi (MSI) tekniği kullanılmıştır **(D)**. Takip eden basamakta ise, MSI sonucu oluşan aluminyum bazlı sert maske aşındırılmış ve bu sayede grafen nanoşeritleri oluşturulmuştur **(E)**.



Şekil 1.1. Grafen nanoşerit elde etmek için uygulanan şema

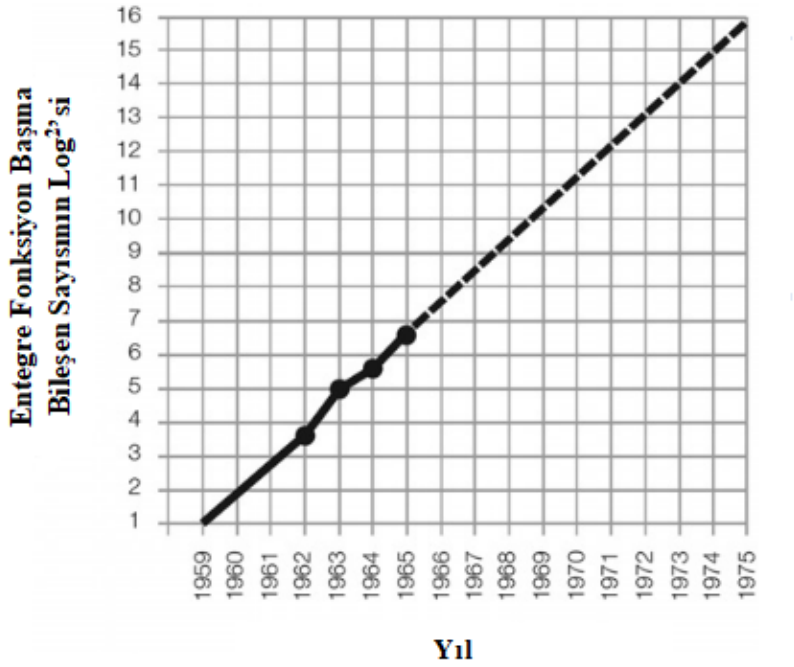
Aşındırma basamaklarının ardından elde edilen grafen nanoşeritlerinin bant aralığı, başlangıç basamağında kullanılan BCP'lerin molekül ağırlıkları ile doğrudan bağlantılıdır. Bu sebeple, daha düşük boyutlara inebilmek ve hassasiyeti artırabilmek amacıyla gün geçtikte daha düşük molekül ağırlıklı bloklar tercih edilmektedir. Tüm bu işlemler sonunda elde edilen grafen, bant aralığı optimize edilmiş bir yapıya sahip olmakta ve bu sayede, yarı iletken endüstrisi uygulamaları için umut veren fiziksel özellikler taşımaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

Blok kopolimerlerin mikrofaz ayrımı ve grafenin nanodesenlenmesi üzerine literatürde çok sayıda çalışma bulunmakta ve bunların temeli Gordon Moore tarafından ortaya atılmış olan Moore Yasası'na dayanmaktadır.

2.1. Moore Yasasının Dünü ve Bugünü

Moore kanunu 1970'lerde Gordon Moore tarafından bilgisayarların işleme güçlerinin her iki yıllık süre zarfında iki katına çıkacağı yönünde ortaya atılmış bir teoridir (Robison, 2012). Bu teorinin, Moore'un 1965 yılındaki makalesinden alınan grafiksel gösterimi Şekil 2.1'de verilmektedir.

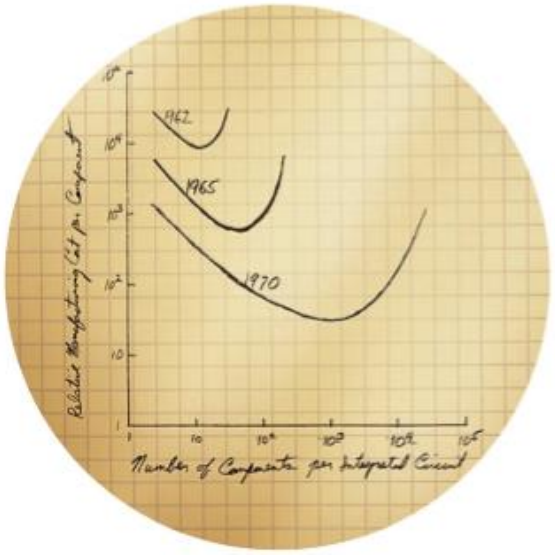


Şekil 2.1. Entegre devrelerde her yıl iki katına çıkan kapasiteyle artan bileşenlerin yoğunluğu için öngörülen gidişatı gösteren çizelge (Moore, 1965).

Temel ve uygulamalı bilimleri birleştirmek ve Moore yasasını doğrulamak amacıyla atılan her adım, gösterilen her çaba, hedefe ulaşılması yönünde heyecan vericidir. Zira, akademik çalışmaların günlük hayatta yer edinecek ve hattâ yaşamı kolaylaştıracak olması, sürecin her adımındaki araştırmacılar için büyük bir motivasyon oluşturmaktadır.

Şekil 2.2'de Moore'un önerdiği entegre devre başına düşen bileşen sayısı-bileşen başına düşen bağıl üretim maliyeti grafiği gösterilmektedir. Bu kurama göre, tek bir silikon tabaka başına yerleştirilebilecek entegre devre sayısı ne kadar yüksek

olursa, üretim işleminin maliyeti o ölçüde düşük olacaktır. Başlangıçta aynı çip üzerinde daha çok bileşen olması bu kuramı desteklemektedir; ancak, belirli bir noktadan sonra bileşen sayısının optimum miktarın üzerine çıkmasıyla, bu yapılar üzerinde hata oluşması ve buna bağlı olarak, malzemelerin kullanışsız hâle gelme riski artmaktadır. Verimin azalmasının bir sonucu olarak, aynı devre üzerine daha fazla bileşen yerleştirilerek düşürülen maliyet, bu riskle beraber yükselişe geçmektedir. Bu durum, eğrinin U şekilli olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 2.2. Moore tarafından çizilen U şekilli eğrilerin orijinal grafiği. Bu eğriler, zaman içinde silikon çip başına düşen bileşenlerin optimum sayısındaki sürekli artışı göstermektedir (Kanellos, 2011).

Silikon çipler, dijital çağın temel yapıtaşları olan entegre devrelerdir. Bu entegre devreler, üzerlerinde transistör adı verilen çok ufak anahtarlar barındırmaktadır. Daha fazla transistör, daha iyi performans ve kapasite anlamına gelmektedir (Carey, 2015).

Moore'un önerdiği bu kuramın etkisi yıllar içinde çok büyük ölçüde artmış, kapsamı sadece elektronik endüstrisi ile sınırlı kalmayıp sağlık sektöründeki aygıtlara kadar ilerlemiştir; bu duruma girişimsel kardiyoloji örnek olarak verilebilir (Holmes ve Mack, 2015). Moore Yasası, biyoteknoloji ve eczacılık gibi alanlarda da çalışılmaktadır (Hall ve ark., 2018).

Moore Yasası sayesinde, 1965'te, hattâ 1995'te üretilen en büyük bilgisayarlardan çok daha güçlü olan akıllı telefonlar, bugün cepte taşınabilmektedir. Bu teori olmadan, teknoloji günümüzdeki kadar gelişemeyecek ve yeni imkânlar sunamayacaktı (Carey, 2015).

Moore'un konuyu gündeme getirdiği tarihten yaklaşık 50 yıl sonra yeni hedef, nanoaygıtlarda kullanılan çipleri 10 nm'nin altına indirebilmektir; bu durum, mikrofaz ayrımı ve nanodesenleme konusunda çalışanlar için büyük bir hedeftir. Bu hedefe ulaşabilmek amacıyla, günümüzde 'Moore'dan Fazlası' (More than Moore) yaklaşımı literatürde giderek daha sık duyulmaya başlanmıştır (Bondavalli, 2018).

2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Tekniği ile Blok Kopolimer Sentezi

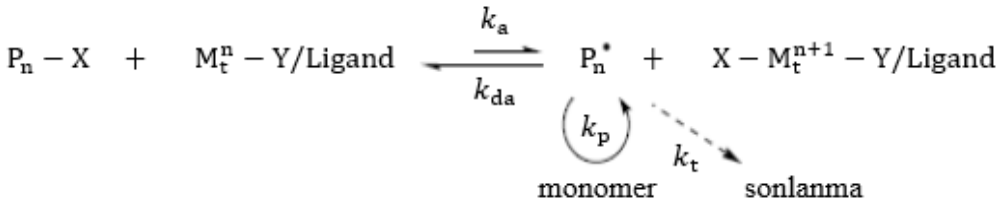
Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), yaşayan bir polimerizasyon reaksiyonu olup ismi atom transfer basamağından gelmektedir. Polimer zincirlerinin düzenli olarak büyümesi için bu basamak, anahtar niteliğinde temel reaksiyondur.

2.2.1. ATRP'nin temelleri

ATRP için bir monomer, uygun bir katalizör ve başlatıcı, çözücü ve sıcaklık gibi polimerizasyon şartlarının optimizasyonu gereklidir. Katalizör olarak genellikle geçiş metali bileşiği ve ligandlar kullanılmaktadır (Matyjaszewski ve Davis, 2002). Bu sayede, molekül ağırlıkları dönüşüm ile doğru orantılı olarak artmakta ve polidispersite değerleri yaşayan bir sürece özgü olmaktadır. ATRP tekniği, zincir topolojisi, bileşimi ve uç grup fonksiyonelliği üzerinde benzersiz bir kontrol imkânı tanırken radikalik olarak polimerleşmeye uygun olan, geniş ölçekteki monomerler kullanılabilmektedir (Patten ve Matyjaszewski, 1998).

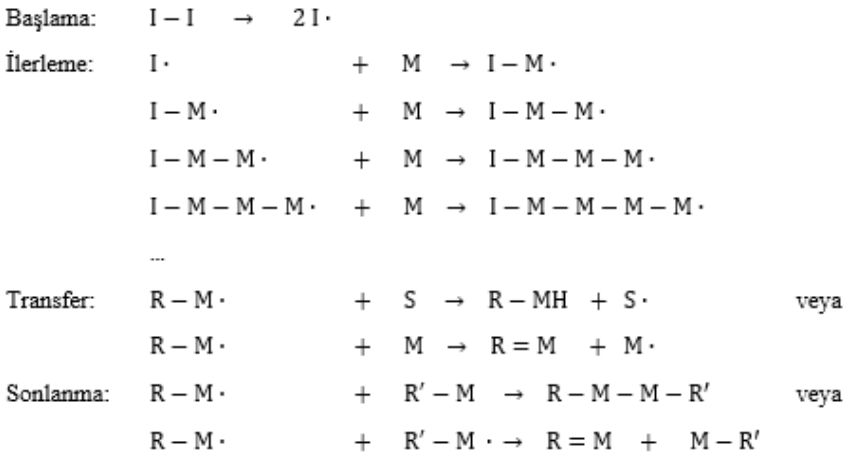
ATRP için genel bir reaksiyon mekanizması Şekil 2.3'te gösterilmektedir. İlerleyen türler olan radikaller, geçiş metal kompleksi ile katalizlenen tersinir redoks tepkimesi yoluyla üretilir. Aktivatör olarak M_t^{n-Y}/ligand kullanılır. Y, başka bir ligand veya karşıt iyon olabilir. Bu geçiş metal kompleksi, bir elektronlu oksidasyona uğrar, bu oksidasyona (psödo)halojen atomu X'in, pasif bir tür olan P_n-X'ten ayrılması eşlik eder. Radikaller, yükseltgenen metal kompleksleri, $X-M_t^{n+1}$/ligand, deaktivatör ile tersinir şekilde tepkimeye girer, pasif tür ve aktivatörü yeniden oluşturur. Aktivasyon basamağının hız sabiti, k_a ile; deaktivasyon basamağının hız sabiti ise k_{da} ile ifade edilir. Geleneksel radikal polimerizasyonuna benzer şekilde, monomerlere serbest radikaller ilave oldukça polimer zincirleri büyür. İlerleme basamağının hız sabiti k_p'dir. ATRP'de hız sabiti k_t olan sonlanma reaksiyonları da gerçekleşmektedir. Bunlar başlıca, radikallerin birleşerek sonlanması şeklindedir; ancak iyi kontrol edilebilen bir ATRP'de, polimer zincirlerinin yüzde birkaçını geçmeyecek kadarı sonlanır. Buna ek

olarak, diğer yan tepkimeler daha yüksek molekül ağırlıklarına ulaşmayı engelleyebilir. Başarılı bir ATRP'de hem düşük miktarda sonlanmış zincirler bulunur hem de zincirlerin tamamı düzenli bir şekilde büyüme gösterir. Tüm bunlar, hızlı bir başlangıç ve çabuk tersinir deaktivasyon sayesinde elde edilebilir (Matyjaszewski ve Davis, 2002).



Şekil 2.3. Geçiş metali ile katalizlenmiş ATRP için genel şema (Matyjaszewski ve Davis, 2002).

Ek olarak, serbest radikal polimerizasyonu için başlangıç, ilerleme, atom transferi ve sonlanma basamakları Şekil 2.4'te verilen genel reaksiyon şemasında gösterilmektedir.

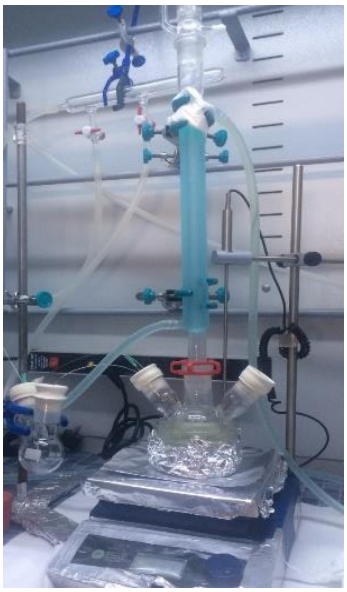


Şekil 2.4. Serbest radikal polimerizasyonu için genel reaksiyon şeması

Bazı durumlarda katkı maddeleri kullanılsa da genellikle monomer, başlatıcı ve katalizör ile ATRP çok bileşenli bir sistemdir. Aktive ve deaktive eden bileşenler aynı anda reaksiyon ortamında bulunmalıdır. Bu unsurların yanı sıra çözücü, sıcaklık, tüm bileşenlerin derişimleri ve çözünürlükleri de başarılı sonuçlar elde etmek için dikkate alınmalıdır. Bazı durumlarda bileşenlerin reaksiyon ortamına ekleniş sırası bile önem arz etmektedir (Matyjaszewski ve Davis, 2002).

2.2.2. ATRP deney düzeneği

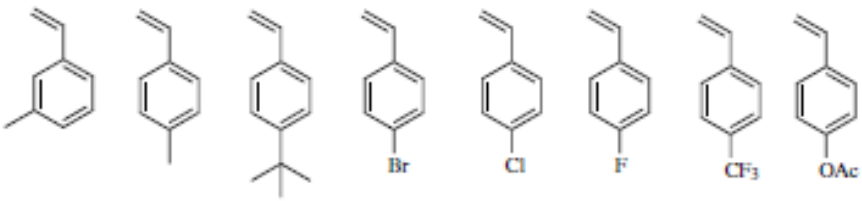
ATRP reaksiyonları yığın ortamında veya çözücü içerisinde gerçekleştirilebilir. Çevre dostu teknolojilerin gün geçtikçe önem kazandığı günümüzde bu reaksiyon türünün su (Wang ve ark., 1999) ve karbon dioksit (Xia ve ark., 1999) ortamında yapılabilmesi büyük bir avantajdır. Diğer serbest radikal polimerizasyonları gibi, ATRP de oksijene duyarlıdır (Matyjaszewski ve Davis, 2002). Şekil 2.5'te tipik bir ATRP deney düzeneği gösterilmektedir. Geri soğutucu altında gerçekleştirilmekte olan bu reaksiyonlar için, inert atmosfer ortamı da sağlanması gereken önemli bir koşuldur.



Şekil 2.5. ATRP deney düzeneği

2.2.3. Monomerler

Stiren ve türevlerinin ATRP tekniği ile polimerleştirilmesi sırasında çok sayıda katalitik sistem ile çalışılmıştır. Bunlar bakır, demir, rutenyum ve renyum temelli sistemler olup en sık tercih edileni bakır bazlı olanlardır. Şekil 2.6'da ATRP tekniği ile polimerleştirilen çeşitli yapılardaki stirenler gösterilmektedir (Matyjaszewski ve Davis, 2002)



Şekil 2.6. ATRP ile polimerleştirilen çeşitli yapılardaki stirenler

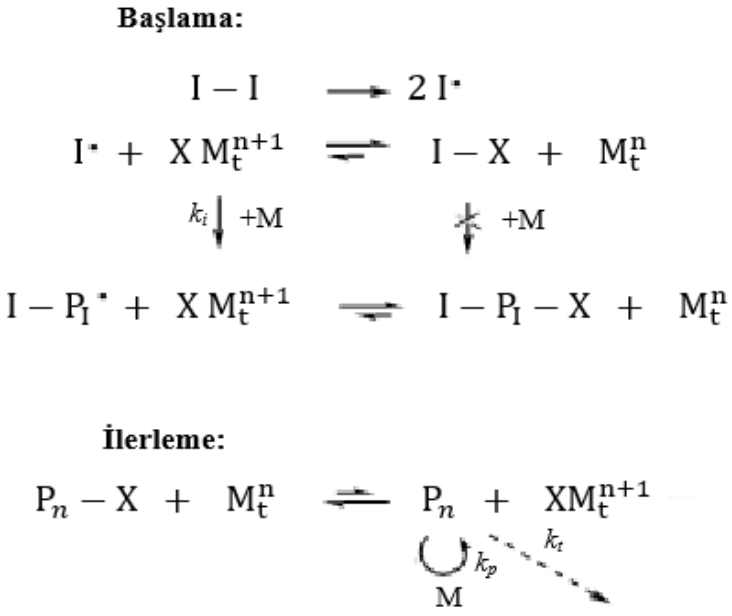
2.2.4. Başlatıcılar

Başlatıcıların görevi, büyüyen polimer zincirlerinin sayısını tayin etmektir. Tipik başlatıcılar alkil halojenürler (RX) olup en iyi molekül ağırlığı kontrolü X=Br ya da Cl iken sağlanabilmektedir. RX bağı heterolitik olarak kırılmaktadır (Matyjaszewski ve Davis, 2002).

2.2.5. Katalizörler

Katalizörler ATRP'nin en önemli bileşenidir ve âdeta anahtar görev üstlenmektedir. Atom transfer dengesini ve sabit tür ile hareketli tür arasındaki değişimi katalizör belirler.

ATRP'de olduğu gibi, ters (veya alternatif) atom transfer radikal polimerizasyonu da (RATRP) sürekli polimerizasyon için uygun olan, benzer uç gruplu polimerlerin üretiminde kullanılmaktadır (Moineau ve ark., 1998), (Wang J. ve Matyjaszewski, 1995), (Xia ve Matyjaszewski, 1997). RATRP için genel şema Şekil 2.7'de gösterilmektedir. Bu reaksiyon sisteminde, başlangıç basamağı ATRP'dekinden farklıdır.



Şekil 2.7. RATRP için genel şema (Matyjaszewski ve Davis, 2002).

RATRP tekniğinde de uygun geçiş metal kompleksleri kullanılır ve reaksiyon radikal başlatıcılar tarafından başlatılır (Sedjo ve ark., 2000).

2.3. Grafen: Özellikleri ve Uygulama Alanları

Grafen izole edilebilmesiyle 2010'da Andre Geim ve Konstantin Novoselov'a Nobel ödülü kazandıran (Gerstner, 2010) ve bu keşifle çığır açılmasını sağlayan, karbon temelli 'yeni nesil' bir malzemedir.

Grafen, malzeme biliminin çeşitli alanlarında potansiyel uygulamaları olan bir materyal olup grafitin moleküler bir tabakasıdır. Bu uygulama alanları nanokompozitler, sensörler, süperkapasitörler, hidrojen depolama ve optoelektronik aygıtların geliştirilmesi şeklinde örneklendirilebilir (Ramanathan ve ark., 2008), (Riggs ve ark., 2000), (Wu ve ark., 2013), (Liu ve ark., 2010), (Pumera, 2011). Grafenin bu kadar yaygın kullanılabilmesi, sahip olduğu özellikler sayesindedir. Termal (Zhu ve ark., 2010), mekanik (Geim ve Novoselov, 2007), elektrik (Compton ve Nguyen, 2010) ve transport (Kim ve ark., 2010) bunlardan sadece birkaçıdır.

Grafen oda sıcaklığında kimyasal açıdan çok inert olup (Feng ve ark., 2012); 500°C'ye kadar dayanıklıdır (Nan ve ark., 2013).

Grafen tek atom kalınlığındadır. Bu sayede neredeyse hiç topografi göstermez; BCP'lerin toplanması için düz ve sert bir yüzey oluşturur. Bunun yanı sıra, grafen, iyi tanımlanmış basamak yüksekliğine sahiptir ve inert yüzeyi BCP'lerle nispeten zayıf etkileşime girer. Bu durum, ayrım boyunca polimer zincirlerinin hareketliliğini artırabilir ve daha hızlı toplanma kinetiği oluşturur. Ayrıca, 1.42Å karbon-karbon mesafesi ile sp^2 hibrit bağlı örgüsü sebebiyle, yüksek mekanik güce (Lee ve ark., 2008), termal kararlılığa (Campos-Delgado ve ark., 2009), kimyasal inertlik ve sızdırmazlığa (Bunch ve ark., 2008) sahip olup bu özellikler grafeni geniş üretim koşulları aralığında uyumlu ve dayanıklı bir şablon yapmaktadır (Chang ve ark., 2016).

Tüm bu özellikleri sonucunda, grafen tabakalarının polimer matrisi içerisine düzgün dağılım ve arayüzey kontrolü sağlanarak dâhil edilmesi çok büyük bir önem taşımaktadır (Layek ve Nandi, 2013). Ancak, grafenin optimum bant aralığına sahip olmaması elektronik uygulamalar için dezavantaj oluşturmaktadır (Park ve ark., 2014).

CVD (Wang ve ark., 2009), kimyasal dönüşüm (Yang ve ark., 2008), karbon nanotüplerinin açılması (Kosynkin ve ark., 2009) ve yüzey aktif maddelerin kendiliğinden toplanması (Zhang ve ark., 2009) gibi bazı aşağıdan yukarıya tekniklerle grafen tabakaları üretilebilmektedir. Bu teknikler sonucunda elde edilen grafen tabakalarında çok daha düşük miktarlarda hasar oluşmaktadır (Layek ve Nandi, 2013).

Grafen için en sık kullanılan yalıtkan substrat SiO_2'dir. SiO_2, yarı iletken endüstrisinde büyük önemi olan ve grafen tabakalarının kolaylıkla optik olarak tespit edilebildiği bir substrattır.

2.4. Grafenin Desenlenmesi

Grafenin yarı iletken endüstrisinde uygulanabilmesi adına, bant aralığının optimizasyonu hedef alınmaktadır. Bant aralığı optimizasyonu için literatürde raporlanmış çok sayıda teknik bulunmaktadır; ancak nispeten ucuz ve pratik olması sebebiyle BCP desenleme tekniği tercih edilmektedir. Bu amaçla, optimizasyonlar için polimer blokları kullanılmaktadır. Grafeni desenlemek için sıklıkla yararlanılan bazı teknikler Çizelge 2.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 2.1. Doğrudan bağ kırılması veya oluşması yoluyla grafenin desenlenmesi için kullanılan farklı yöntemlerin özeti (Feng ve ark., 2012)

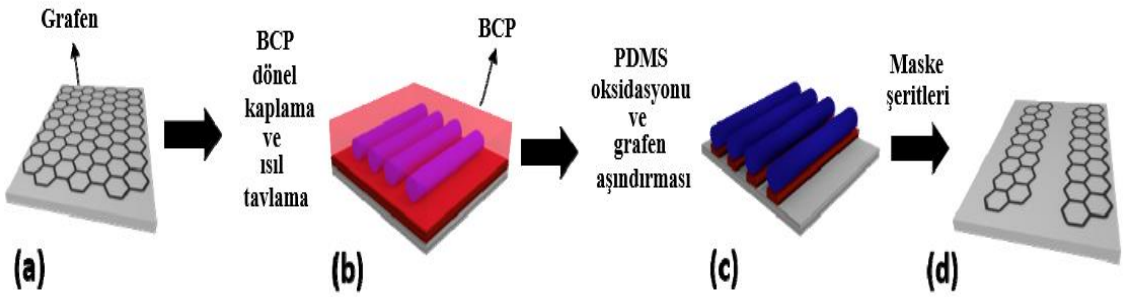
Yöntem	Kaynak
Doğrudan mekanik kırılma	(Geim ve Novoselov, 2007)
Elektron demeti ile radyasyon	(Shi ve ark., 2011)
Taramalı prob litografi	(Tapasztó ve ark., 2008)
Helyum iyon demeti litografi	(Lemme ve ark., 2009)
Fotokatalitik aşındırma	(Zhang ve ark., 2011)
Plazma aşındırması	(Han ve ark., 2007)
Kimyasal aşındırma	(Datta ve ark., 2008)
Nanoimprint litografi	(Liang ve ark., 2010)
Aşağıdan yukarıya büyüme ve sentez	(Kim ve ark., 2011)
Grafen oksitin indirgenmesi	(Strong ve ark., 2012)

Grafenin hidrojenlenmesi veya diğer fonksiyonelleştirme tekniklerinin uygulanması, elektronik aygıtlar için kritik bir konu olan bant aralığının değiştirilmesinde çok etkilidir.

Son yıllarda Nealey ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, germanyum üzerine kaplanmış grafenin nanodesenlenmesi incelenmiştir (Chang ve ark., 2016). Bu amaçla, germanyum üzerinde atom inceliğindeki grafen kullanılmış, iki basit basamağın ardından özgün bir kimyasal desen elde edilmiştir. Grafen/germanyum kimyasal

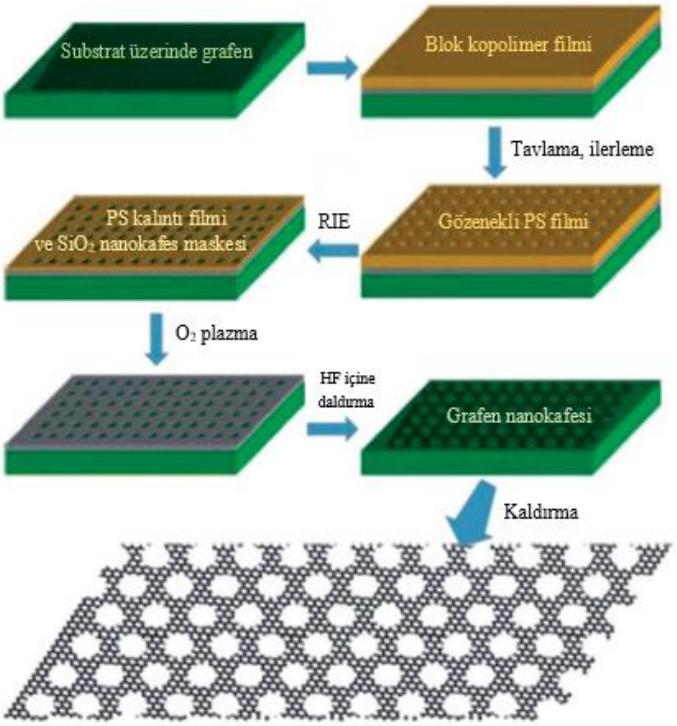
desenlerinde, polimer matris ve fırçalarını temel alan geleneksel kimyasal desenlere kıyasla, daha hızlı toplanma kinetiği gözlenmiştir. Bu yeni kimyasal desen, geniş bir rehber periyot aralığında 90° eğilen yapılar boyunca toplanmaya olanak tanımaktadır. Çalışmada, 10 faktöründe yoğunluk çarpımı da elde edilmiştir. Bu faktör, desen ayrım gücünü büyük oranda artırmaktadır. Elde edilen 10 katı yoğunluk çarpımı, toplanan BCP'nin periyodunun şablon periyodunun 1/10'u olduğu anlamına gelmektedir. Bir başka ifadeyle, şablon periyoduna 10 adet BCP şeridinin sığabildiği gözlenmiştir. Sonuç olarak, yoğunluk çarpımının, geleneksel BCP litografiye kıyasla 10 kat arttığı raporlanmıştır (Chang ve ark., 2016).

Şekil 2.8'de grafenin desenlenmesi için BCP kullanımını temel alan prosedür gösterilmektedir. İlk olarak, grafen yüzeyi üzerine kaplanan BCP ısıl tavlamaya maruz bırakılır, PS matrisinin seçimli olarak uzaklaştırılmasının ardından polidimetil siloksan (PDMS) bloğu oksitlenir. Maske sıyrılarak desenlenmiş grafen elde edilir (Arias-Zapata ve ark., 2017).



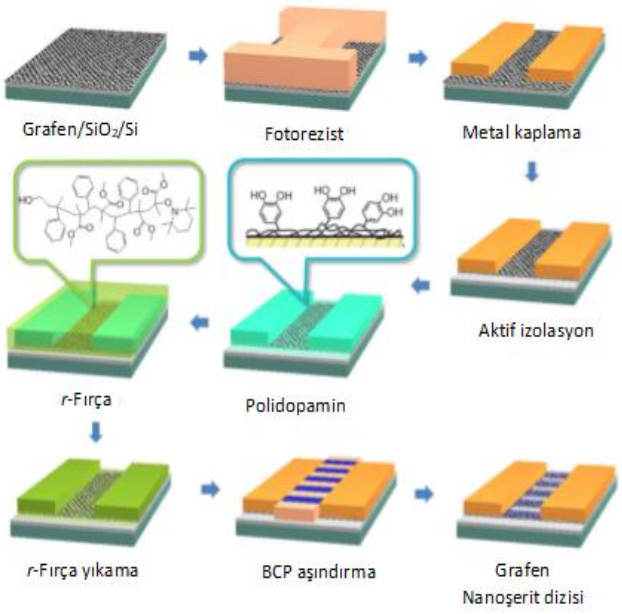
Şekil 2.8. Grafen desenlenmesi için genel prosedür. **(a)** 300 nm SiO_2 substratı üzerindeki grafen ısıl olarak tavlanır; **(b)** BCP çözeltisi doğrudan grafen üzerine döndürülerek kaplanır ve BCP'nin kendiliğinden toplanması ısıl olarak desteklenir; **(c)** PS matrisi uzaklaştırılır ve PDMS bloğu plazma aşındırması ile oksitlenir; **(d)** maske sıyrılır ve desenlenmiş grafen elde edilir (Arias-Zapata ve ark., 2017).

Şekil 2.9 ise grafen nanokafes eldesinde yararlanılan prosedürü örneklendirmektedir. Şekil 2.8'de gösterilen işlemlere oldukça benzer bir yoldan gidilmekte ise de grafen üzerine kaplanan, koruyucu SiO_x katmanı grafenin desenlenmesi adına kritik bir öneme sahiptir. Bu koruyucu katmanın varlığı, ince ve hassas grafen tabakasına uygulanacak desen transferini mümkün kılmaktadır. Ek olarak, son basamakta $HF_{(suda)}$ kullanılarak ıslak aşındırma uygulanır.



Şekil 2.9. BCP litografi kullanılarak grafen nanokafesi üretim şeması. İlk olarak, düzenli silindirik alanları olan bir BCP ince filmi oluşturulmuş ve SiOx korumalı bir grafen ince tabakası üzerinde tavlanmıştır. Ardından, grafen katmanına delik açmak ve polimer filmini uzaklaştırmak için florür temelli reaktif iyon aşındırma (RIE) ve oksijen plazma aşındırması kullanılmıştır. Son olarak, oksit maskesini uzaklaştırmak amacıyla, numune HF çözeltisine daldırılmış ve grafen nanokafesi elde edilmiştir (Bai ve ark., 2010).

Şekil 2.10'da grafen tabakası üzerine kaplanmış olan SiO_2/Si tabakasından hareketle grafen nanoşerit dizinlerinin eldesi gösterilmektedir (Park ve ark., 2014).



Şekil 2.10. Midyeden esinlenilen, yönlendirilmiş BCP kendiliğinden toplanma tekniği ile grafen nanodesenlenmesi (Park ve ark., 2014).

2.5. Blok Kopolimerler

BCP'ler en az iki farklı polimerin bir araya gelerek oluşturduğu malzemeler olup günümüzde manyetik depolama aygıtları (Thurn-Albrecht ve ark., 2000) ve nanogözenekli membranlar (Yang ve ark., 2006) başta olmak üzere pek çok alanda uygulama imkânı bulmuştur (Borah ve ark., 2013). Molekül ağırlığı (N), bağıl hacim kesri (Φ) ve Chi (Kay) faktörü olarak da isimlendirilen Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ) gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak BCP'lerde desen boyutu kontrol edilebilmekte ve farklı morfolojik yapılar oluşturulmaktadır.

BCP'yi oluşturan bloklar arasındaki farklılığın bir ölçüsü olan χ parametresini tayin etmek için kullanılan deneysel yöntemler, küçük açılı nötron saçılması (SANS) (Nedoma ve ark., 2008), elipsometri (Elbs ve Krausch, 2004), ışık saçılımı, erime noktası düşüşü ve çözünürlük parametrelerinin kıyaslanması (Marsac ve ark., 2009) şeklinde özetlenebilir (Nunns ve ark., 2013).

A ve B blokları arasındaki segment etkileşim parametresinin (χ_{AB}) sıcaklıkla ters orantılı olduğu sadece teorik olarak değil, aynı zamanda deneysel olarak da bilinmektedir. Sıcaklık azalması A-B segmentleri arasındaki etkileşimi düşüreceğinden, fazların ayrılması gerçekleşecektir (Nunns ve ark., 2013).

Polimerleşme derecesi (N), BCP'nin düzenlenme eğilimi göstermesi üzerine etki eden bir başka parametredir. Yüksek N değerlerinde, entropide azalma olması pahasına A-B arasındaki bağlantıları en aza indirmek ve blokları fazlarına ayırmak termodinamik olarak tercih edilir. Bu sebeple, BCP'nin düzenli ve fazlarına ayrılmış olarak ya da düzensiz bir hâlde bulunacağını belirleyen χN çarpımının büyüklüğüdür. χN çarpımının kritik bir değerin üzerine çıktığı düzen-düzensizlik geçişi (ODT), χN_{ODT} şeklinde ifade edilir; işte bu noktada BCP fazlarına ayrılır. A ve B'nin bağıl hacim kesirleri diblok kopolimerin (di-BCP) kendiliğinden ayrılmış morfolojisini belirlerken, alanların boyutu her bir bloğun polimerizasyon derecesi tarafından kontrol edilir (Matsen ve Schick, 1994).

χN değerleri BCP'nin faz ayrılma eğilimini belirlemektedir. Bu niceliğin büyüklüğüne göre BCP düzenlenecek ve fazlarına ayrılacak ya da düzensiz kalacaktır (Nunns ve ark., 2013).

2.5.1. Polimer kimyasından mikroelektronik endüstrisine geçişte BCP litografi

Litografi terimi, ‘desenleme’ anlamına gelmekte olup BCP litografi ilk olarak 1990’larda kullanılmaya başlanmıştır. Bu amaçla, küre şekilli poliisopren (PI) mikroalanları olan polistiren (PS) di-BCP ile çalışılmıştır (Park, 1997).

Fotodesenleme tekniğinde ışığa duyarlı bir polimer ‘resist’ olarak kullanılır. Bu polimer, ultraviyole (UV) ışığa maruz bırakılarak fotomaske vasıtasıyla desenlendirilir. Bu amaçla kullanılacak polimerin ışık ile etkileşimi sırasında, seçilen çözücüdeki çözünürlüğünde bir değişim meydana gelmelidir. Polimer ya daha fazla ya da daha az çözünebilir olacak şekilde bir değişim göstermelidir (Morris, 2015). Litografi hakkında yapılmış olan pek çok çalışma bulunmaktadır (Nunns ve ark., 2013).

2.5.1.1. Aşağıdan yukarıya desenleme

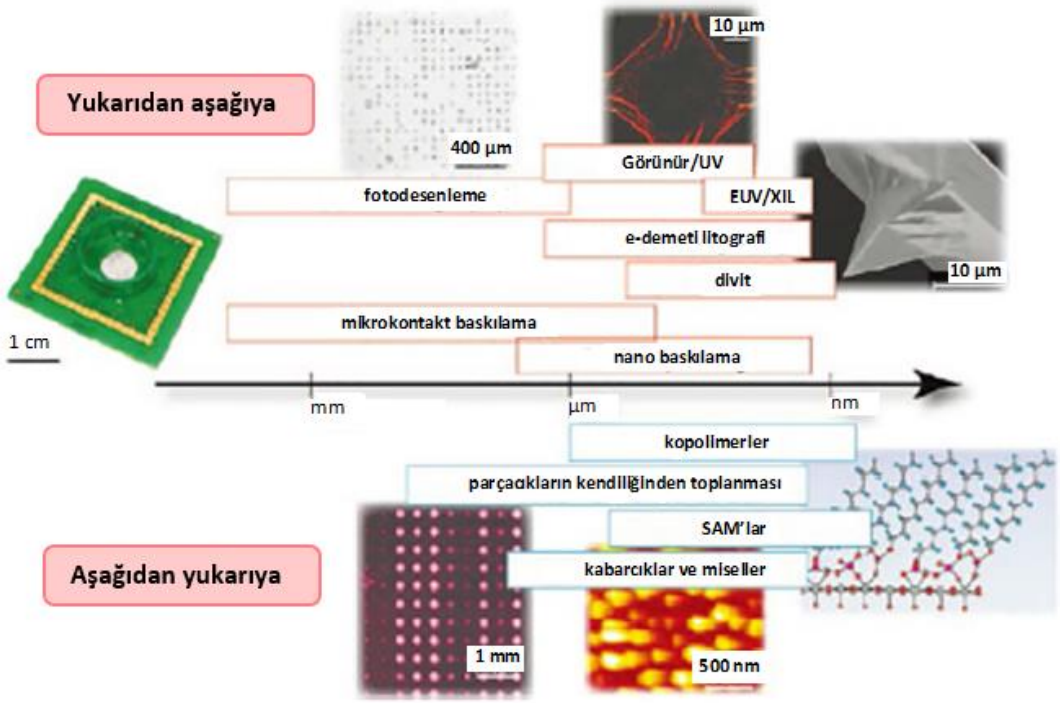
Aşağıdan yukarıya yaklaşımı, yapıyı meydana getiren atom, molekül veya öbek gibi birimlerin kendiliğinden toplanması yoluyla nanoboyutlu malzemelerin inşa edilmesi için kullanılan güçlü bir araçtır. Hidrojen bağları ve metal-ligand koordinasyonu gibi kovalent olmayan etkileşimlerden yararlanılan bu teknikte kararlı ve çok çeşitli iyi tanımlanmış nanoyapılar elde edilebilmektedir. Hedef yapıya ulaşıncaya dek yapıyı kontrol etme imkânı sunması tekniğin önemli bir özelliğidir. Bu özellik, düşük maliyet ile yüksek verim elde edilmek istenen büyük ölçekli fonksiyonel malzeme üretimi için tekniği âdeta biçilmiş kaftan yapmaktadır. Kendiliğinden toplanma biyolojik sistemlerde oldukça belirgindir (Lo ve ark., 2018).

2.5.1.2. Yukarıdan aşağıya desenleme

Yukarıdan aşağıya yaklaşımı, kütlesel hâldeki katılardan seçimli ve kontrollü bir şekilde malzemelerin uzaklaştırılması yoluyla nanoboyutlu yapıların elde edilmesi anlamına gelmektedir (Lo ve ark., 2018). Optik litografi (fotonlar), elektron demeti litografi (elektronlar) ve iyon demeti litografi (iyonlar) bilgi işlem endüstrilerinde en sık kullanılan yöntemlerdir. Bunların içinde, optik litografi entegre devrelerin fabrikasyonunda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu teknikte, istenen deseni bir maske üzerinden foto rezist adı verilen ışığa duyarlı malzeme kaplanmış bir yüzeye transfer etmek için UV ışığı kullanılır. Elde edilebilir minimum şekil boyutu, kullanılan ışığın dalgaboyuna bağlı olduğundan, UV ötesi ışık üretebilen atomsal lazerleri kullanmak avantajlıdır. Işık kırınımından kaynaklanan sınırın altındaki nanoölçekli şekiller, yüksek

ivmeli elektron demetlerinin reaktif elektron rezistleri kaplı bir substrat üzerine odaklanmasıyla elde edilebilir. Ek olarak, üç boyutlu yapıların üretiminde doğrudan lazer yazım tekniği de kullanılmaktadır. Yumuşak litografi, nanoimprint litografi ve taramalı prob litografi diğer yukarıdan aşağıya yaklaşımlarına örnek olarak verilebilir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımının başlıca sınırlaması işlemin yalnızca vakum altında gerçekleştirilebilir olmasıdır. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya tekniklerini boyut olarak kıyaslayabilmek amacıyla 1 cm ile 1 nm aralığında bir özet Şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Mevcut desenleme tekniklerinin boyut aralığının bir özeti. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımları arasındaki nanometre-altmikron aralığında, bariz bir çakışma mevcuttur. EUV, ekstrem ultraviyole; XIL, X-ışını girişim litografi; SAM'lar, kendiliğinden toplanmış tek tabakalar anlamına gelir (Vörös ve ark., 2005).

2.6. Polimer Bloklarının Kendiliğinden Toplanması ve Mikrofaz Ayrımı

Mikrofaz ayrımının temellerine inmeden önce kendiliğinden toplanma terimi açıklanmalıdır. Kendiliğinden toplanma, moleküllerin, molekül kümelerinin ya da parçacık öbeklerinin kendiliğinden düzenlenmiş yapılar oluşturmaları şeklinde özetlenebilir ki bu düzenlenme, sistemin serbest enerjisini en aza indirmek için gerçekleşir (Whitesides ve Grzybowski, 2002). Kendiliğinden toplanma işleminin sahip olduğu pek çok üstün özellik bulunmaktadır. Hızlı ve düşük maliyetli olmasının yanı sıra geleneksel fotolitografide elde edilmesi mümkün olmayan 5 nm altı boyutlara inilebilmesi büyük avantajdır (Morris, 2015).

Kendiliğinden toplanma ve bunun bir sonucu olarak mikrofaz ayrımının gerçekleşebilmesi için doğru şartların sağlanması gerekir. Kendiliğinden toplanma, tersinir bir işlemdir (Cummins, 2015). Doğru koşullar oluşturulmadığı takdirde polimer bloğunu meydana getiren yapılar düzensizlikten düzene geçiş yapamayacaktır.

Mikrofaz ayrımı, makro düzeydeki yağ-su karışımının arayüzey oluşturacak şekilde ayrılması örneği üzerinden açıklanabilir. Tıpkı yağ ve su örneğinde olduğu gibi, mikro boyuttaki bu ayrım sırasında sistem, farklı bloklar arasındaki arayüzey alanını en aza indirme eğilimindedir.

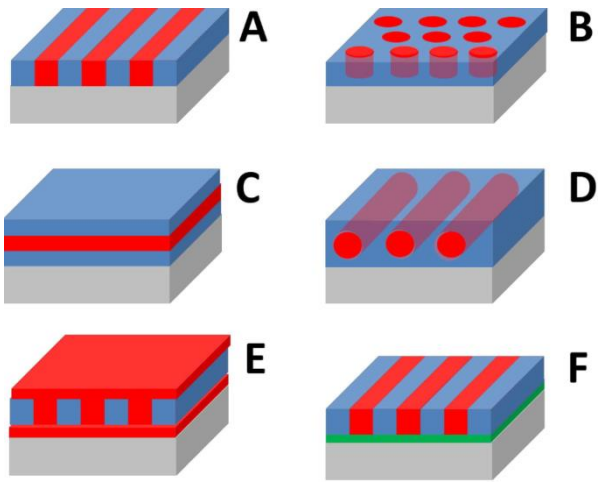
"Şekil" boyutu olarak da ifade edilen desen boyutunu düşürmek, gün geçtikçe daha büyük bir hedef hâline gelmiş olsa da, büyük engeller barındırmaktadır. Benzer özellikler gösteren aygıtların tekrar üretilebilirliğini sağlama ihtiyacından dolayı kritik boyut ifadesi büyük önem taşımaktadır (Borah ve ark., 2011).

Polimerlerin faz diyagramı 1990'ların sonundan beri incelenmekte ve yorumlanmakta olup literatürde ayrıntılı araştırmalar mevcuttur. Konu üzerine 'Tam Ortalama Alan Teorisi' olarak ifade edilen bir kuram geliştirilmiştir (Matsen ve Bates, 1996).

Moleküller arası etkileşimlerden olan farklı bloklar arasındaki itme kuvvetleri yüksek enerjili, benzer bloklar arasındaki çekme kuvvetleri ise düşük enerjili olup mikrofaz ayrımı zıt blokların arasındaki itme kuvvetlerinin en aza inmesi; benzer blokların arasındaki çekme kuvvetlerinin ise en yükseğe çıkması sonucu gerçekleşmektedir (Farrell ve ark., 2009). Mikrofaz ayrımının amacı, bir anlamda, yüksek enerjili etkileşimleri azaltma, düşük enerjili etkileşimleri artırma şeklinde özetlenebilir. Bu durumda, itme kuvvetlerini azaltmak ve çekim kuvvetlerini artırmak amacıyla BCP üzerinde A polimeri kendi içinde, B polimeri kendi içinde toplanma eğilimi gösterecektir. Sonuç olarak sistem, farklı bloklar arasındaki arayüzey alanı en düşük seviyeye inecek şekilde hareket edecektir. Ancak, bloklar birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğundan, faz ayrımı, polimer zincir boyutlarına benzer bir ölçekte gerçekleşebilir. Bu durumda, polimerler tekli bloklar bir araya gelecek şekilde ayrılacak ve bu sayede düzenlenme gerçekleşecektir (Morris, 2015).

Nanoaygıt tasarımı için potansiyel teşkil eden BCP desenleri Şekil 2.12'de görülmektedir. Bunlardan en sık tercih edilenleri lamellar (Şekil 2.12A) ve hekzagonal (Şekil 2.12B) şeklindeki düzenlenmelerdir. Lamellar geometride her bir blok şerit hâlinde, hekzagonal geometride ise bir blok diğer bloğun matrisi içinde silindirler oluşturmuş hâlde mikrofaz ayrımı gerçekleştirir. Bazı durumlarda, polimeri oluşturan

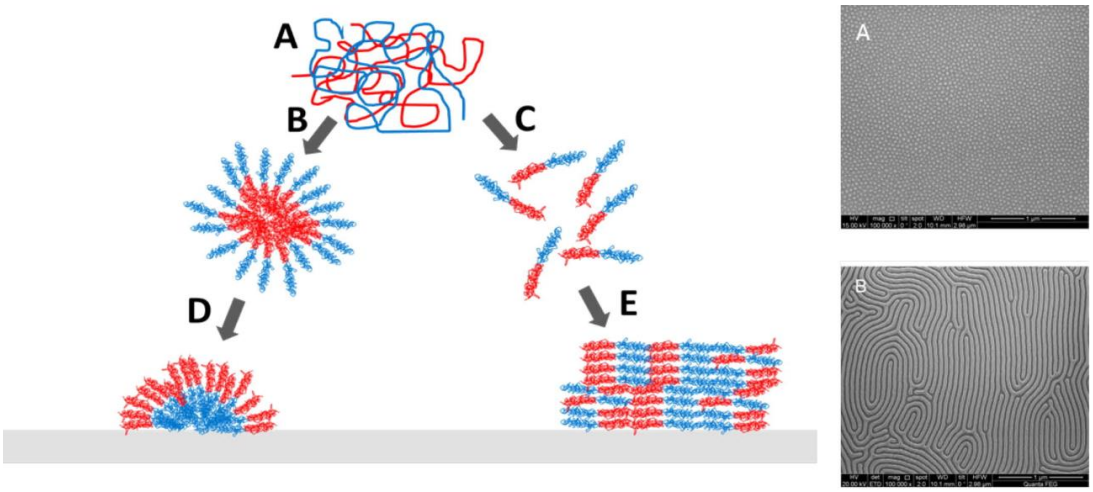
bloklar yüzeye paralel katmanlar hâlinde üst üste sıralanabilir (Şekil 2.12C), bloklardan bir tanesi yatay silindirler oluşturabilir (Şekil 2.12D) veya ayrım iki paralel tabakanın arasında gerçekleşebilir (Şekil 2.12E). İşte bu noktada, film üzerindeki yönelimleri kontrol edebilmek ve düzenleyebilmek adına yüzey enerjisinde değişiklik yapılabilir. Bu amaçla, polimer fırçaları kullanımı sıklıkla başvurulan bir yöntemdir (Borah ve ark., 2013). Polimer fırçaları, yüzey muamele teknikleri içinde en uygun olanıdır. Bu yapılar, substrat ile kuvvetli kovalent bağ yapmak için genellikle uç fonksiyonludur. Fırça yokluğunda tamamen kaplanmayan yüzeyler, uygun bir fırça ile muamele edildiğinde hem yüzeyin tamamen kaplanması sağlanmakta hem de blokların yönelimi kontrol edilebilmektedir. Şekil 2.12F'deki substrat ve BCP filmi arasındaki yeşil bölge, polimer fırça tabakasını temsil etmektedir.



Şekil 2.12. Nanoaygıt fabrikasyonunda kullanılan, mikrofazlarına ayrılmış BCP desenleri (Morris, 2015).

Polimer blokları mikrofaz ayrımı elde etmek amacıyla yüzeye kaplanırken dikkat edilecek bir başka nokta ise çözelti derişimidir. Genellikle seyreltik çözeltiler tercih edilmekte olup kaplama hızı düzenli yapıların oluşumunda belirleyici öneme sahiptir. Ancak polimer bloklarının kaplanması işlemi göründüğü kadar basit değildir. İşlemin ayrıntıları Şekil 2.13'te sunulmaktadır. Katı veya sıvı fazlı polimer uygun çözücüye eklendiğinde, polimer ilk olarak, Şema A'da gösterildiği gibi, çözücü molekülleri tarafından çevrelenmemiş gelişigüzel sarmal yapılarından oluşmaktadır. Belirli bir süre sonra, çözücü içindeki bu gelişigüzel sarmallar şişer ve ardından dağınık moleküllü yapılar oluşur. Bu yapılar Şema C'de resmedilmiştir. Kaplanma sırasında çözücü buharlaşır ve dağınık hâldeki moleküller, film oluşturacak şekilde yoğunlaşır. Film içerisinde ara ara yerel düzenlenmelerin olması ihtimal dâhilindedir. Ancak,

zincirler iç içe geçeceğinden, düzenli periyodik yapıların oluşması mümkün değildir. Ayrıca, bir miktar çözücü ve hapsedilmiş serbest hacim, blok-blok etkileşimlerini azaltacak ve bu sebeple düzenlenmemiş morfolojiler tercih edilecektir (Şema E). Filmin oluşması, özellikle çözücünün buharlaşma ve kaplanma hızları ile sıcaklık gibi birtakım etkenlere bağlıdır. Bunun yanı sıra, hem hidrofilik hem de hidrofobik özellikler taşıyan yapı oluşumu bir başka dikkat edilmesi gereken noktadır. Zira, pek çok sistem hem polar hem de apolar grup içermektedir ve buna bağlı olarak çözelti içinde misel yapıları oluşabilmektedir (Şema B). Bu yapılar film içinde misel veya Şema D'deki gibi genellikle yarı-misel olarak barınabilecek kadar dayanıklı olabilir. Şekil 2.13, asimetrik PS-*b*-PDMS kaplı yüzeylerin tipik SEM görüntülerini de içermektedir. Bu bloklar silikon üzerine farklı çözücüler kullanılarak kaplanmıştır. Şekil 2.13A'da misel yapı oluşmaktadır, Şekil 2.13B'de ise PS matrisi içindeki yüzeye paralel hekzagonal PDMS silindirlerinin oluşturduğu gerçek bir mikrofaz ayrımı gözlenmektedir.



Şekil 2.13. Soldaki şema substrat yüzeylerine kaplanan BCP'lerin misel yapıları veya daha az düzenli mikrofazlarına ayrılmış sıralamalar oluşturabildiğini göstermektedir. Yukarıdan aşağıya SEM A, yüzeydeki misel benzeri sıralamanın tipik bir görüntüsüdür, yukarıdan aşağıya SEM B ise PS matrisi içindeki paralel PDMS silindirlerinin parmak izi desenini gösteren mikrofazlarına ayrılmış sıralamadır (Morris, 2015).

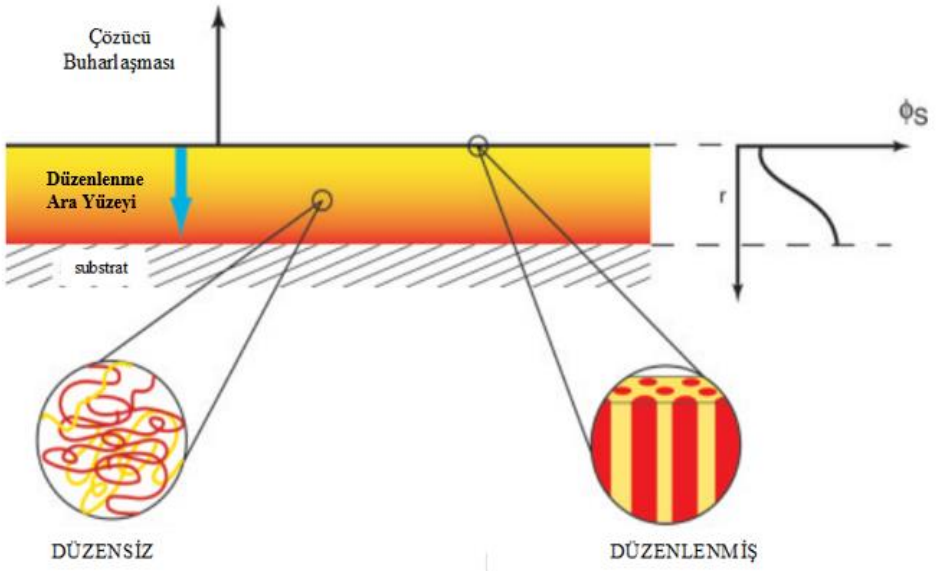
Kaplanan ve düzenlenmemiş hâlde bulunan bu malzemelerin daha sonra aşındırma maskeleri olarak kullanılabilmesi için mikrofaz ayrımı gerçekleşmesi ve düzenlenmiş yapıların oluşması gerekmektedir. Bu amaçla, tavlama tekniği uygulanmalıdır. Tavlama olmadan uzun mesafeli düzenlenmenin elde edilmesi mümkün değildir. Kendiliğinden toplanma kuvvetleri oldukça zayıf olduğundan film boyunca çok sayıda kusur oluşur. Bu kusurları gidermek için kullanılan tavlama tekniği, ısıl olarak ya da doygun çözücü ortamında gerçekleştirilmektedir.

2.6.1. Mikrofaz ayrımı elde etmek için kullanılan tavlama teknikleri

Tavlama, kinetik açıdan donuk hâlde olan, kaplanmış film yapısındaki moleküler zincirlerin yeterli enerji kazandığı ve zincirin düzenlenmiş yapıya ulaşmak amacıyla yeniden sıralandığı bir tekniktir. Bu sayede, BCP sistemi denge yapısına ulaşır (Morris, 2015). Tavlama metotları, ısıl tavlama ve çözücü tavlaması şeklinde iki ana grupta toplanabilir. Bunların yanı sıra, iki tekniğin bir arada uygulanması da tercih edilmektedir.

2.6.1.1. Çözücü tavlama

Çözücü tavlama, çözücü buharının polimeri şişirmesi ve zincirlerinin ayrılmasına sebep olması, serbest hacim oluşması ve buna bağlı olarak gerekli zincir hareketinin gerçekleşmesine dayanmaktadır. Bu teknik, zaman avantajından dolayı ısıl tavlamaya alternatif olarak kullanılmaktadır. Öyle ki, bazı elverişli durumlarda mikrofaz ayrımı dakikalar gibi kısa süre içerisinde gerçekleşebilmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ile düzen-düzensizlik sıcaklığı (T_{ODT}) kesiştiğinde ya da bu iki sıcaklık değeri etkili bir kendiliğinden toplanmaya olanak tanımayacak kadar benzer olduğunda da çözücü tavlama tekniği kullanılır (Sinturel ve ark., 2013). Çözücü tavlama tekniği Şekil 2.14'te resmedilmektedir.



Şekil 2.14. İnce bir BCP filmdeki çözücü buharlaşmasının gösterimi. Çözücü derişimi yüzeyde en düşüktür, kopolimer düzenlenir veya mikrofaz ayrımı gerçekleştirir. Çözücü derişimi derinlik (r) ile artarken, çözücünün derişimindeki bir gradient, film yüzeyine dik şekilde oluşturulur. Çözücü derişimindeki bu artış, filmin iç kısımlarında kopolimeri düzensiz bırakır. Çözücü buharlaştıkça düzenlenme arayüzeyi film boyunca ilerler, bu sırada filmde silindirik mikroalanların büyük ölçüde düzenli ve yönlendirilmiş sıraları oluşur (Kim ve ark., 2004).

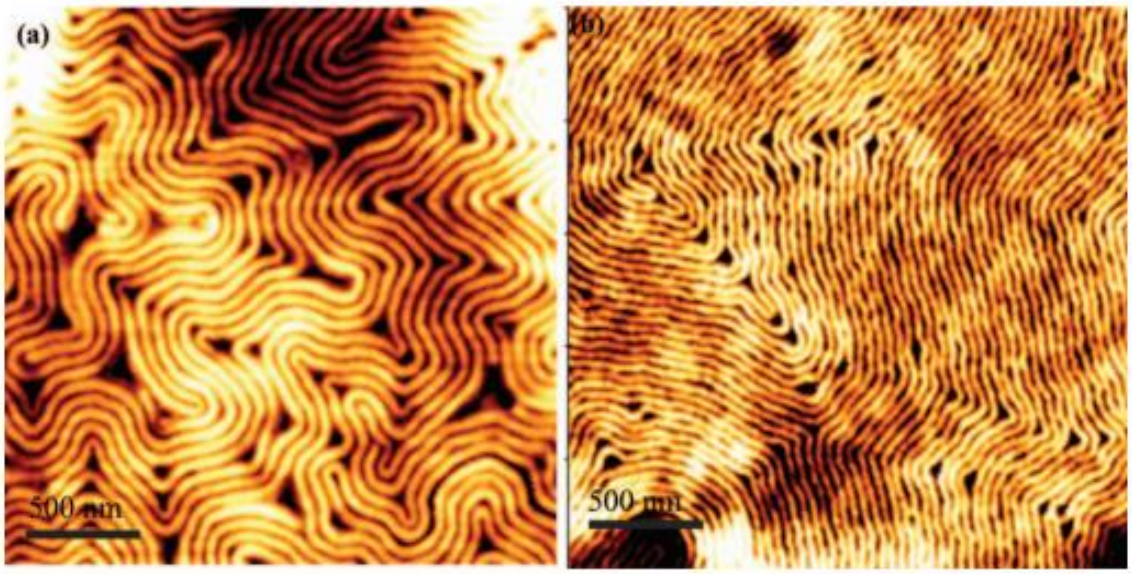
2.6.1.2. Isıl tavlama

Isıl tavlama işlemi, termal enerji kullanılarak BCP'leri oluşturan segmentlerin kinetik enerjilerinin artırılması esasına dayanır. Segmentlerin harekete geçtiği T_g, ısıl tavlamanın gerçekleştirileceği sıcaklığı belirlemede kritik öneme sahiptir.

Bu işlem, çözücü tavlama tekniğine nazaran daha uzun sürmekte ve birkaç saate varan zaman almaktadır. Bunun yanı sıra ikincil relakzasyonlar gerçekleşebilmektedir (Borah ve ark., 2013).

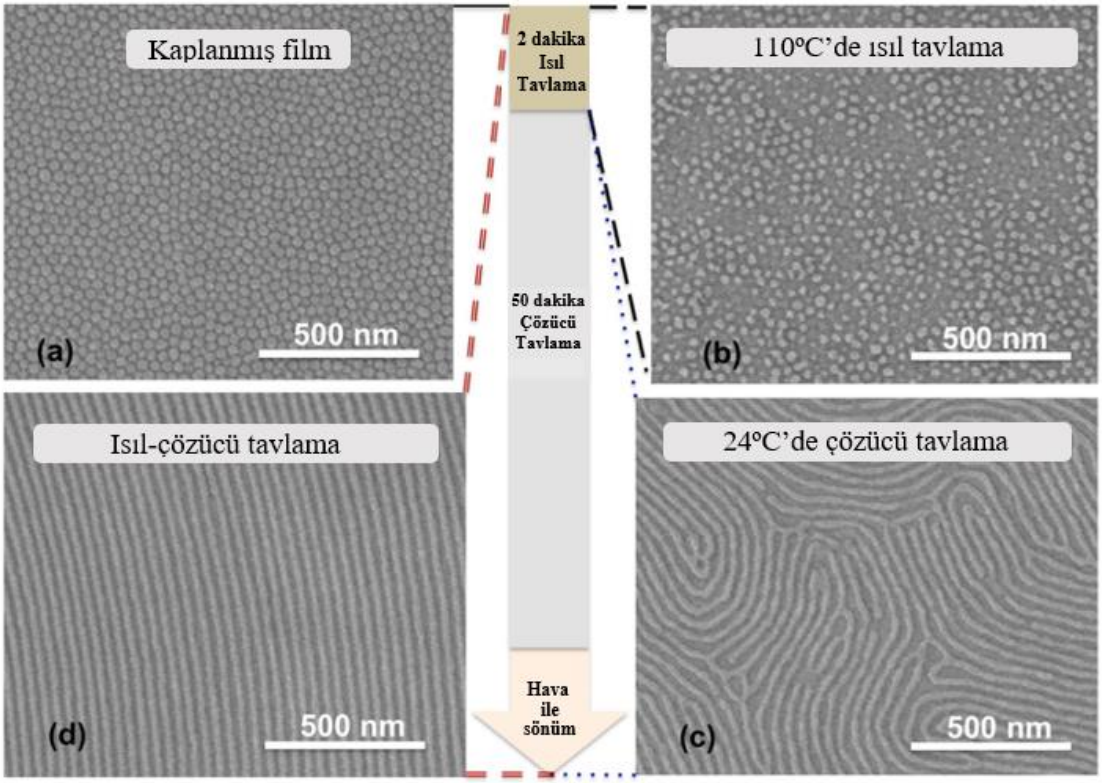
2.6.1.3. Isıl-çözücü tavlama

Isıl tavlama ve çözücü tavlama yöntemleri genellikle ayrı ayrı kullanılsa da literatürde bu iki tavlama tekniğinin bir arada uygulandığı ve başarılı sonuçların alındığı çalışmalar da mevcuttur. (Mokarian-Tabari ve ark., 2012), (Dinachali ve ark., 2015). Şekil 2.15'te polistiren-polietilen oksit BCP (PS-*b*-PEO) ile yapılan bir çalışmadan elde edilen AFM görüntüleri sunulmaktadır (Mokarian-Tabari ve ark., 2012).



Şekil 2.15. Aşamalı ısıl-çözücü tavlama işlemi sonrası yanal olarak fazlarına ayrılmış lamellar PS-*b*-PEO filmlerinin AFM topografi görüntüleri **(a)** 24 nm yarı mesafeli PS24-*b*-PEO24.5 filmi ve **(b)** 17 nm yarı mesafeli PS12.5-*b*-PEO14 filmi (PS24-*b*-PEO24.5 filmi için PS: 24 kg/mol ve PEO: 24.5 kg/mol; PS12.5-*b*-PEO14 filmi için PS: 12.5 kg/mol ve PEO: 14 kg/mol) (Mokarian-Tabari ve ark., 2012).

Isıl, çözücü ve ısıl-çözücü tavlama işlem akışlarının bir arada uygulandığı bir çalışma Şekil 2.16'da gösterilmektedir (Dinachali ve ark., 2015).



Şekil 2.16. Isıl, çözücü ve ısıl-çözücü tavlama işlemlerinin akışı ve SEM görüntüleri.
(a) Propilen glikol monometil eter asetat (PGMEA) çözeltisinden miselli yapılar oluşturan PS-*b*-PDMS filmi (45.5 kg/mol, f_{PDMS}=%31). **(b)** 110°C'de 2 dakikalık ısıl tavlama sonrası filmin SEM görüntüsü. **(c)** 24°C'de 50 dakika çözücü tavlaması yapıldıktan ve akabinde havada su verildikten sonra filmin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü. **(d)** 110°C'de 2 dakika boyunca ısıl olarak tavlanan, 24°C'de 50 dakika boyunca çözücü tavlaması yapılan, sonrasında havada su verilmiş PS-PDMS ince filminin SEM görüntüsü. Merkezdeki şema işlemlerin sırasını göstermektedir, noktalı ve kesikli çizgiler her bir numuneye hangi işlemlerin uygulandığını belirtmektedir (Dinachali ve ark., 2015).

2.7. Blok Kopolimerlerde Mikrofaz Ayrımının Fizikokimyası

BCP'lerin kendiliğinden toplanması ve mikrofaz ayrımının gerçekleşmesi için termodinamik birtakım şartların karşılanması gerekmektedir.

$$\Delta G_{SA} = \Delta H_{SA} - T\Delta S_{SA} \qquad \text{(Denklem 2.1)}$$

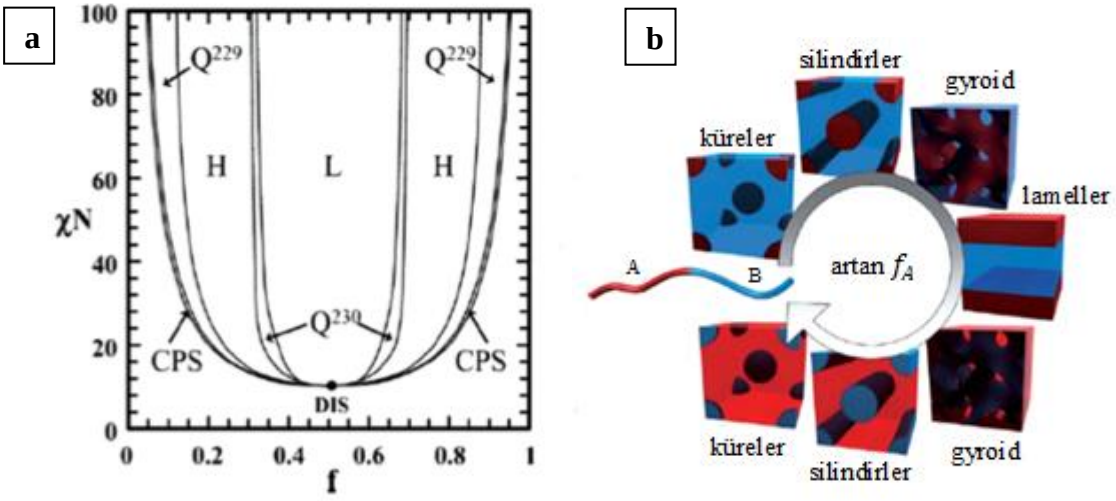
Denklem 2.1'de, *SA* alt indisi kendiliğinden toplanma ifadesine karşılık gelmekte olup ΔH_{SA}, BCP segmentleri arasındaki etkileşime bağlı olarak entalpideki değişimi ve $T\Delta S_{SA}$ işlem sırasındaki entropi değişimini ifade etmektedir. Kendiliğinden toplanma işleminin dışarıdan bir etkiye gerek kalmaksızın gerçekleşebilmesi için hem entalpi hem de entropi değerlerinin negatif olması ve Denklem 2.1'in sonucunda ΔG_{SA} teriminin de sıfırın altında olması gerekmektedir. Bu da entalpi kuvvetlerinin baskın olması koşulunu yansıtmaktadır.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{k_B T} = \frac{1}{N_A} ln(f_A) + \frac{1}{N_B} ln(f_B) + f_A f_B \chi \qquad \text{(Denklem 2.2)}$$

Denklem 2.2'de ΔG_{mix}, Gibbs serbest enerjisini; k_B, Boltzmann sabitini; T, sıcaklığı; N_A, A segmentinin polimerizasyon derecesini; N_B, B segmentinin polimerizasyon derecesini; f_A, A bloğunun hacim kesrini; f_B, B bloğunun hacim kesrini; χ, Flory-Huggins etkileşim parametresini temsil etmektedir (Cummins ve ark., 2016).

Polimer yapılarının bileşiminin morfoloji üzerine etkilerini daha detaylı inceleyebilmek adına Şekil 2.17 önemlidir. Şekil 2.17(a)'da gösterilmekte olan grafik, χN çarpımınına karşılık gelen hacim kesrini ($f_A + f_B = 1$) ifade etmektedir. Buna göre, χN çarpımı kritik bir değerin altındayken entropik etkenler düzensiz bir yapı oluşturmakta ve BCP'yi meydana getiren polimerler mikrofazlarına ayrılamamaktadır. Bu temelden hareketle, hedeflenen morfolojiye ulaşmak adına χ parametresi göz önünde bulundurularak BCP bileşimi dikkatle seçilmelidir. χ parametresi PS-PMMA ikilisi için 0.04'tür (Schuld ve Wolf, 1998).

Di-BCP zincir uçlarının kovalent bağı, çözücü ve sıcaklık gibi çevresel faktörler ile her bir bloğun hava ortamındaki serbest yüzey enerjisi gibi diğer etkenler de faz morfolojilerini tayin etmede belirleyicidir (Zhao ve ark., 2000).



Şekil 2.17. **(a)** Sarmal-sarmal di-BCP'nin tipik faz diyagramı. f : Bloğun hacim kesri. χ : Flory-Huggins etkileşim parametresi. N: Polimerizasyon derecesi. L: Lameller, H: Hekzagonal istiflenmiş silindirler, Q^{230}: Çift gyroid faz, Q^{229}: Hacim merkezli küreler, CPS: Sık istiflenmiş küreler, DIS: Düzensiz şeklinde ifade edilmektedir (Cochran ve ark., 2006). **(b)** Farklı faz yapıları. f_A, A bloğunun hacim kesridir (Botiz ve Darling, 2010), (Tseng ve Darling, 2010).

Şekil 2.17a'daki grafik üzerinde faz ayrımı oluşum sınırları gösterilmektedir. Hacim kesri soldan sağa doğru artarken, Şekil 2.17b'de gösterildiği gibi, sırasıyla sık istiflenmiş küreler (CPS), hacim merkezli küreler (Q^{229}), hekzagonal istiflenmiş silindirler (H), çift gyroid faz (Q^{230}) ve lamel yapıları oluşmaktadır.

Her ne kadar günümüzde mikrofaz ayrımı ifadesi kalıplaşmış hâle gelse de akademik ve endüstriyel çalışmalardaki esas hedef göz önünde tutulduğunda, doğru terim "nanofaz" ayrımı olmalıdır. Zira, nanofaz ayrımı konulu çalışmalar literatürde yer almaktadır (Cummins ve ark., 2016).

2.8. Blok Kopolimerlerin Aşındırılması

İstenen boyutlara sahip farklı nanoyapılar oluşturabilmelerinin yanında, nanofabrikasyon işlemlerinin nispeten düşük maliyeti BCP'leri cazip kılmaktadır (Albert ve Epps, 2010), (Kim ve ark., 2004); ancak BCP filmlerin uygulanabilir olması için bu desen, alttaki substrata transfer edilebilmelidir. Desen transferinin başarılı olabilmesi için iki polimer bloğu arasındaki aşındırma kontrastının yüksek olması avantajlıdır.

BCP'lerin aşındırılması için kullanılmakta olan teknikler, ıslak ve kuru aşındırma olarak iki başlık altında toplanabilir (Sarrazin ve ark., 2016). İlk olarak, polistiren-*random*-polimetil metakrilat polimer fırçası (PS-*r*-PMMA) uygun çözücüler kullanılarak seçimli olarak aşındırılmaya çalışılmıştır. Asetik asit kullanılarak PMMA bloklarının aşındırıldığı çok sayıda çalışma literatürde mevcuttur (Andreozzi ve ark., 2011).

PMMA segmentinin bozunması için polimere asetik asitle ıslak aşındırma uygulamadan önce UV ışığa veya elektron demetine maruz bırakmanın gerekli olduğu raporlanmıştır (Gharbi ve ark., 2015), (Ibrahim ve Ito, 2010).

Polimer çözünmesi, zamanla salınan ilaçlar (Heller ve ark., 1978), (Korsmeyer ve ark., 1986) boya oluşumu, membran transport ve mikroçip üretiminde faydalanılan litografik teknikler gibi modern teknolojilerin önemli bir kısmında kullanılır. Ayrıca, BCP çözeltilerinin faz davranışı ilgi gören bir konudur.

Herhangi bir polimerin çözünme prosesi, kimyasal yapı, polimerin molekül ağırlığı, çözücünün polimer ile termodinamik uyumluluğu, çözücü boyutu ve sıcaklık parametrelerinden etkilenebilir. Belirli bir BCP sistemi için, çözücü nötr (her iki blok için de iyi bir çözücü) veya seçici (bir blok için iyi bir çözücü iken diğeri için çözücü olmayan) şeklinde sınıflandırılabilir (Miller-Chou ve Koenig, 2003).

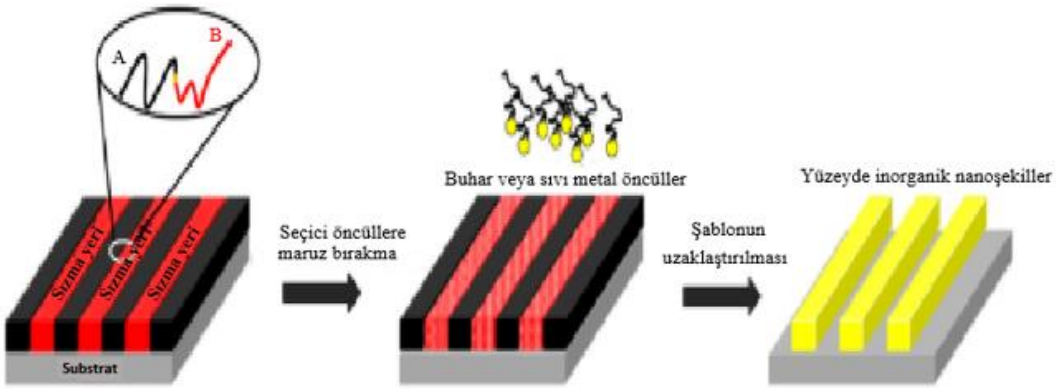
Aşındırma amacıyla kullanılan reaktif iyon aşındırma (RIE) ve indüktif eşleştirilmiş plazma (ICP) tekniklerinin avantaj ve dezavantajları şu şekilde özetlenebilir; RIE gibi seçici bir aşındırma tekniği, desen transferi sonrası, fotoresisti

uzaklaştırmak için kullanılır. Yüksek plazma yoğunluğunda çalışabildiği için ICP tekniği, RIE aşındırmasına kıyasla çok daha yüksek aşınma hızlarına ulaşabilir. ICP cihazları düşük basınçlarda çalışır. Düşük basınç, reaktif türlerin küçük alanlara difüzyonunu artırır, iyon saçılmasını azaltır ve böylelikle aşınmanın anizotropisi artar. Sonuç itibariyle, optimum sonuçların elde edilebilmesi için bu iki tekniğin bir arada kullanılması önerilmektedir (Borah ve ark., 2011).

2.9. Metal Tuzu İlavesi Çalışmaları

Metal Tuzu İlavesi (MSI), BCP filminin reaktif bir bloğu üzerinde metal tuzu öncülü kullanılarak inorganik nano özelliklerin geliştirilmesi için uygulanır (Cummins ve Morris, 2018). Bu teknikte döndürülerek kaplamadan yararlanılır; ancak yöntemin başarılı olabilmesi için seçilen tuz öncülü ile reaktif BCP sızma bölgesi arasındaki ilgi dikkat edilmesi gereken bir parametredir. Bu noktada, seçilen BCP'nin bir bloğunun MSI için tercih edilecek çözücüye karşı inert olması gerekmektedir. Dolayısıyla, inert olan bloğun çözücüde şişmemesi ve buna bağlı olarak hidrofobik olması kuvvetle muhtemeldir. Çözücü, hedef metal iyonları veya moleküler türleri içerdiğinden, diğer bloğun bu çözücüde çözünebilmesi gerekmektedir. Pek çok inorganik metal tuzunu çözebildiğinden genellikle bu yöntemde etanol kullanılmaktadır. Aynı zamanda diğer blok, metal iyon/moleküllerine bağlanabilecek koordine gruplara da sahip olmalıdır. Bu reaktif blok, sızma bölgesi olarak görev almaktadır.

Yöntemin ayrıntılarına bakacak olursak, BCP filmi alışılageldiği şekilde substrat yüzeyine kaplanır ve tavlama metodu uygulanarak düzenli sıralanmış yapılar elde edilir. Ancak, klasik yöntemden farklı olarak bu basamakta, BCP sızma bölgesine sıvı fazdaki öncül ilave edilir. Bu amaçla, metal tuzu içeren çözelti yüzeye döndürülerek kaplanır. Polimer ağının uzaklaştırılması, işlemin son basamağıdır. Bu sayede, başlangıçtaki BCP deseninin maskesi olarak ifade edilen inorganik kopyası oluşturulur. Şekil 2.18'de reaktif bir blok barındıran BCP üzerindeki örnek işlem akışı gösterilmektedir. BCP yapılarından yola çıkılarak inorganik özelliklerin elde edildiği bu yöntem için düşük bütçeli ekipmanlar ve diğer nanoteknoloji yöntemlerine kıyasla çok daha kısa zaman yeterli olmaktadır. Bu yöntemin sonucunda boşluklu yapılar oluşması beklenmektedir. Dahası, "Si ötesi" teknolojiler için, germanyum veya ilgili alaşımlar araştırılmaya değer görülmektedir (Cummins ve Morris, 2018).



Şekil 2.18. BCP sızma merkezlerine bağlanacak metal öncüllerin kullanımı için temel şema. Yarı iletken üretimi için metal tuzu ilavesi (MSI) işlemi (Cummins ve Morris, 2018).

BCP'yi oluşturan bloklar oldukça farklı kimyasal yapılara sahiptir. Bu nedenle, kendiliğinden toplanmış yapıya metal iyonları/molekülleri gibi öncüllerin seçimli olarak yerleştirilmesi mümkündür. Ancak, MSI yöntemi, öncüllerin bloklarla olan etkileşimine dayanan kimyasal bir yöntem olup BCP'ye malzeme eklemek için kullanılan diğer geleneksel yöntemlerden olan sıyırma ve evaporasyon (Jung ve ark., 2008), (Jung ve ark., 2010) gibi fiziksel metotlardan değildir.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

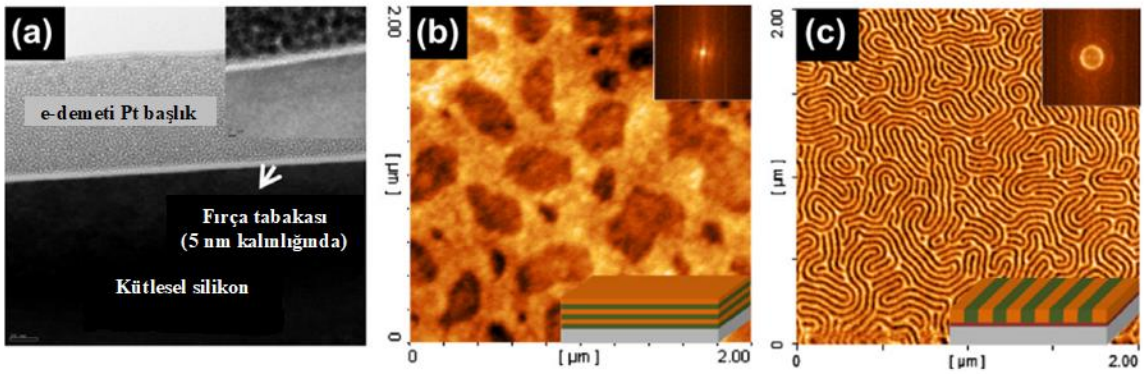
3.1. Mikrofaz Ayrımı Alanında Yapılmış Literatür Çalışmalarından Örnekler

Tez kapsamında incelenmiş olan mikrofaz ayrımı ve grafenin nanodesenlenmesi çalışmalarına ait literatür örneklerine, sahip olduğu kritik önemi vurgulamak adına polimer fırçası kullanımının BCP filmlerinin yönelimi üzerine etkisini konu alan çalışmalar ile başlanmıştır.

3.1.1. BCP filmlerinin yönelimi üzerine polimer fırçasının etkisi

BCP desenleme alanında akla gelen ilk isimlerden biri olan Mansky ve ark. tarafından yapılan çalışma sonucunda, substrat üzerindeki arayüzey etkileşimlerini dengelemek ve yüzeyi her iki bloğa karşı nötrleştirmek için random kopolimer kullanımı yaklaşımı keşfedilmiştir (Mansky ve ark., 1997).

Borah ve ark. tarafından yapılan araştırmada, polimer fırçalarının mikrofaz ayrımı üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Farklı molekül ağırlığına sahip polimer fırçaları ve blokları ile yapılan deneylerde, değişken tavlama sürelerinin, elde edilen mikrofaz desenleri üzerindeki etkileri de raporlanmıştır (Borah ve ark., 2013). Bu çalışmada, BCP fırça kullanılmadan, substrat yüzeyleri doğrudan polimer blokları ile kaplanarak ısıl işlemlere maruz bırakıldığında PS-*b*-PMMA bloklarının mikrofaz ayrımı göstermediği gözlenmiştir. Polimer fırçaları, temelde, yüzeyi 'nötr' hâle getirmek ve yüzeyin bloklarla seçimli bir etkileşime girmesini önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bu sayede substrat, BCP'yi oluşturan her iki bloğa karşı eşit miktarda ilgi göstermektedir. Şekil 3.1 polimer fırçası kullanımının yüzey desenleme üzerindeki çarpıcı etkisini gözler önüne sermektedir. Şekil 3.1(a)'da aynı fırça tabakasının TEM ara kesit görüntüsü bulunmaktadır. Şekil 3.1(b), polimer fırçası kullanılmadığı takdirde blokların tavlama sonrası oluşturduğu AFM görüntüsüdür. Buna göre, fırça olmadığında blokların yüzeye paralel şekilde yönlendiği ve yüzeye daha fazla ilgi duyan PS segmentinin, substratın hemen üzerine toplandığı görülmektedir. Ancak, substrat BCP çözeltisi ile kaplanmadan önce fırça tabakası uygulandığında, BCP'yi oluşturan segmentler yüzeye eşit ölçüde ilgi duymaktadır. Bu sayede substrat, Şekil 3.1(c)'de olduğu gibi, BCP bileşimine bağlı olarak desenlenebilmektedir.



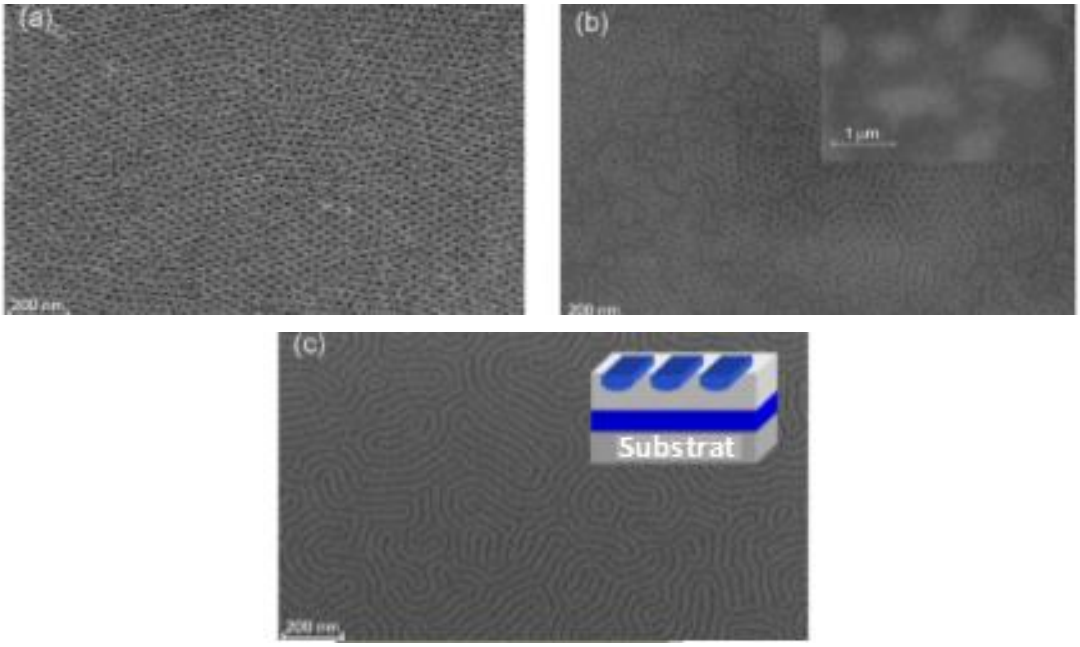
Şekil 3.1. (a) Polimer fırça tabakasının TEM ara kesit görüntüsü. Görüntü içine yerleştirilen küçük resim, kaplamasız silikon substratın TEM ara kesit görüntüsüdür. **(b)** Kaplamasız ve **(c)** polimer fırçası bağlanmış ve tavlanmış (170°C/6 saat) substratlar üzerine kaplanan ve 180°C'de 3 saat tavlanan di-BCP'nin 2B AFM topografi görüntüleri. (b) ve (c)'nin içine yerleştirilen küçük resimler, ince filmlerdeki önerilen lamel oryantasyonunu göstermektedir. PS (yeşil) ve PMMA (turuncu), PS ve PMMA lamel oluşturarak mikrofaz ayrımı gerçekleşir. (c)'nin içine yerleştirilen küçük resimde fırça tabakası ayrıca belirtilmiştir. (Fırça, stiren ve metilmetakrilattan oluşan, hidroksil uç gruplu random kopolimer şeklindedir; di-BCP ise stiren ve metil metakrilattan oluşmaktadır.) (Borah ve ark., 2013)

Aynı yıl, Oria ve ark. tarafından tek tabakalı, hidroksil uç grup taşıyan PS (PS-OH) fırçası kullanılarak PS-PMMA bloklarının yönlendirilmiş kendiliğinden toplanması (DSA) araştırılmıştır. Yönlendirme mekanizmasının ayrıntıları incelenmiş ve desenlerin oluşturulması için optimum koşullar belirlenmiştir. Polimerlerin arayüzey enerjisinin, yönlenim geometrisi üzerine etkisi çalışılmış olup çoklu desenleme çalışmalarının sonucunda silikon üzerindeki desen yoğunluğunun 12 kata kadar artırıldığı raporlanmıştır (Oria ve ark., 2013).

3.1.2. BCP filmlerinin yönelimi üzerine çözelti kalınlığının etkisi

van Dijk ve van den Berg tarafından yapılmış olan çalışma, film kalınlığı ile ilgili önemli bir noktayı aydınlatmıştır. Bu çalışmada, film kalınlığının "alan" boşluğu olarak adlandırılan bloklar arasındaki mesafenin (L_0) katları şeklinde olması gerektiği; bu sayede düzenlenmeler ve yönlenmelerin çok daha yüksek miktarda gerçekleştiği raporlanmıştır (van Dijk ve van den Berg, 1995).

Zucchi, Poliani ve Perego tarafından film kalınlığının silindir yapılı PS-*b*-PMMA yönelimi üzerindeki etkisini incelemek adına benzer bir çalışma yapılmıştır (Zucchi ve ark., 2010). Çalışmada, morfolojiyi belirleyen film kalınlığı parametresine ek olarak, literatürde henüz fazlaca raporlanmadığı için çoğu zaman gözden kaçırılan vakum basıncı değerinin önemi vurgulanmıştır. Vakum basıncının elde edilen mikrofaz şekilleri üzerindeki çarpıcı etkisi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

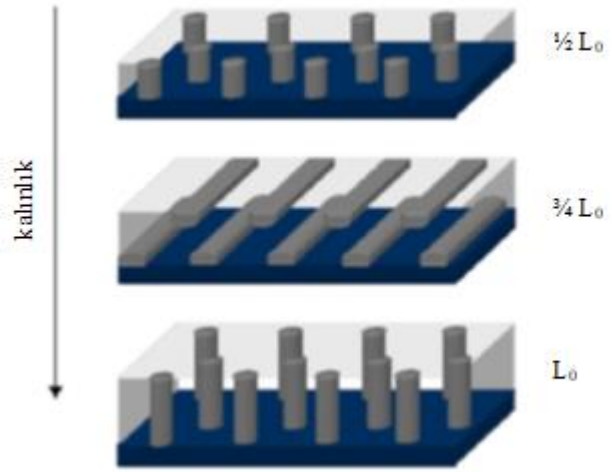


Şekil 3.2. (a) P=8×10^{-3} mbar, **(b)** P=2×10^{-1} mbar ve **(c)** P=1×10^{3} mbar'da tavlanan random tabaka üzerinde kendiliğinden toplanan ≈36 nm kalınlığındaki PS-*b*-PMMA filmlerinin alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) morfolojileri (Zucchi ve ark, 2010).

Çalışmanın devamında, Guarini ve ark. (Guarini ve ark., 2002a) tarafından raporlanan göstergelerden farklı olarak, Şekil 3.2(a)'da görüldüğü üzere, L_0 = 36 nm ile uyumlu filmler için sadece P=8×10^{-3} mbar basıncın altında, hekzagonal istiflenmiş silindir alanların dikey şekilde yönlendiğini raporlamışlardır. Basınç değişiminin morfolojiler üzerindeki etkileri incelenmiş ve Şekil 3.2(b)'de görüldüğü üzere, vakum basıncı düşürülerek çalışmalar yapıldığında film üzerinde kararsızlıklar oluşmuştur. Şekil 3.2(c)'de ise random tabaka atmosfer basıncında tavlanmıştır. Bu basınçta, tamamen paralel yönelimli bir morfoloji elde edilmiştir (Zucchi ve ark., 2010).

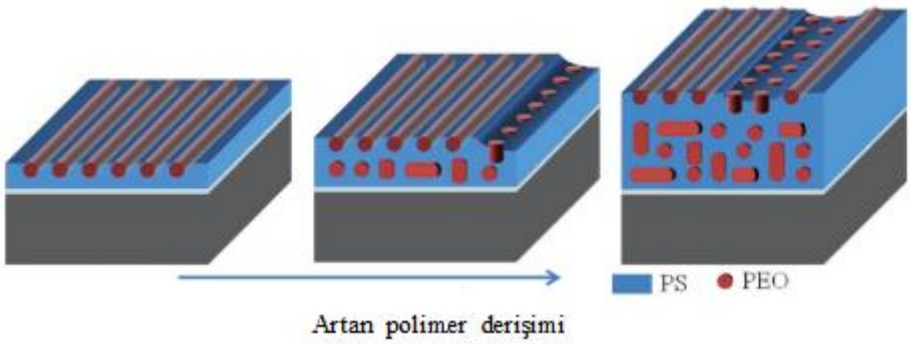
Aynı çalışmada, basınç değişimi ile mikrofaz morfolojisinde gözlenen değişiklikler, ortamda bulunan O_2 varlığı ile açıklanmıştır. Buna göre, P=2×10^{-1} mbar koşulunda, etüvde kalan O_2 basıncı, random tabakayı kısmen oksitlemeye yetecek miktardadır ve bu sebeple dikey yönelimin bozulduğu ifade edilmiştir (Zucchi ve ark., 2010).

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi, mükemmel dikey yönelimin, film kalınlığının L_0 veya $L_0/2$ olması durumunda; mükemmel paralel yönelimin ise ¾ L_0 film kalınlığına yakın değerlerde gerçekleştiği raporlanmıştır. $L_0/2$-L_0 aralığındaki morfolojinin, önce dikey silindirler, ardından paralel silindirler ve son olarak yine dikey silindirler şeklinde sıralandığı özetlenmiş; bu değerlerin arasındaki kalınlıklarda ise karma morfolojilerin oluştuğu belirtilmiştir (Zucchi ve ark., 2010).



Şekil 3.3. Nötr koşullar altında morfolojilerin kalınlıkla değişiminin şematik gösterimi (Zucchi ve ark, 2010).

Diğer taraftan, farklı derişimlere sahip polimerler kullanıldığında yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler Ghoshal ve ark. tarafından araştırılmış ve kalınlığa bağlı olarak iç yapının da değişime uğradığı raporlanmıştır. Polimer derişimi ve morfoloji ilişkisi Şekil 3.4'teki gibi gösterilmiştir.



Şekil 3.4. 2 saat tavlanan polimerlerin farklı derişimleri için denge yüzey desenlerinin, kalınlıkların ve morfolojinin şematik gösterimi (Ghoshal ve ark., 2014).

Kim ve ark. tarafından yapılan çalışmada blokların yönelimi üzerine film kalınlığı etkisi araştırılmış; mikroalanların istenen dikey yönelimini sağlamak için, film kalınlığı ile lameller arasındaki mesafenin (L_0), eş ölçekli olması gerektiği ifade edilmiştir (Kim ve ark., 2015). Nötr bir substrat üzerinde bulunan PS-*b*-PMMA ince filmlerindeki düzenlenme, film kalınlığı ve BCP'lerin molekül ağırlığının fonksiyonları olarak çalışılmıştır. BCP'lerin molekül ağırlıklarından bağımsız olarak, lamel yapılı mikroalanların 0.3 ile 1.4 L_0 aralığında substrata dikey olarak yönlendiği sonucu elde edilmiştir (Kim ve ark., 2015).

Morris tarafından yapılan derlemede BCP filmlerinin nispeten ince olmasının düzenlenmelerin gerçekleşebilmesi için önemli olduğu vurgulanmıştır. 100 nm'nin altındaki kalınlığa sahip filmler kullanıldığında literatürde daha olumlu sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir. Daha kalın filmler kullanıldığında ise aşındırma çalışmalarında şekil bozuklukları gözlenmiştir (Morris, 2015).

3.1.3. BCP film yapısına nanoparçacık ekleme çalışmaları

Literatürde BCP'lerin içine metal nanopartikül ekleme çalışmaları da bulunmaktadır. Barandiaran ve ark. tarafından yapılan çalışmada polistiren-*b*-ε-kaprolakton (PS-*b*-PCL) di-BCP içine manyetik Fe_2O_3 nanopartiküllerinin dağılması incelenmiştir. Bu amaçla, nanopartikül yüzeyleri ilk olarak silanlanmış, ardından di-BCP aşılanarak modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonrasında, nanopartiküllerin di-BCP içine dağıldığı ve nanopartikül varlığının tavlama sonrası elde edilen lamellar morfolojiyi olumsuz yönde etkilemediği raporlanmıştır. Ayrıca, modifiye edilmiş nanopartiküllerin çoğunlukla iki blok arasındaki arayüzeye yerleştiği belirtilmiştir (Barandiaran ve ark., 2014).

Aynı grup tarafından yapılan bir başka çalışmada ise manyetik özellik gösteren magnetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri lamellar PS-*b*-PMMA içerisine yerleştirilmiştir (Barandiaran ve Kortaberria, 2015).

3.1.4. PS-*b*-PDMS ve PS-*b*-P4VP ile yapılan çalışmalar

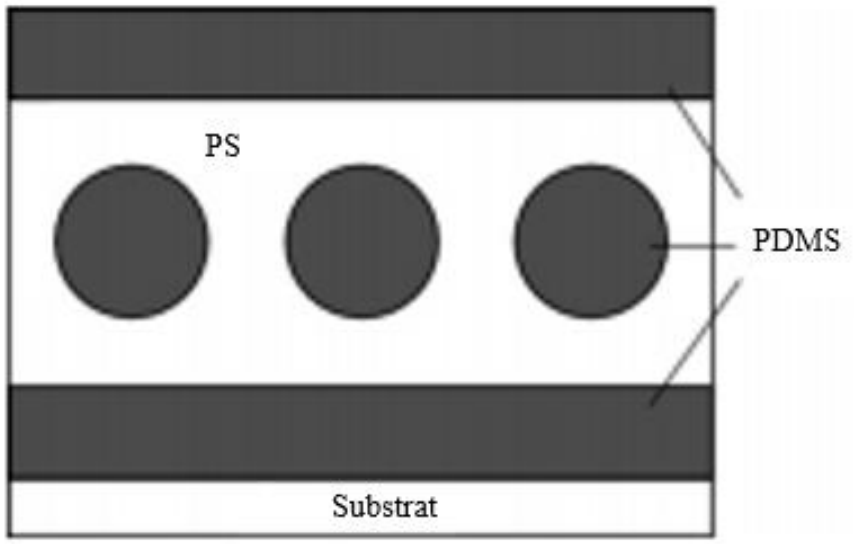
Literatürde PS-*b*-PMMA ile yapılan çok sayıda çalışma vardır; ancak daha yüksek χ değerine sahip PS-*b*-PDMS ve polistiren-poli(4-vinilpiridin) (PS-*b*-P4VP) BCP'leri ile yapılan önemli çalışmalar da mevcuttur.

PS-*b*-PDMS blokları, yüksek χ parametresi dolayısıyla desen transferi işlemlerine daha elverişlidir. Bu yapıda, inorganik polimer bloğu olan PDMS, organik polimer bloğu olan PS'ye nazaran, O_2 bazlı aşındırma işlemlerine çok daha dayanıklıdır. Bu durum, BCP deseninin kolaylıkla transfer edilmesine olanak tanımaktadır (Jeong ve ark., 2012), (Hobbs ve ark., 2012).

Hsieh ve ark. tarafından yapılan çalışmada, PS'ye seçimli bir çözücünün kontrollü buharında PS-*b*-PDMS filmlerindeki küresel ve silindirik yapılar arasında geçişlerin olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yapısal geçişlerin kinetiğinin, çözücü buharı derişimi ve film kalınlığı ile yakından bağlantılı olduğu raporlanmıştır. En dikkat çeken

unsur olarak, düzenli küre ve silindir fazlar arasındaki geçişlerin silindir fazın kararlı hâle gelmesinden önce gözlenmiş olduğu vurgulanmıştır (Hsieh ve ark., 2012).

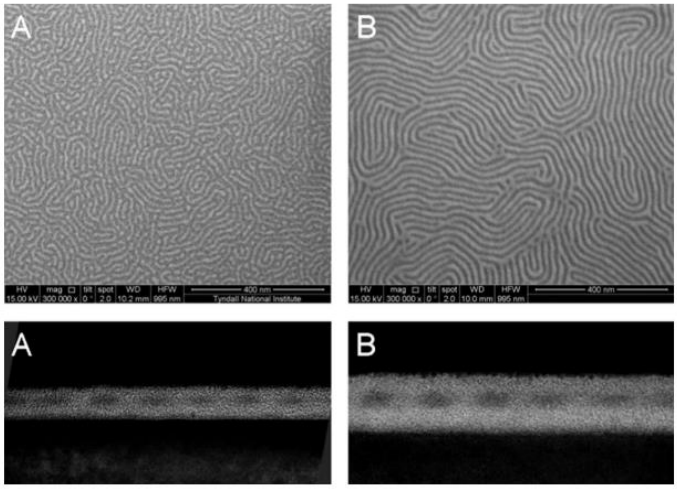
Ancak, O'Driscoll ve ark. PS-PDMS kullanımının bir dezavantajı olarak literatürde iki polimer bloğunun bariz ölçüde farklı yüzey enerjilerine sahip olduğunu raporlamıştır (O'Driscoll ve ark., 2013). PDMS için yüzey gerilimi 19,9 mN/m iken bu değer PS için 40,7 mN/m'dir. PDMS bloğunun düşük enerjisinden dolayı bu yapılar seçimli olarak hava/polimer arayüzeyinde oluşmaktadır (Andersen ve ark., 2001). Jung ve Ross PS-PDMS ince filmlerinde PDMS ıslatma tabakasının her zaman hava/film arayüzeyinde oluştuğunu ifade etmiştir (Şekil 3.5);



Şekil 3.5. Tek tabaka PS-PDMS film yapısının şeması ((Jung ve Ross, 2009), (Jung ve Ross, 2007)).

O'Driscoll ve ark. tarafından yapılan bu çalışma, PS-PDMS filmlerinin profillerinin yerinde ölçüldüğü ilk araştırma olma özelliği taşımaktadır. Film kalınlığı değişiminin hekzagonal PS-*b*-PDMS filmlerinin yapısı üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Ara kesit elektron mikroskobu kullanılarak film içindeki PDMS alanlarının şekli gözlemlenmiş ve BCP filminin çeşitli substratlar üzerindeki ıslatma davranışı incelenmiştir. Doğal silikon ile PS fırçası, PDMS fırçası ve trimetilsilan fonksiyonelleştirilmiş yüzeyler olmak üzere dört farklı substrat kullanılmıştır.

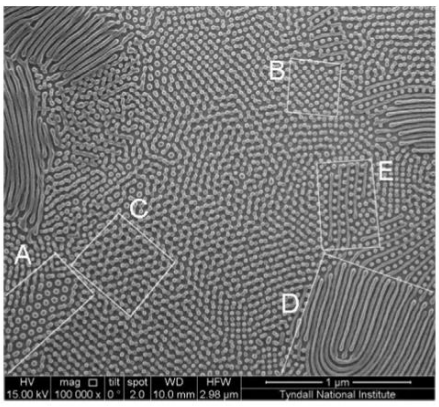
Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, her bir polimerin oluşturduğu yapılar, substrat veya kullanılan tavlama metodundan bağımsız olarak, nitel anlamda birbirine benzerdir.



Şekil 3.6. Doğal silikon üzerinde en ideal kalınlıktaki PS-PDMS (PS için Mn:11000; PDMS için Mn:5000) filmlerinin (üstte) aşındırılmış filmlerdeki yukarıdan aşağıya SEM görüntüleri ve (altta) ara kesit TEM görüntüleri. **(A)** Çözücü tavlanmış ve **(B)** ısıl tavlanmış filmler. TEM görüntüleri 120 nm genişlikte olup SEM görüntülerinin ölçek çubuğu 400 nm'dir (O'Driscoll ve ark., 2013).

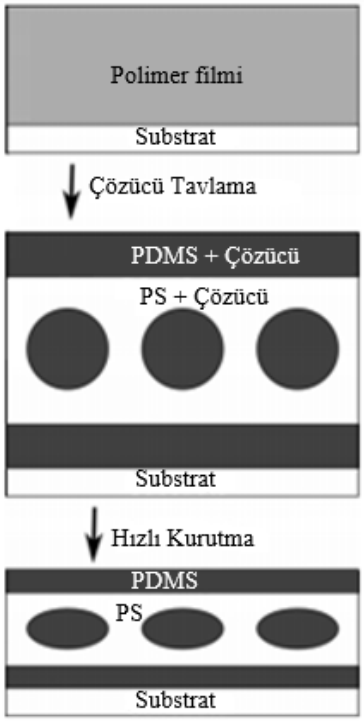
Aynı çalışmada, tavlama yöntemlerinin optimum film kalınlığına olan etkisi karşılaştırılmış ve ısıl olarak tavlanan filmin optimum kalınlığının, çözücü ile tavlanan eşdeğer filme kıyasla daha fazla olduğu raporlanmıştır. Bu durum, çözücü ile tavlanan filmlerde çözücünün şişmesinden kaynaklanan morfolojik değişikliklere bağlanmıştır. Farklı substratlar ve polimer fırçaları ile çalışıldığında mikrofaz desenlerinde oluşan değişiklikler raporlanmıştır. Aynı zamanda, PS-*b*-PDMS bloklarının desenlenmesi işleminde polimer fırçası kullanılmadan da başarılı sonuçlar alınabileceği belirtilmiştir.

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, aynı substrat üzerindeki farklı noktalardan ayrı morfolojiler elde edilebildiği de bahsi geçen grubun yapmış olduğu çalışmada raporlanmıştır (O'Driscoll ve ark., 2013).



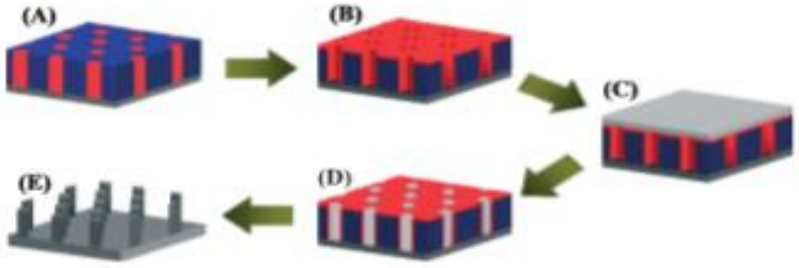
Şekil 3.7. PS fonksiyonelleştirilmiş bir substrat üzerindeki optimumdan daha kalın olan, çözücü ile tavlanmış PS53PDMS17 ince tabakasının morfolojisi (PS için Mn:53000; PDMS için Mn:17000; film kalınlığı = 52.2 nm). Mevcut olan yapılar **(A)** tek tabaka küreler, **(B)** hacim merkezli kübik istiflenmiş küreler, **(C)** hekzagonal istiflenmiş küreler, **(D)** hekzagonal istiflenmiş silindirler ve **(E)** karma silindirler ve küreler şeklindedir (O'Driscoll ve ark., 2013).

Çözücü buharlaşma hızının iç yapıda oluşturduğu değişiklikler yine aynı grup tarafından Şekil 3.8'deki gibi gösterilmiştir (O'Driscoll ve ark., 2013).



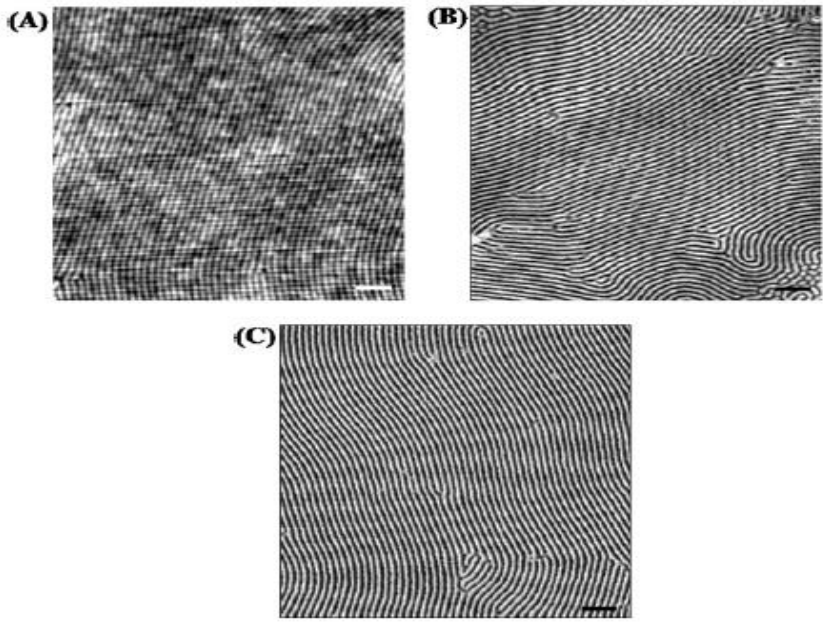
Şekil 3.8. Çözücü tavlanmış filmlerde meydana gelen işlemler (O'Driscoll ve ark., 2013).

Park ve ark. grafen nanoşeritlerine ek olarak, silikon oksit noktaları ve şeritleri elde etmek için de BCP ince filmlerin kullanıldığını raporlamıştır. Desen transferi için RIE kullanılırken (Guarini ve ark., 2002b), çeşitli doğrusal ve çapraz bağlı polisiloksanları silikon oksite çevirmek için UV/O_3 ya da O_2 plazma ile muamele yapılmaktadır. Şekil 3.9'da şablon olarak PS-*b*-P4VP ince filmleri kullanılarak nanodesenlenmiş silikon oksit dizinleri eldesi için Park ve ark. tarafından önerilen basit bir şema gösterilmektedir. Toluen/tetrahidrofuran (THF) çözücü karışımında tavlanan PS-*b*-P4VP yüzeylerinin hekzagonal olarak istiflenmiş silindirik PVP mikroalanları oluşturduğu (Şekil 3.9A); P4VP için iyi bir çözücü olan etanolde filmin yeniden yapılandığı ve bu sırada düzenli nano ölçekli gözenek dizinlerinin oluştuğu (Şekil 3.9B) belirtilmiştir. Doğrusal PDMS'nin yeniden yapılanan bu film üzerine döndürülerek kaplanması (Şekil 3.9C) ve 1 saat boyunca tavlanmasının ardından, PDMS'nin kapiler kuvvetler vasıtasıyla gözeneklere difüzlendiği görülmüştür (Şekil 3.9D). Bu filmin, O_2 plazma ile muamele edilmesi sırasında BCP'nin tamamen bozunduğu, PDMS'nin ise silikon oksite dönüştüğü raporlanmıştır (Şekil 3.9E) (Park ve ark., 2008).



Şekil 3.9. Silikon oksit noktalarının şematik gösterimi. **(A)** Çözücü ile tavlanmış PS-*b*-P4VP filmleri. **(B)** Nanometre boyutlu gözeneklere sahip, yüzeyi yeniden yapılandırılmış filmler. **(C)** Yeniden yapılandırılmış PS-*b*-P4VP filmleri üzerine PDMS'nin döndürülerek kaplanması. **(D)** Isıl muamele sonucunda PDMS, gözeneklerin içine hareket eder. **(E)** Oksijen plazma muamelesinden sonra silikon oksit noktaları kalır (Park ve ark., 2008).

Park ve ark. tarafından yapılan çalışmanın devamında, dimetilformamit (DMF) gibi uygun bir çözücü seçimiyle, silindirlerin yönelimi yüzeye dik konumdayken, kolaylıkla paralel hâle getirilebilmiştir. Bu durum, Şekil 3.10'da görülmektedir. DMF'de tavlanan filmler 20 dakika boyunca etanole daldırıldığında sadece P4VP bloklarının şiştiği ve PS bloğu üzerine hareket ettiği, Şekil 3.10 B'de tepe ve oyuk arasındaki yükselti farkı ile gösterilmektedir. PDMS, yeniden yapılandırılmış filmler üzerine döndürülerek kaplandıktan sonra, 80°C'de 1 saat boyunca ısıl olarak tavlanmış ve O_2 plazma uygulanmış, ardından Şekil 3.10 C'de görüldüğü gibi silikon oksit şeritlerin elde edildiği raporlanmıştır (Park ve ark., 2008).

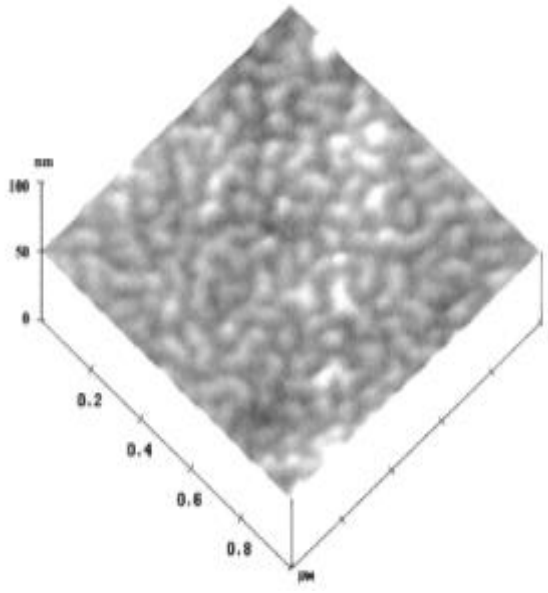


Şekil 3.10. Paralel yönelimli PS-*b*-P4VP silindirik yapılarının yükseklik modu SEM görüntüleri **(A)** DMF içinde tavlanmış film. **(B)** Etanol içinde yeniden yapılandırılmış film. **(C)** Oksijen plazma muamelesi sonucunda oluşan silikon oksit şerit desenleri (ölçek çubukları: 200 nm) (Park ve ark., 2008).

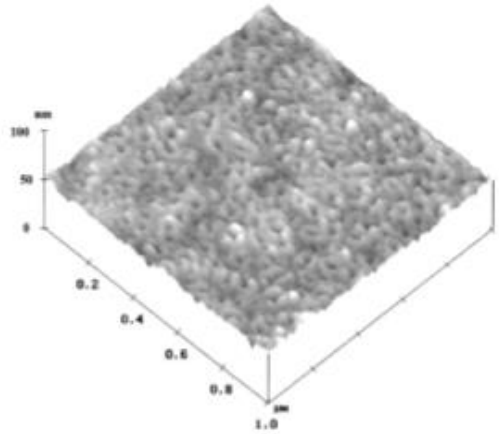
3.1.5. Blok kopolimer filmlerinin aşındırılması

Zhao ve ark. fotolitografik tekniklere ek olarak, 2000'li yılların başında teorik olarak tartışılan; ancak deneysel olarak o dönemde doğrulanmamış bir yöntem olan bağlı BCP filmlerinin fabrikasyonu ve seçici çözücülerle muamelesini polimer filmlerin desenlenmesi amacıyla çalışmışlardır. Bu çalışmada, silika substratlar üzerinde bir dizi reaksiyon sonucunda sentezlenen PS-*b*-PMMA fırçaları, metilsiklohekzan veya siklohekzan ile muamele edilmiştir. İşlemler sonunda, substratlara bağlanmış olan PS-*b*-PMMA fırçalarının su ile oluşturduğu temas açısının PMMA için karakteristik değer olan 74°'den PS için karakteristik değer olan 99°'ye çıktığı raporlanmıştır. Bu durum, metilsiklohekzan veya siklohekzanın, PMMA'ya kıyasla PS için daha iyi bir çözücü olmasıyla ilgili olduğu düşünülmüş ve söz konusu temas açısı değişiminin tersinir olduğu belirtilmiştir. Numunelerin, hem PS hem de PMMA için iyi bir çözücü olan diklorometan (DCM) ile muamelesinin su ile oluşturulan temas açısını tekrar başlangıçtaki değerine döndürdüğü gözlenmiştir (Zhao ve ark., 2000).

Şekil 3.11 ve 3.12, 23 nm kalınlığında PS tabakası ve 14 nm kalınlığında PMMA tabakası olan, bağlanmış PS-*b*-PMMA fırçalarının AFM görüntüleridir. PMMA bloklarının en üstteki tabakayı kapladığı raporlanmıştır (Zhao ve ark., 2000).



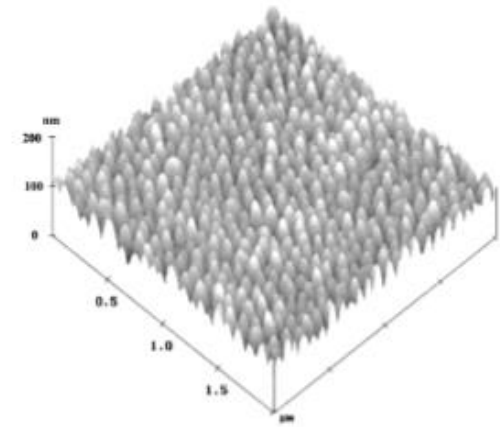
Şekil 3.11. Oda sıcaklığında, diklorometanda 30 dakika bekletilen ve temiz havada kurutulan 23 nm kalınlığında PS ve 14 nm kalınlığında PMMA tabakası olan PS-*b*-PMMA fırçalarının AFM görüntüsü (Zhao ve ark., 2000).



Şekil 3.12. 35°C'de 1 saat siklohekzan ile muamele edilen ve hava ile kurutulan, 23 nm kalınlığında PS ve 14 nm kalınlığında PMMA tabakası olan PS-*b*-PMMA fırçalarının AFM görüntüsü (Zhao ve ark., 2000).

Şekil 3.12, film yüzeyinin nispeten pürüzlü hâle geldiğini ve düzensiz ağ yapıları oluştuğunu göstermektedir. 35°C'de siklohekzan, PS blokları için teta çözücüsü iken, PMMA blokları için kötü bir çözücüdür. PS blokları bu çözücüde şişerken, PMMA blokları çökmektedir. Her iki etki, blokların zıt yönlü hareketine sebep olduğundan, ağ yapılarının oluştuğu raporlanmıştır (Zhao ve ark., 2000).

Eğer DCM ve siklohekzan karışımları kullanılırsa ve siklohekzan yüzdesi kademeli olarak artırılırsa, bağlanmış diblok zincirlerinin yeniden organize olduğu yine aynı çalışmada gözlenmiş, PS bloklarının PMMA merkezi etrafında bir tabaka oluşturduğu ve elipsoid şekilli bir misel dizini meydana geldiği belirtilmiştir (Şekil 3.13). Aynı zamanda, yüzeyin pürüzlülüğünde artış gözlenmiştir. Başlangıçtaki fırça kalınlığına kıyasla, elipsoid yüksekliğinin daha fazla olduğu raporlanmıştır. Ayrıca, su ile oluşturulan temas açısının arttığı bildirilmiştir (Zhao ve ark., 2000).



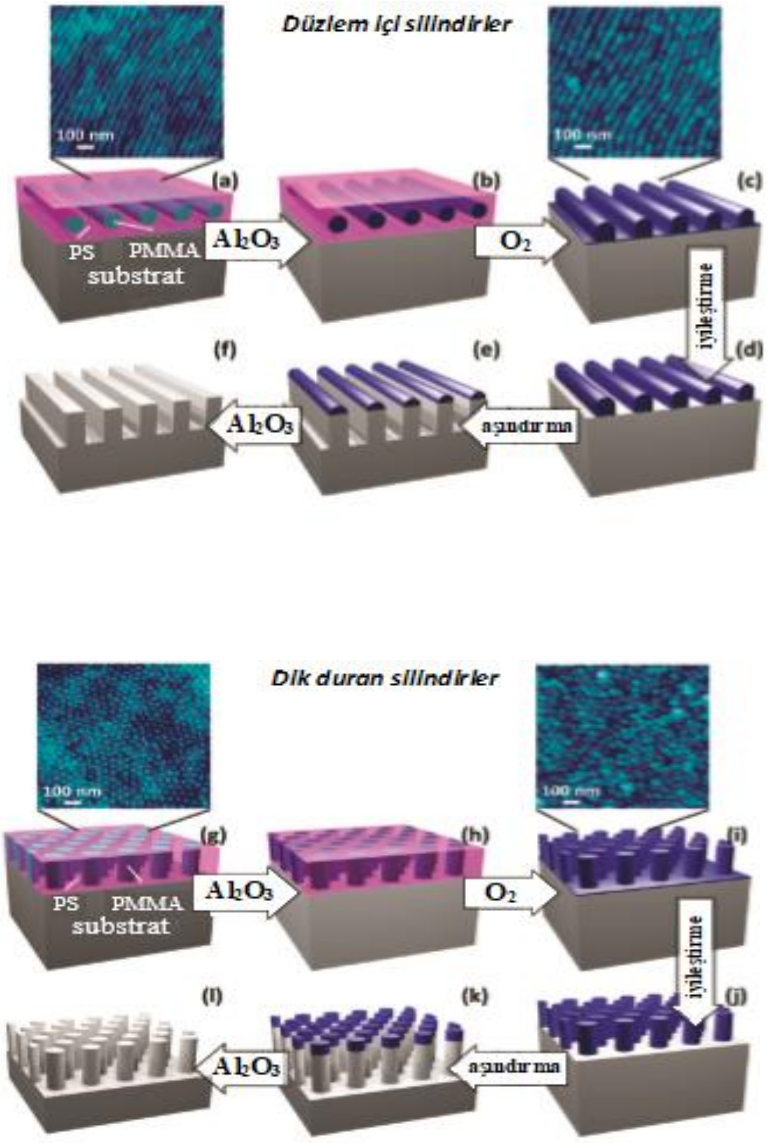
Şekil 3.13. 23 nm kalınlığında PS ve 14 nm kalınlığında PMMA tabakası olan PS-*b*-PMMA fırçalarının diklorometan ve siklohekzan ile muamelesi sonrası AFM görüntüsü (Zhao ve ark., 2000).

PS/PMMA karışımlarının seçici çözücü ile muamelesini konu alan bir başka çalışmada, klorohekzanın PS'nin uzaklaştırılmasında yeterince etkili olmadığı ve PMMA yüzeylerinde PS kalıntılarının gözlendiğini belirtilmiş; klorohekzan yerine 1-kloropentan kullanıldığında ise çok daha iyi sonuçlar elde edildiği ve PMMA yüzeylerinde PS'nin çok daha fazla miktarda aşındığı raporlanmıştır (Harton ve ark., 2006).

Desen transferi amacıyla, periyodik nanodizinler elde edildikten sonra, BCP'yi oluşturan segmentlerin seçimli olarak aşındırılması gerekmektedir. Ting ve ark. tarafından yapılan çalışmada, litografi çalışmaları da dâhil olmak üzere, PS-*b*-PMMA'nın en sık çalışılan BCP'lerden biri olmasına rağmen, aşınmaya karşı düşük bir direnc sahip olmasının önemli bir dezavantaj oluşturduğu belirtilmiş; bloklar arasındaki aşınma kontrastının sadece 2 civarında olduğu rapor edilmiştir (Ting ve ark., 2008).

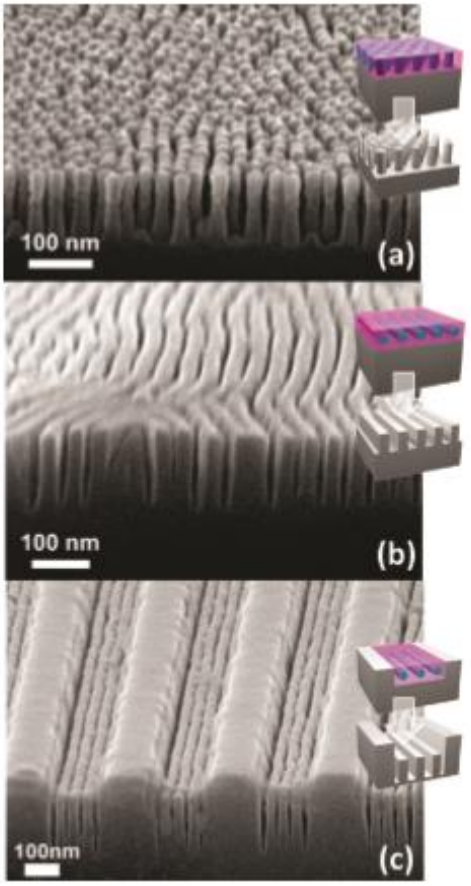
Tseng ve ark. tarafından yapılan çalışmada, elektronik üretiminde organometalik blok kullanımının tercih edilmediği belirtilmiştir. Bu durumun sebebi olarak, metalin yarı iletken içine kontrolsüz difüzyonunun mikroelektronik aygıtların performansına yapabileceği olumsuz etki gösterilmiştir. Çalışmanın devamında, PS ve PMMA blokları arasındaki aşınma kontrastının ardışık sızdırma sentezi (SIS) kullanılarak önemli ölçüde artırılabildiği raporlanmıştır. Bu yöntemde, PS-*b*-PMMA ince filminin içerisinde, atomik tabaka biriktirme (ALD) reaktöründe, gaz fazı trimetil aluminyum (TMA) ve su kullanılarak aluminyum(III) oksit (Al_2O_3) oluşturulmuştur. Bu koşullar altında, öncüller, bütün PS-*b*-PMMA filmi boyunca difüzlenmiştir. PS-*b*-PMMA filmlerinin aşınma kontrastını artırma amacıyla uygulanan SIS tekniğinin mekanizması aydınlatılmıştır (Tseng ve ark., 2011).

TMA molekülleri ve PMMA zincirlerinin karbonil grupları arasındaki kimyasal etkileşimler sayesinde, Al_2O_3 seçimli olarak PMMA'nın içinde büyütülmüş; TMA molekülleri, birbirini izleyen SIS döngülerinde Al_2O_3 büyümesini desteklemiştir. Bu döngüler, PS kısımları etkilenmeksizin PMMA nanoyapılarının plazma aşındırmasına karşı daha dirençli olmasını sağlamaktadır. SIS ile modifiye edilmiş BCP filmlerinin, sert maske tabakasına ihtiyaç duyulmadan, silikon ve indiyum kalay oksit (ITO) dâhil olmak üzere çeşitli substrat malzemelere doğrudan desen transferine olanak sağladığı ifade edilmiştir. Bu nanofabrikasyon şeması Şekil 3.14'te resmedilmiştir (Tseng ve ark., 2011).



Şekil 3.14. Desen transferi için şema (Tseng ve ark., 2011).

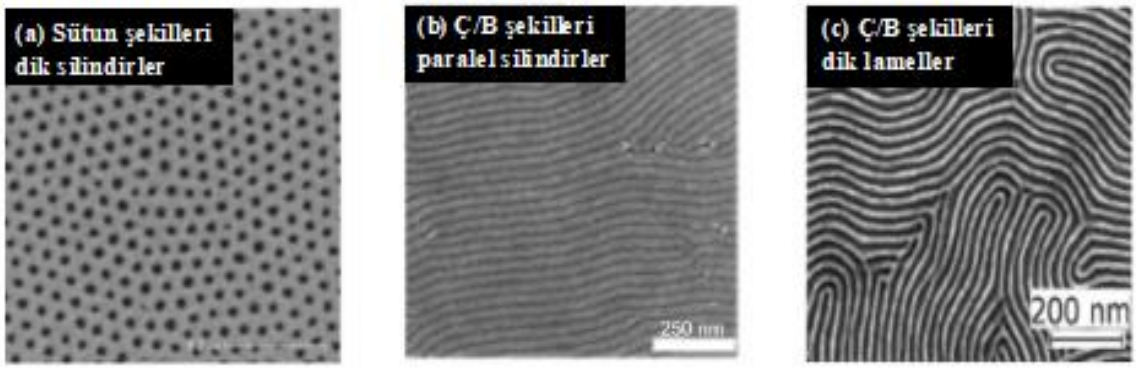
Şekil 3.14g'de sunulan SIS ile modifiye edilmiş, substrata dik PMMA silindirleri olan filmlerin, Şekil 3.15a'daki yoğun olarak istiflenmiş sütunlara yol açtığı; Şekil 3.14a'daki düzlem içi SIS-modifiye PMMA silindirleri olan filmlerin ise Şekil 3.15b'de sunulan yoğun, düzenli aralıklara sahip oyuklar meydana getirdiği gösterilmiştir. PMMA silindirlerinin kendiliğinden toplanmasını yönlendirmek amacıyla, desen mimarisinin değiştirilebileceği ve düzenli olarak hizalanmış yapıların eldesinin mümkün olduğu Şekil 3.15c'de görülmektedir.



Şekil 3.15. Silikona desen transferi (Tseng ve ark., 2011).

Ghoshal ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, BCP'yi oluşturan bloklar arasındaki mesafeyi azaltmak ve kontrol etmek amacıyla katkı ilavesi tekniği tercih edilmiştir. Bu çalışmada, PS-*b*-PEO kullanılan sisteme düşük molekül ağırlıklı polietilen glikol (PEG) farklı derişimlerde ilave edilmiş ve mikrofaz ayrımı üzerine olan etkileri çalışılmıştır (Ghoshal ve ark., 2015).

Cummins ve Morris tarafından yapılan değerlendirme çalışmasında, fonksiyonel inorganik malzemelerin BCP nanoalanlarına seçimli ilavesi için kullanılan gaz/buhar ve ıslak kimyasal teknikler özetlenmiştir. Yıllar içinde BCP'lerin gelecek nesil nanoelektronik aygıtlarda kullanımı ile alakalı pek çok çalışma derlenmiş, tekniklerin olumlu ve olumsuz yönleri, araştırmaların sunduğu fırsatlar ve laboratuvarda elde edilen malzemelerin büyük ölçekli üretimi hakkındaki öngörüleri raporlanmıştır (Cummins ve Morris, 2018). Di-BCP kendiliğinden toplanma yoluyla elde edilebilen ince film desenlerinin tipik literatür örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Di-BCP kendiliğinden toplanma yoluyla elde edilebilen ince film desenlerinin tipik örnekleri. SEM görüntüleri **(a)** nanosütun veya kanal yapıları verebilen PS-*b*-PMMA şablonundan nanogözenekli PS deseni (Tiron ve ark., 2013), **(b)** paralel silindir yöneliminden oluşturulan çizgi-boşluk (Ç/B) şekilleri (Cummins ve ark., 2015) ve **(c)** dikey lamel BCP'den Ç/B şekillerini (Tsai ve ark., 2012) gösterir.

3.2. Grafen Nanodesenlenmesi Alanında Yapılmış Literatür Çalışmalarından Örnekler

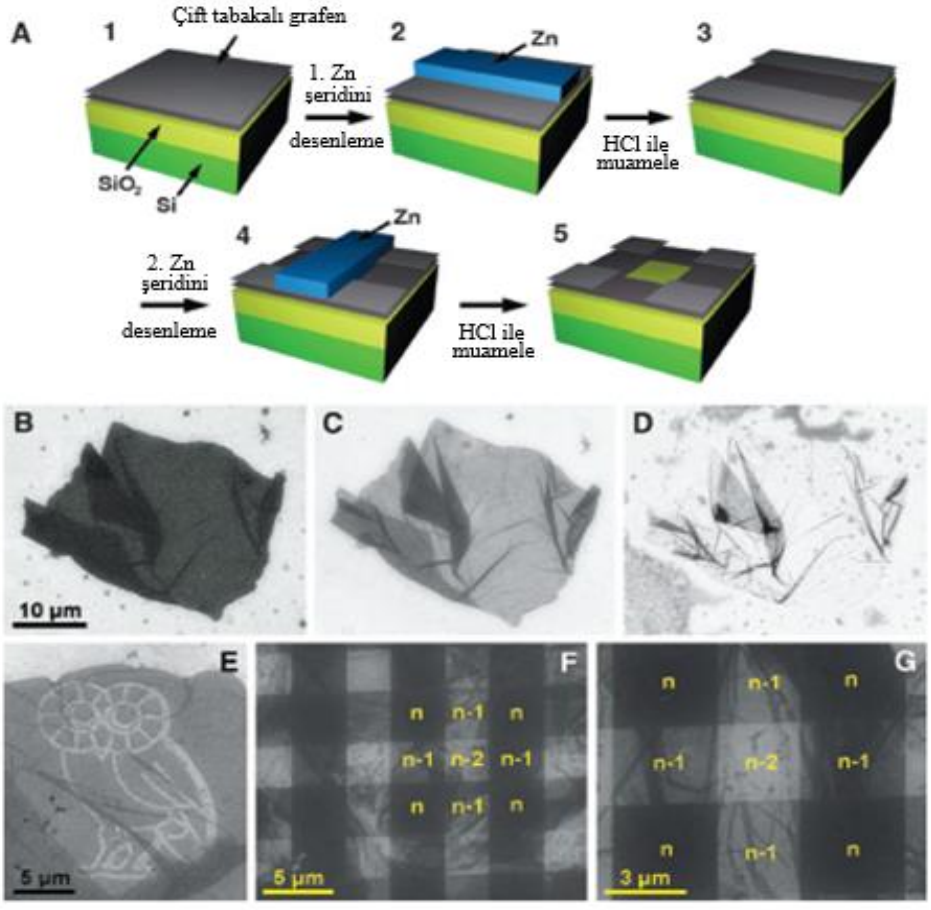
Grafenin aşındırılması için yapılan çalışmalar başlıca iki ana grupta toplanabilir. Bunlardan ilki, grafenin aşındırıcı gazlara maruz bırakılması; diğeri ise asit gibi kimyasallarla muamele edilmesidir. Ancak grafenin ince katmanlı yapısı sebebiyle aşındırıcı gazlara maruz bırakılmadan önce koruyucu bir tabakayla kaplanmış olması gerektiği belirtilmelidir. Aksi hâlde, plazma vb. gazlar grafeni kontrolsüz bir şekilde yok edip desenleme ihtimalini ortadan kaldırabilir.

Nan ve ark. tarafından grafenin hava ortamındaki ısıl kararlılığı Raman spektroskopisi kullanılarak çalışılmıştır. CVD yöntemi ile sentezlenen tek tabakalı grafen yapısında 500ºC civarında kusurların oluşmaya başladığı raporlanmıştır. Bu kusurların başlangıçta sp^3 türünde olduğu; ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça boşluk benzeri bir hâl aldığı belirtilmiştir. Çift tabakalı grafenin ise ısıl açıdan daha kararlı olduğu ve kusurların yaklaşık 600ºC'de oluştuğu gözlenmiştir (Nan ve ark., 2013).

Feng ve ark. tarafından yapılan bir çalışma grafenin desenlenmesi üzerine ayrıntılı bir özet niteliğindedir (Feng ve ark., 2012).

Dimiev ve ark. tarafından yapılan çalışmada, grafenin koruyucu Si/SiO_2 katmanı olmadan ve aşındırıcı gaz kullanılmadan desenlenmesi amacıyla izlenecek adımlar Şekil 3.17'deki gibi raporlanmıştır. İşlemlerin ilk basamağında, Si/SiO_2 substratı üzerinde çift tabakalı grafen bulunmaktadır. İkinci basamakta ise desenlenmiş bir çinko (Zn) metali tabakası grafenin üzerine püskürtülür. Takip eden basamakta, sulu 0.02 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile 3-5 dakikalık muamele sonrasında Zn, grafen tabakası ile

eşzamanlı olarak yüzeyden uzaklaşır. Dördüncü basamakta, ikinci bir Zn şeridinin desenlenmesi gösterilmektedir. Son basamakta HCl muamelesi Zn'nin ikinci şeridini ve beraberinde alttaki karbon tabakasını uzaklaştırır. Şekil 3.17 (B-D), aynı çift tabakalı grafen oksit (GO) ince tabakasının SEM görüntüleridir: (B) başlangıç durumunu, (C) ilk Zn/HCl muamelesi sonrasını ve (D) ikinci Zn/HCl muamelesi sonrasını ifade eder. Şekil 3.17(E)'de desenlenmiş, tek tabakalı GO ince tabakasının SEM görüntüsü mevcuttur, F ve G ise iki ardışık Zn/HCl muamelesi sonrası, yatay ve dikey şeritler şeklinde desenlenmiş olan GO filminin SEM görüntüleridir. Yatay ve dikey şeritlerin çakıştığı en açık renkli kareler "n-2" ile işaretlenmiştir, bu kareler iki defa muameleye maruz bırakılan alanları temsil etmektedir. Bir defalık muameleye maruz bırakılan alanlar ise "n-1" ile işaretlenmiş ve orta koyuluktaki bir renk tonunda gösterilmiştir. "n" ile işaretlenmiş olan en koyu renkli kareler, muamele edilmemiş GO filmini temsil etmektedir (Dimiev ve ark., 2011).



Şekil 3.17. (A) Grafenin kontrollü olarak tabaka tabaka uzaklaştırılması metodunun şematik gösterimi ve (B-G) ilgili SEM görüntüleri (Dimiev ve ark., 2011).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Aluminyum nitrat nonahidrat ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) – Merck

Anisol (% 99) – Alfa Aesar

Asetik asit (% 99,0-100,0) – TEKKİM

Aseton (≥ % 99.9) – Merck

Bakır(I) bromür (CuBr) – Merck

Diklorometan – Fisher

Etanol (susuz, %100) – Sigma-Aldrich

Etil α-bromoisobütirat (EBIB) (% 98+) – Alfa Aesar

Fenil etil bromür (PEBr) (% 97) – Alfa Aesar

Fosfat tampon çözeltisi pH 7.00 – Fluka

Hidroklorik asit (d: 1.19 g/cm^3 (20°C), %37) – Merck

Hidrojen peroksit (% 30) – Merck

Katyon değiştirici reçine (50WX8, 100-200 gözenek, H^+ form) – Eichrom

Kloroform (HPLC saflık, ≥ % 99.9) – Sigma-Aldrich

Metanol (≥ % 99.9) – Merck

Metil metakrilat (MMA) (d: 0.939 g/cm^3 (20°C), ≥ 99.0) – Alfa Aesar

N,*N*′,*N*″,*N*‴-pentametildietilentriamin (PMDETA) – Merck

Stiren (d: 0.906 g/cm^3 (20°C), ≥ % 99.0) – Merck

Sülfürik asit (% 95.0-97.0) – Merck

Toluen (HPLC saflık, ≥ % 99.9) – Sigma-Aldrich

Polietilen glikol (PEG), polivinil pirolidon (PVP), PS-*b*-PMMA BCP'leri (5kD-5kD, 18kD-18kD, 20.2kD-50.5kD, 20kD-80kD, 37kD-37kD) ile mono hidroksil uç gruplu PS polimer fırçası (PS-OH) (6400g/mol) Polymer Source Inc., Kanada'dan; diğer PS-*b*-PMMA BCP'leri (39.5kD-17.7kD ve 42kD-18.8kD) ile %50 PS fırçası ve %70 PS fırçası Arkema, Fransa'dan temin edilmiştir. Polimer fırça ve BCP'ler herhangi bir saflaştırma basamağına gerek duyulmaksızın kullanılmıştır.

Silseskioksan bazlı hazır kalıplar olan trençler ise Intel Company, İrlanda'dan temin edilmiştir.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) – NTMDT-NTegra Solaris ve Park Systems-XE-7
Dönel buharlaştırıcı – Heidolph HEI-VAP Value
Dönel kaplama cihazı – Laurell WS-400-BZ-6NPP/Lite ve Cookson Electronics Speciality Coating Systems Inc.- G3P-8
Döngüsel voltametri (CV) – CHI-760D potentiostat
DSC – Mettler Toledo DSC1 STAR^e System
Etüv – Wisd-WiseVen
FTIR – Bruker-Vertex 70
GPC/HPLC – Shimadzu LC-20AD
Kaynak ölçer – Keithley 2400
Santrifüj – Nüve NF 800
Sıcak levha – IKA RCT classic
UV/O_3 temizleyici – Jelight Company-42-220 ve Novascan PSD Pro Series
Vakum etüvü – Nüve ve JSR JSVO-30T

4.3. Analiz Yöntemleri

Polimer fırçaları ve blokları ile kaplanan ve bir dizi basamak uygulanan yüzeylerin karakterize edilmesinde kullanılan yöntemler ve ilgili cihazlar şunlardır:

4.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR tekniği, kızılötesi (IR) ışınlar ile etkileşen malzemede bulunan fonksiyonel grupların tayini üzerinden karakterizasyonun gerçekleşmesi amacıyla kullanılmaktadır. Tez çalışmaları kapsamında Bruker marka, Vertex 70 model, 4 cm^{-1} rezolüsyona sahip FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Numune başına 16 tarama yapılmıştır.

4.3.2. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

GPC, BCP'yi meydana getiren polimer zincirlerinin, uzunlukları ve buna bağlı olarak molekül ağırlıkları bazında karakterize edilmesini sağlayan bir analiz yöntemidir. Alıkonma süreleri üzerinden bilgi vermektedir. Analizler, refraktif indeks dedektörü (RID-10A) ile donatılmış olan yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) cihazına GPC kolonları takılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler tetrahidrofuran (THF) ile

çözünmüş, farklı gözenek boyutlarına sahip polistiren-divinil benzen (PS-DVB) kopolimeri ile doldurulmuş üçlü kolon sisteminden dakikada 1 mL'lik akış hızında geçirilerek karakterizasyonlar yapılmıştır. Kalibrasyon için PS standartları kullanılmıştır.

4.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

DSC, polimer zincirlerinin harekete geçtiği camsı geçiş sıcaklığı (Tg) hakkında bilgi veren bir analiz yöntemidir. Sentezlenen polimer bloklarını karakterize etmek amacıyla oda sıcaklığından 200ºC'ye kadar 10ºC/dakikalık tarama hızı ile dakikada 50 mL hacimle akan N_2 gazı ile çalışılmıştır. Analizler için aluminyum (Al) krozeler tercih edilmiştir.

4.3.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

AFM, polimer blokları arasındaki etkileşimleri ve bu etkileşimlerin bir sonucu olan mikrofaz ayrımını incelemek amacıyla kullanılmakta ve yüzey topografisi hakkında bilgi vermektedir. Görüntüsü alınacak yüzeyin alanına bağlı olarak 100 ve 10 µm'lik tarayıcılar kullanılmış, NT MDT marka, yansıtıcı yüzeyi altın olan silikon tiplerle çalışılmıştır. Analizler yarı-temas modunda, 240-440 kHz rezonans frekansı aralığında yapılmıştır.

Park Systems marka, XE-7 model AFM ise OMCL-AC160TS tipler kullanılarak temassız modda çalıştırılmıştır.

4.3.5. Kaynak ölçer

Kenarlarına gümüş macun sürülen grafen substratların üzerinde oluşması beklenen elektrik akımı, kaynak ölçere bağlanan anot ve katot yardımıyla, 1-10 V aralığında ölçülmüştür. Aynı şekilde hazırlanmış grafen yüzeyleri gümüş macun kullanılmadan da çalışılmıştır.

4.3.6. Döngüsel voltametri (CV)

Elektriksel iletkenliğin belirlenmesi amacıyla indiyum kalay oksit (ITO) yüzeylerin kullanıldığı bir yöntemdir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu, karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak görev yapan ITO kaplı numuneler, her ikisi de $1x10^{-3}$ M derişimli çözeltilerden eşit hacimde alınıp fosfat

tamponlu tuz çözeltisi (PBS) ile hazırlanan potasyum ferrosiyanit ($K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$) ve potasyum ferrisiyanit ($K_3[Fe(CN)_6]$) karışımına daldırılarak ölçümler alınmıştır. Akım okumaları +0.6 V ile -0.5 V aralığında yapılmıştır.

4.4. Polimer Fırçalarının Sentezi

BCP'lerin ve BCP fırçalarının sentezlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla Bölüm 2.2'de açıklandığı şekilde Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) tekniği kullanılmıştır.

Bölüm 3.1.1'de belirtildiği gibi, BCP filmleri hazırlanmasında fırça ile kaplama yapılmasının temel sebebi mikrofaz ayrımı için nötr bir yüzey oluşturmak olup bu basamak kritik bir öneme sahiptir.

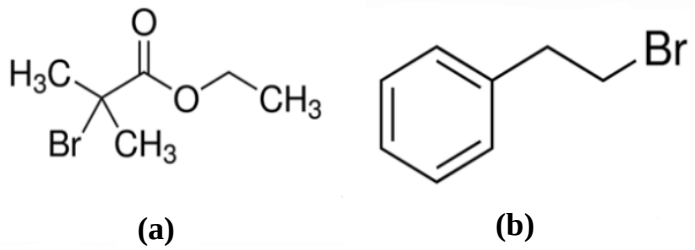
Tez çalışmaları kapsamında, mikrofaz ayrımı için gereken etkileşimleri dengelemek amacıyla PS-*r*-PMMA BCP fırçası sentezi gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. PS-*r*-PMMA polimer fırçalarının sentezi

Gelişigüzel olarak isimlendirilen ve random kelimesinin baş harfi kullanılarak ifade edilen polistiren-polimetil metakrilat fırçası (PS-*r*-PMMA) ve PS-*b*-PMMA blokları aynı hammaddelerden yola çıkılarak sentezlenmiştir. Ancak BCP'den farklı olarak, gelişigüzel polimer fırçaları, makrobaşlatıcı sentez basamağı atlanarak tek bir adımda sentezlenmiştir.

BCP fırçalarının temel işlevi mikrofaz ayrımı için gerekli olan nötr yüzey oluşturmak ve bu sayede kaplanan blokların kendiliğinden toplanmasını sağlamaktır.

Polimer fırçaların sentezinde başlatıcı olarak etil α–bromoisobütirat (EBIB) kullanılmışken, BCP'nin sentezi için başlatıcı olarak fenil etil bromür (PEBr) tercih edilmiştir (Şekil 4.1).

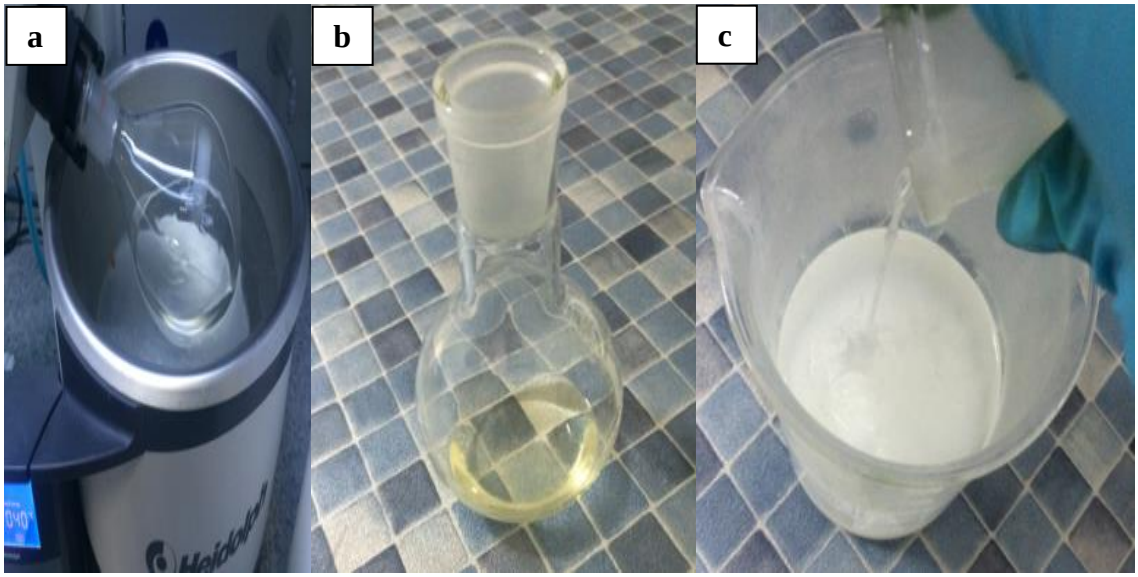


Şekil 4.1 (a) PS-*r*-PMMA ve **(b)** PS-*b*-PMMA sentezinde kullanılan başlatıcıların yapıları

Stiren (S), metil metakrilat (MMA), EBIB, *N*,*N*,*N*′,*N*″,*N*″-pentametildietilentriamin (PMDETA) ve bakır(I) bromür (CuBr) kullanılarak gerçekleştirilen polimer fırçası

sentezinde çalışılan oranlar; [S]:[MMA]:[EBIB]:[PMDETA]:[CuBr]= [35]:[35]:[1]:[1]:[1] şeklindedir. 80°C ve 500 rpm'de 24 saat süren reaksiyon sonucunda PS-*r*-PMMA gelişigüzel BCP fırçası sentezlenmiştir.

Fırçayı saflaştırmak amacıyla reaksiyon sonrası, yaklaşık 10 g iyon değiştirici ve 30 mL aseton eklenen balon 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Alumina ile doldurulmuş kolondan geçirilerek bakırın ayrılması sağlanmış, ardından Şekil 4.2(a)'da gösterildiği gibi, dönel buharlaştırıcı ile ortamdaki tüm aseton geri kazanılmıştır. Dönel buharlaşma sonrası Şekil 4.2(b)'deki gibi saflaştırılan polimer fırçası, önce diklorometan (DCM) ile seyreltilmiş, ardından metanol (MeOH) ile çöktürme işlemi uygulanmıştır. [DCM]:[MeOH]; 1:20 oranında kullanılmış ve polimer fırçalarının tamamen çökmesi için karışım -18°C'de 4 gece bekletilmiştir. Çökmeye başlayan polimer fırçaları Şekil 4.2(c)'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. PS-*r*-PMMA polimer fırçalarının çöktürülmesi amacıyla uygulanan basamaklar

4.5. Blok Kopolimerlerin Sentezi

4.5.1. PS-*b*-PMMA polimer bloklarının sentezi

PS-*b*-PMMA blokları, ATRP tekniği ile sentezlenmiştir (Şekil 4.3). BCP eldesi için iki basamak uygulanmış olup birinci basamakta PS sentezlenmiştir.

PS sentezi için üç boyunlu balona, 15 dakika argondan geçirilerek doyurulan yaklaşık 350 mg CuBr ilave edilmiştir. Anisol (25 mL), PMDETA (523 µL), MMA (28.5 mL) karışımı da iki boyunlu balona konularak argondan geçirilmiştir. İki boyunlu

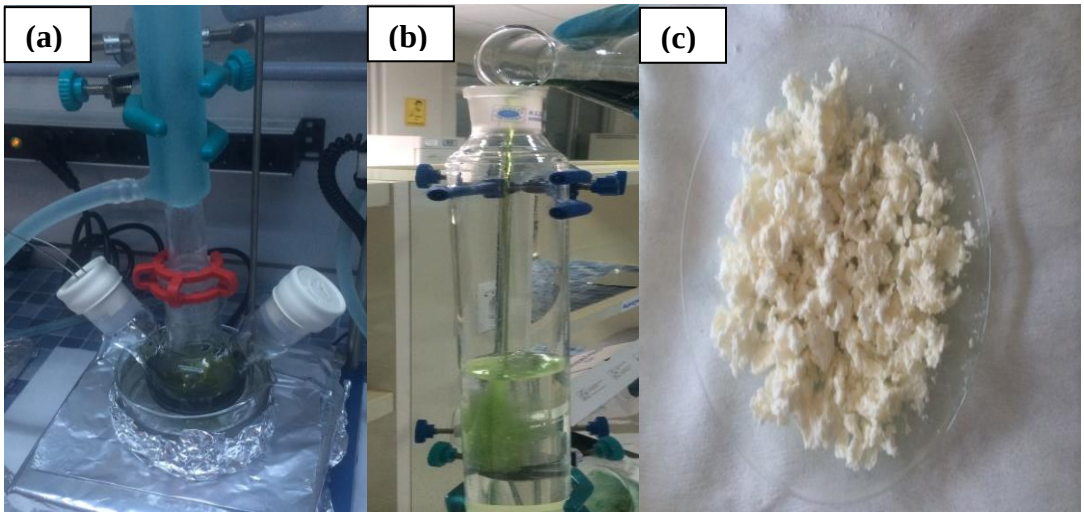
balondaki bu karışım, basınç farkı oluşturularak reaksiyon ortamı olan üç boyunlu balona aktarılmıştır. Başlatıcı olarak PEBr (340 µL) + anisol (1000 µL) kullanılmıştır.

PS makrobaşlatıcıyı çöktürmek için DCM ve MeOH çözücüleri kullanılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak [DCM]:[MeOH] = 1:20 oranında çalışılmıştır. Dönel buharlaştırma basamağı sonrası elde edilen sıvı karışımı, 15 mL DCM ile seyreltilip -18°C'de soğutulmuş ve 300 mL MeOH içinde çöktürülmeye bırakılmıştır. PS miktarı fazla olduğundan, 1:20 oranında kullanılan DCM ve MeOH karışımında çökme gerçekleştirilememiştir. Yapılan bu gözlemler sonucunda, PS sentezinin sadece reaksiyon koşullarına değil; aynı zamanda [DCM]:[MeOH] oranı dâhil olmak üzere, polimerin saflaştırma ve çöktürme basamaklarındaki işlemlere de büyük ölçüde bağlı olduğu gözlenmiştir. Birinci basamağın sonunda elde edilen PS, ikinci basamakta PS-*b*-PMMA sentezi için başlatıcı olarak kullanılmıştır.

BCP sentezini gerçekleştirmek amacıyla, ilk olarak 57 g CuBr ısı tabancası kullanılarak vakum altında kurutulmuştur. 840 µL PMDETA, 8.5 mL MMA, 5 mL anisol ve 0.45 g ilk sentezden elde edilen PS'den yola çıkılarak BCP sentezi 24 saat boyunca 100°C'deki manyetik karıştırıcılı yağ banyosunda gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon durdurulduktan sonra, polimer malzemeyi saflaştırmak için balona 10 g iyon değiştirici ve iyon değiştiriciyi ıslatacak miktarda aseton eklenerek polimerin çözünmesi sağlanmıştır. Ardından, bu çözelti alumina doldurulmuş kolondan aseton kullanılarak geçirilmiş ve bu sayede CuBr'nin kolonda kalması sağlanmıştır. Şeffaf renkteki polimer çözeltisi, dönel buharlaştırıcıda 40°C'de tutularak aseton uzaklaştırılmıştır. Bu sürecin sonunda yoğunlaşmış yapıda oluşan polimer üzerine DCM eklenmiştir.

Elde edilen bu çözelti, -18°C'de soğutulmuş olan MeOH'ye eklenmiş ve polimerin çökmesi için yaklaşık 4 gece buzlukta bekletilmiştir. Ortalama 4 günün sonunda beyaz renkli polimerin çökmeye başladığı görülmüş; ancak tam bir ayrımın sağlanması için bu karışım 4000 rpm'de 7 dakika boyunca santrifüj edilmiş ve yaklaşık 70°C'deki etüvde kurutulmuştur.



Şekil 4.3. PS-*b*-PMMA BCP'nin **(a)** sentez düzeneği, (**b)** saflaştırma basamağı, **(c)** görüntüsü

Sentezler, argon gazı ortamında 6-24 saat arasında değişen sürelerde gerçekleştirilmiştir. Değişen süreler sonucunda farklı molekül ağırlıklarında PS-*b*-PMMA BCP'leri sentezlenmiş ve GPC tekniği ile karakterizasyonları yapılmıştır; ancak BCP zincirleri daha uzun olduğu için çalışmalara 24 saat boyunca sentezlenen bloklar ile devam edilmiştir.

4.6. PS-*b*-PMMA BCP İnce Filmlerinin Hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılan tüm PS-*b*-PMMA BCP'lerinin % 1-2 aralığında olan çeşitli oranlardaki çözeltileri toluende hazırlanmıştır. Ancak, optimum çözelti derişimi olarak ağırlıkça %1 oranında BCP ile hazırlanmış çözeltiler tercih edilmiş ve homojen hâle gelinceye kadar manyetik karıştırıcı üzerinde karışması sağlanmıştır.

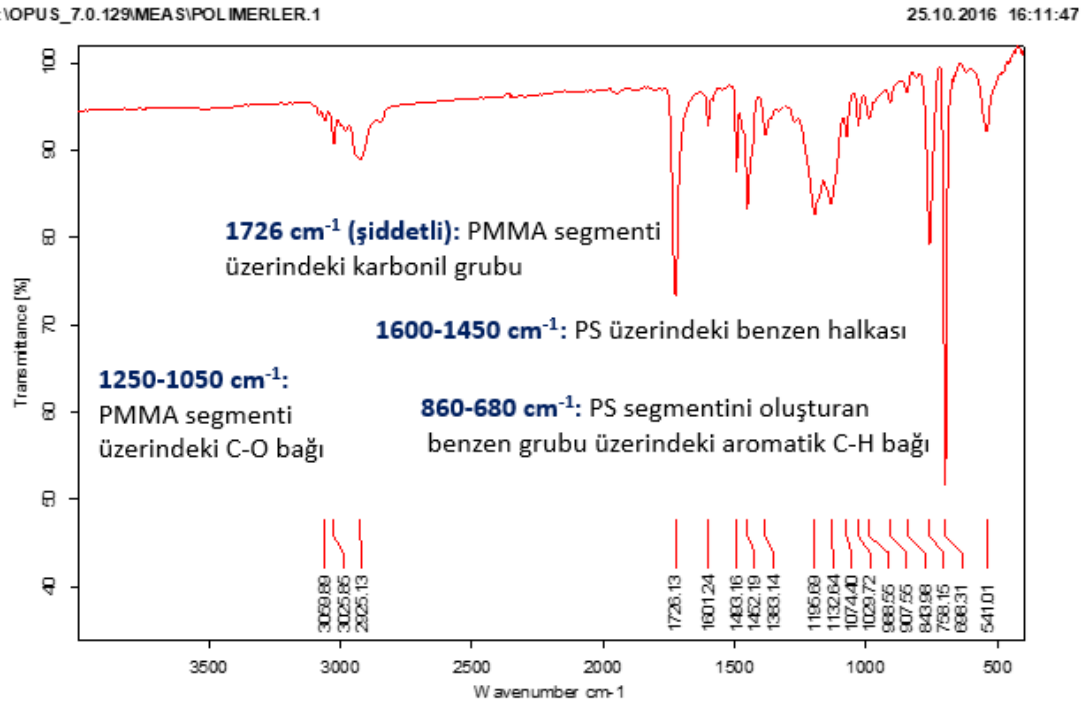
Elde edilen BCP çözeltileri dönel kaplama cihazında 3200 rpm'de 30 saniyelik program ile substrat yüzeylerine uygulanmış, toluenin bu esnada buharlaşmasıyla bloklar düzgün bir şekilde yüzeylere kaplanmıştır.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Polimer Fırçalarının Karakterizasyonu

5.1.1. PS-*r*-PMMA polimer fırçalarının FTIR ile karakterizasyonu

PS-*r*-PMMA fırçaları ilk olarak FTIR tekniği ile incelenmiş ve yapıdaki fonksiyonel grupların varlığı Şekil 5.1'de gösterildiği gibi karakterize edilmiştir.

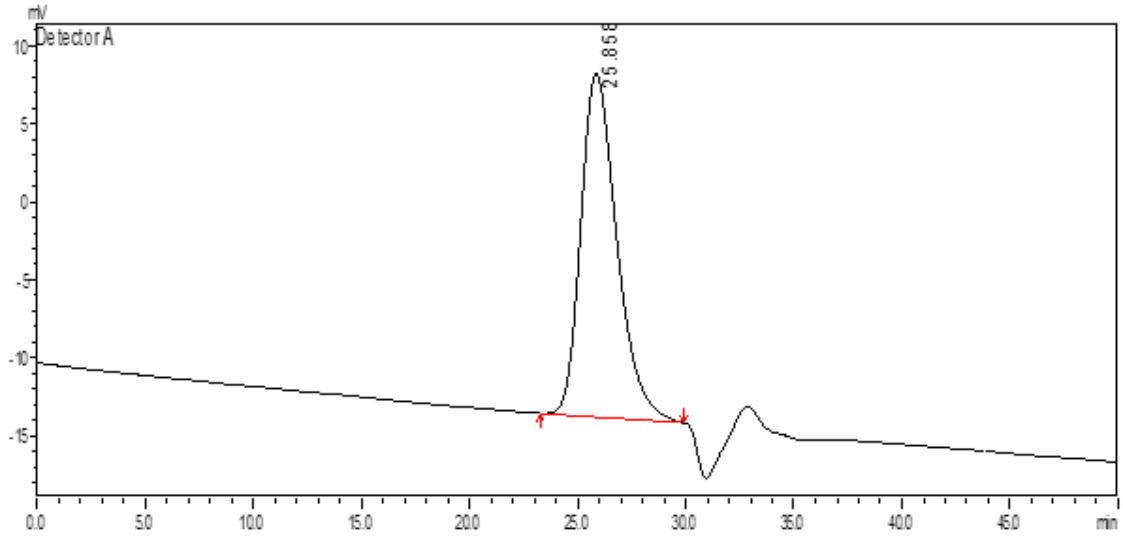


Şekil 5.1. ATRP tekniği ile sentezlenen PS-*r*-PMMA BCP fırçasının FTIR spektrumu

Yaklaşık 1750 cm^{-1}'deki şiddetli pik PMMA bloğu üzerindeki karboksil grubunu (Filimon ve ark., 2010), 1250-1050 cm^{-1} aralığındaki pikler aynı blok üzerindeki CO bağını temsil etmektedir. PS bloğu üzerindeki benzen halkası 1600-1450 cm^{-1} aralığında, PS segmentini oluşturan benzen grubu üzerindeki aromatik C-H bağı ise 860-680 cm^{-1} bandında karakterize edilmektedir.

5.1.2. PS-*r*-PMMA polimer fırçalarının GPC ile karakterizasyonu

ATRP reaksiyonu sonucunda yapıda bulunması beklenen ve GPC tekniği kullanılarak elde edilen pik Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Polimer fırçalarının GPC karakterizasyonu sırasında, polimer bloklarından farklı olmak üzere kromatogramlarda tek pik elde edilmiştir (Zhang ve ark., 2018). Bu durum, literatür çalışmaları ile uyumlu olarak, PS ve PMMA zincirlerinin uzunluklarının ayrım oluşturmayacak kadar birbirine yakın olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 5.2. ATRP tekniği ile sentezlenen PS-*r*-PMMA BCP fırçasının GPC eğrisi

GPC analizi sonunda elde edilen alıkonma süresi ve çeşitli türlerdeki molekül ağırlığı değerleri Çizelge 5.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 5.1. PS-*r*-PMMA BCP fırçasının GPC sonuçları

PS-*r*-PMMA	Pik 1
Alıkonma süresi (dakika)	25.858
Molekül Ağırlığı (M. A.)	9811
Sayıca Ortalama M. A. (Mn)	6521
Ağırlık Ortalama M. A. (Mw)	9045
Z Ortalama M. A. (Mz)	11302
Z+1 Ortalama M. A. (Mz1)	13450
Mw/Mn	1.38719
Mv/Mn	0.00000
Mz/Mw	1.24947

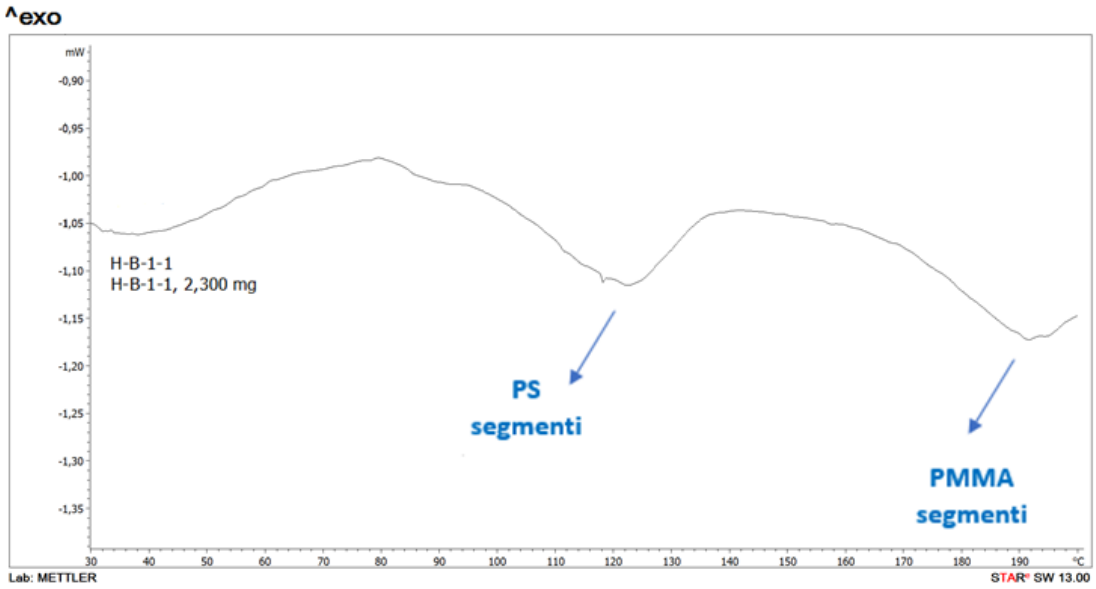
Polidispersite indeksi (PDI), blokların ne kadar homojen bir dağılım gösterdiğinin ifadesi olup Mw/Mn oranı ile hesaplanmaktadır. Mw ağırlık ortalama molekül ağırlığını, Mn ise sayıca ortalama molekül ağırlığını temsil etmektedir. PS-*r*-PMMA fırçası, ~9.8 kD molekül ağırlığında ve 1.387 polidispersite değerinde elde edilmiştir.

5.2. Blok Kopolimerlerin Karakterizasyonu

5.2.1. PS-*b*-PMMA polimer bloklarının DSC ile karakterizasyonu

ATRP tekniği ile 100°C'de 24 saatte sentezlenen PS-*b*-PMMA bloklarının DSC termogramı Şekil 5.3'te görülmektedir. Elde edilen pikler ve bu piklerin alanları,

BCP'nin hacim fraksiyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Yapıda PS segmentinin PMMA'ya oranla daha baskın olduğu görülmektedir. Bu durum, Şekil 5.4 ve Çizelge 5.2'de verilen GPC sonuçları ile uyumludur. Şekil 5.3'te sunulan termogramda, düşük sıcaklıktaki pik, H-B-1-1 şeklinde kodlanan PS-*b*-PMMA BCP'nin PS segmentini, yüksek sıcaklıktaki pik ise PMMA segmentini temsil etmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) polimer zincirlerini harekete geçirmek için gerekli enerjinin bir ölçüsü olup kimyasal yapıya ve sterik engellere büyük oranda bağlıdır. Literatürde Tg değerlerinin PS için 100-105°C, PMMA için ise bileşime bağlı olarak 150-160°C civarında olduğu raporlanmıştır (Hitachi, 1995), (Blum, F. D., 2000). Sentezlenen BCP yapısındaki PMMA zincirlerinin PS zincirlerine oranla daha zor harekete geçtiği görülmektedir.

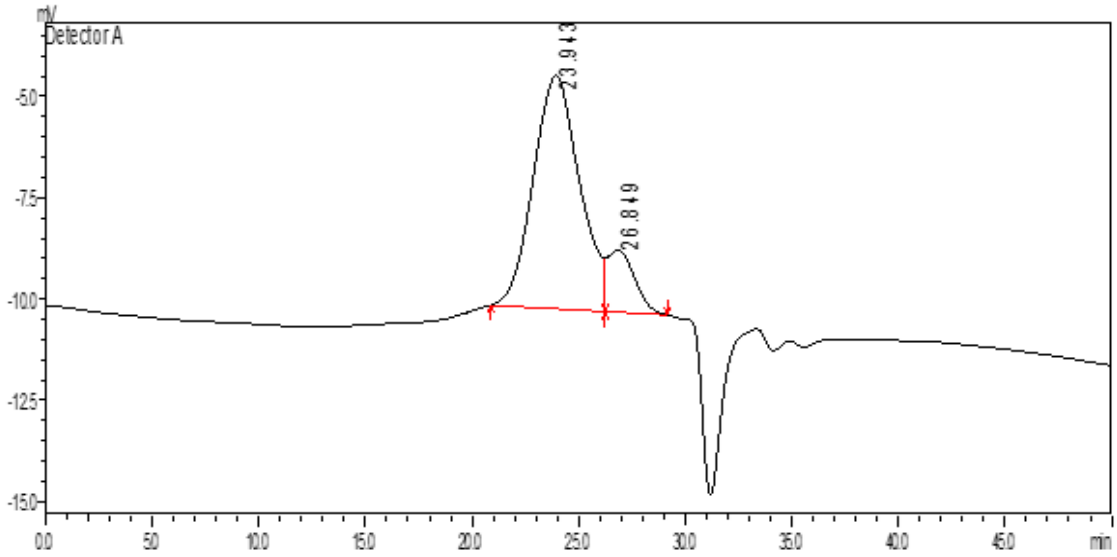


Şekil 5.3. ATRP tekniği ile sentezlenen PS-*b*-PMMA BCP'nin DSC termogramı

5.2.2. PS-*b*-PMMA polimer bloklarının GPC ile karakterizasyonu

PS-*b*-PMMA BCP'nin molekül ağırlığı ve dağılımları GPC yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 5.4'te verilen GPC eğrisinde yaklaşık 24. dakikada PS-*b*-PMMA BCP'ye ait pikin çıkmış olduğu ve yaklaşık 27. dakikadaki 2 numaralı pikin ise reaksiyona girmeyen PS makrobaşlatıcıya ait olduğu gözlenmektedir (Zhang ve ark., 2018). GPC sonuçlarına göre, PS-*b*-PMMA'ya ait ortalama molekül ağırlığı ~19kD-3kD ve polidispersite indeksi 1,496 olarak tespit edilmiştir. Buna ek olarak, gerekli hesaplamalar yapıldığında blokların dağılımının PS %86.6 ve PMMA %14.4 şeklinde

olduğu bulunmuştur. Bu durum, blokların molekül ağırlıkları oranı eşit olmadığı için BCP geometrisinin desen transferine uygun olmadığı anlamına gelmektedir. Bu sebeple, hazır BCP kullanımının sürecin devamlılığı açısından daha verimli olacağı düşünülmüştür; ancak, mevcut sonuçlar sentez gerçekleştirilmiş olması adına umut vericidir.



Şekil 5.4. ATRP tekniği ile sentezlenen PS-*b*-PMMA BCP'nin GPC eğrisi

Sentezlenen PS-*b*-PMMA BCP'ye ait GPC sonuçları Çizelge 5.2'de sunulmaktadır.

Çizelge 5.2. PS-*b*-PMMA BCP'nin GPC sonuçları

H-B-1-1	Pik 1	Pik 2
Alıkonma süresi (dakika)	23.943	26.849
Molekül Ağırlığı (M. A.)	19274	2996
Sayıca Ortalama M. A. (Mn)	15197	2414
Ağırlık Ortalama M. A. (Mw)	22736	2735
Z Ortalama M. A. (Mz)	33163	3017
Z+1 Ortalama M. A. (Mz1)	45792	3251
Mw/Mn	1.49610	1.13290
Mv/Mn	0.00000	0.00000
Mz/Mw	1.45860	1.10312

PS-*b*-PMMA BCP, ~19kD-3kD molekül ağırlığında ve 1.496 polidispersite değerinde elde edilmiştir. Hem BCP'nin hem de gelişigüzel polimerlerin sentezinde karşılaşılan en büyük problem yağ banyosu sıcaklığının sabitlenememesidir. İstenen molekül ağırlığı ve polidispersite değerlerinde sapma yaşanmasının bu kararsızlıklar yüzünden olduğu düşünülmektedir.

5.3. Si ve Si/SiO_2 Yüzeylerinde Yapılan Çalışmalar

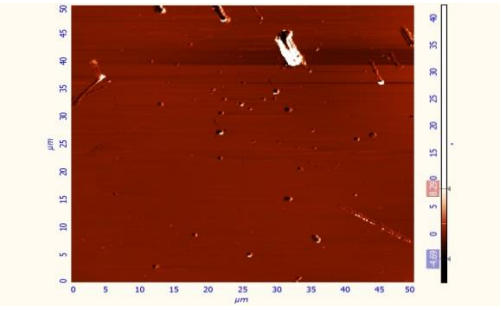
Tez kapsamında yüzey desenleme çalışmalarına ilk olarak Si yüzeylerde başlanmış, ardından SiO_2 kaplı Si yüzeyler ile devam edilmiştir. Tavlama tekniği, tavlama sıcaklığı ve süresi, doğrusal ve silindir geometriler elde etmek için gereken fırça-BCP ikililerinin doğru eşleştirilmesi ve aşındırmak için kullanılacak kimyasalın türü gibi parametrelerin iyileştirilmesinin ardından grafen kaplı SiO_2 yüzeylerde deneysel çalışmalara geçilmiştir.

5.3.1. Mikrofaz ayrımı çalışmaları

5.3.1.1. Yüzey temizlik yönteminin mikrofaz ayrımı üzerine etkisi

Borah ve ark. tarafından yapılan çalışmada belirtildiği üzere, polimer fırçaları kullanılmadığı takdirde faz ayrımının gerçekleşmediği bilinmektedir (Borah ve ark., 2013). Bu durumun, PS ve PMMA fraksiyonlarının yüzeye ilgilerindeki farklılıktan kaynaklandığı belirtilmiştir. PMMA, Si substrat yüzeyine daha fazla ilgi duyduğu için, BCP fraksiyonlarının faz ayrımına engel oluşturacak şekilde yüzeye paralel olarak yöneldiği açıklanmıştır. Bu yönelmenin PMMA'nın polar yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Borah ve ark., 2013).

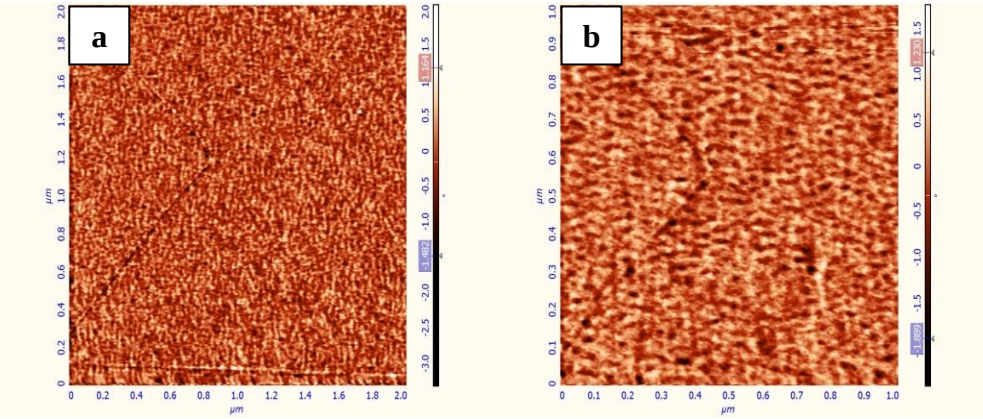
Desenleme çalışmaları için BCP çözeltileri yüzeylere kaplanıp ısıl işlemler uygulandıktan sonra AFM analizleri için öncelikle 50µmx50µm boyutlarındaki bir alan seçilmiş, ardından sırasıyla 20µmx20µm, 10µmx10µm, 5µmx5µm ve 2µmx2µm'lik alanlara kademeli olarak inilmiştir. Bu duruma örnek olarak, Şekil 5.5'te kloroform varlığında tavlanan, 20.2kD-50.5kD PS-*b*-PMMA kaplı substratın AFM görüntüsü 50µmx50µm boyutlarında verilmiştir. Söz konusu alan mikrofaz ayrımını net olarak incelemek adına oldukça geniş bir büyüklükte olup yüzeyin polimer bloklarıyla tamamen kaplandığı görülmektedir.



Şekil 5.5. (20.2kD-50.5kD) PS-*b*-PMMA kaplanan ve 100°C'lik etüvde kloroform varlığında 3 saat tavlanan Si substratların 50µm x 50µm'lik AFM görüntüsü

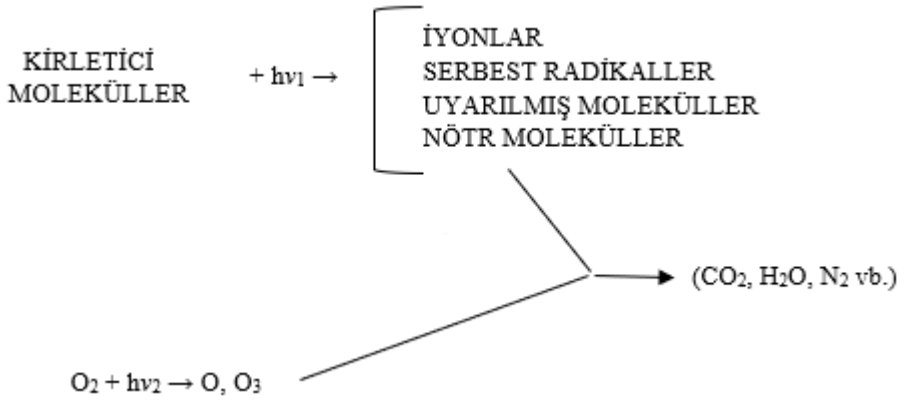
Yüzeylere sadece BCP'nin kaplandığı çalışmanın ardından, mikrofaz ayrımı elde etmek amacıyla, polimer fırçaları kullanılması adımına geçilmiştir (Borah ve ark., 2013). Bu amaçla, PS-*r*-PMMA polimer fırçaları toluende çözülerek %1'lik çözelti hazırlanmış ve pirana çözeltisi ile temizlenen yüzeylere kaplanıp çeşitli sürelerde vakum etüvünde tavlanmıştır. Daha sonra yüzeyler BCP çözeltisiyle kaplanmış ve ısıl olarak muame edilmiştir. Elde edilen AFM görüntüleri Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

Pirana çözeltisi, 1:5 oranında hazırlanan H_2O_2:H_2SO_4 karışımıdır. Si yüzeyler mikrofaz ayrımı çalışmalarına başlanmadan önce bu çözelti içinde, 100°C'de 1 saat boyunca bekletilmiştir. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi pirana ile temizlenen yüzey ile çalışıldığında, çok net olmamakla beraber yüzeyde hareketlenme başlamakta ve BCP'yi oluşturan yapılar kendiliğinden toplanma eğilimi göstermektedir. Buna bağlı olarak, mikrofaz ayrımı başlangıcının söz konusu olduğu tahmin edilmektedir. Ancak, daha belirgin bir miktarda mikrofaz ayrımı elde edebilmek için bir sonraki aşamada yüzey temizliği basamağında daha pratik ve zararsız bir yöntem olan UV/O_3 tekniği ile çalışılmıştır.



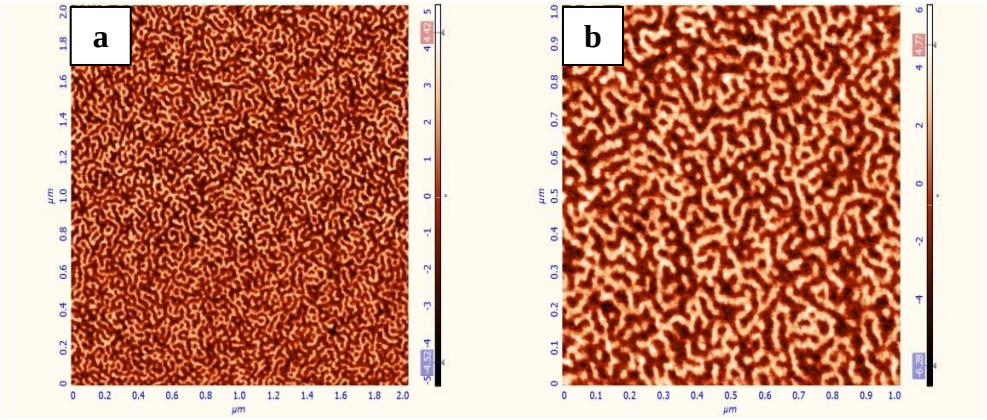
Şekil 5.6. Pirana ile temizlenen ve sırasıyla PS-*r*-PMMA ve PS-*b*-PMMA (20.2kD-50.5kD) kaplanan Si substratların **(a)** 2µm x 2µm'lik, **(b)** 1µm x 1µm'lik AFM görüntüleri

UV/O_3 tekniği, kirlilik yapan moleküllerin uyarılması prensibine dayanmaktadır. Bu teknikte, ışığa duyarlı hâle getirilmiş oksidasyon işlemleri gerçekleşmektedir. Kirletici moleküller, kısa dalga boylu UV ışığının absorplanmasıyla uyarılır ve/veya parçalanır. Bu işlemler sırasında, eş zamanlı olarak UV ışığın absorplanmasıyla atomik oksijen ve O_3 de oluşmaktadır. Uyarılmış kirletici moleküller ve bu moleküllerin ayrışmasıyla oluşan serbest radikaller, oksijen atomuyla reaksiyona girmekte ve bir dizi basamağın ardından CO_2, H_2O ve N_2 gibi uçucu moleküllere dönüşmektedir. UV/O_3 tekniğinin temel mekanizması Şekil 5.7'de gösterilmektedir (Vig, 1985). Bu tekniğin oda sıcaklığında uygulanması önemli bir avantajdır.



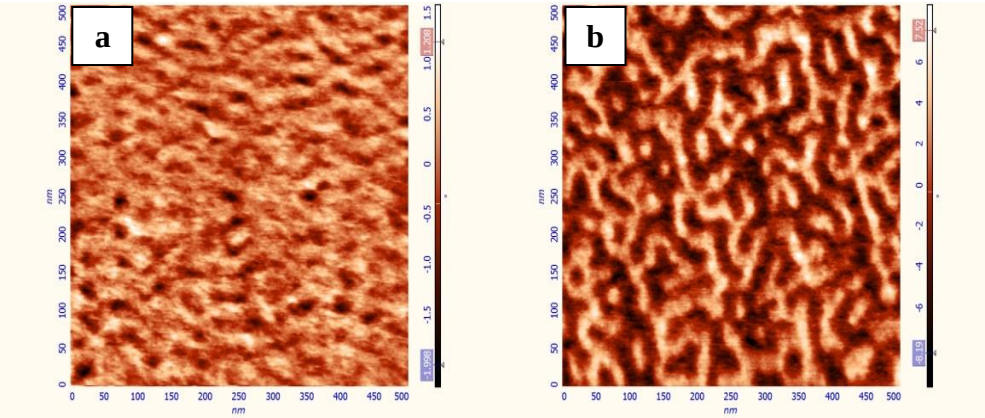
Şekil 5.7. UV/O_3 tekniğinin şematik gösterimi (Vig, 1985).

Bu amaçla, UV/O_3 ortamında 1 saat tutulan yüzeyler, polimer fırçası ile kaplanmış ve 170°C'de 6 saat tavlanmıştır. Yüzeye bağlanmayan fırça yapıları toluende temizlenmiş ve ardından N_2 ile kurutulan yüzeyler %0.7'lik 20.2kD-50.5kD molekül ağırlığındaki PS-*b*-PMMA BCP çözeltileri ile dönel kaplama tekniği uygulanarak kaplanmıştır. Şekil 5.8'de UV/O_3 tekniği ile temizlenen yüzeylerden elde edilen AFM görüntüleri sunulmaktadır.



Şekil 5.8. UV/O_3 ile temizlenen ve sırasıyla PS-*r*-PMMA ve PS-*b*-PMMA (20.2kD-50.5kD) kaplanan Si substratların **(a)** 2µm x 2µm'lik, **(b)** 1µm x 1µm'lik AFM görüntüleri

Bu görüntülerden hareketle, yüzey temizlik tekniğinin mikrofaz ayrımı üzerine etkisi Şekil 5.9a ve b'de net olarak gözlenebilmektedir. UV/O_3 tekniği kullanılarak elde edilen görüntüde PS ve PMMA bloklarının ayrımı çok daha belirgindir.

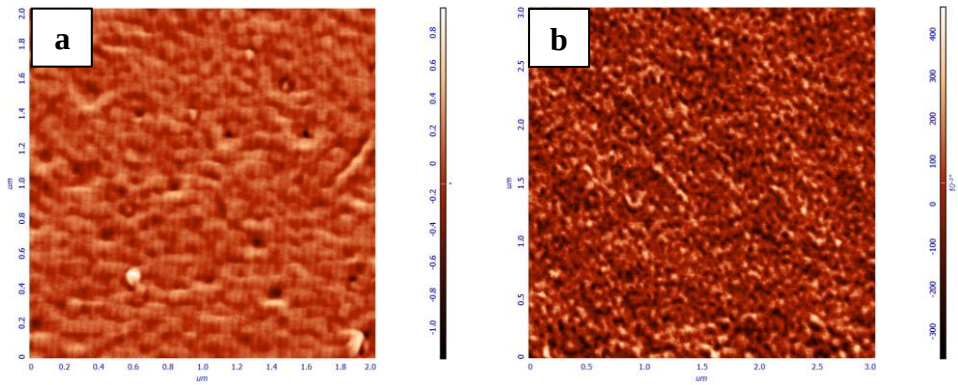


Şekil 5.9. (a) Pirana çözeltisi, **(b)** UV/O_3 tekniği ile temizlenen ve sırasıyla PS-*r*-PMMA ve PS-*b*-PMMA (20.2kD-50.5kD) kaplanan Si substratların 500nm x 500nm'lik AFM görüntüleri

Pirana ve UV/O_3 yöntemleri karşılaştırıldığında UV/O_3 tekniğinin çok daha 'temiz' ve zararsız bir yöntem olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tez çalışmasının ilerleyen basamaklarında alt katman olarak kullanılacak grafen tabakasına da zarar vermemek adına pirana çözeltisi özellikle tercih edilmemiştir.

5.3.1.2. Yüzeye bağlanmayan polimer fırçaya uygulanan temizlik yönteminin mikrofaz ayrımı üzerine etkisi

Yüzeye kaplanacak polimerlerin molekül ağırlığı değişiminin mikrofaz ayrımı üzerindeki etkileri incelenmeden önce, temizlik yöntemlerinin optimizasyonları da çalışılmıştır. Substrat temizlik yönteminin yanı sıra, polimer fırça ile kaplanan yüzeylere uygulanan yıkama yöntemlerinin kıyaslanmasının da elde edilecek mikrofaz ayrımları üzerinde belirgin farklılıklar meydana getireceği düşünülmüştür. Bu sebeple, çözücüye daldırılarak yıkanan ve ultrasonik banyoda titreştirilerek yıkanan substratların AFM görüntüleri Şekil 5.10'da sunulmuştur.

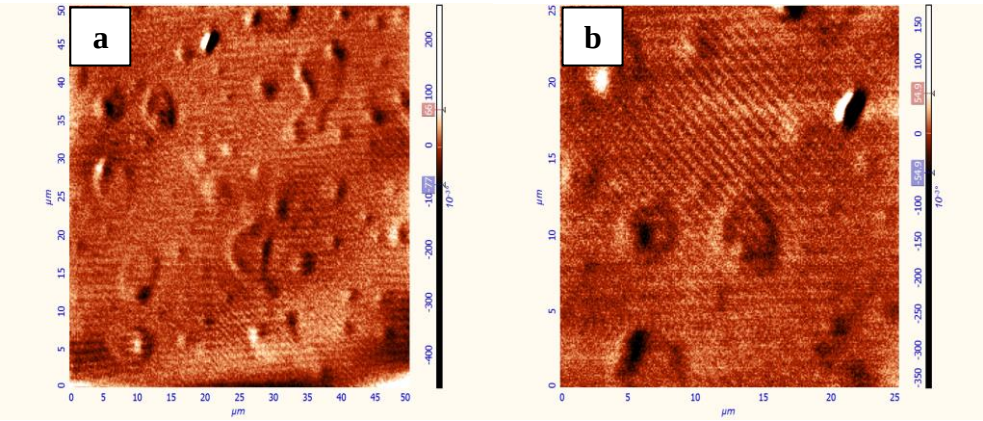


Şekil 5.10. Fırça kaplandıktan sonra 3 saat, (18kD-18kD) PS-*b*-PMMA BCP kaplandıktan sonra 180°C'de 4 saat tavlanan yüzeylerin **(a)** ultrasonik banyo sonrası 2µm x 2µm'lik, **(b)** daldırılarak yıkama sonrası 3µm x 3µm'lik AFM görüntüleri

Şekil 5.10a'da görüldüğü gibi, yüzeye kaplanmayan fırça molekülleri ultrasonik banyo sonrası çok daha net bir şekilde ayrılmakta, yüzeye bağlı PS-*b*-PMMA zincirleri genişlemiş konformasyon göstermektedir (Zhao ve ark., 2000). Bu durumun titreşim etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözücüye daldırma tekniğinde birkaç saniye süren temizlik işlemi, ultrasonik banyoda ortalama 15-20 dakika sürmekte, bu esnada titreşmekte olan yüzey ile bağ kurmamış polimer fırça yapıları daha kolay bir şekilde uzaklaşmaktadır. Bunun sonucunda, daha iyi temizlenen yüzeyde (Şekil 5.10a) desenleme daha başarılı olmakta, Şekil 5.10b'de gözlenen yığılma etkisi ile karşılaşılmamaktadır (Zhao ve ark., 2000).

5.3.1.3. Sentezlenen PS-*b*-PMMA ile yapılan ön çalışmalar

Sentezi gerçekleştirilen polimer fırçaları ve blokları kullanılarak öncelikle optimum tavlama süreleri tayin edilmeye çalışılmıştır. Şekil 5.10'da gösterildiği gibi fırça tavlama süresi başlangıçta 3 saat olarak belirlenmiş, net bir mikrofaz ayrımı elde edildikten sonra bu süre uzatılarak artan polimer fırça tavlama süresinin substrat yüzeyi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Polimer fırça kaplandıktan sonra 180°C'de 6 saat tavlanan numuneler, sentezi gerçekleştirilen PS-*b*-PMMA ile kaplanıp aynı sıcaklıkta 15 saat boyunca ısıl işleme maruz bırakılmış ve Şekil 5.11'de sunulan görüntüler elde edilmiştir.

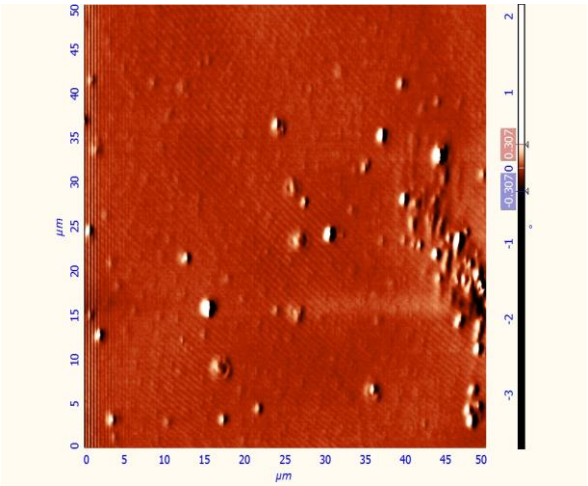


Şekil 5.11. Sırasıyla %1 PS-*r*-PMMA ve %1 (19kD-3kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan ve tavlama yapılan Si substratların **(a)** 50µm x 50µm'lik, **(b)** 25µm x 25µm'lik AFM görüntüleri

Şekil 5.11'de görüldüğü üzere, karşılaşılan en büyük problem, görüntülerin dijitalleşmesi; diğer bir ifadeyle, yüzeyin gerçek görüntülerinin net olarak elde edilememesidir. Bu sebeple, 25µmx25µm'lik alanın altındaki boyutlar bu yüzey

çalışmasında gözlenememiştir. Ancak mevcut sonuçlarla yapılabilecek en temel çıkarım yüzeylerin BCP ile tamamen kaplanmış olmasıdır.

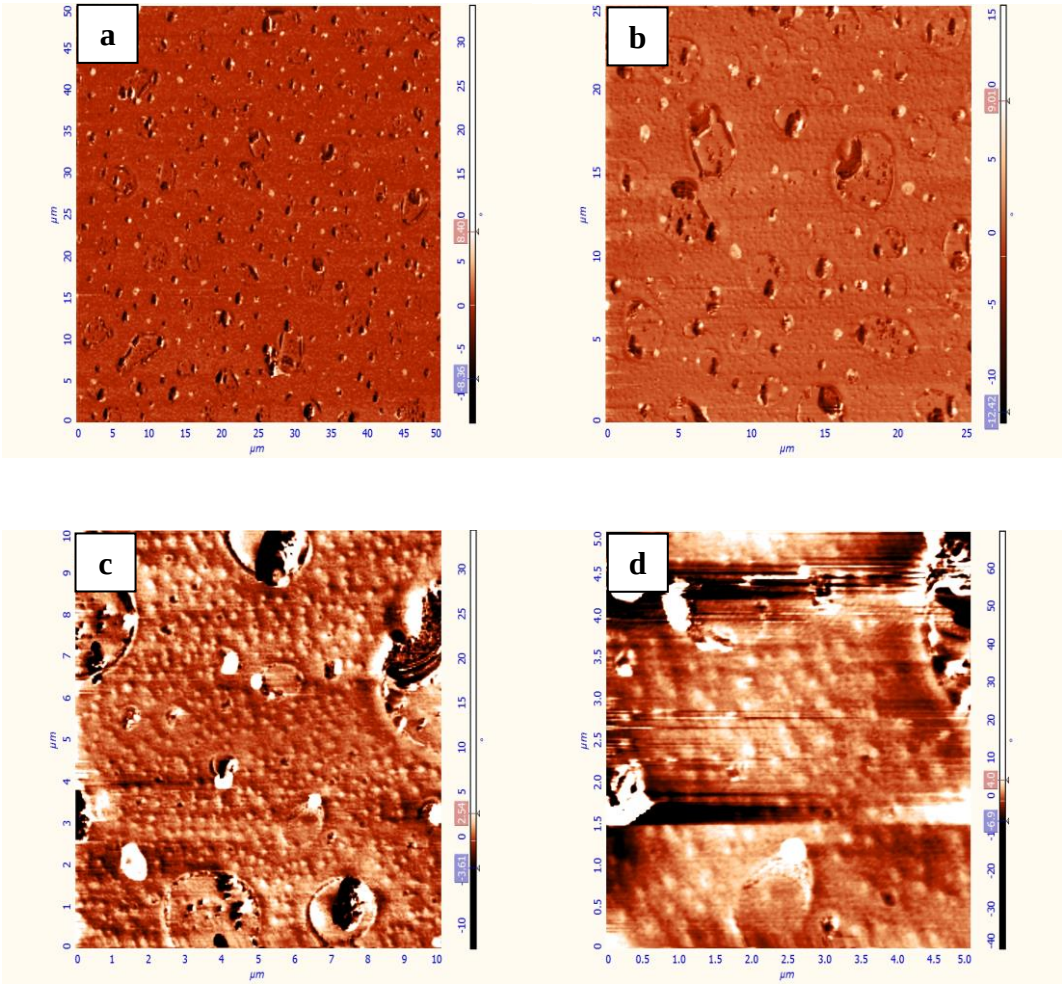
Uzatılmış polimer fırça tavlama süresinin mikrofaz ayrımına etkisini incelemek amacıyla, PS-*r*-PMMA kaplandıktan sonra sırasıyla 18 ve 24 saat tavlanan numunelere ait AFM görüntüleri Şekil 5.12 ve 5.13'te gösterilmektedir. Bu yüzeyler, fırçanın ardından BCP ile kaplanmış ve 4 saat boyunca ısıl işleme maruz bırakılmıştır.



Şekil 5.12. Sırasıyla %1 PS-*r*-PMMA (180°C'de 18 saat) ve %1 PS-*b*-PMMA ile kaplanan (180°C'de 4 saat) ve ilgili sürelerde ısıl tavlama yapılan Si substratların 50µm x 50µm'lik AFM görüntüsü

Şekil 5.12'de BCP'nin tam olarak kaplandığı görülmektedir; ancak görüntünün dijital olarak elde edilmesi sebebiyle, mikrofaz ayrımı net bir şekilde gözlenememiştir. Diğer taraftan Şekil 5.13'te görüldüğü gibi, 24 saat boyunca fırça kaplı olarak tavlanan numune üzerinde değişiklikler meydana gelmiştir. Bu durum, yüzey üzerindeki PS ve PMMA bloklarının noktacıklar hâlinde mikrofaz ayrımı gerçekleştirdiği şeklinde yorumlanmıştır.

Bilindiği üzere, mikrofaz ayrımı sonucunda elde edilen desen, BCP'nin bileşimi ile doğrudan ilgilidir (Bates ve Fredrickson, 1990). Borah ve ark. tarafından yapılan çalışmada farklı sürelerde tavlanan polimer fırça yapılarının ısıl muamele sonrası neredeyse hiçbir değişikliğe uğramadığı ve faz ayrımı işlemlerinin benzer sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Borah ve ark., 2013). Bu durum, polimer fırçalarının çalışılan tüm sürelerde termodinamik dengelerine yakın olmasından kaynaklanmakta ve polimer fırçasının bozunmaya uğramadığı düşünülmektedir. Daha sonraki basamaklarda sürecin daha akıcı bir şekilde devam etmesi için fırça ile tavlama süresi 3 saat olarak belirlenmiştir.



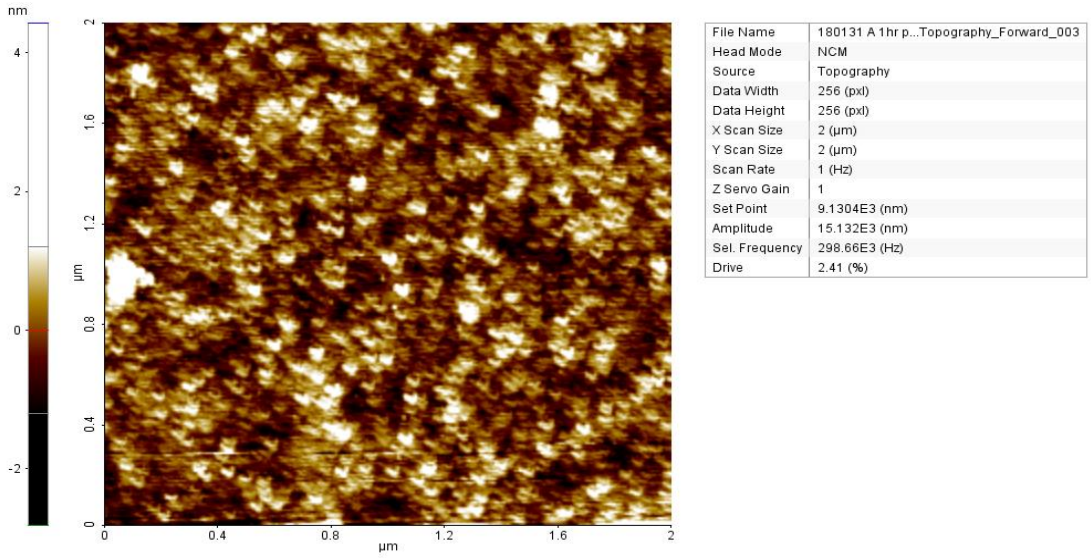
Şekil 5.13. Sırasıyla %1 PS-*r*-PMMA (180°C'de 24 saat) ve %1 PS-*b*-PMMA ile kaplanan (180°C'de 4 saat) ve ilgili sürelerde ısıl tavlama yapılan Si substratların **(a)** 50µm x 50µm'lik, **(b)** 25µm x 25µm'lik, **(c)** 10µm x 10µm'lik, **(d)** 5µm x 5µm'lik AFM görüntüleri

Mikrofaz ayrımı çalışmalarında en büyük problemin safsızlıklardan ileri geldiği gözlenmiştir. AFM analizlerinde özellikle daha küçük alanlara inildikçe çözeltide tam olarak çözünmemiş olan ve dolayısıyla nispeten daha büyük boyutta kalan parçacıklar, öbekler oluşturmakta; bu öbekler de görüntünün netliğini bozarak dijitalleşmesine sebep olmaktadır. Mevcut AFM görüntülerine bağlı olarak, takip eden çalışmalarda polimer fırça ve blok çözeltilerinin filtreden geçirilip safsızlıklardan arındırıldıktan sonra substratlara kaplanması ve daha homojen şekilde hazırlanan yüzeyler oluşturularak çok daha net desenlerinin elde edilmesi hedeflenmiştir.

5.3.1.4. Sentezlenen PS-*b*-PMMA ile yapılan çözücü tavlama çalışmaları

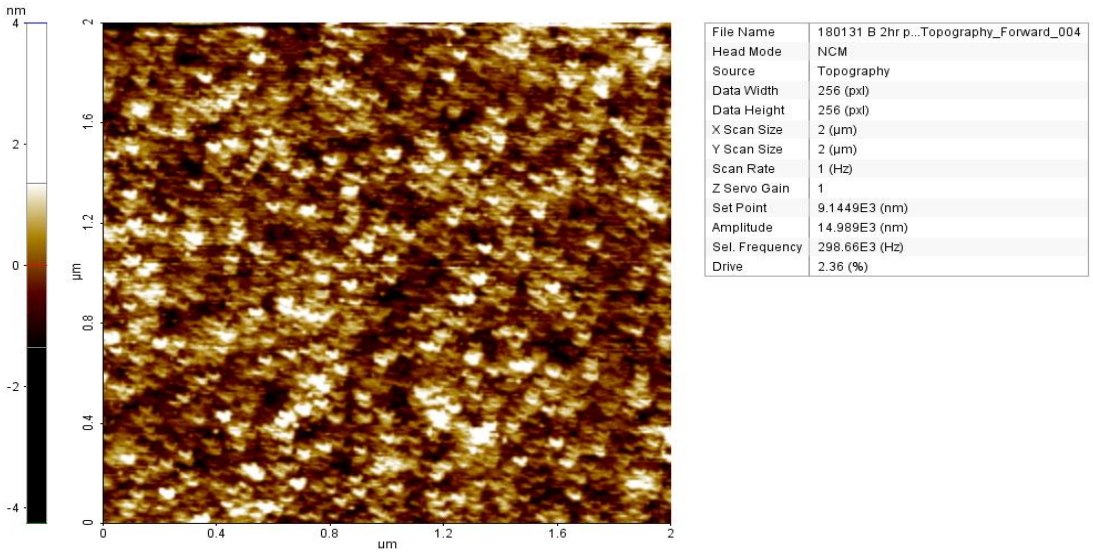
PVP Fırçası + (19kD-3kD) PS-*b*-PMMA

Çalışmaların bu basamağında ATRP tekniği ile sentezi gerçekleştirilen PS-*b*-PMMA bloklarının farklı polimer fırçaları ile olan etkişimi çözücü varlığında incelenmiştir. Bu amaçla, Si/SiO_2 kaplı substratlar üzerine önce PVP polimer fırçası, ardından sentezi gerçekleştirilen PS-*b*-PMMA blokları 3200 rpm'de döndürülerek kaplanmıştır. 8 mL toluen doldurulmuş şişeler ile aynı kaba yerleştirilen substratlar, oda sıcaklığında 1, 2 ve 3 saat boyunca bekletilmiştir. Çözücü buharının bloklar ile etkileşmesi sonrası elde edilen AFM görüntüleri Şekil 5.14-16 aralığında gösterilmektedir. Görüntülerde silindirik yapıların olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.14'te 1 saatlik çözücü tavlamasının ardından yüzeyde bulunan blokların renk farkı oluşturacak şekilde hareketlendiği görülmektedir.



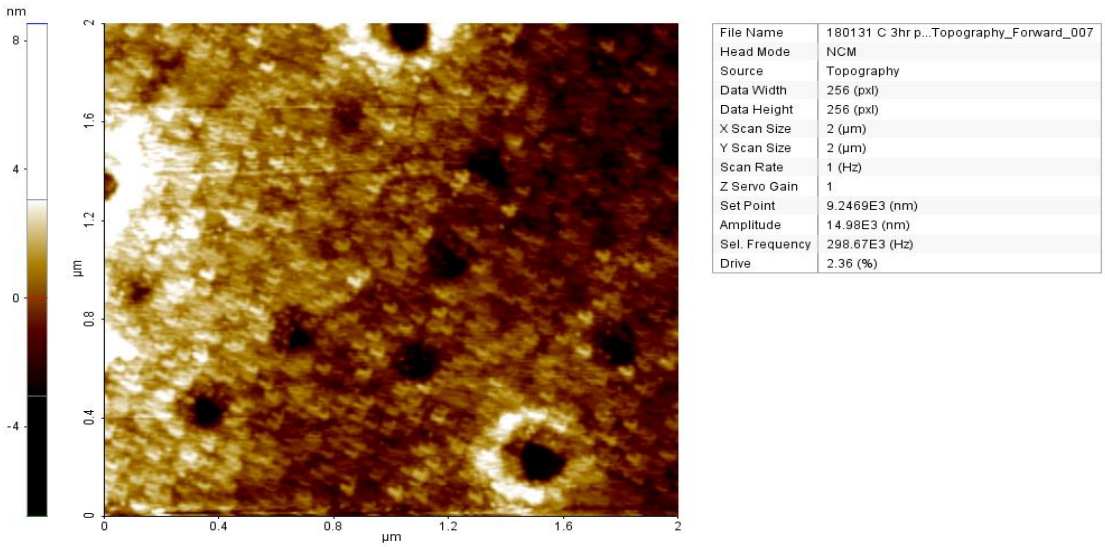
Şekil 5.14. Önceden PVP fırçası kaplanmış Si substrata (19kD-3kD) PS-*b*-PMMA basamağı sonrası oda sıcaklığında 1 saat çözücü tavlaması uygulandığında elde edilen AFM topografi görüntüsü

Şekil 5.15'te 2 saatlik çözücü tavlamasının yüzeyde oluşturduğu değişiklikler görülmektedir. 1-2 saat boyunca toluen buharı ile etkileşen yüzeylerde bariz bir desen oluşmamıştır.



Şekil 5.15. Önceden PVP fırçası kaplanmış Si substrata (19kD-3kD) PS-*b*-PMMA basamağı sonrası oda sıcaklığında 2 saat çözücü tavlaması uygulandığında elde edilen AFM topografi görüntüsü

Ancak toluen buharı ile 3 saatlik etkileşimin sonunda, Si/SiO_2 kaplı yüzeylerde Şekil 5.16'daki gibi dairesel ayrım oluştuğu gözlenmiştir.



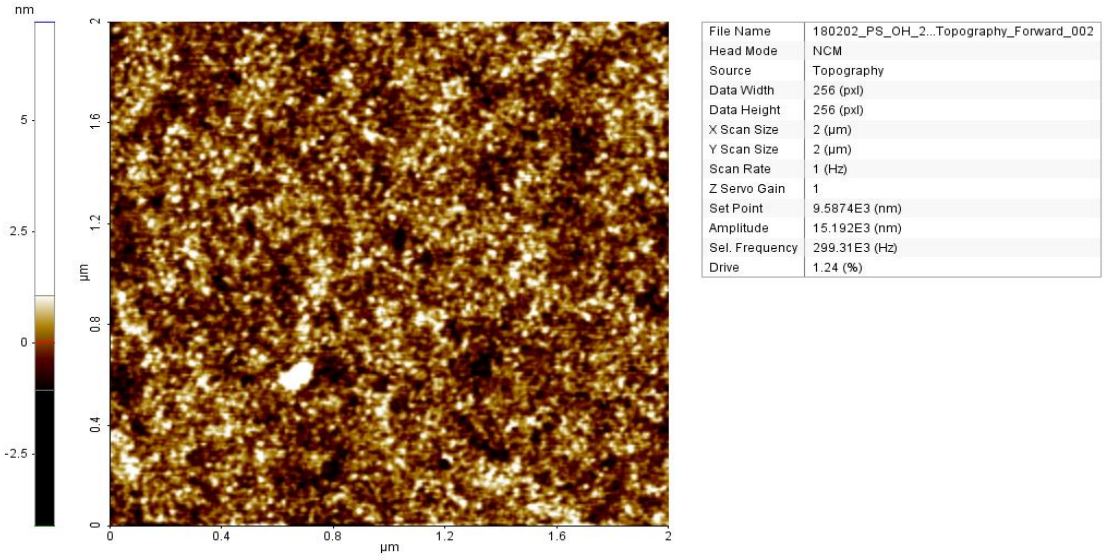
Şekil 5.16. Önceden PVP fırçası kaplanmış Si substrata (19kD-3kD) PS-*b*-PMMA basamağı sonrası oda sıcaklığında 3 saat çözücü tavlaması uygulandığında elde edilen AFM görüntüsü

PS-OH Fırçası + (19kD-3kD) PS-*b*-PMMA

Polimer fırçası değişimin mikrofaz deseni üzerine etkilerini gözlemlemek adına bu basamakta hidroksil uç gruplu PS (PS-OH) fırçası kullanılmıştır. Si/SiO_2 kaplı yüzeyler önce toluen ile ultrasonik banyoda temizlenmiş, azot gazıyla kurutulmuş, UV/O_3 cihazında 20 dakika boyunca temizlenmiş ve ardından 30 saniye boyunca 3200

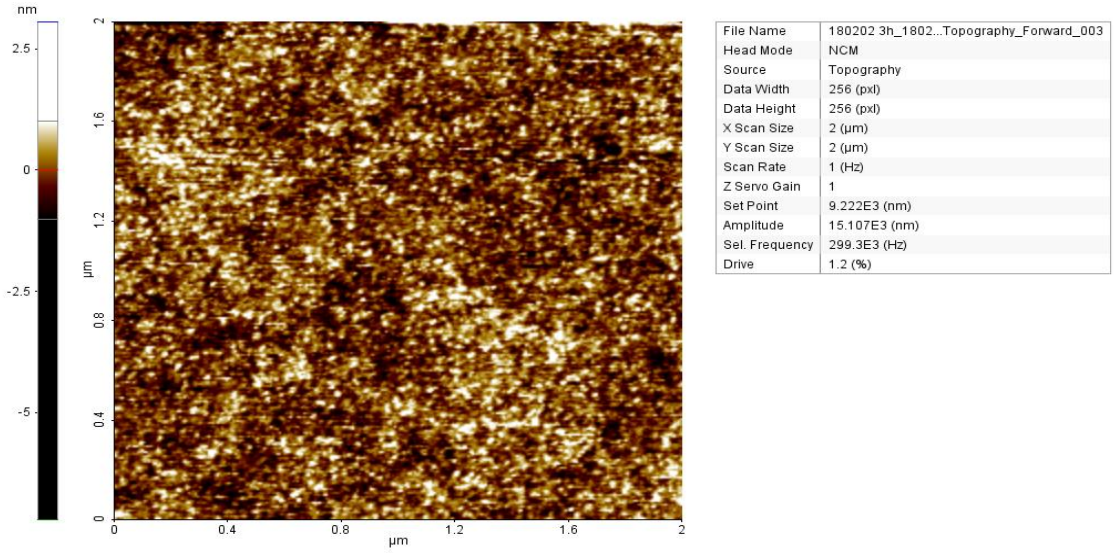
rpm'de kaplanmıştır. PS-OH fırçası kaplı Si/SiO_2 yüzeyler 2 saat boyunca 170°C'deki vakum etüvünde ısıl işleme maruz bırakılmıştır.

PS-OH ile kaplanan ve toluen ile çözücü tavlaması yapılan yüzeylerin AFM görüntüleri Şekil 5.17'de görülmektedir. Fırça etkisinin mikrofaz ayrımı sırasında elde edilen morfoloji üzerine etkisi açıkça gözlemlenebilir. PVP fırça ile silindirik elde edilen ayrım, fırça PS-OH olacak şekilde değiştirildiğinde, Şekil 5.17'de görüldüğü gibi çizgi hâlini almaya başlamaktadır. Bu durum tıpkı 'Benzer benzeri çözer' prensibinde olduğu gibi polimer fırça ve BCP üzerindeki yapıların etkileşime girmesi ve bu sayede elde edilen mikrofaz ayrımının değişime uğraması şeklinde açıklanabilir.



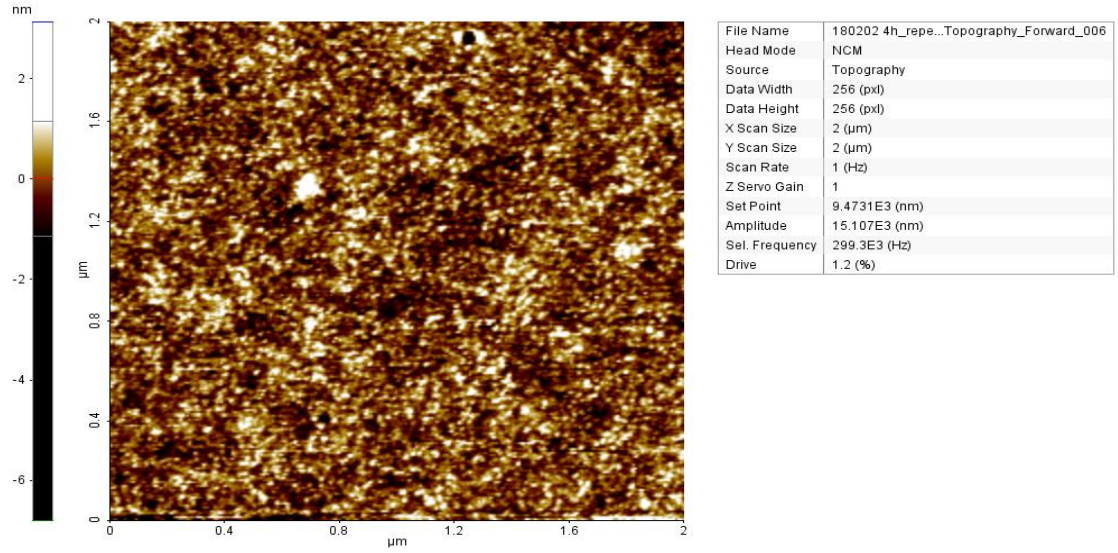
Şekil 5.17. PS-OH fırçası kaplandıktan sonra 2 saat ısıl olarak tavlanan Si substrata (19kD-3kD) PS-*b*-PMMA basamağı sonrası 2 saat çözücü tavlaması uygulandığında elde edilen AFM topografi görüntüsü

Silindirik yapıdan çizgisel yapıya doğru gözlenen bu değişikliğe, polimer fırça-blok eşleşmesinin sahip olduğu kritik önemi vurgulamak adına yer verilmiştir. Bu durumun, moleküler düzeyde polimer fırça ve blokları üzerindeki yapıların birbirine gösterdiği ilgiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.18'de de benzer çizgisel yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu yapıların oluşumu önemli bir belirteç olmakla beraber daha belirgin desenlerin elde edilmesi gerekmektedir.



Şekil 5.18. PS-OH fırçası kaplandıktan sonra 2 saat ısıl olarak tavlanan Si substrata (19kD-3kD) PS-*b*-PMMA basamağı sonrası 3 saat çözücü tavlaması uygulandığında elde edilen AFM topografi görüntüsü

Çözücü ile tavlama süresi 4 saate çıkarıldığında Şekil 5.19'da görüldüğü gibi çizgi benzeri davranış sürmektedir. Ancak daha uzun hatların oluşması için parametrelerin optimize edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu amaçla, daha uzun blokların kullanımına karar verilmiştir.



Şekil 5.19. PS-OH fırçası kaplandıktan sonra 2 saat ısıl olarak tavlanan Si substrata (19kD-3kD) PS-*b*-PMMA basamağı sonrası 4 saat çözücü tavlaması uygulandığında elde edilen AFM topografi görüntüsü

Bu noktada özellikle açıklanması gereken durum, mikrofaz ayrımı üzerinde polimer fırça-BCP kombinasyonunun önemli etkisi olduğudur. Ancak morfolojiyi belirleyen tek parametre BCP'yi 'doğru' fırça ile eşleştirmek değildir, çözelti

kalınlığının, tavlama süresinin ve daha pek çok deneysel faktörün etkili bir ayrım gerçekleşmesinde kritik role sahip olduğu da vurgulanmalıdır.

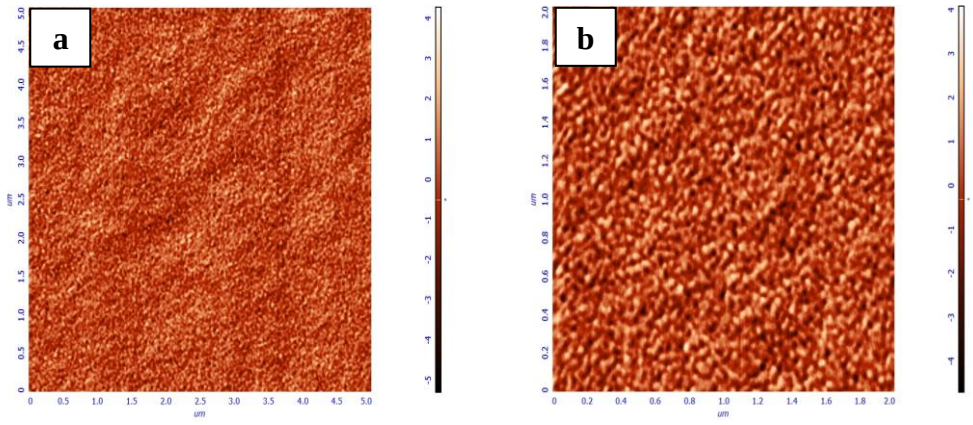
Şekil 5.17-19 aralığındaki görüntüler her ne kadar hedeflenen mikrofaz ayrımlarını göstermese de doğru polimer fırça seçiminin belirleyiciliğini örneklendirmek adına sunulmuştur.

5.3.1.5. Ticari PS-*b*-PMMA ile yapılan ısıl tavlama çalışmaları

(5kD-5kD) PS-*b*-PMMA

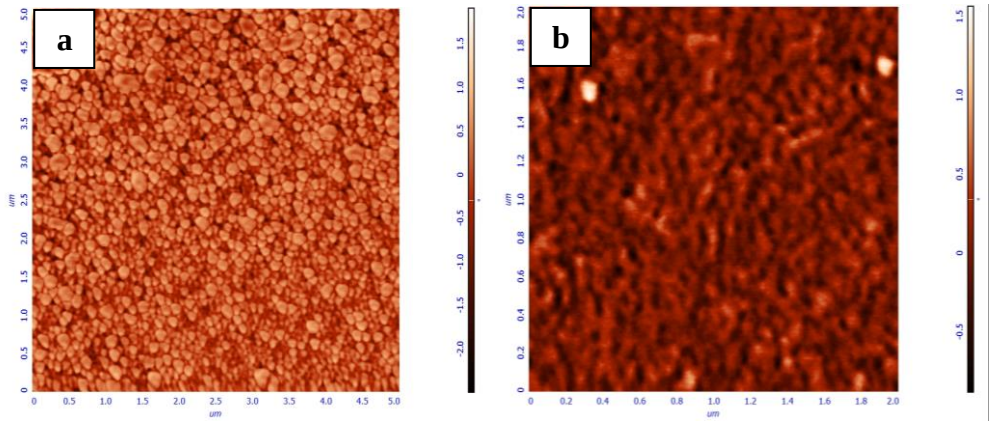
ATRP tekniğiyle sentezlenen PS-*r*-PMMA polimer fırçalarının toluende %1'lik çözeltisi hazırlanmış ve çözelti Si/SiO_2 substratlarına 3200 rpm hızla kaplanmıştır. Ardından, polimer fırça tabakası kaplı Si/SiO_2 substratlarına, 5kD-5kD molekül ağırlığındaki PS-*b*-PMMA BCP'nin toluende hazırlanan %1'lik çözeltisi dakikada 3000 devirlik hızla kaplanmıştır. Polimer fırça tavlama süresi 3 saate sabitlenmiş, BCP ile tavlama işlemleri ise 3-24 saat aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen AFM görüntüleri Şekil 5.20-23'te gösterilmektedir. AFM ile görüntülemeye genellikle daha geniş bir alanda başlanmış olup yüzeyin durumuna göre $3x3\mu m^2$'lik ve $2x2\mu m^2$'lik alanlara kadar inilebilmiştir.

Şekil 5.20'de BCP ile kaplandıktan sonra 180°C'de yalnızca 3 saat boyunca uygulanan ısıl muamelenin zincirleri harekete geçirdiği ve yüzeyde desenlenmenin başladığı görülmektedir.



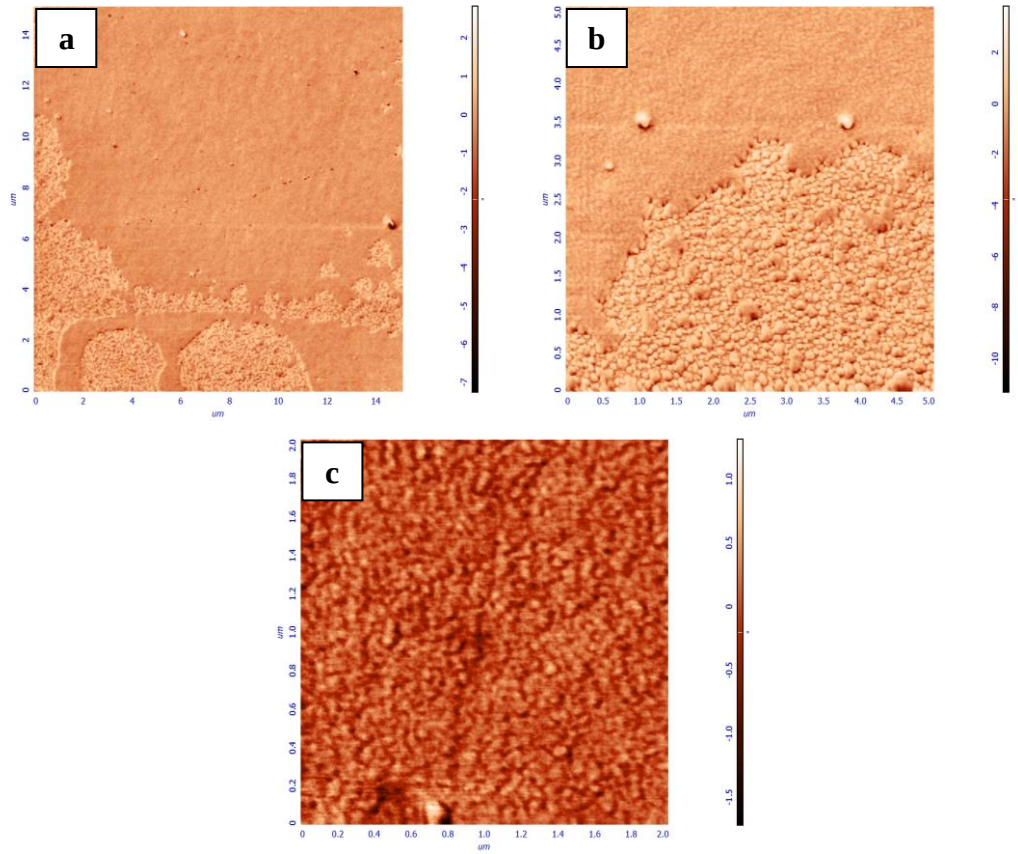
Şekil 5.20. 3 saat polimer fırça, 3 saat BCP ile 180°C'de ısıl muamele edilen (5kD-5kD) PS-*b*-PMMA kaplı yüzeyin **(a)** 5µm x 5µm'lik, **(b)** 2µm x 2µm'lik AFM görüntüleri

BCP ile tavlama süresi 6 saate çıkarıldığı zaman, Şekil 5.21'deki AFM görüntülerinde çok daha net bir ayrım elde edilmiş olup aşındırma basamağı için bu sürenin kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 5.21. 3 saat polimer fırça, 6 saat BCP ile 180°C'de ısıl muamele edilen (5kD-5kD) PS-*b*-PMMA kaplı yüzeyin **(a)** 5µm x 5µm'lik, **(b)** 2µm x 2µm'lik AFM görüntüleri

Uzatılmış BCP tavlama süresinin mikrofaz ayrımı üzerine etkisini incelemek adına, polimer fırça basamağı sonrasında 24 saat boyunca ısıl işleme maruz bırakılan BCP kaplı yüzeyin AFM görüntüsü Şekil 5.22'de gösterilmektedir. Şekil 5.21'deki nispeten belirgin bloklar ile karşılaştırıldığında Şekil 5.22'deki yüzey üzerine polimer fırça sonrası kaplanan BCP'nin bozunmaya uğradığı sonucuna varılmıştır.



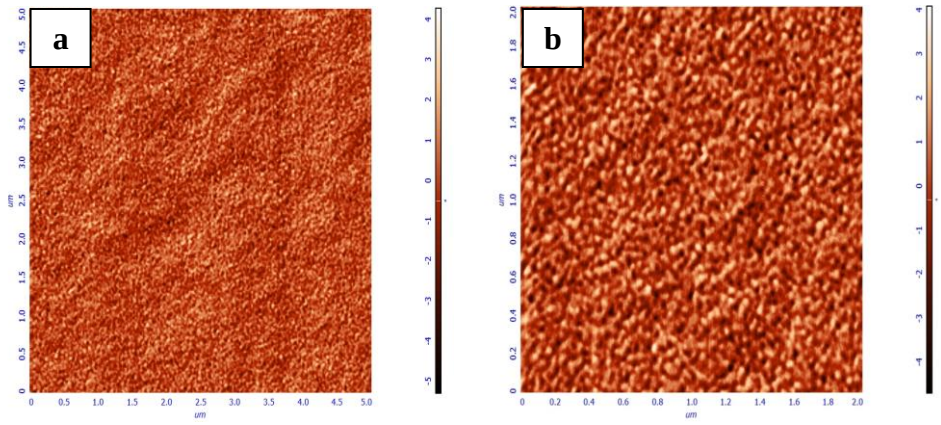
Şekil 5.22. 3 saat polimer fırça, 24 saat BCP ile 180°C'de ısıl muamele edilen (5kD-5kD) PS-*b*-PMMA kaplı yüzeyin **(a)** 15µm x 15µm'lik, **(b)** 5µm x 5µm'lik, **(c)** 2 µm x 2µm'lik AFM görüntüleri

Bu çalışmanın öncelikli amacı mikrofaz ayrımı elde etmektir; bununla birlikte, mikrofaz eldesini takip eden basamaklarda BCP'nin, desen transferine de elverişli olması gerekir. Şekil 5.22'den de anlaşılacağı üzere 5kD-5kD molekül ağırlığına sahip bir BCP, desen transferi çalışmaları için yeterince uygulanabilir değildir. Aynı zamanda, mevcut literatürde de çalışmalar genellikle en düşük 18kD-18kD ile yapılmaktadır. Çok daha yüksek molekül ağırlıklarına sahip BCP'ler AFM ile elde edilecek görüntülerin ayırıcılığı açısından da tercih edilmektedir (Borah ve ark., 2011). Dolayısıyla çalışmalara, daha yüksek molekül ağırlıklı BCP'ler ile devam edilmiştir.

Bu molekül ağırlığında yapılan çalışmaların sonucunda, optimum şartlar olarak 170°C'de 3 saat polimer fırça muamelesi, ultrasonik banyoda temizleme tekniği ve 180°C'de 6 saat BCP muamelesi tayin edilmiştir. 5kD-5kD BCP kullanıldığında zincirlerin kısalığından dolayı mikrofaz ayrımı elde etmenin hem çok güç olduğu hem de sonraki basamaklar dikkate alındığında işlemlerin sürdürülebilir olmadığı sonucuna varılmıştır.

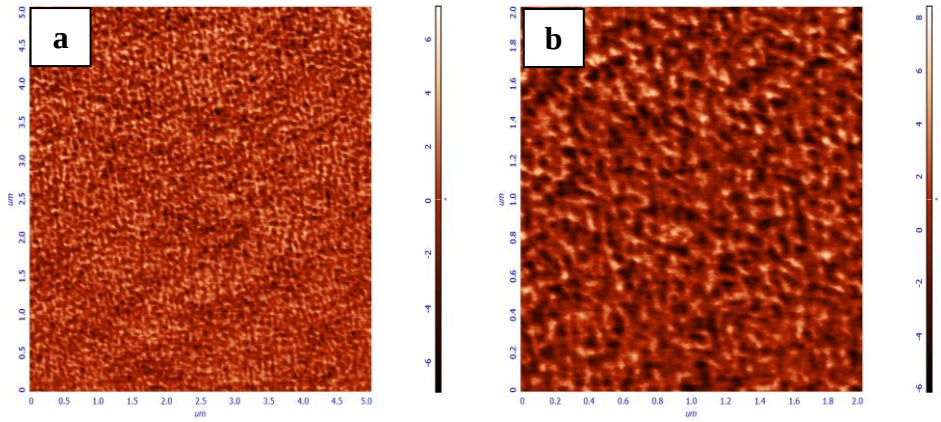
(18kD-18kD) PS-*b*-PMMA

5kD-5kD molekül ağırlığındaki PS-*b*-PMMA kaplı yüzey ile çalışılarak elde edilen parametrelerden hareketle 3 saat polimer fırça, 3 saat BCP ile tavlanan yüzeyde meydana gelen değişiklikler Şekil 5.23'te sunulmaktadır.



Şekil 5.23. 3 saat polimer fırça, 3 saat BCP ile ısıl muamele edilen (18kD-18kD) PS-*b*-PMMA kaplı yüzeyin **(a)** 5µm x 5µm'lik, **(b)** 2µm x 2µm'lik AFM görüntüleri

Aynı işlemler uygulanırken sadece BCP ile ısıl muamele süresi 4 saate çıkarıldığında substrat yüzeyindeki hareketlenmenin arttığı ve blokların ayrılmaya başladığı gözlenmiştir. Bu durum, Şekil 5.24'te özellikle 2x2 μm^2'lik alanda belirgindir.

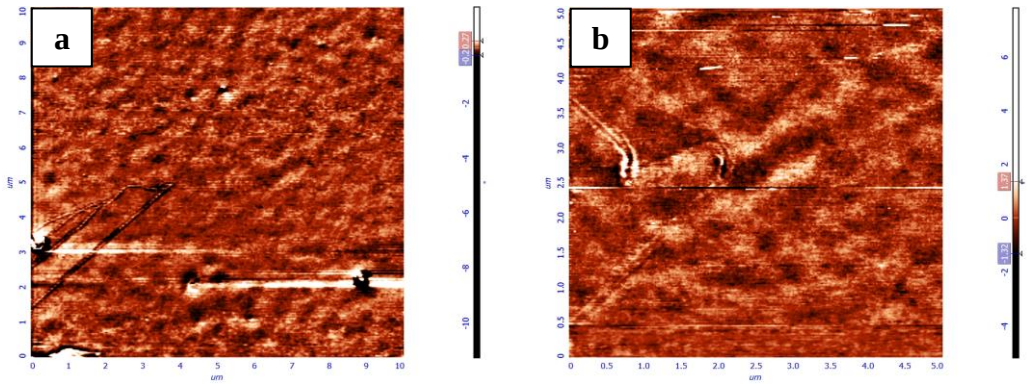


Şekil 5.24. 3 saat polimer fırça, 4 saat BCP ile ısıl muamele edilen (18kD-18kD) PS-*b*-PMMA kaplı yüzeyin **(a)** 5µm x 5µm'lik, **(b)** 2µm x 2µm'lik AFM görüntüleri

6 saat boyunca tavlanan BCP kaplı yüzeyler de benzer AFM görüntüleri vermiştir. 18kD-18kD PS-*b*-PMMA için optimum şartlar, 170°C'de 3 saat polimer fırça muamelesi ve ultrasonik banyoda temizleme tekniği olarak tayin edilmiştir. Ancak beklenen uzunluktaki mikrofaz desenlerinin oluşmaması üzerine 20kD-80kD PS-*b*-PMMA ile çalışmalara geçilmiştir.

(20kD-80kD) PS-*b*-PMMA

Hem doğrusal geometriye ek bir geometri örneği sunmak hem de daha net mikrofaz ayrımı gözlemleyebilmek amacıyla 20kD-80kD molekül ağırlığındaki PS-*b*-PMMA ile çalışılmıştır. 5kD-5kD ve 18kD-18kD PS-*b*-PMMA ile yapılan desenleme çalışmalarından edinilen tecrübelerden yola çıkılarak Şekil 5.25'te görüldüğü gibi, yüzeyler BCP ile 6 saat boyunca ısıl olarak muamele edilmiştir.



Şekil 5.25. 3 saat polimer fırça, 6 saat BCP ile 180°C'de ısıl muamele edilen (20kD-80kD) PS-*b*-PMMA kaplı yüzeyin **(a)** 10µm x10µm'lik, **(b)** 5µm x5µm'lik AFM görüntüleri

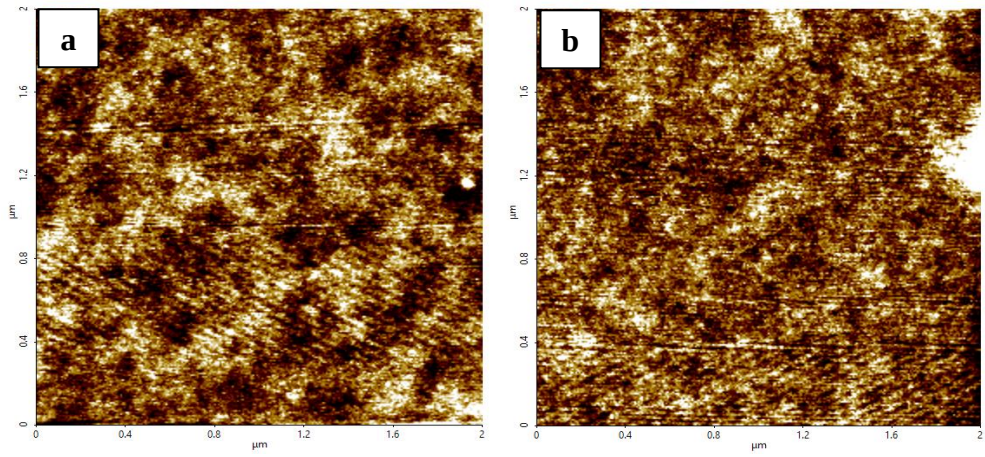
Şekil 5.25'te 6 saatin sonunda PS ve PMMA segmentlerinin hareketlendiği ve bloklar arasında bir ayrım oluştuğu gözlenmiştir. Ancak diğer BCP'lerin aksine, bu

yapı üzerinde PMMA segmentlerinin oranının PS'ninkinden daha fazla olması sebebiyle, desen transferi için uygulanması gereken aşındırma çalışmaları açısından uygun bir tercih olmadığı sonucuna varılmıştır.

5.3.1.6. Ticari PS-*b*-PMMA ile yapılan ısıl tavlama optimizasyonu çalışmaları

PS-OH Fırçası + (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA

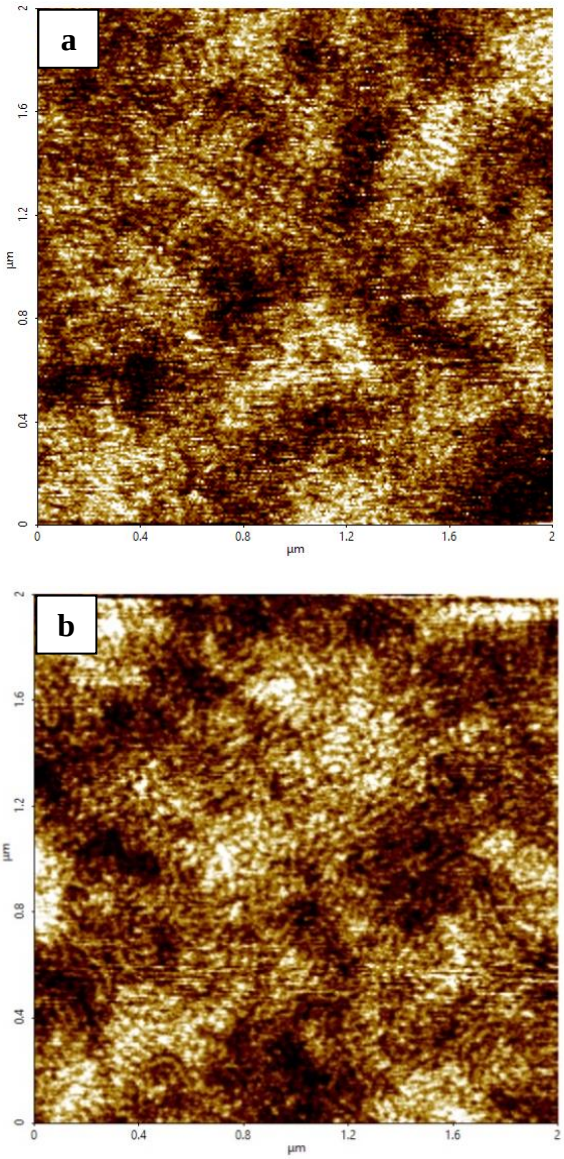
Hidroksil uç gruplu polimer fırçası kullanımının amacı kopolimeri silikon oksit tabakasına aşılamaktır. Bu işlem sırasında dehidrasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir (Zucchi ve ark., 2010). Dairesel yapıdaki bir morfolojiyi doğrusal yapıya çevirmek için PS-OH fırçasından yararlanılmıştır. Bu sayede aşındırma basamaklarının daha etkili bir şekilde uygulanabilmesi hedeflenmiştir. Si/SiO_2 yüzeyler, PS-OH fırça ile kaplandıktan sonra 2 saat boyunca 170°C'deki vakum etüvünde muamele edilmiş; ardından silindirik BCP'ler ile kaplanmış ve 5-10 dakikalık sürelerde 180°C'deki sıcak levha üzerinde tavlanmaya bırakılmıştır. 42kD-18.8kD PS-*b*-PMMA kaplı substrat yüzeyinde oluşan görüntüler Şekil 5.26'da yer almaktadır.



Şekil 5.26. PS-OH fırça ile 170°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 180°C'deki sıcak levha üzerinde **(a)** 5 dakika, **(b)** 10 dakika ısıtıldıktan sonraki 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

%70 PS Fırçası + (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA

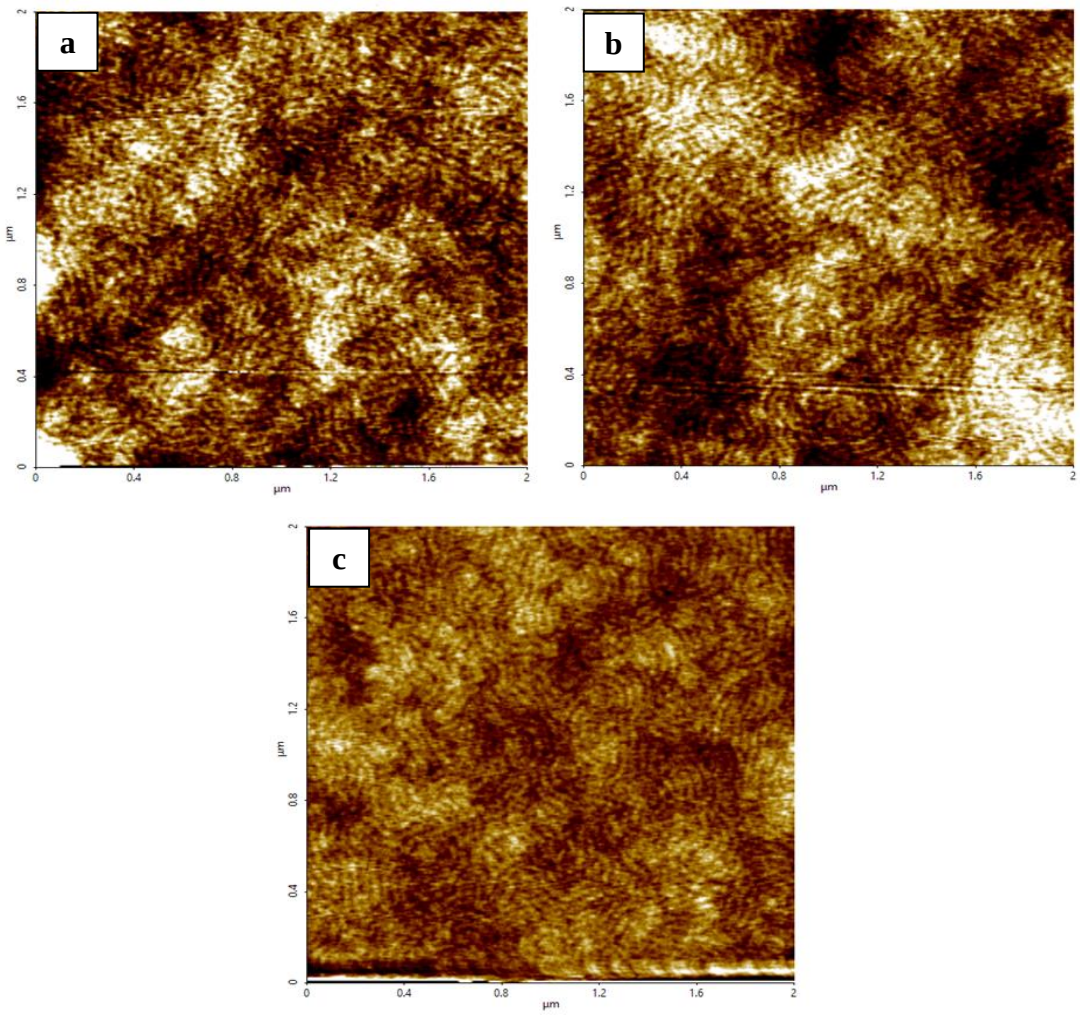
Bir başka çalışmada ise, yüzeyler %70 oranında PS içeren polimer fırça ile kaplandıktan sonra 2 saat boyunca 170°C'de muamele edilmiştir. Ardından yine silindir yapılı 42kD-18.8kD molekül ağırlığındaki PS-*b*-PMMA ile kaplanmış ve 5-10 dakikalık sürelerde 180°C'deki sıcak levha üzerinde tavlanmaya bırakılmıştır. Şekil 5.27'de %70 oranında PS fırça içeren substrat yüzeyinde desenlerin oluştuğu gözlenebilmektedir.



Şekil 5.27. %70 PS fırça ile 170°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 180°C'deki sıcak levha üzerinde **(a)** 5 dakika, **(b)** 10 dakika ısıtıldıktan sonraki 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

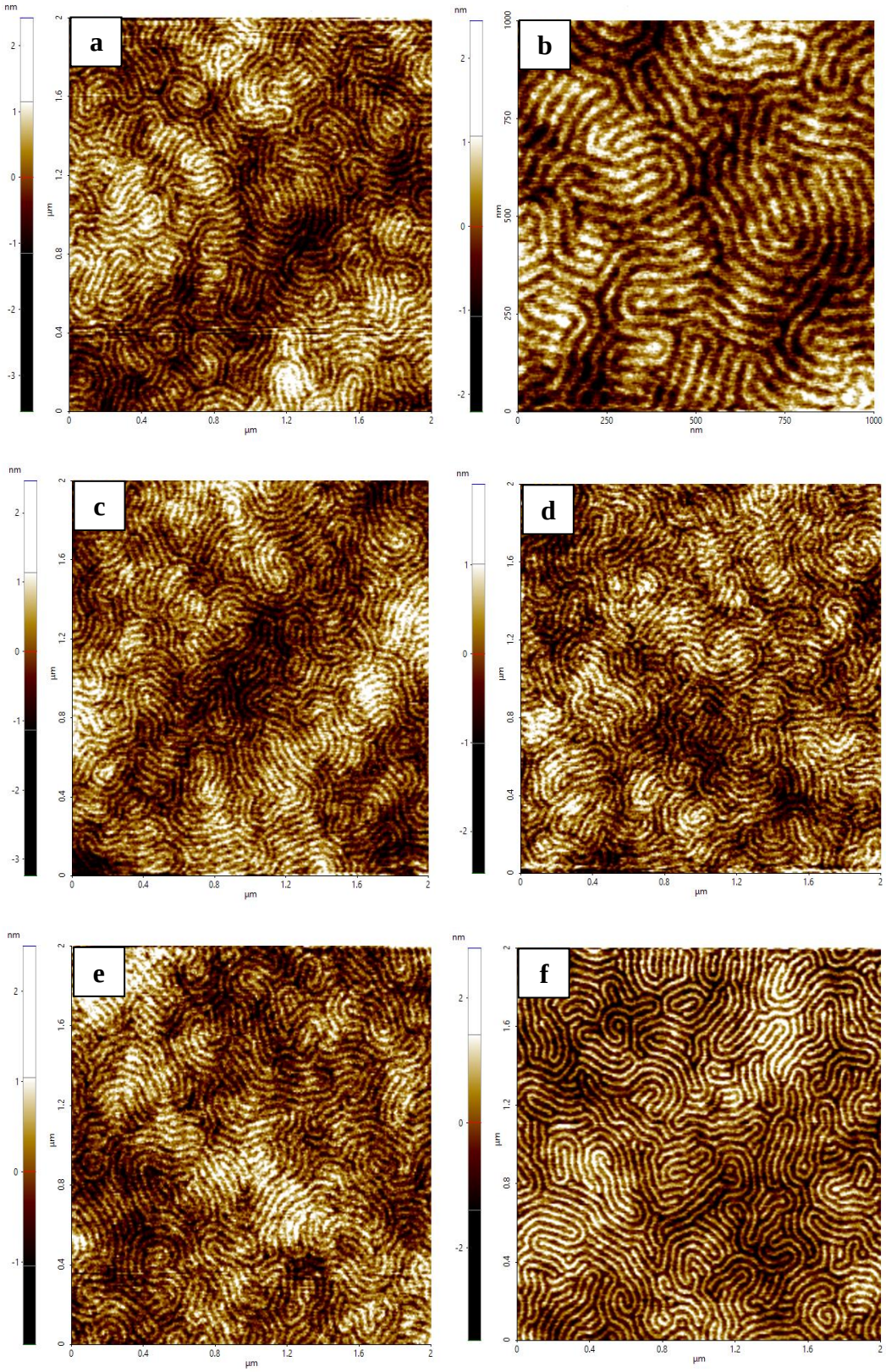
Mikrofaz ayrımı çalışmalarından sonra, aşındırma ve desen transferi basamaklarında kullanılmak üzere daha uzun desenler elde etmek amacıyla 180°C'de yapılan ve olumlu sonuçların alındığı çalışmalar 210°C'de tekrarlanmıştır.

Daha yüksek tavlama sıcaklığında işlemler yinelendiğinde Şekil 5.28'deki sonuçlar elde edilmiştir. PS ve PMMA segmentlerinin 180°C'de oluşturduğu kısa desenler 210°C'ye çıkıldığında anlamlı miktarda uzamıştır.



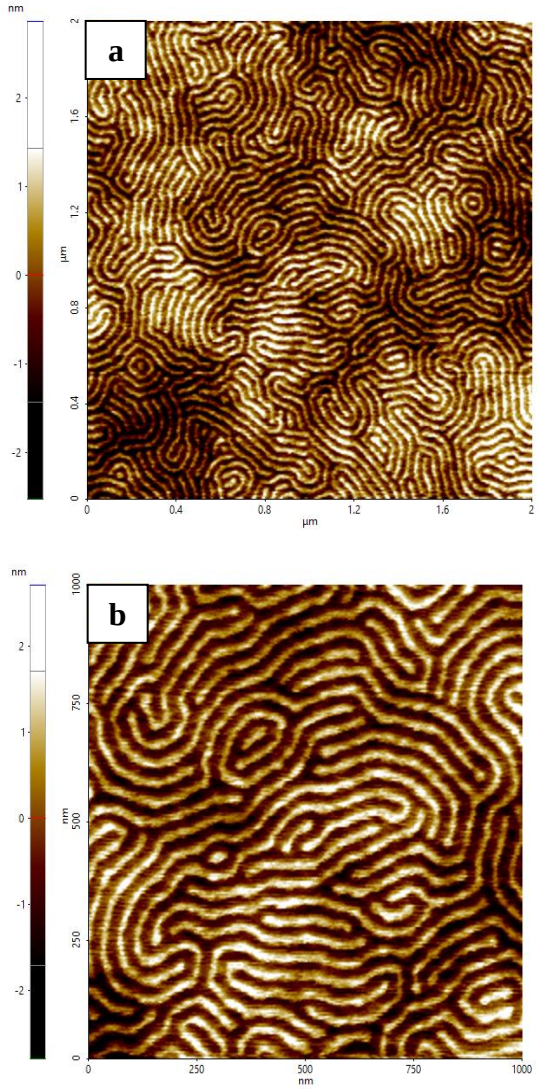
Şekil 5.28. %70 PS fırça ile 170°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 210°C'deki sıcak levha üzerinde **(a)** 10 dakika, **(b)** 15 dakika, **(c)** 20 dakika ısıtıldıktan sonraki 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

Yüksek sıcaklığın mikrofaz desenleri üzerine etkisini incelemek adına, ısıl tavlama çalışmalarına 230°C ve 250°C'de devam edilmiş, sıcaklığa bağlı olarak mikrofaz geometrilerinde oluşan değişiklikler gözlenmiştir. Bu değişiklikler Şekil 5.29-33 aralığındaki AFM görüntülerinde sunulmaktadır. Şekil 5.29a ve b'de 230°C'deki yatay silindirlerin varlığı çok net bir şekilde görülebilmektedir. 230°C'deki tavlama işlemi, Şekil 5.29 c-f'de görüldüğü gibi, 10-30 dakika aralığında, 5'er dakikalık artışlarla tekrar edildiğinde, desenler belirgin miktarda uzamakta ve daha düzgün yapılar oluşmaktadır. Kendiliğinden toplanma kavramı, polimerlerin dağılma gücü ile ilişkili olup mikrofaz ayrımının vakum etüvündekine nazaran sıcak levha üzerinde dakikalar ve hatta saniyeler kadar kısa sürede gerçekleşmesi, doğrudan temas sayesinde zincirlerin hareketliliğinde oluşan artıştan kaynaklanmaktadır (Welander ve ark., 2008).



Şekil 5.29. %70 PS fırça ile 170°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 230°C'deki sıcak levha üzerinde **(a)** 5 dakika ısıtıldıktan sonraki 2µm x 2µm'lik ve **(b)** 5 dakika ısıtıldıkta sonraki 1µm x 1µm'lik, **(c)** 10 dakika, **(d)** 15 dakika, **(e)** 20 dakika ve **(f)** 30 dakika ısıtıldıktan sonraki 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

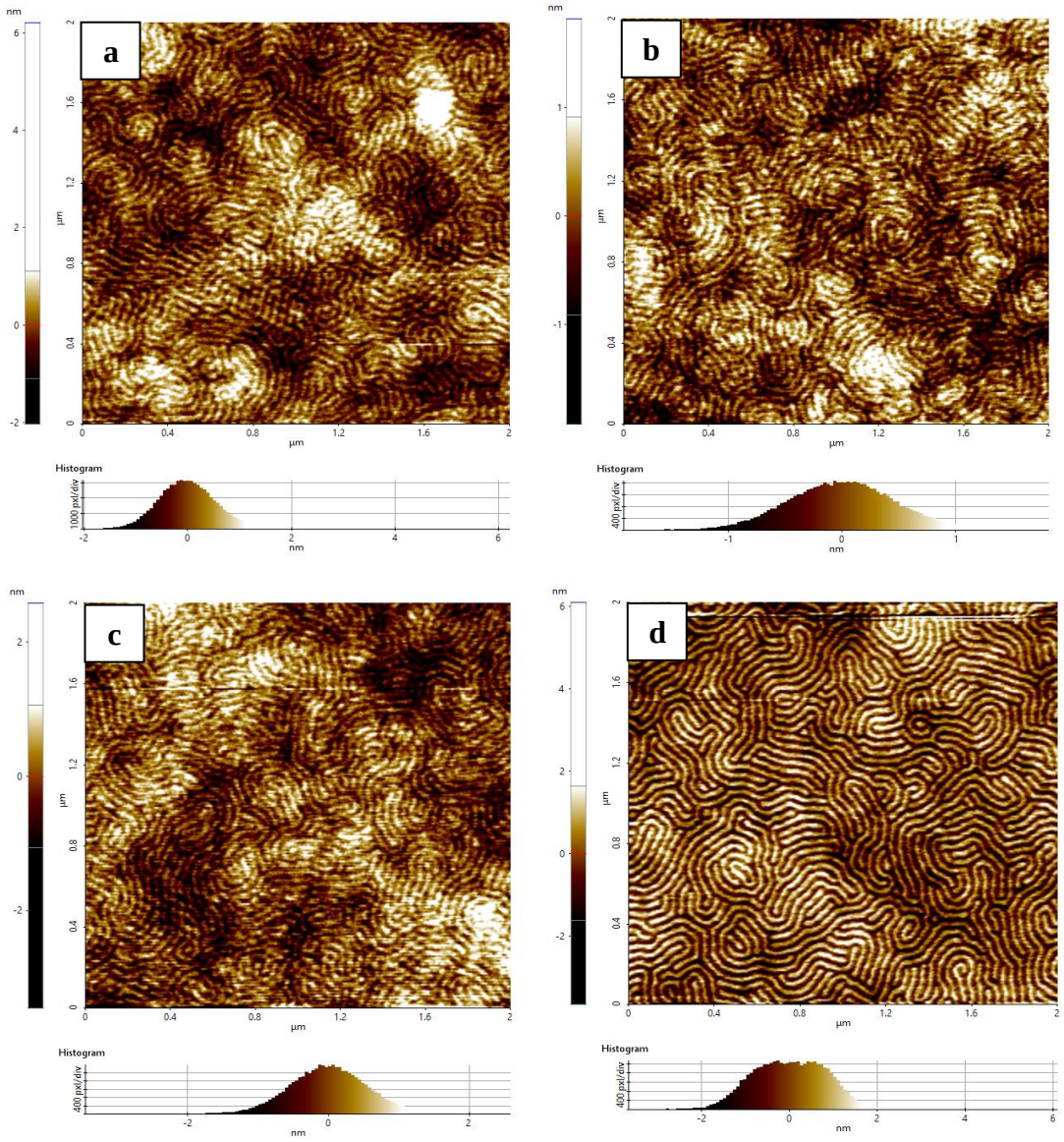
250°C'de tekrarlanan çalışmaların ardından, Şekil 5.30'da görüldüğü üzere yüksek sıcaklıklarda uzun süre muamele gören substratlarda sarmalların açıldığı ve çizgilerin uzadığı sonucuna varılmıştır; ancak yer yer koyu renkli bölgelerin oluşması PMMA segmentinin bozunmaya başladığını düşündürmektedir. Bu durum, komşu MMA gruplarının oksidasyonu sonucunda yapısal değişikliklerin gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır (Borah ve ark., 2013).



Şekil 5.30. %70 PS fırça ile 170°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 250°C'deki sıcak levha üzerinde 5 dakika ısıtıldıktan sonraki **(a)** 2µm x 2µm'lik ve **(b)** 1µm x 1µm'lik AFM topografi görüntüleri

Sıcak levha üzerindeki muamele işlemi 5 dakikayı geçtikten sonra MMA kısmında yanma başlaması sebebiyle, ısıl temasın başlangıcından itibaren birer dakikalık aralıklarla tavlama çalışmaları yapılmıştır. Bozunma kinetiği hakkkında daha net bilgi sağlamak adına yaklaşık 60'ar saniye aralıklarla 250°C'de tavlanan %70 PS fırçası ve (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA kaplı yüzeylerin AFM görüntüleri Şekil 5.31'de

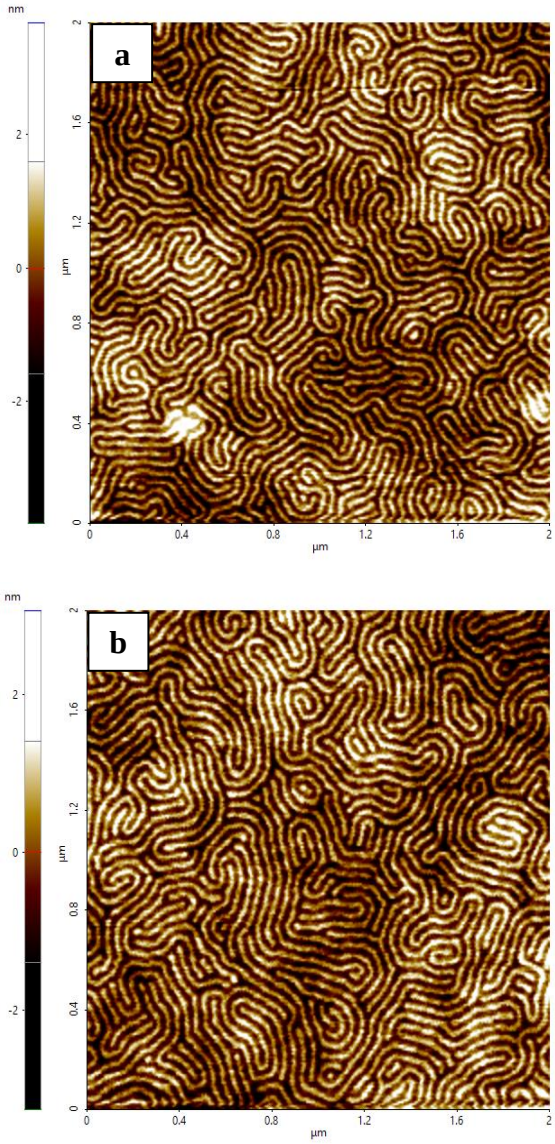
sunulmaktadır. Bu sayede, yüzeylerde birer dakika kadar kısa aralıklarla oluşan fiziksel değişiklikler gözlenebilmektedir.



Şekil 5.31. %70 PS fırça ile 170°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 250°C'deki sıcak levha üzerinde **(a)** 1 dakika, **(b)** 2 dakika, **(c)** 3 dakika, **(d)** 4 dakika ısıtıldıktan sonraki 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

Çalışmaların sonucu olarak mikrofaz ayrımının sıcak levha üzerinde vakum etüvüne kıyasla çok daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir. Ancak kritik bir süreden sonra mikrofaz ayrımı netliğini kaybetmeye başlamaktadır. Bu durumun PMMA segmentinin CO_2 açığa çıkartarak bozunmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

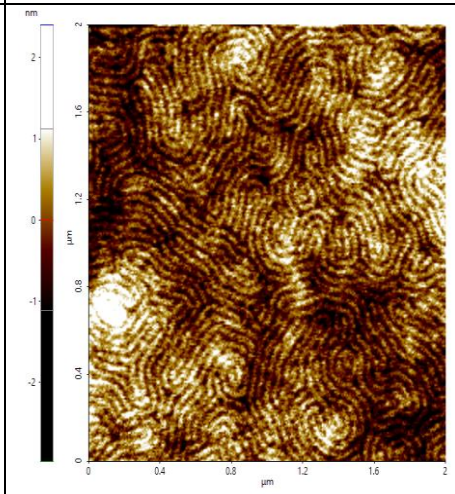
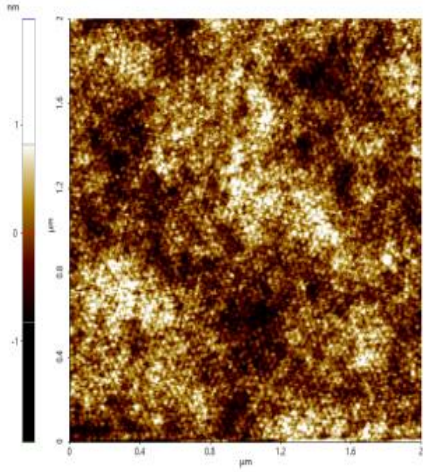
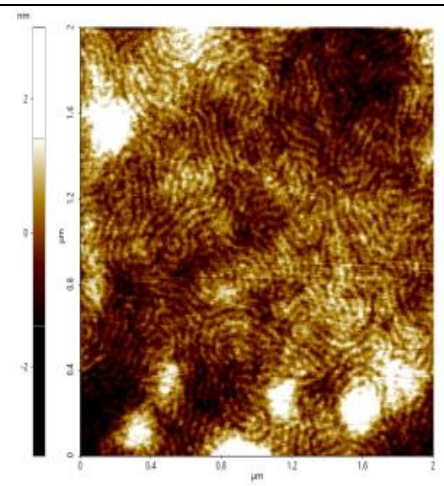
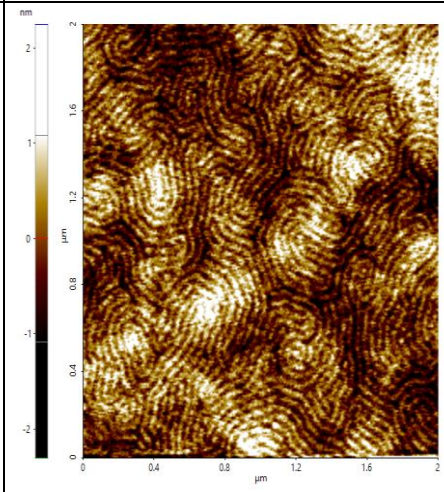
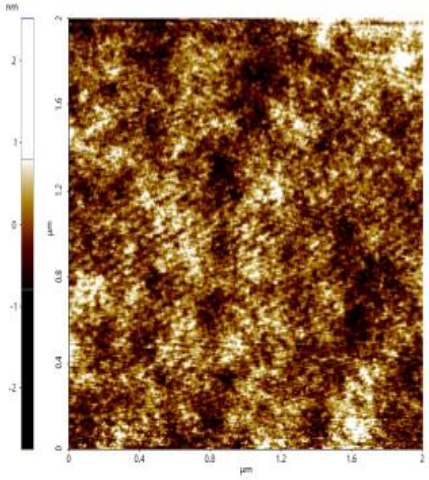
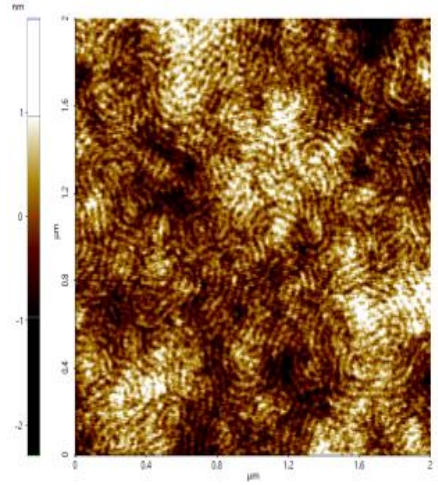
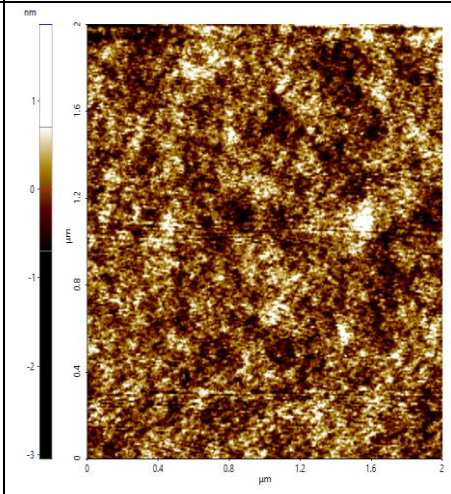
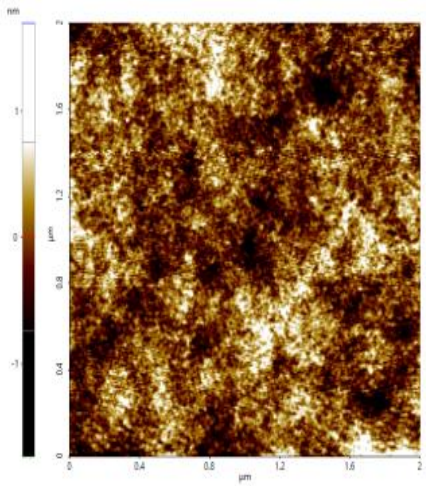
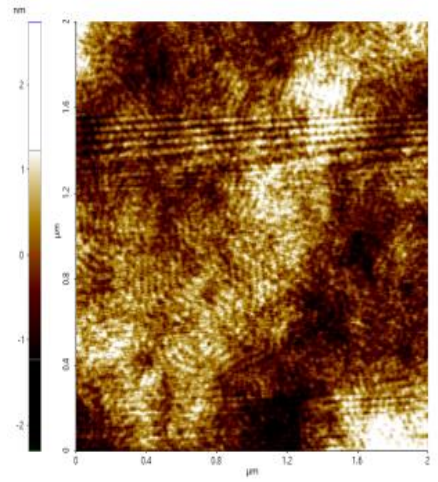
Şekil 5.32'de AFM görüntüleri verilen 250°C'lik tavlamanın PMMA blokları açısından yüksek olduğu düşüncesiyle, çalışmalar için optimum sıcaklık 240°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.32. %70 PS fırça ile 170°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 250°C'deki sıcak levha üzerinde **(a)** 20 dakika, **(b)** 30 dakika ısıtıldıktan sonraki 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

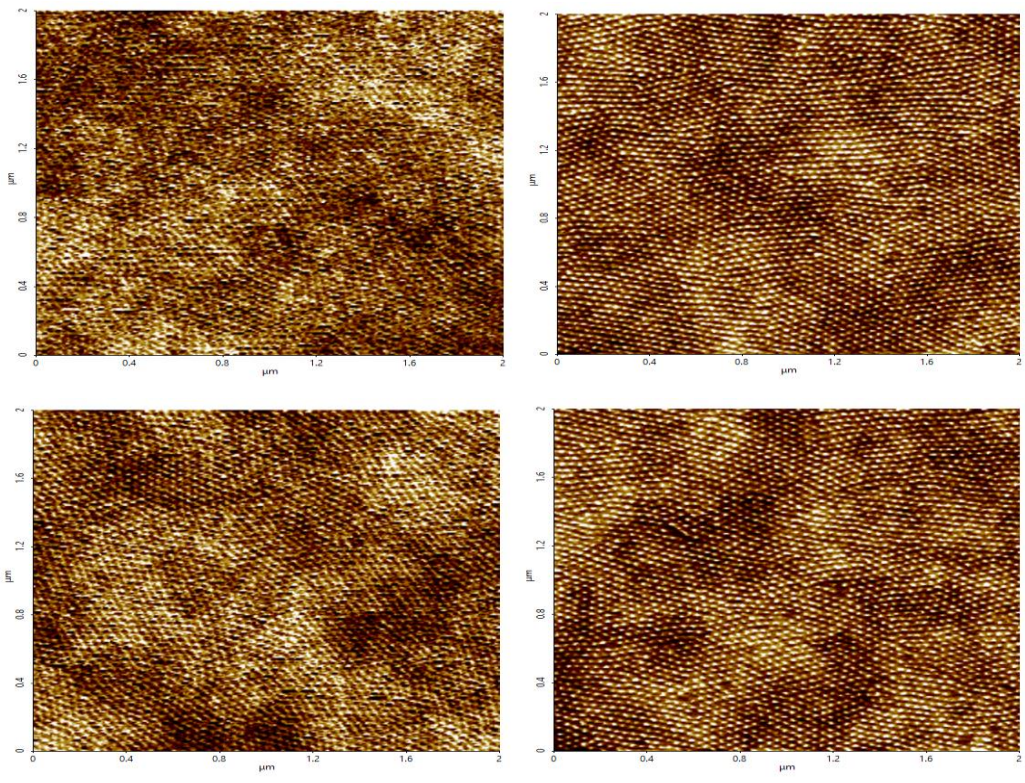
Hedeflenen mikrofaz ayrımlarını elde etmek için 240°C'de 20 dakikalık ısıl tavlamanın optimum olduğu kabul edilerek takip eden çalışmalara bu koşullarda devam edilmiştir. Sıcak levha üzerinde belirlenen şartlarda tavlama yapıldıktan sonra elde edilen görüntüler Çizelge 5.3'te yer almaktadır.

Çizelge 5.3. Çeşitli polimer fırçası-BCP ikililerinin 240°C'de 20 dakika boyunca ısıl tavlanarak oluşturduğu 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

	(37kD-37kD) PS-*b*-PMMA	**(39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA**	**(42kD-18.8kD) PS-*b*-PMMA**
%50 PS Fırçası			
%70 PS Fırçası			
PS-*r*-PMMA Fırçası			

Tüm bu verilerden hareketle, optimum doğrusal BCP olarak 37kD-37kD molekül ağırlığındaki PS-*b*-PMMA belirlenmiştir. Hekzagonal geometri gösteren en uygun BCP ise 39.5kD-17.7kD PS-*b*-PMMA olarak tayin edilmiştir. Bir sonraki basamakta, hekzagonal yapılı BCP ile en iyi faz ayrımı veren fırçanın belirlenmesi için deney koşullarının optimizasyonu çalışılmıştır.

Blokların üst üste toplanması; bir başka ifadeyle, AFM karakterizasyonlarında faz ayrımı oluşturmayacak şekilde paralel sıralanması ihtimalini azaltmak için 39.5kD-17.7kD BCP çözeltisinin derişiminin artırılması yoluna gidilmiştir. Bu amaçla, BCP çözeltileri ağırlıkça yaklaşık %1.5 derişimde hazırlanmıştır. Hekzagonal yapıdaki mikrofaz ayrımı için tercih edilen 39.5kD-17.7kD PS-*b*-PMMA yapısında, film kalınlığının tekrar eden blok mesafesinin 1.5 katı olması; diğer bir deyişle, t: film kalınlığı ve a: tekrar eden blok mesafesini temsil etmek üzere t=1.5a koşulunu elde etmek için, toluen kullanılarak %1.5 oranındaki BCP çözeltisi hazırlanmıştır. Söz konusu geometriyi elde etmek için kullanılacak en uygun fırçanın tayininde ise Şekil 5.33'te görüldüğü üzere 190°C'de tavlama yapılmıştır. Bu sıcaklıkta polimer fırçanın yüzeye daha sıkı bağlanacağı ve bu sayede mikrofaz ayrımının daha fazla gerçekleşeceği düşünülmüştür.

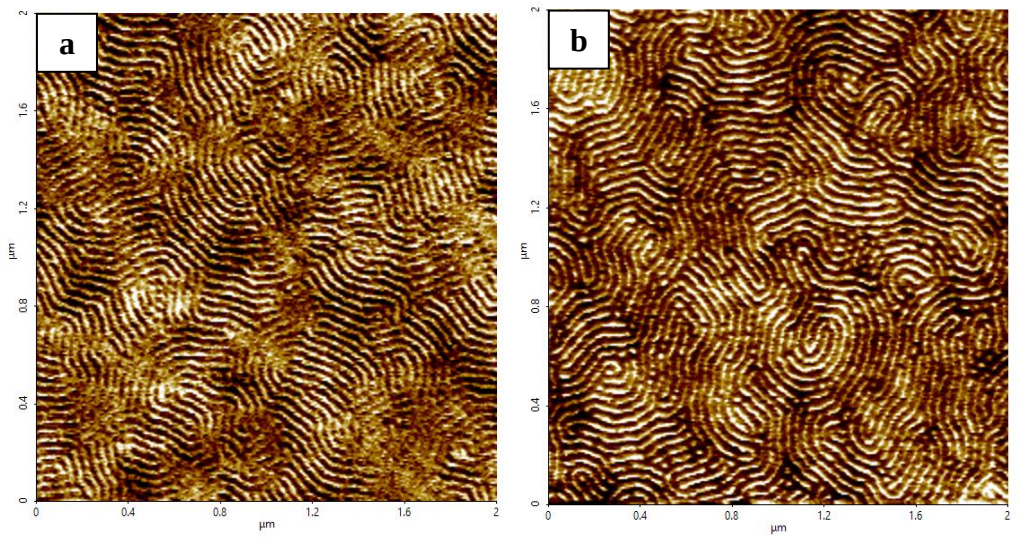


Şekil 5.33. PS-OH fırçası ile 190°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 230°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtıldıktan sonra yüzeyin 4 farklı bölgesinden alınan 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

Hekzagonal geometri için en uygun şartların belirlenmesi adına hem sıcaklık hem de süre değerleri değiştirilmiş; PS-OH kaplı fırça, 39.5kD-17.7kD molekül ağırlığındaki BCP ile kaplandıktan sonra, ilk olarak 250°C'deki sıcak levha üzerinde 45 dakika boyunca muamele edilmiştir. Topaklanma gözlenmesi AFM ile görüntü alınmasına engel teşkil ettiğinden, yüzeyin daha kısa süre tavlanmasına karar verilmiştir.

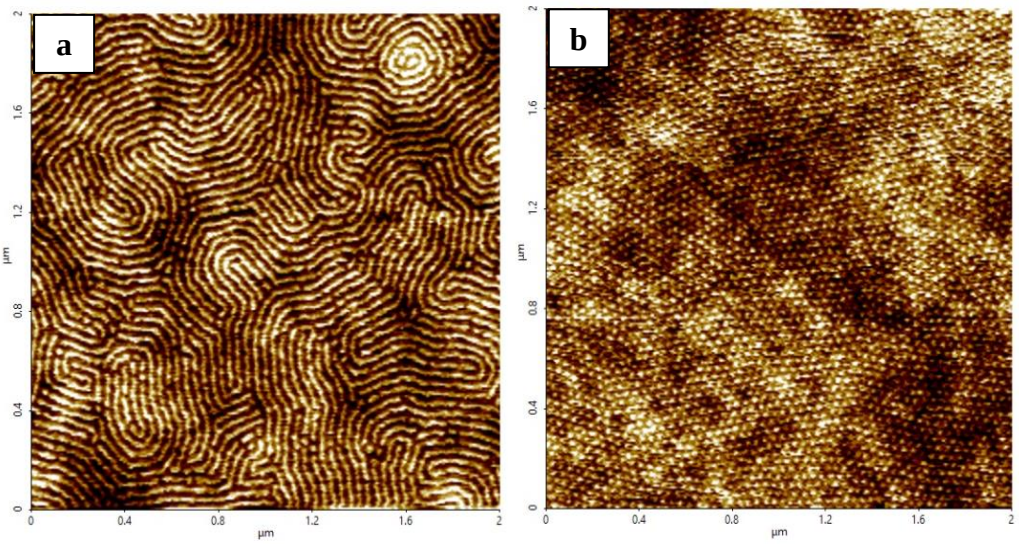
Şekil 5.33'te, 230°C'de 20 dakika sonunda PS-OH fırça ve 39.5kD-17.7kD PS-*b*-PMMA ile kaplı yüzeyin silindirik geometrili mikrofaz ayrımı verdiği gözlenmiştir. AFM taraması yapılan 4 bölgede de aynı geometri elde edilmiş ve sonuç itibariyle bu şartlar optimum olarak belirlenmiştir.

Diğer taraftan, %70 PS fırçası ile elde edilen sonuçlar ise taranan alana bağlı olarak değişim göstermektedir. Şekil 5.34-36 aralığında 230°C, 240°C ve 250°C'lerde yapılan tavlama çalışmalarının AFM görüntüleri yer almakta; 10°C'lik artışın yüzey morfolojisinde meydana getirdiği değişim sunulmaktadır.

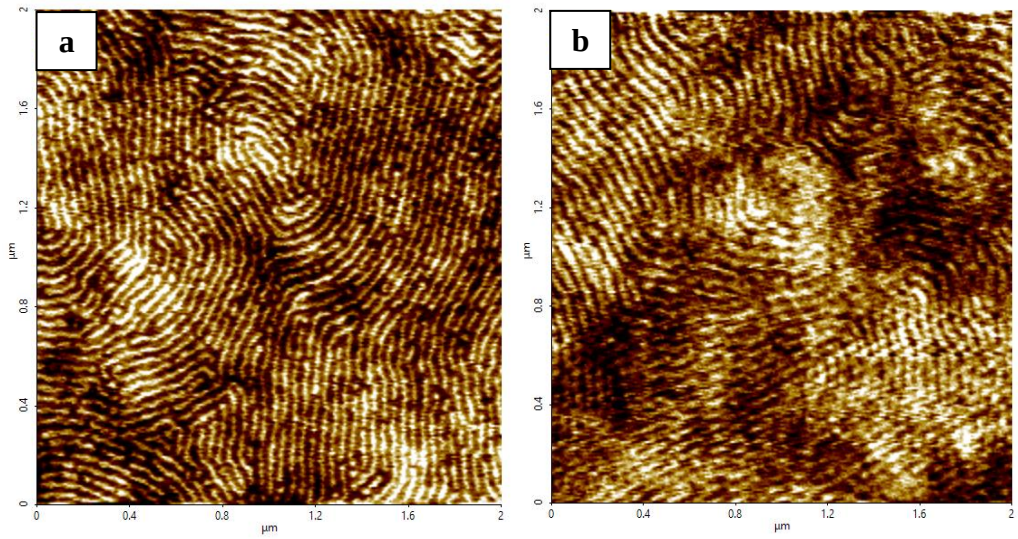


Şekil 5.34. %70 PS fırçası ile 190°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin **(a-b)** 230°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtıldıktan sonra alınan 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

240°C'de yer yer silindirik geometri gözlenebilmesine rağmen, lamellar yapının da elde edilebiliyor oluşu, silindirik geometrinin bölgeye bağlı olduğunu göstermektedir (Şekil 5.35).



Şekil 5.35. %70 PS fırçası ile 190°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin **(a-b)** 240°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtıldıktan sonra alınan 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri



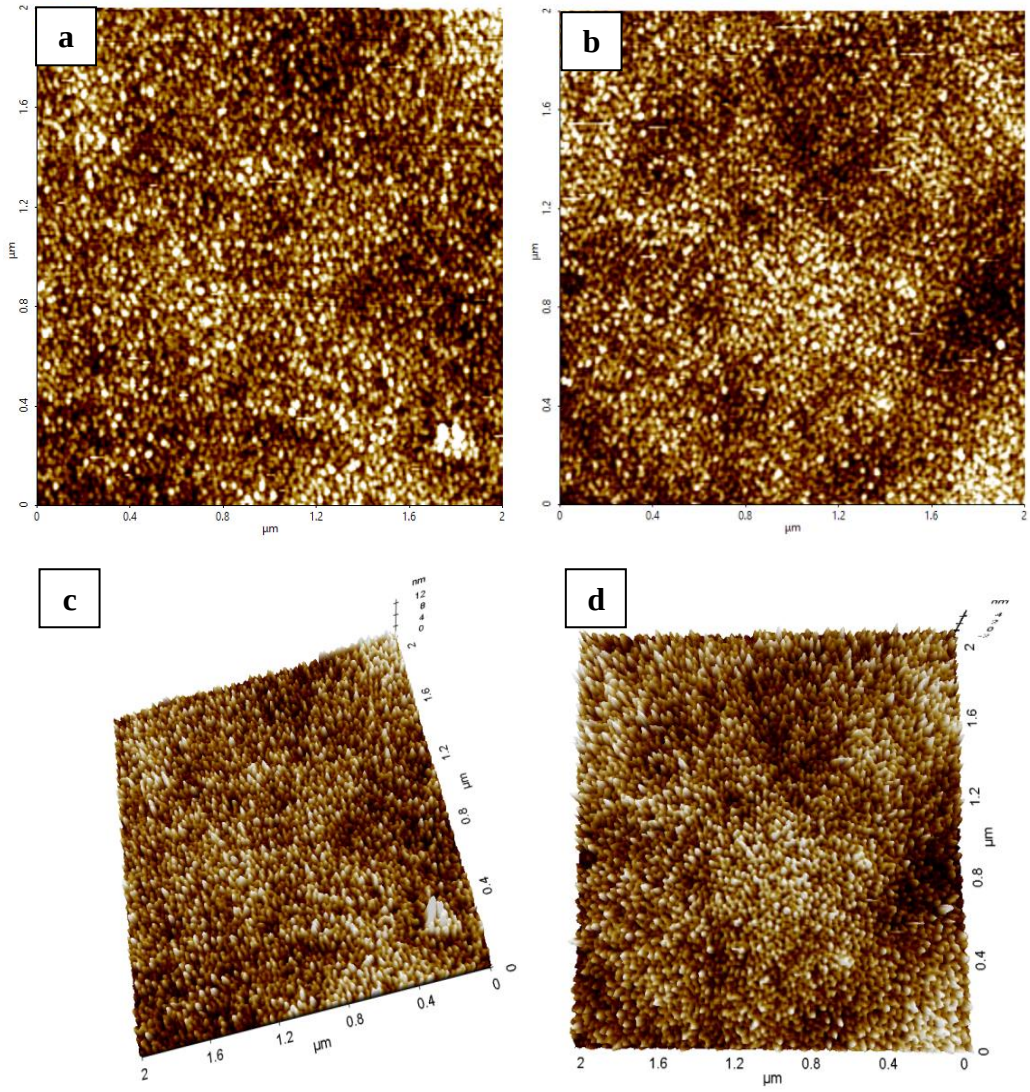
Şekil 5.36. %70 PS fırçası ile 190°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan ve (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin **(a-b)** 250°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtıldıktan sonra alınan 2µm x 2µm'lik AFM topografi görüntüleri

5.3.2. PS-*b*-PMMA kaplı yüzeylerin aşındırılması çalışmaları

Mikrofaz ayrımı gerçekleştirilen yüzeylerde bir sonraki basamak aşındırma işlemidir. Islak aşındırma şeklinde de isimlendirilen kimyasal aşındırma tekniği literatürde yaygın olarak çalışılmakta ve çeşitli kimyasalların BCP segmentlerini seçimli olarak aşındırdığı bilinmektedir. Bunlardan sıklıkla kullanılanları arasında asetik asit, metilsiklohekzan ve siklohekzan yer almaktadır.

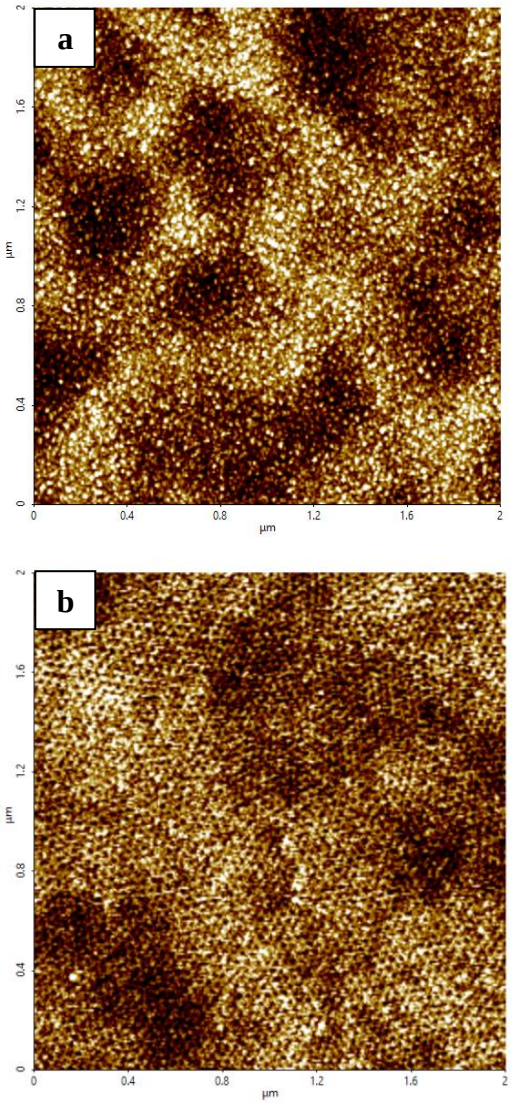
5.3.2.1 Asetik asit kullanılarak yapılan ıslak aşındırma çalışmaları

Aşındırma çalışmalarına ilk olarak ıslak teknik kullanılarak başlanmıştır. PS matrisi içerisinde dik şekilde duran PMMA silindirlerini seçimli olarak uzaklaştırabilmek için mikrofazlarına ayrılmış 39.5kD-17.7kD PS-*b*-PMMA 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda asetik asit ile muamele edilmiştir. Deiyonize su ile yıkanıp kurutulduktan sonra Şekil 5.37'de gösterilmekte olan AFM görüntüleri alınmıştır.

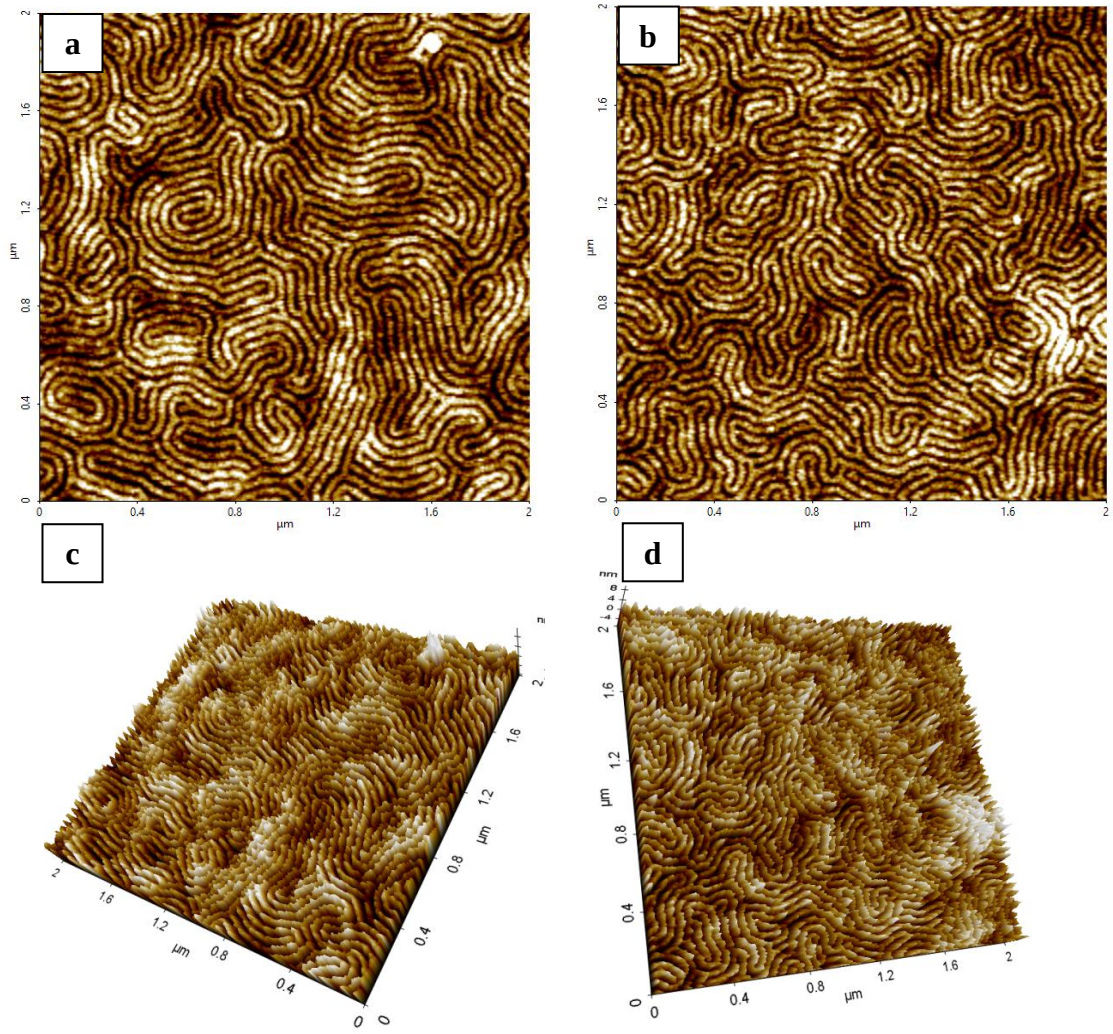


Şekil 5.37. %70 PS fırçası ile 190°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan, (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 230°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtıldıktan ve 5 dakika asetik asitle ıslak aşındırmaya maruz bırakıldıktan sonraki **(a-b)** 1 boyutlu (1B) ve **(c-d)** 3 boyutlu (3B) AFM topografi görüntüleri

1-10 dakika aralığında asetik asit ile etkileşim sağlamak amacıyla yüzeyler ultrasonik banyoda bekletilmiş, deiyonize suyla yıkandıktan sonra kurutularak AFM görüntüleri alınmıştır. Bu basamakta, yüzeyin 4 noktasında çalışılmış, tüm görüntülerde aynı mikrofaz yapıları gözlenmiştir. Şekil 5.38'de, sırasıyla 1 ve 2 dakika boyunca aşınmış olan yüzeylerin AFM karakterizasyonları yer almakta; 4 dakikalık aşındırma sonunda ise yüzeyin nispeten daha düzgün olduğu görülmektedir (Şekil 5.39).

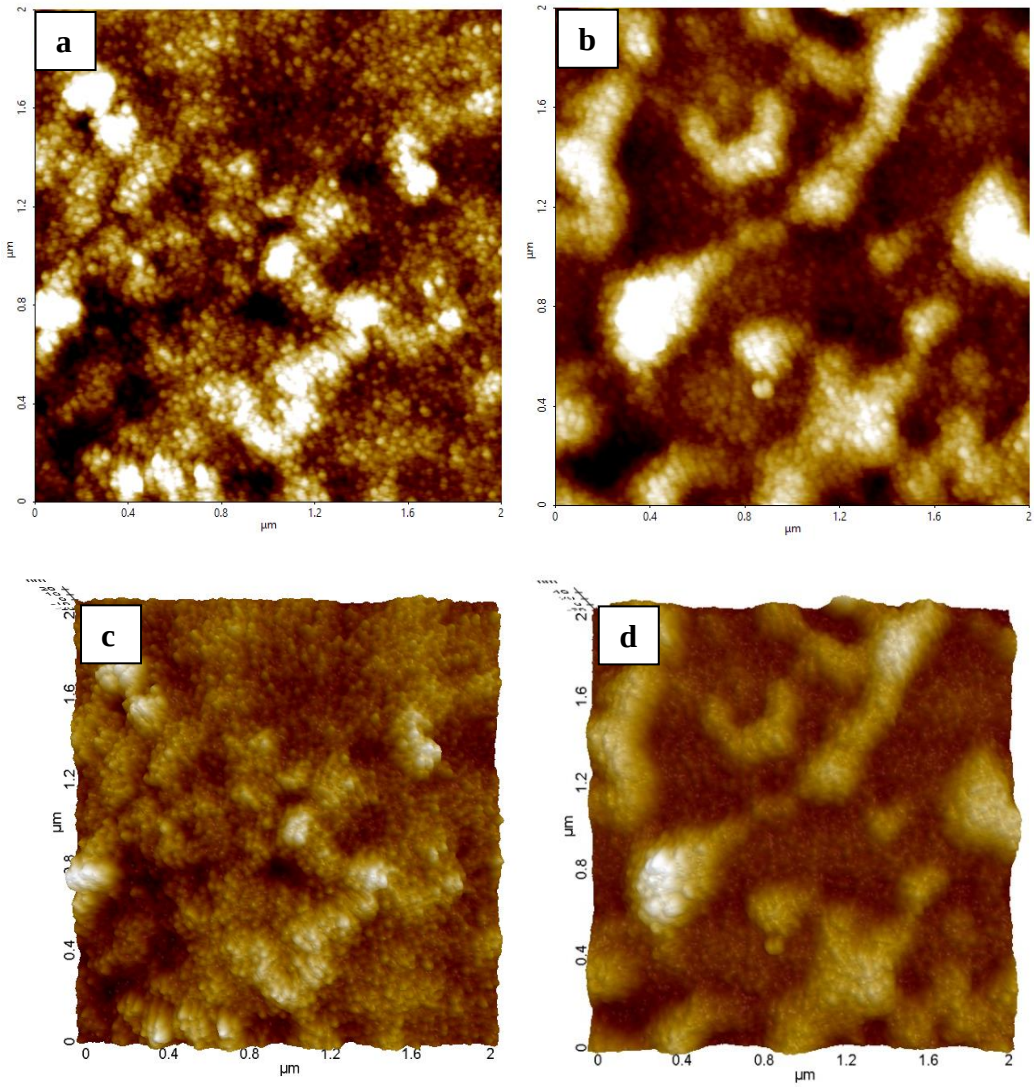


Şekil 5.38. %70 PS fırçası ile 190°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan, (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 230°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtıldıktan ve **(a)** 1 dakika, **(b)** 2 dakika asetik asitle ıslak aşındırmaya maruz bırakıldıktan sonraki AFM topografi görüntüleri



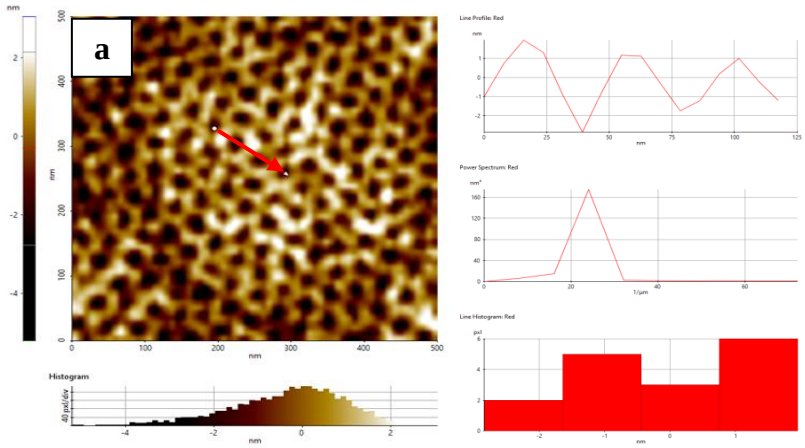
Şekil 5.39. %70 PS fırçası ile 170°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan, (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 240°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtıldıktan ve 4 dakika asetik asitle ıslak aşındırmaya maruz bırakıldıktan sonraki **(a-b)** 1B, **(c-d)** 3B AFM topografi görüntüleri

Aşındırma süresi arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmakta ve görüntü netliği bozulmaktadır. Bu durumun PMMA bloklarının sürüklenerek PS yapıları üzerine yığılmasından kaynaklandığı görülmektedir. Şekil 5.40'taki görüntülerden çıkarılabilecek bir başka belirgin sonuç ise, 9 ve 10 dakikalık uzatılmış asetik asit muamelesi sonunda dik vaziyetteki silindirlerin yana yatması sebebiyle aşındırılmış bir desen elde edilmesinin mümkün olmadığıdır. Sonuç itibariyle, silindirik PS-*b*-PMMA blokları için optimum ıslak aşındırma süresi 3-4 dakika olarak belirlenmiştir.



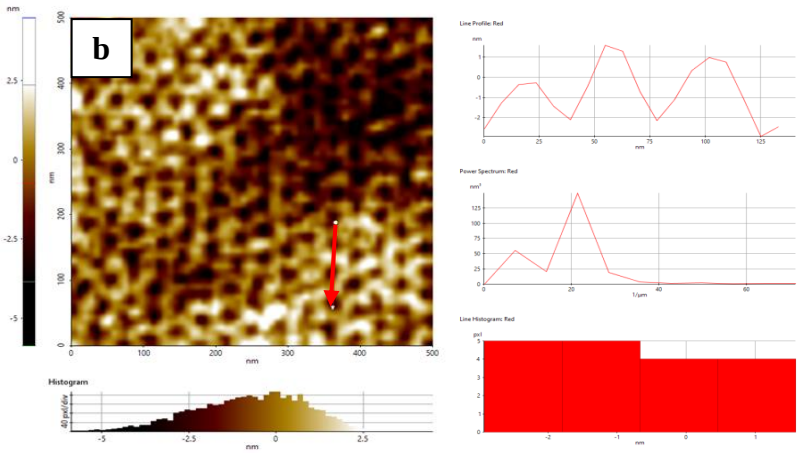
Şekil 5.40. %70 PS fırçası ile 170°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan, (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA ile kaplanan yüzeylerin 240°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtıldıktan ve 10 dakika asetik asitle ıslak aşındırmaya maruz bırakıldıktan sonraki **(a-b)** 1B, **(c-d)** 3B AFM topografi görüntüleri

AFM görüntülerinin işlenmesi sonucunda elde edilebilen çizgi profilleri PMMA kısımlarının aşınma miktarı hakkında bilgi vermesi adına önemlidir. Bu sebeple, Şekil 5.41'de çizgi profilleri sunulmaktadır.



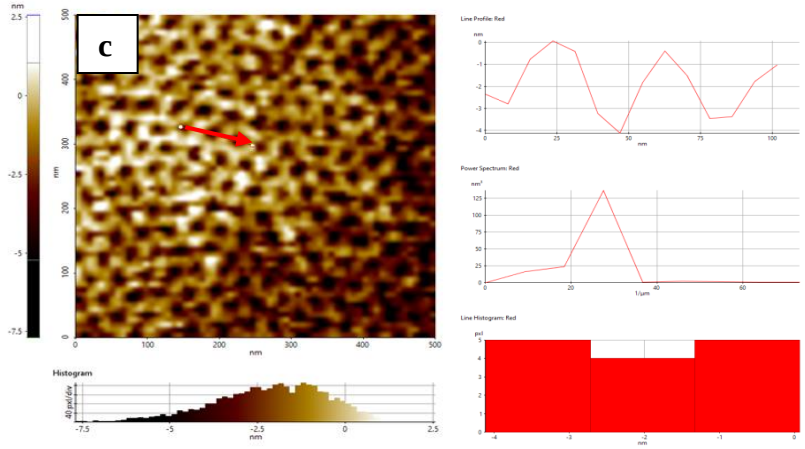
Statistics

Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
Red	-2.846	1.948	-0.449	-0.173	4.794	1.266	1.078	N/A	0.207	2.268



Statistics

Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
Red	-2.927	1.580	-0.673	-0.782	4.507	1.335	1.123	N/A	-0.154	1.949



Statistics

Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
Red	-4.118	0.061	-2.029	-1.937	4.179	1.277	1.110	N/A	0.087	1.752

Şekil 5.41. Optimum koşullarda tavlanan ve 3 dakika boyunca ıslak aşındırmaya maruz bırakılan %70 PS fırçası ve (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA kaplı yüzeyin **(a)** 1. Bölge, **(b)** 2. Bölge, **(c)** 3. Bölge üzerinde hesaplanan AFM çizgi profilleri (500nm x 500 nm)

Islak aşındırmaya maruz bırakılan yüzeylerde oluşan ve 1-10 dakika aralığındaki çeşitli süreler için AFM ile hesaplanan yükselti farklılıkları Çizelge 5.4'te sunulmaktadır. Bu çizelgede, optimum olarak belirlenen 3 dakikalık asetik asit aşındırması uygulanan substrat üzerinde 3 farklı bölgeden alınan toplam 9 adet ölçüm değeri gösterilmektedir. Farklı noktalardan alınan değerlerin ortalaması da hesaplanmıştır. Sunulmakta olan negatif değerler ıslak aşınmanın gerçekleşmiş olduğunun bir başka kanıtıdır. 10. dakikada aşınmaya bağlı olarak blokların bir araya öbeklenmesi baskın bir hâle gelmiş ve bu sebeple bu substrat üzerinde diğer örneklerden farklı olarak 2 adet veri alınabilmiştir.

Çizelge 5.4. PS-OH fırça ve (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA kaplanan, optimum koşullarda tavlandıktan sonra çeşitli sürelerde ıslak aşındırılan substratların aşınma değerleri

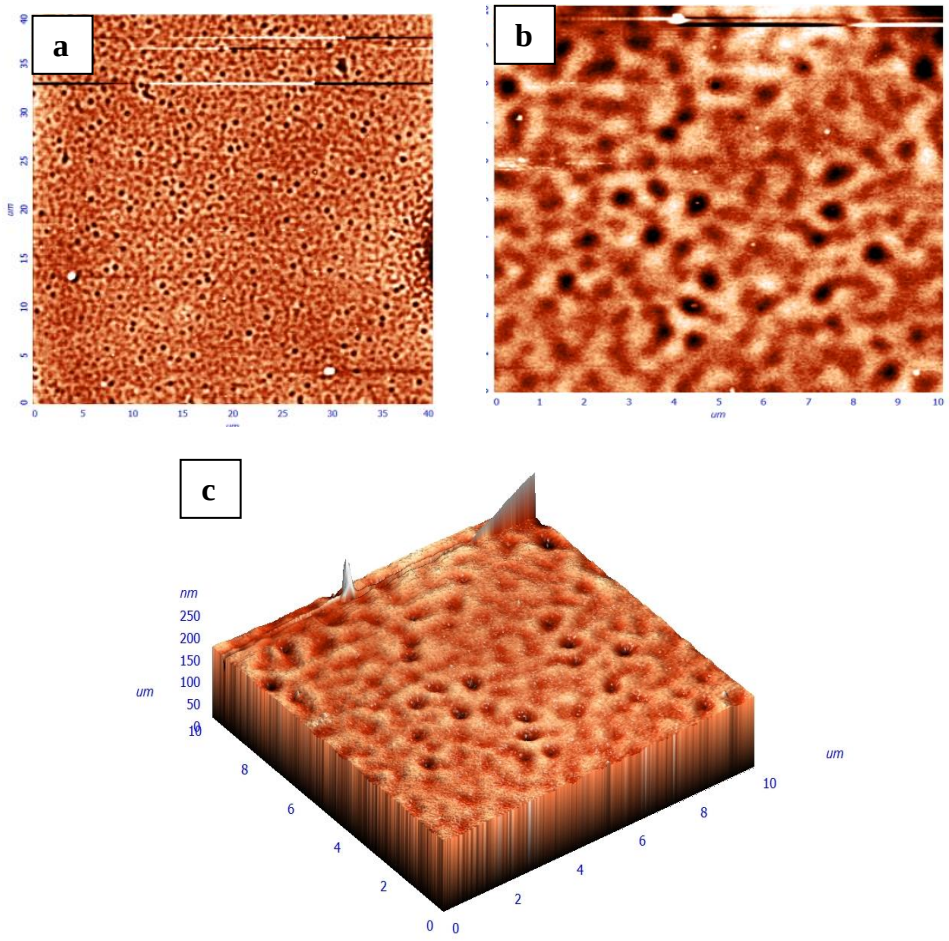
Süre (dk)	Ölçüm 1 (nm)	Ölçüm 2 (nm)	Ölçüm 3 (nm)	ORTALAMA (nm)
1	|-4.331|	|-3.483|	|-3.269|	|-3.694|
2	|-1.468|	|-0.506	|-0.629|	|-0.868|
3* (1)	|-0.173|	|-0.972|	|-0.854|	|-0.666|
(2)	|-0.782|	|-0.697|	|-1.098|	|-0.859|
(3)	|-1.937|	|-2.031|	|-3.451|	|-2.473|
5	0.081	0.373	|-0.408|	0.287
6	|-3.059|	|-2.162|	|-1.056|	|-2.092|
7	|-0.930|	|-1.603|	3.532	|-2.022|
10	|-3.386|	|-1.806|	-	|-2.596|

* Optimum ıslak aşındırma süresi

5.3.2.2. Plazma kullanılarak yapılan kuru aşındırma çalışmaları

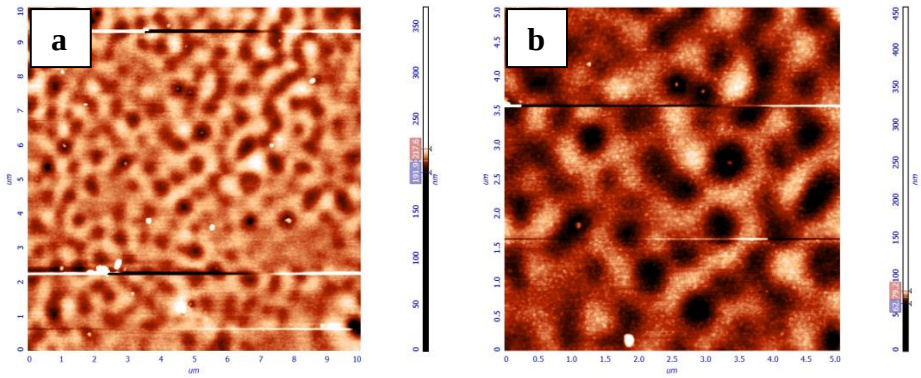
CF_4 gazı PMMA bloklarını aşındırmak amacıyla sıklıkla kullanılan bir gazdır. Polimer ana zincirindeki oksijen içeriği arttıkça, CF_4 RIE konfigürasyonundaki aşınma oranı da artmaktadır (Asakawa ve Hiraoka, 2002). Bu noktadan hareketle, PMMA eter bağı taşıdığı ve PS de bir hidrokarbon olduğu için aşınma kontrastı mümkün görülmektedir (Borah ve ark., 2011).

Polimer fırça ile kaplanıp 3 saat, 20kD-80kD PS-*b*-PMMA BCP ile kaplanıp 6 saat tavlanan yüzeyin 40 saniye CF_4 gazı ile aşındırıldıktan sonraki görüntüsü Şekil 5.42'de yer almaktadır.



Şekil 5.42. CF_4 gazı ile 40 saniye aşındırılan polimer fırça ve (20kD-80kD) PS-*b*-PMMA kaplı tavlanmış yüzeyin **(a)** 40µm x 40µm'lik, **(b-c)** 10µm x 10µm'lik 1B ve 3B AFM görüntüleri

Bir başka yüzey ise polimer fırça ile 3 saat tavlanmış, 20kD-80kD PS-*b*-PMMA BCP kaplanması sonrasında 6 saat daha tavlanmaya devam edilmiş olan Si/SiO_2 yüzeyidir. Substratın 120 saniye boyunca CF_4 ile aşındırıldıktan sonraki durumu Şekil 5.43'te görülebilmektedir. PMMA zincirleri CF_4 ile muameleye daha yatkındır (Borah ve ark., 2011) .



Şekil 5.43. CF_4 gazı ile 120 saniye aşındırılan polimer fırça ve (20kD-80kD) PS-*b*-PMMA kaplı tavlanmış yüzeyin **(a)** 10µm x 10µm'lik, **(b)** 5µm x 5µm'lik 1B AFM görüntüleri

Bölüm 5.3.1.5'te belirtildiği gibi, 20kD-80kD molekül ağırlığındaki PS-*b*-PMMA ile elde edilen mikrofaz görüntüleri, prosesin devamlılığı ve desen transferinin gerçekleştirilebilmesi açısından yeterince uygulanabilir olmadığı için çalışmalara farklı morfolojilerdeki BCP'ler ile devam edilmiştir. Aksi takdirde, matrisi kaplayan PMMA aşındırıldığında, PS bloklarını tutan ana yapının kararlılığı büyük oranda zarar görecek ve desenin alt tabakalara aktarılması ihtimali oldukça düşük olacaktır.

5.4. Metal İlavesi Çalışmaları

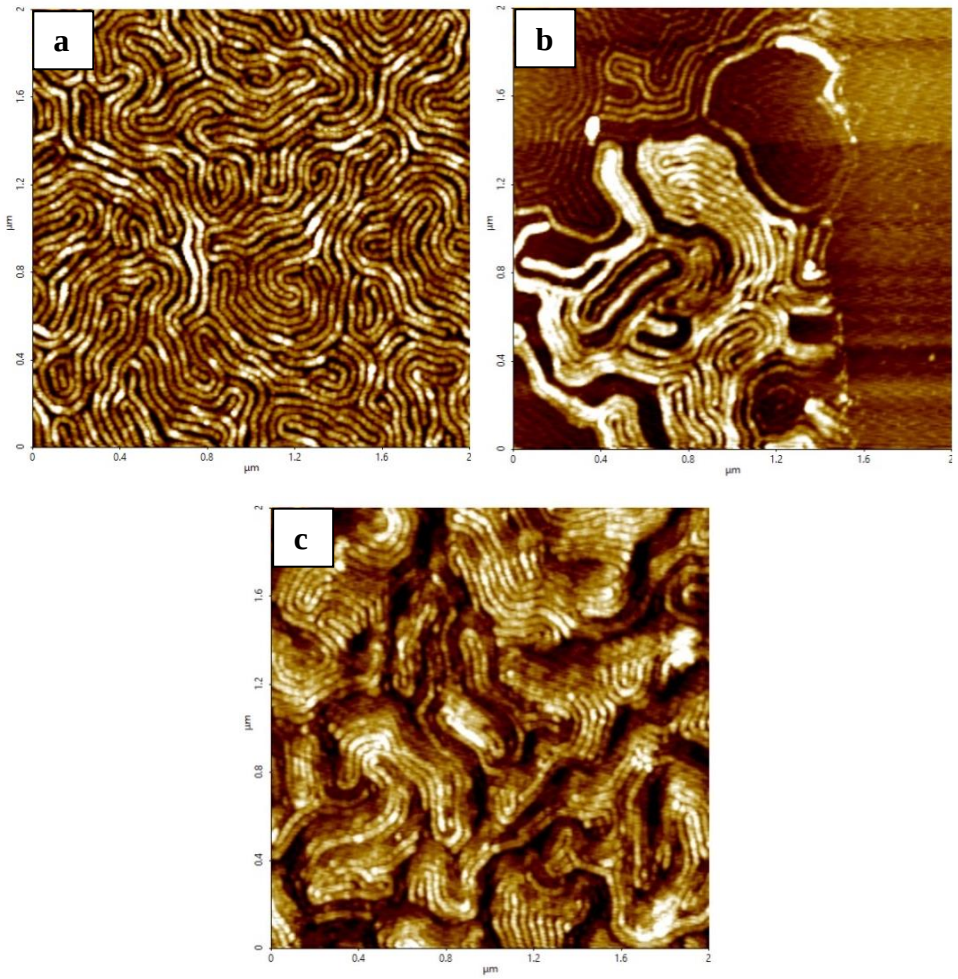
Tez çalışması kapsamında metal ekleme yöntemi de uygulanmıştır. Bu teknik, oksit noktaların kontrollü nanodesenlenmesi için kullanılmakta olup son yıllarda giderek ilgi çeken çalışma alanlarındandır (Morris ve ark., 2012).

PS ve PMMA blokları arasındaki aşınma kontrastını artırabilmek amacıyla başvurulan metal ilavesi yönteminde, etanolde hazırlanan aluminyum nitrat nonahidrat ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) çözeltisinin yüzeye muamelesi sonucunda oluşan Al_2O_3 (alumina) nanotelleri sert maske görevi görmekte ve oluşan bu maske sayesinde desen transferini alt tabakalara doğru devam ettirmek mümkün olmaktadır.

Polimer malzemelerin yapı taşları C, H, O, N gibi hafif atomlar olduğundan aşındırma çalışmaları için gereken kontrast parametresi oldukça küçük bir değerdedir. Esas hedefimiz olan nanodesen, aşındırma yoluyla elde edileceği için ortama zıtlık etkisini artırıcı daha ağır taneciklerin yerleştirilmesi bu konuda önemli yarar ve kolaylık sağlamaktadır (Cummins ve Morris, 2018).

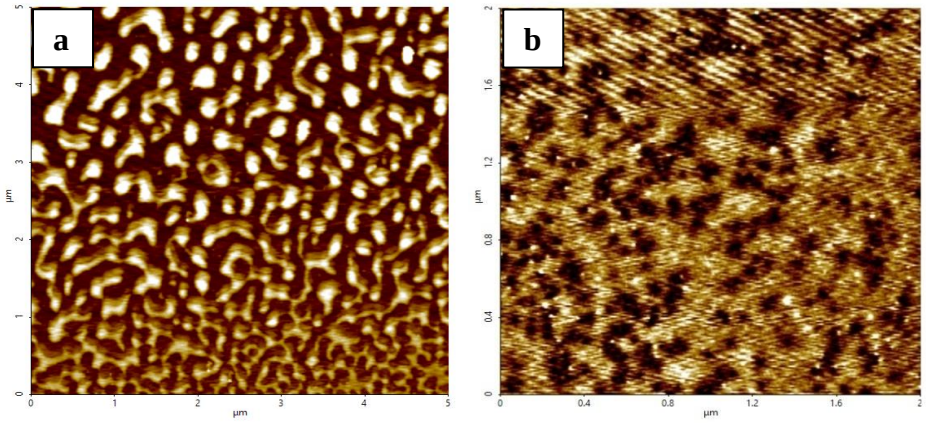
Asetik asit ile aşındırılmış yüzeyler %1'lik $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltisi ile 3200 rpm'de kaplanmış ve 180 dakika boyunca UV/O_3 ortamında bekletilmiştir. Bu sayede, asetik asit muamelesi sonrası oluşan PMMA boşluklarına Al metali dolmakta; UV/O_3 ise aşınmayan PS bloklarını yok etmektedir.

Bu aşamada, Şekil 5.44'te görüldüğü gibi alumina nanotelleri oluşmaktadır. Açık renkli alanlar metalin PMMA boşluklarına yerleştiğini göstermektedir (Cummins ve Morris, 2018).



Şekil 5.44. Sırasıyla %50 PS fırçası ile 170°C'de 2 saat tavlanan, (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA ile kaplandıktan sonra 240°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtılan, asetik asit ile **(a)** 3 dakika, **(b)** 4 dakika, **(c)** 5 dakika ıslak aşındırılan ve %1'lik $Al(NO_3)_3$ ilavesi uygulanan yüzeylerin AFM topografi görüntüleri

İşlemler 39.5kD-17.7kD kaplı yüzeylerde tekrarlandığında topaklanma meydana gelmekte ve Şekil 5.45'te görülen adacıklar oluşmaktadır.

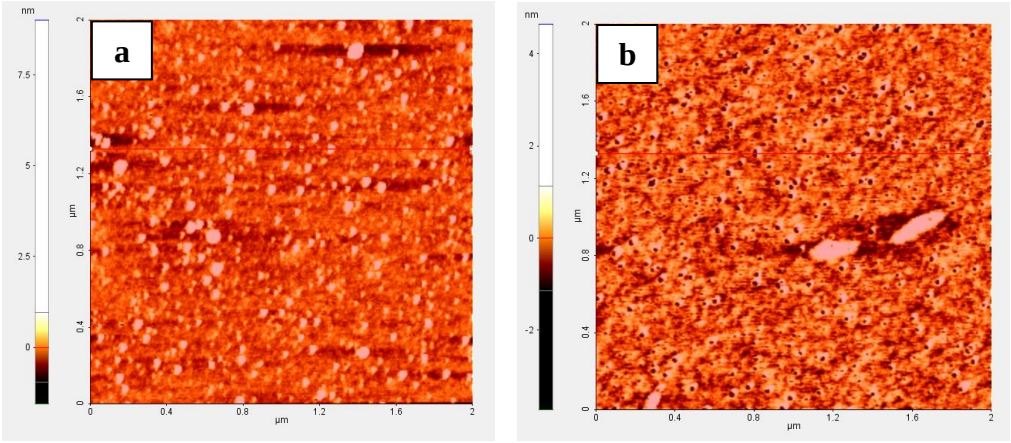


Şekil 5.45. Sırasıyla PS-OH fırçası ile 190°C'de 2 saat ısıl olarak tavlanan, (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA ile kaplandıktan sonra, 240°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika ısıtılan, asetik asit ile **(a)** 3 dakika, **(b)** 4 dakika, ıslak aşındırılan ve %1'lik $Al(NO_3)_3$ ilavesi uygulanan yüzeylerin AFM topografi görüntüleri

Si/SiO_2 substratlarında 37kD-37kD PS-*b*-PMMA blokları kullanılarak olumlu sonuçlar alındıktan ve alumina nanotellerin varlığı gözlemlendikten sonra, çalışmalara optimize edilmiş şartlar altında grafen yüzeylerde devam edilmiştir.

5.5. Polietilen Glikol (PEG) İlavesi Çalışmaları

BCP yüzeylerinin mikrofaz ayrımı çalışmaları sonucu elde edilen desenlerin boyutunda değişiklikler yapmak amacıyla PEG ilavesi de uygulanmaktadır. Bu amaçla, ilk olarak Si substratlar ultrasonifikasyon tekniği kullanılarak sırasıyla aseton ve toluen ile temizlenmiş, N_2 ile kurutulmuştur. Ticari olarak temin edilen PEG 0.42kD, 1.5kD, 6kD, 10kD ve 12kD fırçalarının substratlara 3000 rpm'de 5 saniye ivmeli, 25 saniye ivmesiz program uygulanarak kaplanmasından sonra, yüzeyler 55°C'deki vakum etüvünde 4 saat tutulmuştur. Yüzeye bağlanmayan polimer fırçalar toluenle uzaklaştırılmış ve yüzeyler N_2 ile kurutulmuştur. Bir sonraki adımda ise susuz alkolde ağırlıkça %4'lük demir(III) nitrat ($Fe(NO_3)_3$) çözeltileri hazırlanmıştır. Takip eden basamakta, polimer fırçaları kaplanmış ve ısıl işleme maruz bırakılan yüzeylere $Fe(NO_3)_3$ çözeltileri kaplanmıştır. Çözelti ile kaplanan substratlar 150°C'deki vakum etüvünde 3 saat tutulmuştur. Bu sayede, Fe bazlı nanopartiküller elde edilmiştir (Barandiaran ve ark., 2014), (Ghoshal ve ark., 2015). Nanopartikül oluşumu AFM ile karakterize edilmiş olup görüntüler Şekil 5.46'da sunulmuştur.



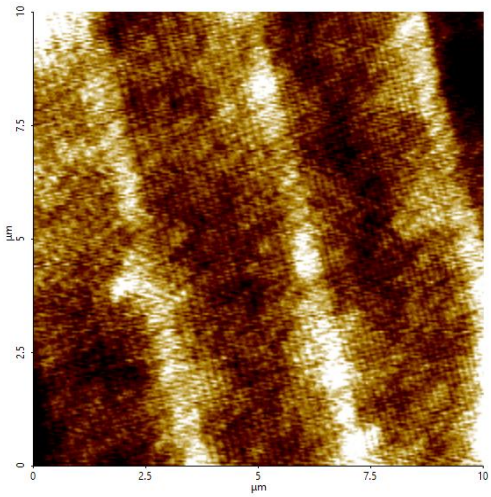
Şekil 5.46. (a) PEG 0.42kD, **(b)** PEG 10kD ile kaplanan ve ısıl muamele sonrası ilave yöntemi uygulanan Si substratların 2µm x 2µm'lik alandaki AFM topografi görüntüleri

Çalışma sonucunda, farklı molekül ağırlığına sahip polimer fırçalar kullanıldığında yüzeyde oluşan nanonoktaların büyüklüğünde değişiklikler olduğu gözlenmiştir (Ghoshal ve ark., 2015).

5.6. Yönlendirilmiş Kendiliğinden Toplanma (DSA) Çalışmaları

Uzun mesafeli düzenlenme elde edebilmek için "parmak izi" görüntülerinin doğrusal hâle getirilmesi gerekmektedir. Mikrofazlarına ayrılmış desenlerin daha düzenli bir şekilde elde edilebilmesi için kullanılan pek çok yöntem olup silseskioksan bazlı ve oyuklu yapılardan meydana gelen, 'trenç' adı verilen hazır kalıpların kullanımı bunlardan yalnızca bir tanesidir.

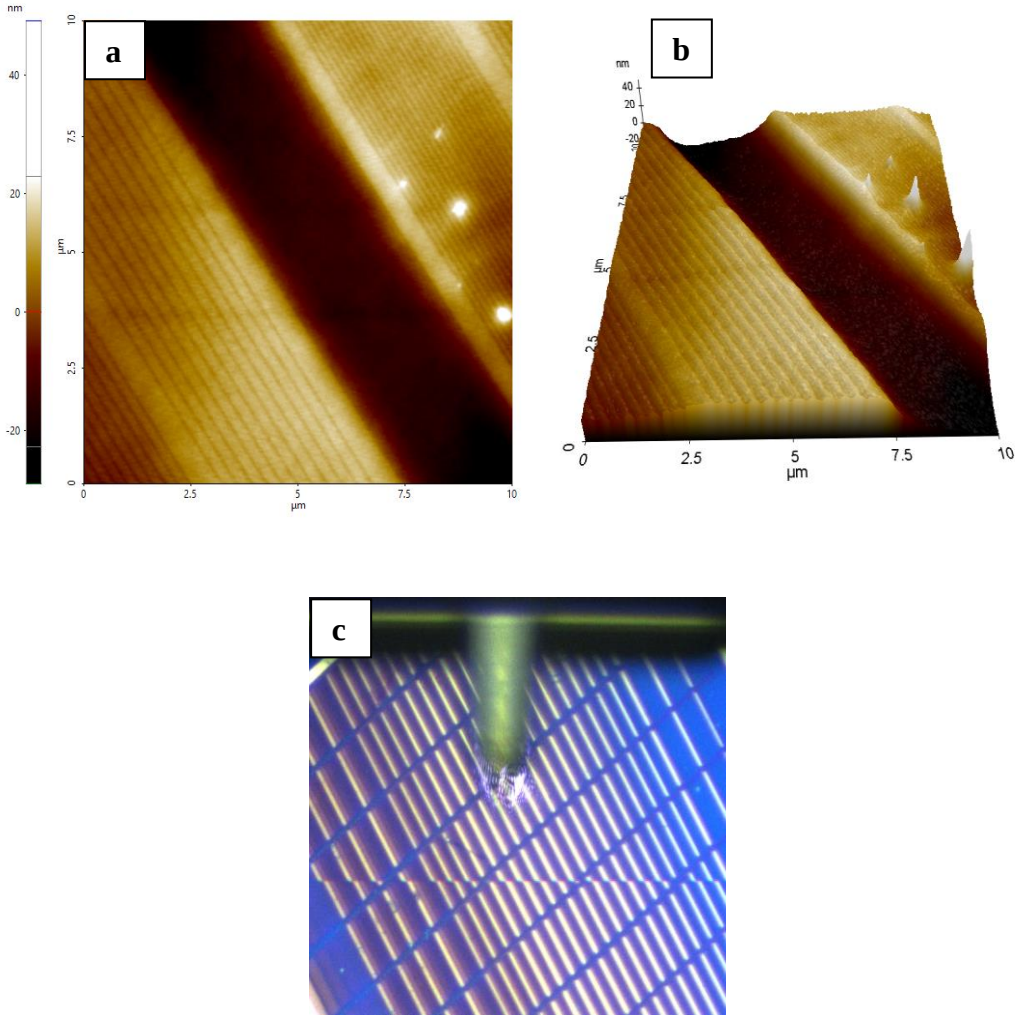
Yönlendirilmiş kendiliğinden toplanma deneyleri sırasında, polimer fırçaları ve blokları kimyasal olarak modifiye edilmiş oyuklara dolmakta ve substrat yüzeyinin hidrofilikliğinde meydana gelen değişikliklerin bir sonucu olarak, yüzey ile bloklar arasındaki etkileşimler daha seçimli hâle gelmekte, yönlenmeler çok daha düzenlenmiş olarak gerçekleşmektedir (Oria ve ark., 2013). Daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında, optimize edilen polimer fırça-BCP çiftleri, tavlama sıcaklıkları ve süreleri kullanılarak işlemler trençler üzerinde tekrarlandığında BCP'lerin yönlendirilmiş kendiliğinden toplanma eğilimleri Şekil 5.47'deki gibi elde edilmiştir. %1'lik derişimde hazırlanan BCP ile çalışıldığında, sadece oyukların çözelti ile dolması gerekirken tüm yüzey kaplanmakta ve bu durum trenç kullanımını etkisizleştirmektedir. Dolayısıyla, daha seyreltik çözelti hazırlanarak trençler tekrar kaplanmış ve desenleme çalışılmıştır. AFM karakterizasyonlarında oyuklar koyu renkle karakterize edilirken yükseltiler açık renk almaktadır.



Şekil 5.47. Her ikisi de ağırlıkça %1 derişimde hazırlanmış olan %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA ile kaplı trenç yüzeyinde DSA çalışmaları sonucunda 10µm x 10µm'lik alanda elde edilen AFM topografi görüntüsü

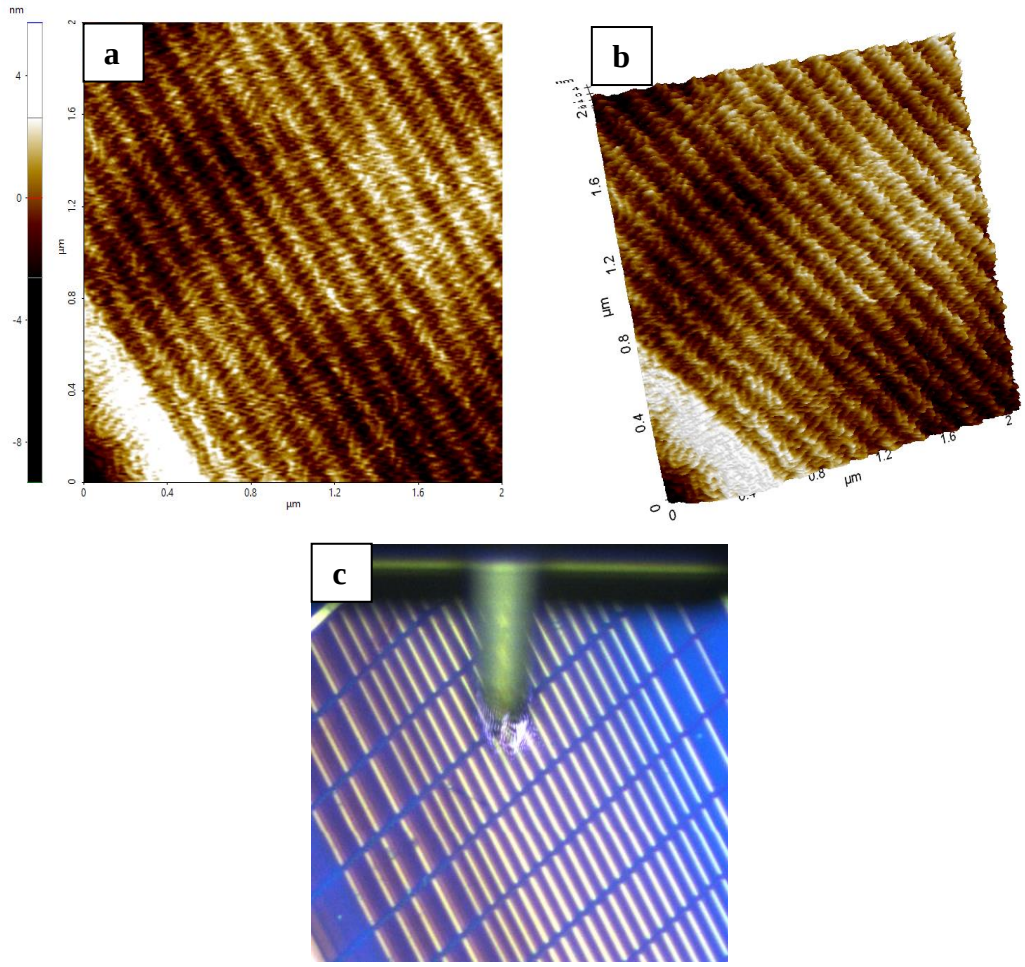
Bir başka çalışmada ise, yine %1 derişimli %50 PS fırçası ile kaplanan ve 170°C'de 2 saat vakum etüvünde tutulan, bu sayede yüzey ile fırça arasında

bağlanmanın gerçekleşmesi sağlanan trenç, %0.8'lik 37kD-37kD PS-*b*-PMMA ile kaplanmış ve 240°C'deki sıcak levha üzerinde 20 dakika tavlanmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 5.48 ve 5.49'da gösterilmektedir.



Şekil 5.48. Ağırlıkça %1'lik %50 PS fırçası ve ağırlıkça %0.8'lik (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA ile kaplı trenç yüzeyinin 170°C'de 2 saat ve 240°C'de 20 dakika tavlama sonrası 10µm x 10µm'lik alanda elde edilen **(a)** 1B, **(b)** 3B AFM topografi görüntüleri, **(c)** trenç yüzeyinin optik görüntüsü

2µm x 2µm boyutlarındaki daha küçük bir alana inildiğinde, PS ve PMMA bloklarının meydana getirdiği faz ayrımı deseni daha net olarak görülebilmektedir; ancak %0.8 oranında hazırlanmış olan BCP çözelti derişiminin dahi blokların yönlenmesine izin vermeyecek ölçüde yoğun olduğu AFM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, hedeflenen yönlenimi gözlemleyebilmek adına çok daha düşük derişimli BCP çözeltileri ile çalışılması gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.49. Ağırlıkça %1'lik %50 PS fırçası ve ağırlıkça %0.8'lik (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA ile kaplı trenç yüzeyinin 170°C'de 2 saat ve 240°C'de 20 dakika tavlama sonrası 2µm x 2µm'lik alanda elde edilen **(a)** 1B, **(b)** 3B AFM topografi görüntüleri, **(c)** trenç yüzeyinin optik görüntüsü

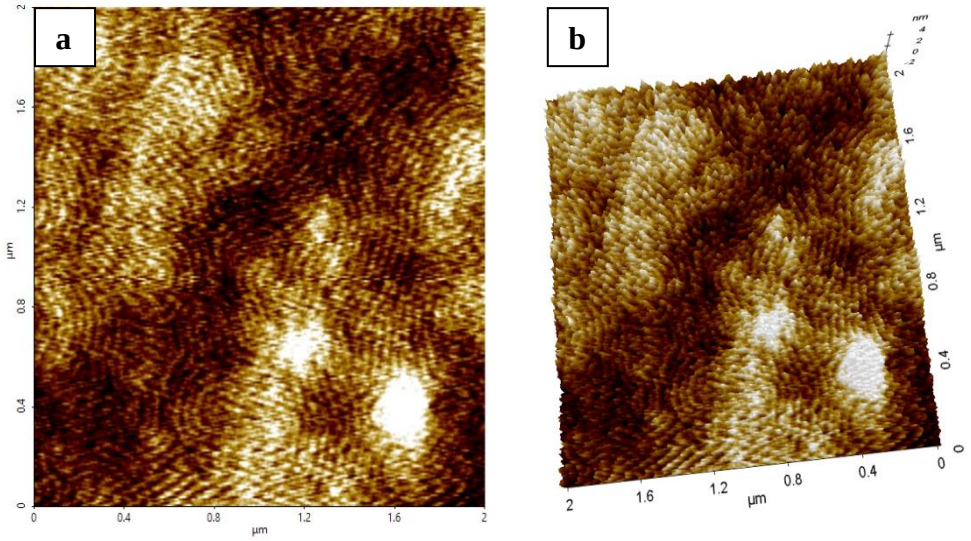
5.7. Grafen-BCP Sistemleri ile Yapılan Çalışmalar

Bu aşamaya kadar Si/SiO_2 yüzeylerinde yapılan çalışmalardan elde edilen parametreler, olumlu sonuçların alınmasının ardından grafen ile kaplı yüzeylere uygulanmıştır. Tıpkı Si/SiO_2 substratlarında olduğu gibi, sırasıyla mikrofaz ayrımı, aşındırma ve metal ilavesi basamakları uygulanmıştır.

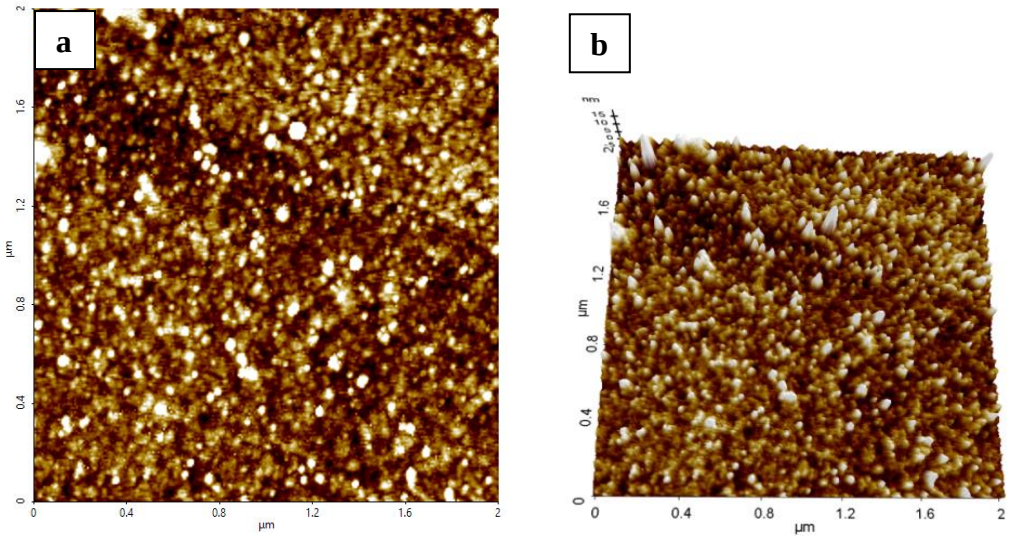
Grafen yüzeyler, Cu folyo katalizörlüğünde etil alkol kullanılarak CVD tekniği ile sentezlenmiştir. Elde edilen bu yüzeyler, öncelikle polimer fırçası ile kaplanıp vakum etüvünde tavlanmış ve bu sayede yüzey ile fırça arasında Si-OH bağlarının kurulması sağlanmıştır. Bağlanmayan polimer fırça toluende temizlenip yüzeyler N_2 akımıyla kurutulduktan sonra BCP ile kaplanmış, sıcak levha üzerinde önceki aşamalarda optimize edilen sıcaklık ve sürelerde tavlanmıştır. Anlaşıldığı üzere, sıcak

levha üzerinde doğrudan ısıl temas gerçekleştiren yüzeylerde mikrofaz ayrımı çok daha kısa sürede gerçekleşmektedir.

Si/SiO_2 yüzeyler ile yapılan çalışmalarda optimize edilen parametreler kullanılarak grafen yüzeylere ısıl işlem uygulandığında elde edilen AFM görüntüleri Şekil 5.50 ve 5.51'de sunulmaktadır.



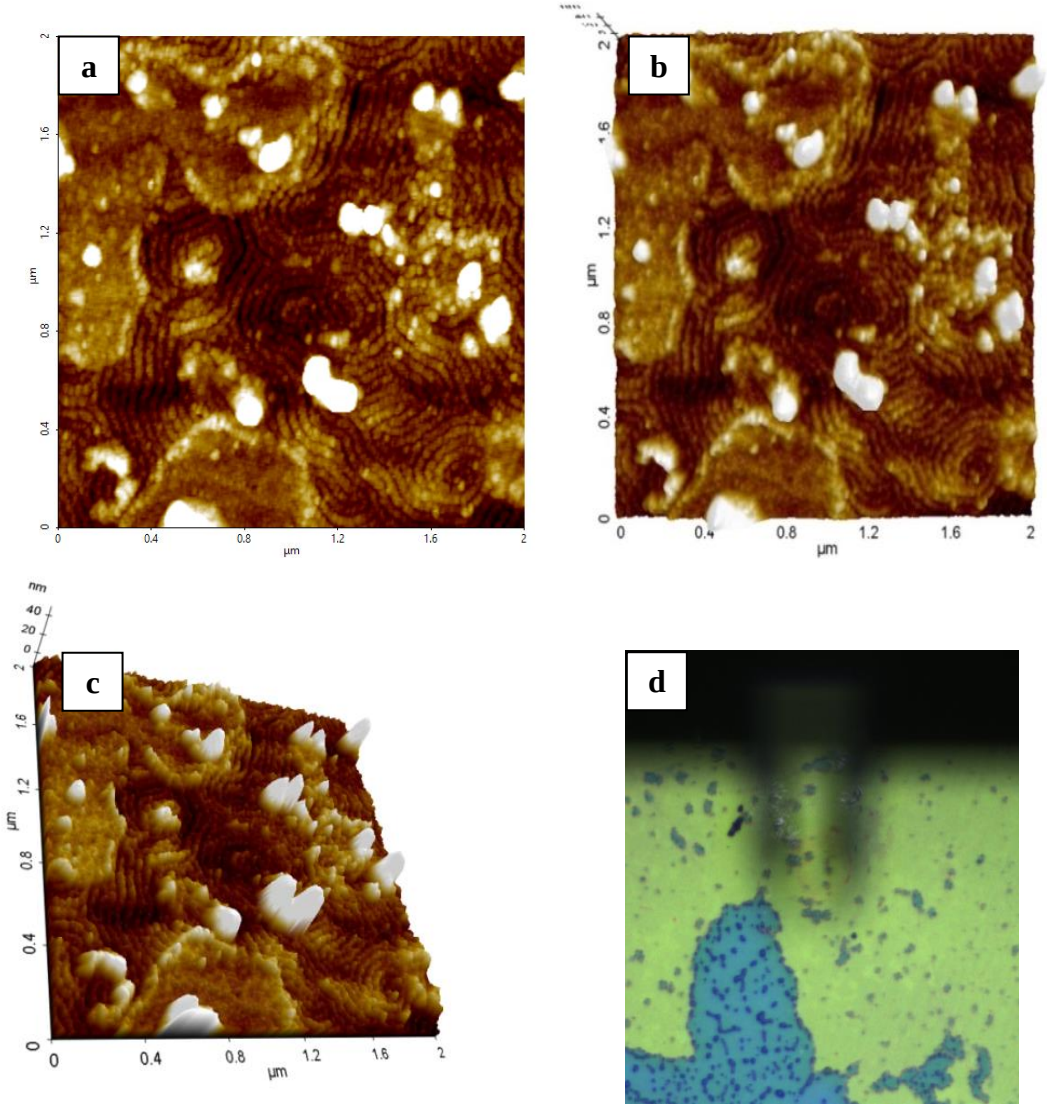
Şekil 5.50. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyinin optimize edilmiş sıcaklık ve sürelerdeki (170°C'de 2 saat ve 240°C'de 20 dakika) tavlama sonrası **(a)** 1B, **(b)** 3B AFM topografi görüntüleri



Şekil 5.51. PS-OH fırçası ve (39.5kD-17.7kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyinin optimize edilmiş sıcaklık ve sürelerdeki (190°C'de 2 saat ve 230°C'de 20 dakika) tavlama sonrası **(a)** 1B, **(b)** 3B AFM topografi görüntüleri

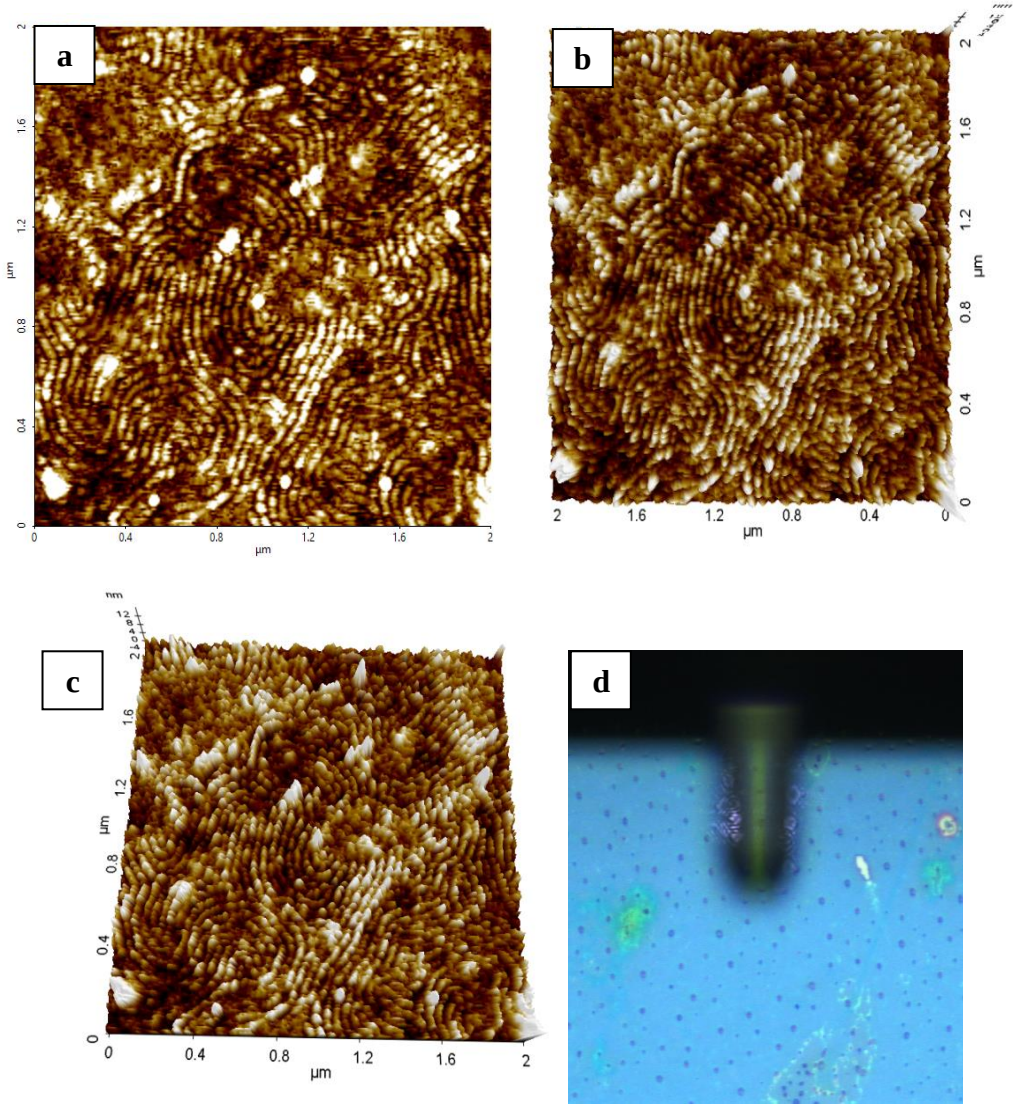
Tavlama basamağı sonrasında her iki polimer fırça-BCP sistemi ile kaplı grafen yüzeyler 30 saniye UV/O_3 cihazında tutulmuş; bu sayede PS bloklarının çapraz bağlanarak asetik asit içerisindeki dayanıklılığının artırılması amaçlanmıştır. Ardından

dörder dakika asetik asit ile ıslak aşındırılmaya maruz bırakılan yüzeyler saf suda bekletilmiş ve N_2 gaz akışıyla kurutulduktan sonra Şekil 5.52'de sunulan AFM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 5.52. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyinin optimize edilmiş tavlama ve aşındırma sonrası **(a)** 1B, **(b-c)** 3B AFM topografi görüntüleri, **(d)** yüzeyin optik görüntüsü

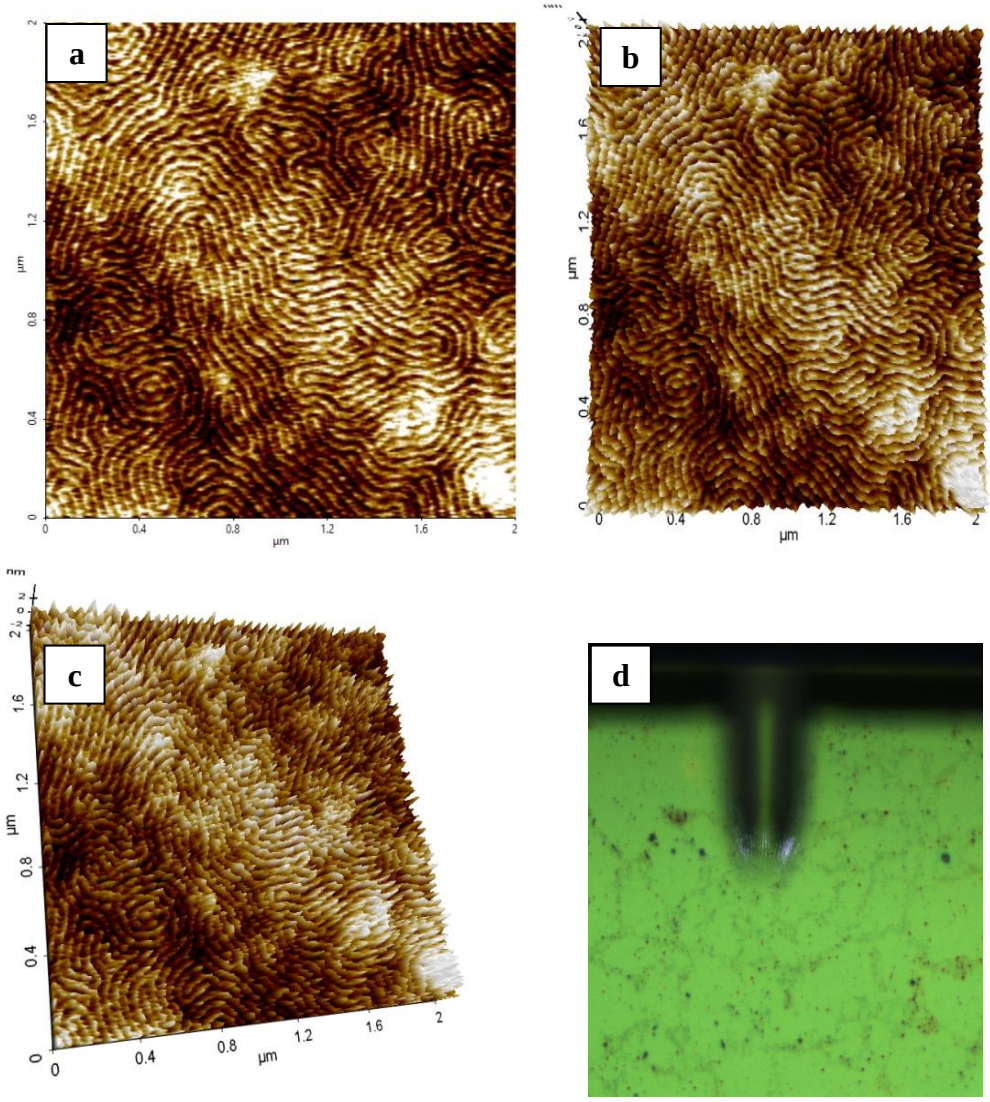
Elde edilen yüzeylere, takip eden basamakta MSI yöntemi uygulandıktan sonra sentezi gerçekleşen alumina nanotellerinin AFM görüntüleri Şekil 5.53'te verilmiştir. Bu nanoteller, sert maske olarak görev almakta ve en üst katmandaki BCP yapısının asetik asit ile aşındırılması sonucu oluşan mikrofaz deseninin alt tabakalara aktarılmasında çok büyük önem taşımaktadır. Aynı zamanda Al metali, çalışmanın en başında ifade edildiği üzere, substratların iletkenliklerinin artırılmasında olumlu etkiye sahiptir.



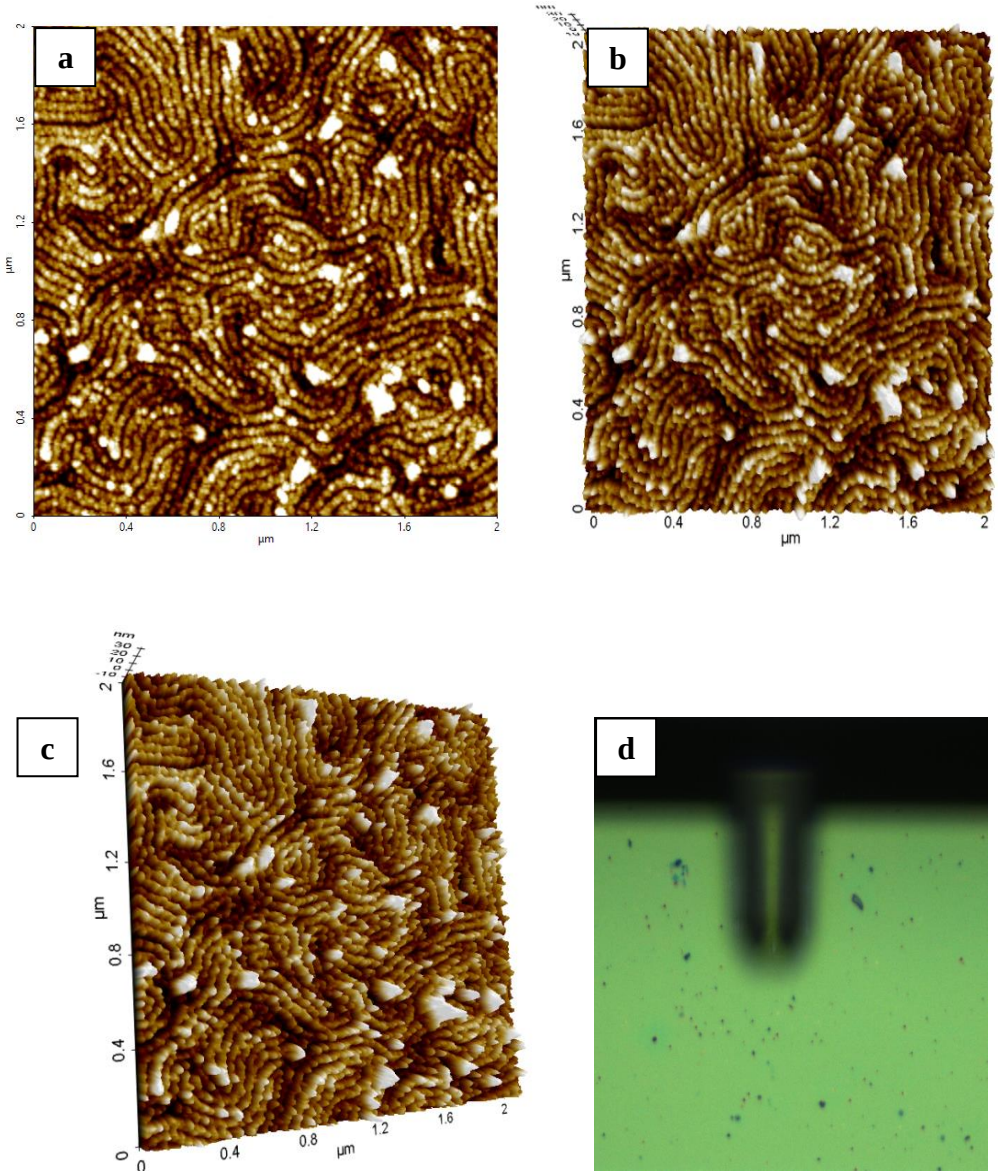
Şekil 5.53. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyinin optimize edilmiş tavlama, aşındırma ve metal ilavesi adımları sonrası **(a)** 1B, **(b-c)** 3B AFM topografi görüntüleri, **(d)** yüzeyin optik görüntüsü

UV/O_3 tekniği ile ön muamele süresinin çapraz bağlanan PS segmentlerinin asetik asit ile aşındırıldıktan sonraki desen yapısı üzerine etkisini incelemek adına etkileşim süresi 40 saniye ve 50 saniyeye çıkarılmıştır. 40 saniye UV/O_3 muamelesi için hazırlanan yüzeyler Şekil 5.54'te gösterilmektedir.

4 dakika asetik asit aşındırması sonrası elde edilen görüntüler ise Şekil 5.55'te mevcuttur. UV/O_3 ile ön muamele süresi 50 saniyeye çıkarıldığında oluşan değişiklikleri gözlemlemek için hazırlanan yüzey ise Şekil 5.56 ve 5.57'de verilmiştir.

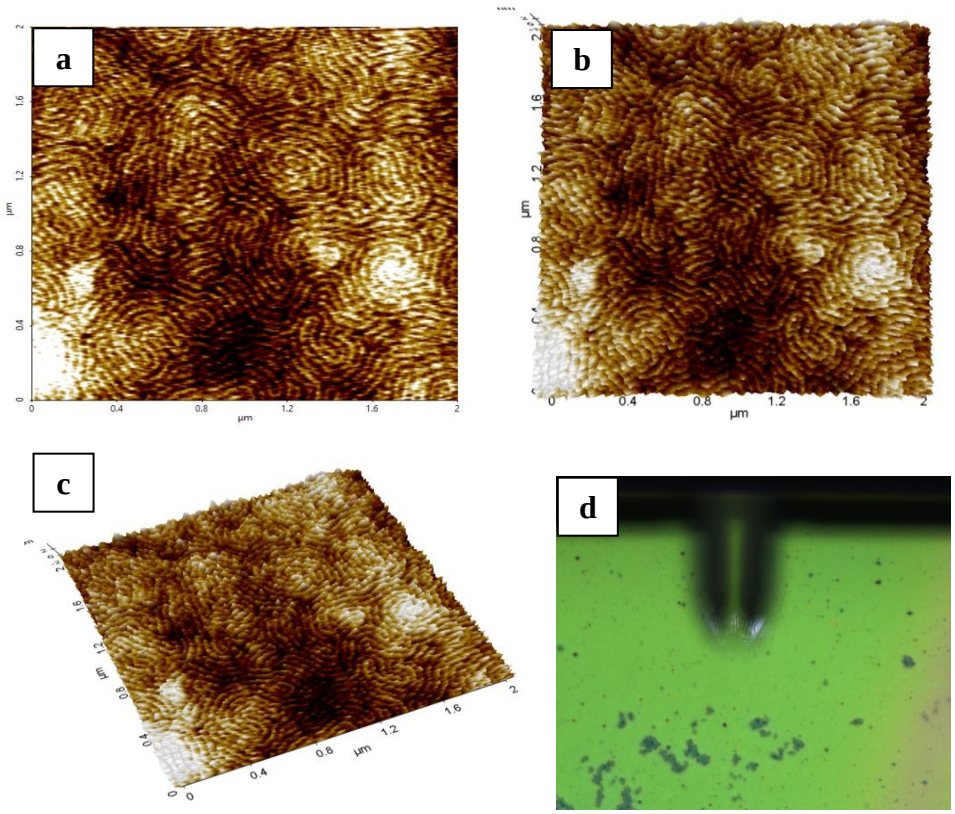


Şekil 5.54. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyinin optimize edilmiş koşullarda tavlama sonrası **(a)** 1B, **(b-c)** 3B AFM görüntüleri, **(d)** yüzeyin optik görüntüsü (Bu yüzeyler 40 saniye UV/ O_3 ortamında tutulmak üzere hazırlanmıştır.)

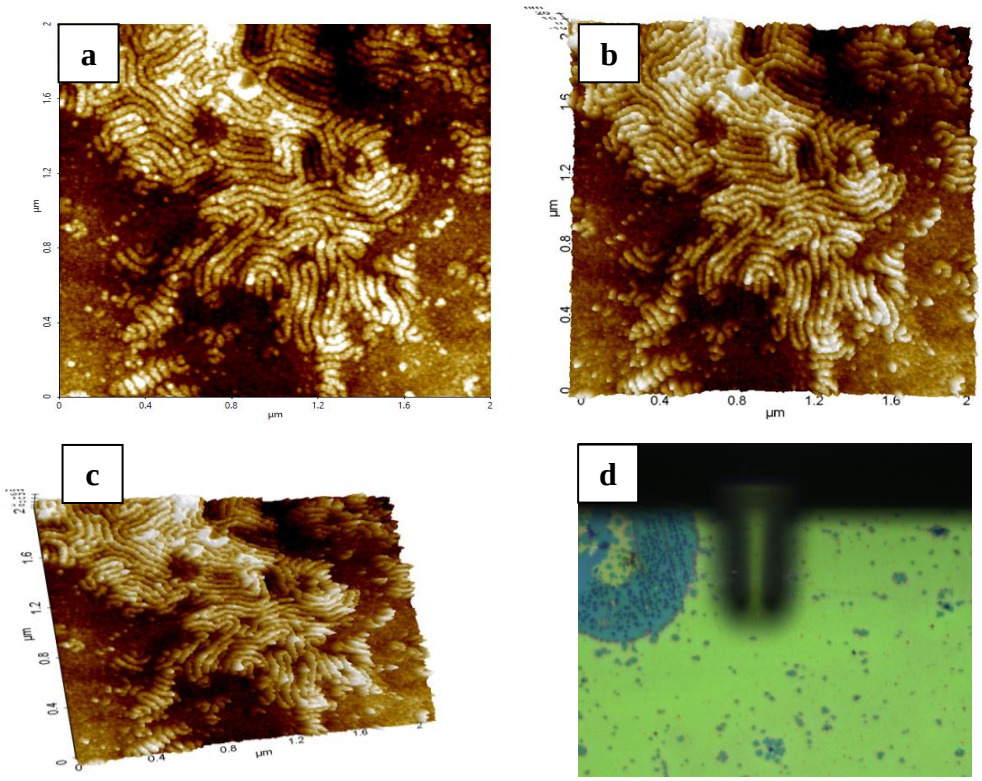


Şekil 5.55. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyinin optimize edilmiş koşullarda tavlandıktan, UV/O_3 ortamında 40 saniye bekletildikten ve asetik asitle 4 dakika aşındırıldıktan sonraki **(a)** 1B, **(b-c)** 3B AFM görüntüleri, **(d)** yüzeyin optik görüntüsü

Şekil 5.56'da sunulan AFM görüntüleri, 50 saniye süresince UV/O_3 ile ön muamele edilen yüzeyleri göstermektedir; ancak 40 saniye etkileşen yüzeylerin ardından, sadece 10 saniyelik fazla muamele, görüntü almayı oldukça zor bir hâle getirmiştir. Bu duruma etki edebilecek en önemli sebeplerden biri grafen yüzeylerinde meydana gelebilecek bozulmadır.



Şekil 5.56. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyinin optimize edilmiş koşullarda tavlama sonrası **(a)** 1B, **(b-c)** 3B AFM görüntüleri, **(d)** yüzeyin optik görüntüsü (Bu yüzeyler 50 saniye UV/O_3 ortamında tutulmak üzere hazırlanmıştır.)



Şekil 5.57. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyinin optimize edilmiş koşullarda tavlandıktan, UV/O_3 ortamında 50 saniye bekletildikten ve asetik asitle 4 dakika aşındırıldıktan sonraki **(a)** 1B, **(b-c)** 3B AFM görüntüleri, **(d)** yüzeyin optik görüntüsü

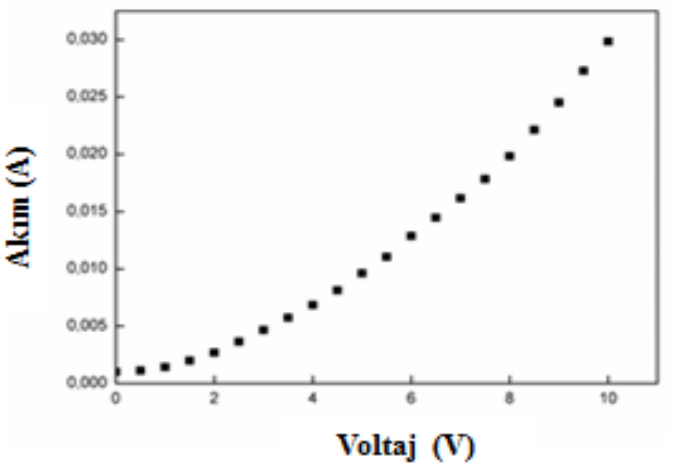
AFM karakterizasyonundan görüldüğü üzere, çapraz bağlanma süresi arttıkça PS bloklarının çözünürlüğü azalmakta; ancak fazla etkileşim mikrofaz desenleri üzerinde negatif etkiye yol açmaktadır. Özetle, UV/O_3 ortamında 30 saniye muamele edilen yüzeylerde aşınma sonrası daha iyi görüntü alındığı; 40 ve 50 saniyelik etkileşimleri sağlamak adına, sadece 10'ar saniyelik artışların, yüzeyde istenenden daha fazla miktarda aşınmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır. Şekil 5.57'de görüldüğü üzere, özellikle 50 saniye UV/O_3 ortamında tutulan grafen yüzeylerinde çizgi desenleri elde edilmiş olmasına rağmen zincirlerin kopmaya başladığı gözlenmiştir. Bu sebeple, devam eden basamakların uygulanabilirliğini sağlamak amacıyla 30 saniyelik UV/O_3 etkileşiminin optimum olduğu sonucuna varılmış, işlemlere bu düzenlemeyle devam edilmiştir.

5.8. Hazırlanan Yüzeylerin Elektriksel Karakterizasyonları

5.8.1. Modifiye edilmiş substratların akım-voltaj (I-V) ölçümleri

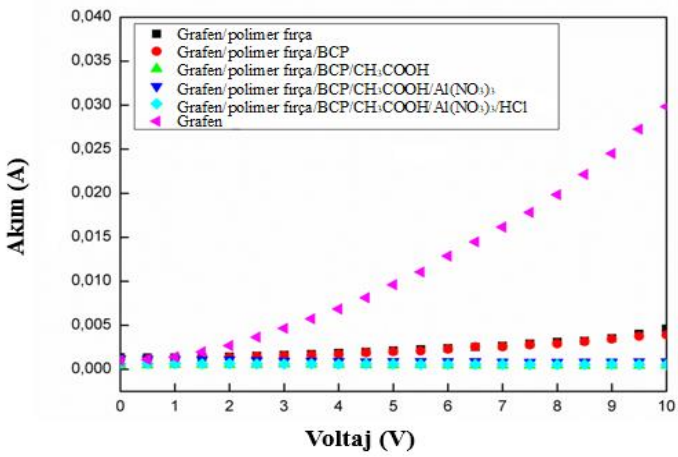
Grafen kaplı yüzeyler üzerinde tez çalışması boyunca uygulanan işlemler ve optimize edilen parametrelerin ardından, substratların elektrik iletkenliklerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Grafen substratlar, ilk basamakta %50 PS fırçası ile, ikinci basamakta 37kD-37kD PS-*b*-PMMA blokları ile kaplanmıştır. Üçüncü basamakta asetik asit aşınmasına maruz kalan yüzeyler, bir sonraki basamakta alumina ilavesi için UV/O_3 sisteminde 3 saat bekletilmiştir. Son olarak beşinci basamakta ise grafen tabakasının desenlenmesi amacıyla, 30 saniye boyunca 0.02 M HCl çözeltisi içinde muamele edilmiştir (Dimiev ve ark., 2011).

Elektriksel ölçümleri gerçekleştirmek amacıyla, her bir basamaktaki kaplamanın I-V karakteristiği incelenmiştir. Ölçümler gümüş macun ile kontakt atılmış ve atılmamış olarak yapılmıştır. Kontakt atılmış çalışmalarda, sonuçlar doğrusal olmadığından ve eğim sıfıra yakın olduğundan veriler incelemeye alınmamıştır. Akım-Voltaj grafiği Şekil 5.58'de verilmiştir.



Şekil 5.58. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı, ısıl muamele görmüş grafen yüzeyine uygulanan akım-voltaj değerlerini gösteren grafik

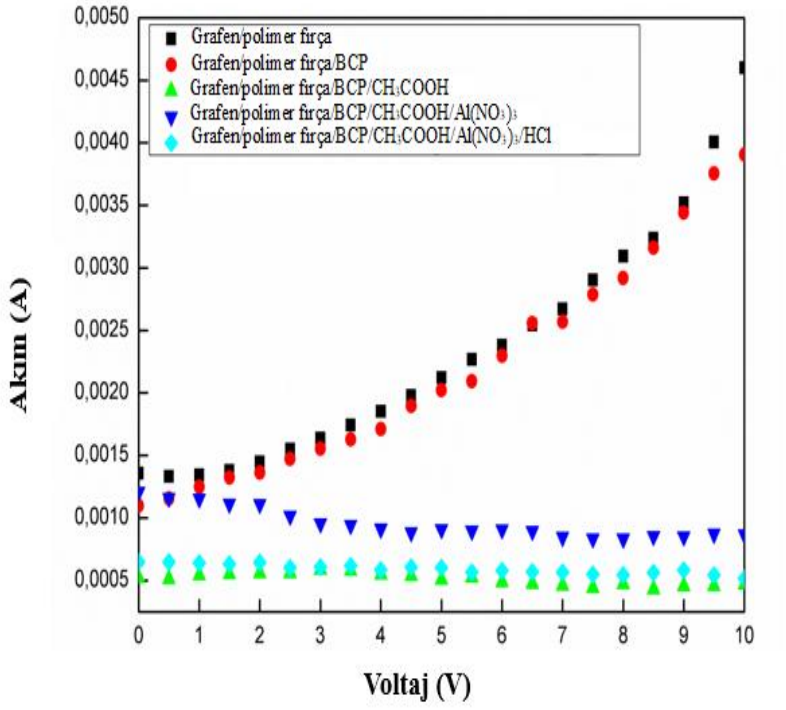
Üzerine herhangi bir kaplama yapılmamış grafenin elektriksel alana göre akım eğrisinin eğimi 8.65 olarak bulunmuştur. Akım değerleri, 0-10 V arasında verilen gerilim değerleri kullanılarak okunmuştur. Grafen yüzeyi üzerine kaplanan polimer fırça ve BCP gibi tabakalar ile bu tabakaların maruz kaldığı aşınmaların sonucunda yüzeydeki direnç artmış, ölçülen iletkenlik değeri azalmıştır. Şekil 5.59'da gösterilmekte olan 10 V değerinde grafenin iletkenliği 30 mA iken, Şekil 5.60'taki grafikte polimer fırça kaplanmış grafen yüzeyi üzerindeki iletkenlik değeri 4.6 mA değerine düşmüştür.



Şekil 5.59. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyine uygulanan işlemlerin ardından elde edilen akım-voltaj değerleri

Sadece polimer fırça kaplanmış grafen ile polimer fırça ve BCP kaplanmış grafen arasındaki farka bakıldığında grafik eğimlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Sadece polimer fırça kaplanmış grafenin ortalama direnç değeri, Direnç=Voltaj/Akım denklemi kullanılarak hesaplandığında 1.94 kΩ; polimer fırça ve BCP kaplanmış grafen için ise 2.05 kΩ olarak bulunmuştur. Direnç değeri, grafen

üzerine BCP kaplandığında da benzer şekilde düşmüştür. İşlemsiz grafen yüzeyinin direnç değeri ise 0.49 kΩ olarak bulunmuştur.



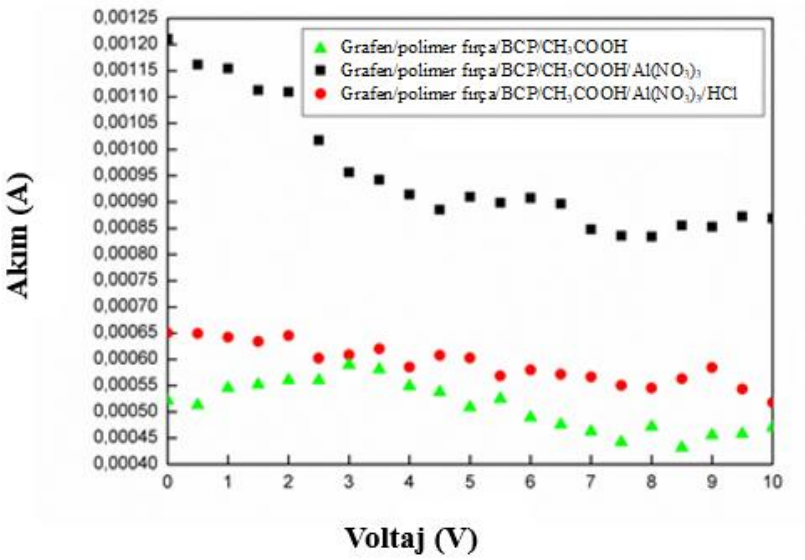
Şekil 5.60. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyine uygulanan işlemlerin ardından elde edilen akım-voltaj değişimi

Şekil 5.60 incelendiğinde, sırasıyla polimer fırça ve BCP kaplanıp ıslak aşındırma uygulanan ve ardından üzerinde alumina nanoteller oluşturulan substratın direnci, diğer kaplamalardan daha düşük bulunmuş ve bu yüzeylerin iletkenliğinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Kaplama üzerinde alumina nanotelleri oluşturulması ve elektronların bu atomlar üzerinde dolaşabilmesiyle hedeflendiği gibi iletkenlik artırılabilmiştir. Fakat yüzeyler HCl çözeltisine maruz bırakıldığında alumina yapısı aşındığından iletkenlik değerinde düşüş meydana gelmiştir.

Çizelge 5.5. Grafen yüzeye uygulanan işlemler ve her bir basamakta elde edilen direnç değeri

Kaplanan Malzeme/ Uygulanan Basamak	Direnç (kΩ)
Polimer fırça + BCP (Asetik asit sonrası)	10.33
Polimer fırça + BCP (Asetik asit ve alumina sonrası)	5.64
Polimer fırça + BCP (Asetik asit, alumina ve HCl sonrası)	8.78

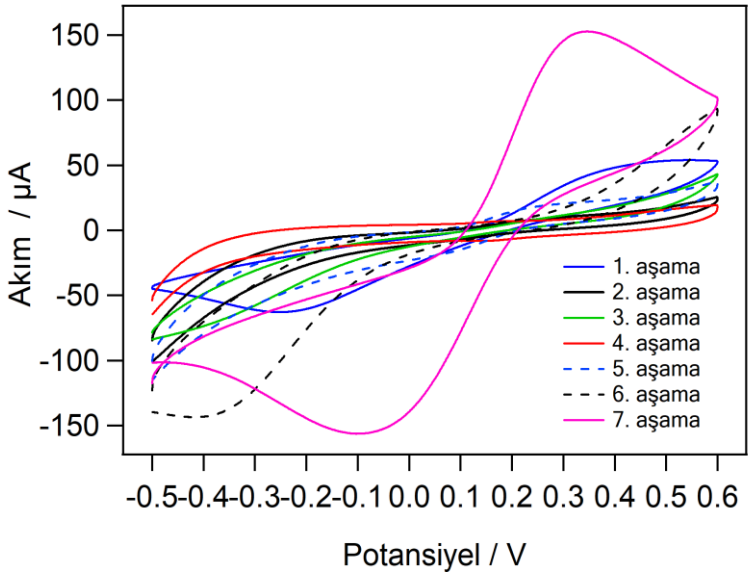
Aşındırma basamakları sonrası elde edilen grafik Şekil 5.61'de gösterilmektedir.



Şekil 5.61. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyine uygulanan işlemlerin ardından elde edilen akım-voltaj değişimi

5.8.2. Modifiye edilmiş elektrotların döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak elektrokimyasal karakterizasyonu

$[Fe(CN)_6^{-3/-4}]$ redoks çiftinin pikten pike potansiyel farkı (ΔE_p) ve pikten pike akım farkının (ΔI_p) hesaplanması ile ITO'nun yüzey modifikasyonunun her bir basamağındaki değişiklikler Şekil 5.62'de gösterilmektedir. Sadece ITO yüzeyi ile yapılan çalışmada, ITO'nun yarı tersinir bir elektrokimyasal davranış gösterdiği, ΔE_p ve ΔI_p değerlerinin yaklaşık 636 mV ve 111 µA olduğu grafik okumaları yapılarak bulunmuştur. ITO yüzeyinin grafen ile modifikasyonu sonucunda $[Fe(CN)_6^{-3/-4}]$ redoks çiftinin yükseltgenme/indirgenme pik akımlarını vermemesi nedeniyle elektrot yüzeylerinin bloke olduğu ve akımın azaldığı gözlenmektedir. Bir sonraki aşama, substratın polimer fırçası ile kaplandığı basamaktır. Dördüncü aşamada ise hem polimer fırçası hem de BCP kaplanan yüzey ile çalışılmıştır. Yüzeyin BCP ile kaplı olduğu durumlarda elektrot yüzeyleri üzerindeki elektron transfer reaksiyonlarının daha da zorlaştığı gözlenmekte olup bu durum elektrot yüzeylerine polimerlerin kaplandığının diğer bir kanıtıdır. Sonraki üç aşamada yapılan işlemler sonunda elektrot yüzeyleri üzerindeki elektron transfer reaksiyonlarının kolaylaştığı gözlenmektedir. Altıncı aşama için ΔE_p ve ΔI_p değerleri yaklaşık 870 mV ve 206 µA; son aşama için ΔE_p ve ΔI_p değerleri yaklaşık 407mV ve 306 µA olarak grafik okumaları ile elde edilmiştir.



Şekil 5.62. Modifiye edilmiş elektrotların CV tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonu

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında, öncelikli olarak PS-PMMA fırça ve BCP'leri ATRP tekniği ile çeşitli sürelerde sentezlenmiş ve başta GPC tekniği kullanılmak üzere karakterizasyonları yapılmıştır. 19kD-3kD molekül ağırlığında sentezlenen PS-*b*-PMMA blokları mikrofaz ayrımı çalışmalarında kullanılmış; ancak aşındırma ve desen transferi basamakları göz önüne alınarak sürecin devamlılığını sağlayabilmek amacıyla çalışmalar simetrik bloklar üzerinden sürdürülmüştür. Bu sebeple, ticari olarak temin edilen polimer fırçalar ve BCP'ler kullanılmıştır.

Doğrusal geometri elde etmek için 5kD-5kD, 18kD-18kD ve 37kD-37kD molekül ağırlığındaki simetrik PS-*b*-PMMA; silindir geometri elde etmek için ise 39.5kD-17.7kD ve 42kD-18.8 kD molekül ağırlığındaki hekzagonal PS-*b*-PMMA tercih edilmiştir.

Si/SiO_2 substratları, doğrusal ve silindir yapılı polimer fırçalar ve BCP'ler ile dönel kaplama tekniği kullanılarak farklı sürelerde ve hızlarda kaplanmıştır. Çözücü tavlama tekniği kullanılarak oda sıcaklığında ve ısıl tavlama tekniği kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda, substratlar üzerindeki polimer fırça ve blokların desenlenmesi çalışılmış, yapılan optimizasyonların ardından mikrofaz ayrımları gerçekleştirilmiştir.

Polimer fırça tercihinin mikrofaz ayrımı üzerine etkisi tez çalışması kapsamında edinilen önemli bir sonuç olup çeşitli polimer fırçası-BCP kombinasyonlarının yüzey desenlenmesinde sahip olduğu kritik önem anlaşılmıştır. %50 PS, %70 PS ve PS-OH fırçaları kullanılarak aynı BCP'lerin farklı mikrofaz deseni vermiş olduğu gözlenmiş, doğru eşleşme sağlandığı takdirde hedeflenen geometrilerde mikrofaz desenleri elde etmenin mümkün olduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle PS-OH fırça kullanılarak hedeflenen dikey yönlenme sağlanmış ve yatay polimer bloklarının fırça ile seçimli etkileşime girerek düşey yönlenebileceği bilgisi elde edilmiştir. Bu durum, kimyanın temel prensiplerinden olan "Benzer benzeri çözer" ilkesi ile açıklanabilir. Bu noktadan hareketle, polimer fırçası ve BCP'ler üzerindeki benzer yapılar kendi aralarında etkileşime girmekte ve bu sayede filmlerin iç yapılarında düzenlenmeler oluşmaktadır.

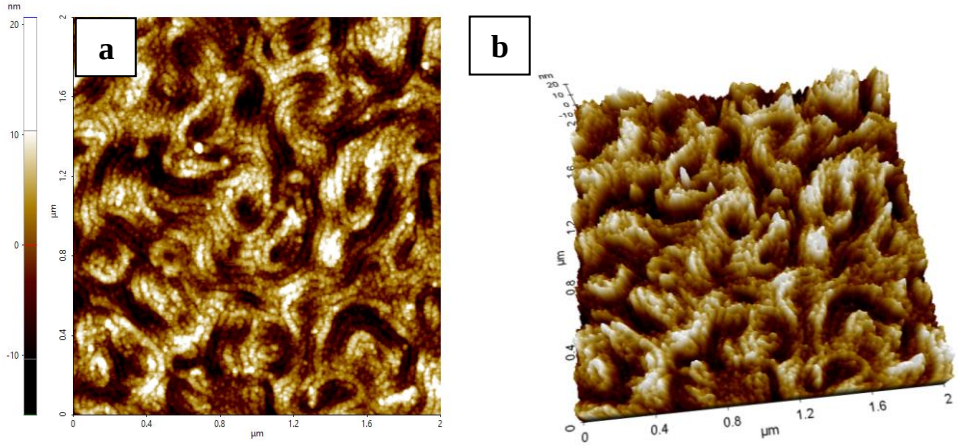
Geleneksel hâle gelen vakum etüvü kullanımının yanı sıra, sıcak levha ile yapılan tavlama işlemi sayesinde çok daha kısa sürelerde net mikrofaz ayrımı görüntüleri elde edilmiştir. Bu durum, polimer bloklarının hareketliliğinde meydana gelen artıştan kaynaklanmaktadır. Zamandan ve enerjiden tasarruf sağlayan bu yöntemle mikrofazlarına ayrılmış desenler elde edilebilmiştir.

Doğrusal geometrili mikrofaz desenlemesi için en uygun sonuçlar %50 PS fırçası ile kaplı yüzeylerin 170ºC'de 2 saat ısıl muamelesi, 37kD-37kD PS-*b*-PMMA kaplanması sonrası 240ºC'de 20 dakika tavlanması ile alınırken; hekzagonal geometriye sahip desen için bu parametreler sırasıyla 190ºC'de 2 saat PS-OH fırça muamelesi, 39.5kD-17.7 kD PS-*b*-PMMA kaplanması ve 230ºC'de 20 dakikalık tavlama olarak tayin edilmiştir.

Asetik asit ile yapılan aşındırma basamağı öncesi PS yapısındaki çapraz bağlanmayı artırarak PS bloklarının asit içindeki çözünürlüğünün azalmasını sağlayan UV/O_3 tekniği, polimer fırçası ve BCP kaplı yüzeylere 30-50 saniye aralığında uygulanmış ve optimum çapraz bağlanma süresi 30 saniye olarak belirlenmiştir. Uzatılmış UV/O_3 etkileşim süresinin polimer zincirlerinde hasar oluşturmasından ötürü, bu adımın sürecin devamlılığı açısından kritik önem taşıdığı gözlenmiştir. Bu basamağın ardından uygulanan asetik asit ile aşındırma işleminde ideal etkileşim süresi doğrusal ve silindir geometriler için sırasıyla 4 dakika ve 3 dakika olarak belirlenmiştir.

Alumina nanotellerin oluşumu ve sert maske eldesi amacıyla MSI tekniği uygulanmıştır. Etanolde hazırlanan $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltileri, mikrofazlarına ayrılan ve çapraz bağlanma sonrası asetik asit ile aşındırılan substratlara döndürülerek kaplanmış ve yüzeyler 3 saat boyunca UV/O_3 ortamında bekletilmiştir. Bu basamak sırasında, PMMA bloklarının oluşturduğu boşluğu Al_2O_3'ün doldurması sağlanmış ve alumina nanotelleri elde edilmiştir. Elde edilen nanoteller hem sert maske olarak görev yapmakta hem de yüzey üzerindeki elektriksel iletimi kolaylaştırmaktadır.

Si/SiO_2 substratları üzerinde işlem parametreleri optimize edildikten sonra aynı basamaklar grafen kaplı yüzeylerde tekrar edilmiş, mikrofaz ayrımları ve aşındırma basamakları uygulanan yüzeyler Şekil 6.1'deki karakterize edilmiştir.



Şekil 6.1. %50 PS fırçası ve (37kD-37kD) PS-*b*-PMMA kaplı grafen yüzeyinin optimize edilmiş koşullarda tavlandıktan, UV/O_3 ortamında 50 saniye bekletildikten ve asetik asitle 4 dakika aşındırıldıktan sonraki **(a)** 1B ve **(b)** 3B AFM görüntüleri

Asetik asit muamelesinin yanı sıra, grafen tabakalarını seçimli olarak uzaklaştırabilmek için alumina nanotelleri oluşturulan grafen yüzeyler 30 saniye boyunca HCl çözeltisi kullanılarak ikinci bir ıslak aşınmaya maruz bırakılmıştır. Grafen yüzeylerine iki basamaklı aşındırma uygulanmasının ardından, modifiye edilmiş substratların elektriksel karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla, I-V eğrileri çizilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinin ardından, grafen yüzeylerinden geçen akım değerlerinde gözlenen değişim raporlanmıştır. CV çalışmaları sonunda, HCl ile muamele edilen grafen bazlı substratlar üzerinden geçen akım değerlerindeki artış, pik-pik yükseklikleri hesaplanarak bulunmuştur. Tez çalışması kapsamında yapılan optimizasyon parametreleri kullanılarak ITO ve grafen kaplı substratlarda her bir işlem sonrasında elde edilen akım ve voltaj değerlerinin umut verici olduğu görülmüştür. Alumina nanotelleri sentezi sonrası akım değerindeki artış, grafen kaplı yüzeylerin elektrik iletim özelliğinin iyileştirilebildiği şeklinde yorumlanmıştır.

6.2. Öneriler

Uygun polimer fırçaları ve BCP'lerin seçilmesi mikrofaz ayrımı çalışmalarına başlamak adına öncelikli adım olduğundan, takip eden basamakların doğru ve etkili bir şekilde uygulanabilmesi için kritik önem arz etmektedir. Polimer fırça ve bloklar her geçen gün daha farklı teknikler kullanılarak sentezlenmektedir. Sentezlenen bu yapıların katları kadar eşleşme ihtimali doğduğundan, bu ikililer arasındaki etkileşim dikkatle araştırılmalı; ardından desenleme ve aşındırma basamaklarında optimizasyonlar yapılmalıdır. Zira, başlangıç adımı aşağıdan yukarıya tekniklerde en temel basamaktır.

Hedeflenen 10 nm'nin altına inebilmek için dikkat edilmesi gereken pek çok nokta bulunmakla birlikte, şu aşamada elimizde olan sonuçlar teknolojik ve akademik anlamda olumludur. Ancak bu çalışmaların endüstride sıklıkla yer alan BCP'ler kullanılarak tekrarlanması ve elde edilecek ürünlerin özelliklerinin incelenmesi, çalışmaların etki alanını genişletecektir.

Kimyasal kontrastı artırabilmek için yeni malzemelerin BCP sistemlerine seçimli olarak ilave edilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla, yapılmayı bekleyen pek çok çalışma ve keşfedilmeyi bekleyen çok sayıda sonuç vardır. Her geçen gün çıta biraz daha yükselirken 10 nm'nin altı hedefine varabilmek için çalışılması gereken yeni sistemler olmaya devam edecektir.

Diğer taraftan, grafen ile yapılacak aşındırma çalışmaları için plazmaya karşı koruyucu bir tabaka gerekmektedir. Bu tabaka olmadığı takdirde, O_2 plazma kullanımı tüm grafen tabakasını yok edeceğinden desen transferinin sürdürülebilirliği ne yazık ki söz konusu olamayacaktır.

İşlem süresi ve tüketilen çözücü miktarında ciddi ölçüde azalma gerçekleşmesi hâlinde teknolojinin gün geçtikçe artan kullanıcıları için daha çevre dostu bir gelecek mümkün olabilecektir.

Literatür örnekleri ışığında elde edilen bilgilerden de destek alınarak çok basamaklı uygulamalar hâlinde gerçekleştirilen ve tez boyunca bahsi geçen desenleme çalışmalarının, yakın gelecekte daha pratik işlemler sayesinde olumlu sonuçlar verebileceğini tahmin etmek çok uzak görünmemektedir.

KAYNAKLAR

Albert, J. N. L. ve Epps, I., T. H., 2010, Self-assembly of block copolymer thin films, *Materials Today*, 13 (6), 24-33.

Andersen, T. H., Tougaard, S., Larsen, N. B., Almdal, K. ve Johannsen, I., 2001, Surface morphology of PS–PDMS diblock copolymer films, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121, 93–110.

Andreozzi, A., Poliani, E., Seguini, G. ve Perego, M., 2011, The effect of random copolymer on the characteristic dimensions of cylinder-forming PS-b-PMMA thin films, *Nanotechnology*, 22, 185304.

Arias-Zapata, J., Ferrah, D., Garnier, J., Böhme, S., Mouray, O., Okuno, H., Cunge, G. ve Zelsmann, M., 2017, Graphene structuration by self-assembly of high-χ block copolymers, *Materials Today: Proceedings*, 4 (7), 6827-6834.

Asakawa, K. ve Hiraoka, T., 2002, Nanopatterning with Microdomains of Block Copolymers Using Reactive Ion-Etching Selectivity, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 6112-6118.

Bai, J., Zhong, X., Jiang, S., Huang, Y. ve Duan, X., 2010, Graphene nanomesh, *Nat Nanotechnol*, 5 (3), 190-194.

Barandiaran, I., Cappelletti, A., Strumia, M., Eceiza, A. ve Kortaberria, G., 2014, Generation of nanocomposites based on (PMMA-b-PCL)-grafted Fe2O3 nanoparticles and PS-b-PCL block copolymer, *European Polymer Journal*, 58 226–232.

Barandiaran, I. ve Kortaberria, G., 2015, Selective placement of magnetic Fe3O4 nanoparticles into the lamellar nanostructure of PS-b-PMMA diblock copolymer, *European Polymer Journal*, 68, 57-67.

Bates, F. S. ve Fredrickson, G. H., 1990, Block copolymer thermodynamics: theory and experiment, *Annu Rev Phys Chem*, 41, 525-557.

Bondavalli, P., 2018, Graphene, Microelectronics/Nanoelectronics, and More Than Moore, In: Graphene and Related Nanomaterials, Properties and Applications, Eds: Elsevier, p. 157-169.

Borah, D., Shaw, M. T., Rasappa, S., Farrell, R. A., O'Mahony, C., Faulkner, C. M., Bosea, M., Gleeson, P., Holmes, J. D. ve Morris, M. A., 2011, Plasma etch technologies for the development of ultra-small feature size transistor devices, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44 (17), 174012.

Borah, D., Rasappa, S., Senthamaraikannan, R., Shaw, M. T., Holmes, J. D. ve Morris, M. A., 2013, The sensitivity of random polymer brush-lamellar polystyrene-b-polymethylmethacrylate block copolymer systems to process conditions, *J Colloid Interface Sci*, 393, 192-202.

Botiz, I. ve Darling, S. B., 2010, Optoelectronics using block copolymers, *Materials Today*, 13 (5), 42-51.

Bunch, J. S., Verbridge, S. S., Alden, J. S., van der Zande, A. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G. ve McEuen, P. L., 2008, Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets, *Nano Letters*, 8 (8), 2458-2462.

Campos-Delgado, J., Kim, Y. A., Hayashi, T., Morelos-Gómez, A., Hofmann, M., Muramatsu, H., Endo, M., Terrones, H., Shull, R. D., Dresselhaus, M. S. ve Terrones, M., 2009, Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation, *Chemical Physics Letters*, 469 (1-3), 177-182.

Carey, P., 2015. Silicon Valley marks 50 years of Moore's Law. 05.09.2017. Erişim Adresi, https://phys.org/news/2015-04-silicon-valley-years-law.html.

Chang, T. H., Xiong, S., Jacobberger, R. M., Mikael, S., Suh, H. S., Liu, C. C., Geng, D., Wang, X., Arnold, M. S., Ma, Z. ve Nealey, P. F., 2016, Directed self-assembly of block copolymer films on atomically-thin graphene chemical patterns, *Sci Rep*, 6, 31407.

Cochran, E. W., Garcia-Cervera, C. J. ve Fredrickson, G. H., 2006, Stability of the gyroid phase in diblock copolymers at strong segregation, *Macromolecules*, 39, 2449-2451.

Compton, O. C. ve Nguyen, S. T., 2010, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials, *Small*, 6 (6), 711-723.

Cummins, C., 2015, Insertion of metal oxides into block copolymer nanopatterns as robust etch masks for nanolithography, Doctoral Thesis, *University College Cork*, Cork, Ireland.

Cummins, C., Gangnaik, A., Kelly, R. A., Hydes, A. J., O'Connell, J., Petkov, N., Georgiev, Y. M., Borah, D., Holmes, J. D. ve Morris, M. A., 2015, Parallel Arrays of Sub-10 nm Aligned Germanium Nanofins from an In Situ Metal Oxide Hardmask using Directed Self-Assembly of Block Copolymers, *Chemistry of Materials*, 27 (17), 6091-6096.

Cummins, C., Ghoshal, T., Holmes, J. D. ve Morris, M. A., 2016, Strategies for Inorganic Incorporation using Neat Block Copolymer Thin Films for Etch Mask Function and Nanotechnological Application, *Adv Mater*, 28 (27), 5586-5618.

Cummins, C. ve Morris, M. A., 2018, Using block copolymers as infiltration sites for development of future nanoelectronic devices: Achievements, barriers, and opportunities, *Microelectronic Engineering*, 195, 74-85.

Datta, S. S., Strachan, D. R., Khamis, S. M. ve Johnson, A. T. C., 2008, Crystallographic Etching of Few-Layer Graphene, *Nano Letters*, 8 (7), 1912-1915.

Dimiev, A., Kosynkin, D. V., Sinitskii, A., Slesarev, A., Sun, Z. ve Tour, J. M., 2011, Layer-by-Layer Removal of Graphene for Device Patterning, *Science*, 331, 1168-1172.

Dinachali, S. S., Bai, W., Tu, K.-H., Choi, H. K., Zhang, J., Kreider, M. E., Cheng, L.-C. ve Ross, C. A., 2015, Thermo-Solvent Annealing of Polystyrene-Polydimethylsiloxane Block Copolymer Thin Films, *ACS Macro Letters*, 4 (5), 500-504.

Elbs, H. ve Krausch, G., 2004, Ellipsometric determination of Flory-Huggins interaction parameters in solution, *Polymer*, 45 (23), 7935-7942.

Farrell, R. A., Fitzgerald, T. G., Borah, D., Holmes, J. D. ve Morris, M. A., 2009, Chemical Interactions and Their Role in the Microphase Separation of Block Copolymer Thin Films, *International Journal of Molecular Sciences*, 10 (9), 3671-3712.

Feng, J., Li, W., Qian, X., Qi, J., Qi, L. ve Li, J., 2012, Patterning of graphene, *Nanoscale*, 4, 4883-4899.

Filimon, M., Kopf, I., Ballout, F., Schmidt, D. A., Bründermann, E., Rühe, J., Santer, S. ve Havenith, M., 2010, Smart polymer surfaces: mapping chemical landscapes on the nanometre scale, *Soft Matter*, 6 (16), 3764-3768.

Geim, A. K. ve Novoselov, K. S., 2007, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6, 183-191.

Gerstner, E., 2010, Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov, *Nature Physics*, 6 (11), 836-836.

Gharbi, A., Tiron, R., Pimenta Barros, P., Argoud, M., Servin, I., Chevalier, X., Nicolet, C. ve Navarro, C., 2015, PMMA removal options by wet development in PS-b-PMMA block copolymer for nanolithographic mask fabrication, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 33 (5).

Ghoshal, T., Senthamaraikannan, R., Shaw, M. T., Holmes, J. D. ve Morris, M. A., 2014, Fabrication of ordered, large scale, horizontally-aligned si nanowire arrays based on an in situ hard mask block copolymer approach, *Adv Mater*, 26 (8), 1207-1216.

Ghoshal, T., Shaw, M. T., Holmes, J. D. ve Morris, M. A., 2015, Reduction and control of domain spacing by additive inclusion: morphology and orientation effects of glycols on microphase separated PS-b-PEO, *J Colloid Interface Sci*, 450, 141-150.

Guarini, K. W., Black, C. T. ve Yeung, S. H. I., 2002a, Optimization of Diblock Copolymer Thin Film Self Assembly, *Adv. Mater.*, 14 (18), 1290-1294.

Guarini, K. W., Black, C. T., Zhang, Y., Kim, H., Sikorski, E. M. ve Babich, I. V., 2002b, Process integration of self-assembled polymer templates into silicon nanofabrication, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20 (6), 2788.

Hall, J., Matos, S., Gold, S. ve Severino, L. S., 2018, The paradox of sustainable innovation: The 'Eroom' effect (Moore's law backwards), *Journal of Cleaner Production*, 172, 3487-3497.

Hamley, I. W., 2009, Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications, *Progress in Polymer Science*, 34 (11), 1161-1210.

Han, M. Y., Ozyilmaz, B., Zhang, Y. ve Kim, P., 2007, Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons, *Phys Rev Lett*, 98 (20), 206805.

Harton, S. E., Lüning, J., Betz, H. ve Ade, H., 2006, Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Blends in the Presence of Cyclohexane: Selective Solvent Washing or Equilibrium Adsorption?, *Macromolecules*, 39, 7729-7733.

Heller, J., Baker, R. W., Gale, R. M. ve Rodin, J. O., 1978, Controlled Drug Release by Polymer Dissolution. I. Partial Esters of Maleic Anhydride CopolymersProperties and Theory, *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 1991-2009.

Hobbs, R. G., Farrell, R. A., Bolger, C. T., Kelly, R. A., Morris, M. A., Petkov, N. ve Holmes, J. D., 2012, Selective sidewall wetting of polymer blocks in hydrogen silsesquioxane directed self-assembly of PS-b-PDMS, *ACS Appl Mater Interfaces*, 4 (9), 4637-4642.

Holmes, D. R., Jr. ve Mack, M. J., 2015, Moore's Law: Apples and Oranges, *JACC Cardiovasc Interv*, 8 (13), 1667-1669.

Hsieh, I. F., Sun, H.-J., Fu, Q., Lotz, B., Cavicchi, K. A. ve Cheng, S. Z. D., 2012, Phase structural formation and oscillation in polystyrene-block-polydimethylsiloxane thin films, *Soft Matter*, 8 (30), 7937.

Ibrahim, S. ve Ito, T., 2010, Surface chemical properties of nanoscale domains on UV-treated polystyrene-poly(methyl methacrylate) diblock copolymer films studied using scanning force microscopy, *Langmuir*, 26 (3), 2119-2123.

Jeong, J. W., Park, W. I., Do, L. M., Park, J. H., Kim, T. H., Chae, G. ve Jung, Y. S., 2012, Nanotransfer printing with sub-10 nm resolution realized using directed self-assembly, *Adv Mater*, 24 (26), 3526-3531.

Ji, S., Wan, L., Liu, C.-C. ve Nealey, P. F., 2016, Directed self-assembly of block copolymers on chemical patterns: A platform for nanofabrication, *Progress in Polymer Science*, 54-55, 76-127.

Jung, Y. S. ve Ross, C. A., 2007, Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene−Polydimethylsiloxane Block Copolymer, *Nano Letters*, 7 (7), 2046-2050.

Jung, Y. S., Jung, W. ve Ross, C. A., 2008, Nanofabricated Concentric Ring Structures by Templated Self-Assembly of a Diblock Copolymer, *Nano Letters*, 8 (9), 2975-2981.

Jung, Y. S. ve Ross, C. A., 2009, Well-ordered thin-film nanopore arrays formed using a block-copolymer template, *Small*, 5 (14), 1654-1659.

Jung, Y. S., Chang, J. B., Verploegen, E., Berggren, K. K. ve Ross, C. A., 2010, A path to ultranarrow patterns using self-assembled lithography, *Nano Letters*, 10 (3), 1000-1005.

Kanellos, M., 2011, Is There A Moore's Law For Solar?, https://www.forbes.com/sites/michaelkanellos/2011/11/09/is-there-a-moores-law-for-solar/#d81f5a091676: [25.09.2018].

Kim, H., Miura, Y. ve Macosko, C. W., 2010, Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity, *Chemistry of Materials*, 22 (11), 3441-3450.

Kim, S.-W., Kim, E., Lee, H., Berry, B. C., Kim, H.-C. ve Ryu, D. Y., 2015, Thickness-dependent ordering of perpendicularly oriented lamellae in PS-b-PMMA thin films, *Polymer*, 74, 63-69.

Kim, S. H., Misner, M. J., Xu, T., Kimura, M. ve Russell, T. P., 2004, Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation, *Adv. Mater.*, 16 (3), 226-231.

Kim, T. Y., Kwon, S. W., Park, S. J., Yoon, D. H., Suh, K. S. ve Yang, W. S., 2011, Self-organized graphene patterns, *Adv Mater*, 23 (24), 2734-2738.

Korsmeyer, R. W., Lustig, S. R. ve Peppas, N. A., 1986, Solute and Penetrant Diffusion in Swellable Polymers. I. Mathematical Modeling, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 24, 395-408.

Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K. ve Tour, J. M., 2009, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature*, 458 (7240), 872-876.

Layek, R. K. ve Nandi, A. K., 2013, A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene, *Polymer*, 54 (19), 5087-5103.

Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. ve Hone, J., 2008, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321 (5887), 385-388.

Lemme, M. C., Bell D. C., Williams, J. R., Stern, L. A., Baugher, B. W. H., Jarillo-Herrero, P. ve Marcus, C. M., 2009, Etching of Graphene Devices with a Helium Ion Beam, *ACS Nano*, 3 (9), 2674-2676.

Liang, X., Jung, Y. S., Wu, S., Ismach, A., Olynick, D. L., Cabrini, S. ve Bokor, J., 2010, Formation of bandgap and subbands in graphene nanomeshes with sub-10 nm ribbon width fabricated via nanoimprint lithography, *Nano Letters*, 10 (7), 2454-2460.

Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A. ve Jang, B. Z., 2010, Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density, *Nano Letters*, 10 (12), 4863-4868.

Lo, T.-Y., Krishnan, M. R., Lu, K.-Y. ve Ho, R.-M., 2018, Silicon-containing block copolymers for lithographic applications, *Progress in Polymer Science*, 77, 19-68.

Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T. P. ve Hawker, C., 1997, Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes, *Science*, 275.

Marsac, P. J., Li, T. ve Taylor, L. S., 2009, Estimation of drug-polymer miscibility and solubility in amorphous solid dispersions using experimentally determined interaction parameters, *Pharm Res*, 26 (1), 139-151.

Matsen, M. W. ve Schick, M., 1994, Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt, *Phys Rev Lett*, 72 (16), 2660-2663.

Matsen, M. W. ve Bates, F. S., 1996, Unifying Weak- and Strong- Segregation Block Copolymer Theories *Macromolecules*, 29 (4), 1091-1098.

Matyjaszewski, K. ve Davis, T. P., 2002, Handbook of Radical Polymerization, Wiley, p.524-543.

Miller-Chou, B. A. ve Koenig, J. L., 2003, Dissolution of Symmetric Diblock Copolymers with Neutral Solvents, a Selective Solvent, a Nonsolvent, and Mixtures of a Solvent and Nonsolvent Monitored by FT-IR Imaging, *Macromolecules*, 36, 4851-4861.

Moineau, G., Dubois, P., Jerome, R., Senninger, T. ve Teyssie, P., 1998, Alternative atom transfer radical polymerization for MMA using FeCl3 and AIBN in the presence of triphenylphosphine: An easy way to well-controlled PMMA, *Macromolecules*, 31 (2), 545-547.

Mokarian-Tabari, P., Collins, T. W., Holmes, J. D. ve Morris, M. A., 2012, Brushless and controlled microphase separation of lamellar polystyrene-b-polyethylene oxide thin films for block copolymer nanolithography, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 50 (13), 904-909.

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

Morris, M. A., 2015, Directed self-assembly of block copolymers for nanocircuitry fabrication, *Microelectronic Engineering*, 132, 207-217.

Nan, H. Y., Ni, Z. H., Wang, J., Zafar, Z., Shi, Z. X. ve Wang, Y. Y., 2013, The thermal stability of graphene in air investigated by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 44 (7), 1018-1021.

Nedoma, A. J., Robertson, M. L., Wanakule, N. S. ve Balsara, N. P., 2008, Measurements of the Composition and Molecular Weight Dependence of the Flory-Huggins Interaction Parameter, *Macromolecules*, 41, 5773-5779.

Ni, P., 2015, Band gap of graphene nanoribbons calculated using Huckel molecular orbital theory *International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS)*, 2 (3), 25-27.

Nunns, A., Gwyther, J. ve Manners, I., 2013, Inorganic block copolymer lithography, *Polymer*, 54 (4), 1269-1284.

O'Driscoll, B. M. D., Kelly, R. A., Shaw, M., Mokarian-Tabari, P., Liontos, G., Ntetsikas, K., Avgeropoulos, A., Petkov, N. ve Morris, M. A., 2013, Achieving structural control with thin polystyrene-b-polydimethylsiloxane block copolymer films: The complex relationship of interface chemistry, annealing methodology and process conditions, *European Polymer Journal*, 49 (11), 3445-3454.

Oria, L., Ruiz de Luzuriaga, A., Alduncin, J. A. ve Perez-Murano, F., 2013, Polystyrene as a brush layer for directed self-assembly of block co-polymers, *Microelectronic Engineering*, 110, 234-240.

Park, M., 1997, Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of ~10^11 in 1 Square Centimeter, *Science*, 276 (5317), 1401-1404.

Park, S., Kim, B., Wang, J. Y. ve Russell, T. P., 2008, Fabrication of Highly Ordered Silicon Oxide Dots and Stripes from Block Copolymer Thin Films, *Advanced Materials*, 20 (4), 681-685.

Park, S., Yun, J. M., Maiti, U. N., Moon, H. S., Jin, H. M. ve Kim, S. O., 2014, Device-oriented graphene nanopatterning by mussel-inspired directed block copolymer self-assembly, *Nanotechnology*, 25 (1), 014008.

Patten, T. E. ve Matyjaszewski, K., 1998, Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials, *Adv. Mater.*, 10 (12), 901-915.

Pumera, M., 2011, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 4 (3), 668-674.

Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Chen, X., Ruoff, R. S., Nguyen, S. T., Aksay, I. A., Prud'Homme, R. K. ve Brinson, L. C., 2008, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nat Nanotechnol*, 3 (6), 327-331.

Riggs, J. E., Guo, Z., Carroll, D. L. ve Sun, Y., 2000, Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5879-5880.

Robison, R. A., 2012, Moore's Law: predictor and driver of the silicon era, *World Neurosurg*, 78 (5), 399-403.

Sarrazin, A., Posseme, N., Pimenta-Barros, P., Barnola, S., Gharbi, A., Argoud, M., Tiron, R. ve Cardinaud, C., 2016, PMMA removal selectivity to polystyrene using dry etch approach, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 34 (6), 061802.

Schuld, N. ve Wolf, B. A., 1998, Polymer-Solvent Interaction Parameters, In: Polymer Handbook, Eds: Brandrup, J., Immergut, E. H. ve Grulke, E. A., p. VII/257-259.

Sedjo, R. A., Mirous, B. K. ve Brittain, W. J., 2000, Synthesis of Polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) Brushes by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 33, 1492-1493.

Shi, Z., Yang, R., Zhang, L., Wang, Y., Liu, D., Shi, D., Wang, E. ve Zhang, G., 2011, Patterning graphene with zigzag edges by self-aligned anisotropic etching, *Adv Mater*, 23 (27), 3061-3065.

Sinturel, C., Vayer, M., Morris, M. ve Hillmyer, M. A., 2013, Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films, *Macromolecules*, 46 (14), 5399-5415.

Strong, V., Dubin, S., El-Kady, M. F., Lech, A., Wang, Y., Weiller, B. H. ve Kaner, R. B., 2012, Patterning and Electronic Tuning of Laser Scribed Graphene for Flexible All-Carbon Devices, *ACS Nano*, 6 (2), 1395-1403.

Tapasztó, L., Dobrik, G., Lambin, P. ve Biró, L. P., 2008, Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography, *Nature Nanotechnology*, 3, 397.

Thurn-Albrecht, T., Steiner, R., DeRouchey, J., Stafford, C. M., Huang, E., Bal, M., Tuominen, M., Hawker, C. J. ve Russell, T. P., 2000, Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films, *Adv. Mater.*, 12 (11), 787-791.

Ting, Y.-H., Park, S.-M., Liu, C.-C., Liu, X., Himpsel, F. J., Nealey, P. F. ve Wendt, A. E., 2008, Plasma etch removal of poly(methyl methacrylate) in block copolymer lithography, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 26 (5), 1684.

Tiron, R., Gharbi, A., Argoud, M., Chevalier, X., Belledent, J., Pimmenta Barros, P., Servin I., Navarro, C., Cunge, G., Barnola, S., Pain, L., Asai, M. ve

Pieczulewski, C., 2013, The potential of block copolymer's directed self-assembly for contact hole shrink and contact multiplication, 8680, 868012.

Tsai, H.-Y., Miyazoe, H., Engelmann, S., To, B., Sikorski, E., Bucchignano, J., Klaus, D., Liu, C.-C., Cheng, J., Sanders, D., Fuller, N. ve Guillorn, M., 2012, Sub-30 nm pitch line-space patterning of semiconductor and dielectric materials using directed self-assembly, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 30 (6), 06F205.

Tseng, Y.-C. ve Darling, S. B., 2010, Block Copolymer Nanostructures for Technology, *Polymers*, 2 (4), 470-489.

Tseng, Y.-C., Peng, Q., Ocola, L. E., Elam, J. W. ve Darling, S. B., 2011, Enhanced Block Copolymer Lithography Using Sequential Infiltration Synthesis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (36), 17725-17729.

van Dijk, M. A. ve van den Berg, R., 1995, Ordering Phenomena in Thin Block Copolymer Films Studied Using Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*, 28, 6773-6778.

Vig, J. R., 1985, UV/ozone cleaning of surfaces, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3 (3), 1027-1034.

Vörös, J., Blättler, T. ve Textor, M., 2005, Bioactive Patterns at the 100-nm Scale Produced Using Multifunctional Physisorbed Monolayers, *MRS Bulletin*, 30 (03), 202-206.

Wang J. ve Matyjaszewski, K., 1995, "Living"Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator, *Macromolecules*, 28, 7572-7573.

Wang, X.-S., Lascelles, S. F., Jackson, R. A. ve Armes, S. P., 1999, Facile synthesis of well-defined water-soluble polymers via atom transfer radical polymerization in aqueous media at ambient temperature, *Chem. Commun.*, 1817–1818.

Wang, X., You, H., Liu, F., Li, M., Wan, L., Li, S., Li, Q., Xu, Y., Tian, R., Yu, Z., Xiang, D. ve Cheng, J., 2009, Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD, *Chemical Vapor Deposition*, 15 (1-3), 53-56.

Welander, A. M., Kang, H., Stuen, K. O., Solak, H. H., Müller, M., de Pablo, J. J. ve Nealey, P. F., 2008, Rapid Directed Assembly of Block Copolymer Films at Elevated Temperatures, *Macromolecules*, 41, 2759-2761.

Whitesides, G. M. ve Grzybowski, B., 2002, Self-Assembly at All Scales, *Science*, 295 (5564), 2418-2421.

Wu, S., He, Q., Tan, C., Wang, Y. ve Zhang, H., 2013, Graphene-based electrochemical sensors, *Small*, 9 (8), 1160-1172.

Xia, J. ve Matyjaszewski, K., 1997, Controlled"Living" Radical Polymerization., *Macromolecules*, 30, 7692-7696.

Xia, J., Johnson, T., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K. ve DeSimone, J., 1999, Atom Transfer Radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, 32, 4802-4805.

Yang, S. Y., Ryu, I., Kim, H. Y., Kim, J. K., Jang, S. K. ve Russell, T. P., 2006, Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration of Viruses, *Advanced Materials*, 18 (6), 709-712.

Yang, X., Dou, X., Rouhanipour, A., Zhi, L., Räder, H. J. ve Müllen, K., 2008, Two-Dimensional Graphene Nanoribbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 4216-4217.

Zhang, L., Diao, D., Nie, Y., Yan, K., Liu, N., Dai, B., Xie, Q., Reina, A., Kong, J. ve Liu, Z., 2011 Photocatalytic Patterning and Modification of Graphene, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 2706–2713.

Zhang, W., Cui, J., Tao, C. A., Wu, Y., Li, Z., Ma, L., Wen, Y. ve Li, G., 2009, A strategy for producing pure single-layer graphene sheets based on a confined self-assembly approach, *Angew Chem Int Ed Engl*, 48 (32), 5864-5868.

Zhang, Y.-Y., Yang, G.-W., Wang, Y., Lu, X.-Y., Wu, G.-P., Zhang, Z.-S., Wang, K., Zhang, R.-Y., Nealey, P. F., Darensbourg, D. J. ve Xu, Z.-K., 2018, Synthesis of CO2-Based Block Copolymers via Chain Transfer Polymerization Using Macroinitiators: Activity, Blocking Efficiency, and Nanostructure, *Macromolecules*, 51 (3), 791-800.

Zhao, B., Brittain, W. J., Zhou, W. ve Cheng, S. Z. D., 2000, Nanopattern Formation from Tethered PS-b-PMMA Brushes upon Treatment with Selective Solvents *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (10), 2407-2408.

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

Zucchi, I. A., Poliani, E. ve Perego, M., 2010, Microdomain orientation dependence on thickness in thin films of cylinder-forming PS-b-PMMA, *Nanotechnology*, 21 (18), 185304.

EKLER

EK-1 Bazı Polimer-Çözücü Etkileşim Parametreleri (χ) (Schuld ve Wolf, 1998)

Çizelge EK-1.1. Poli(metil metakrilat) ile çeşitli çözücüler arasındaki etkileşim parametreleri

Çözücü	**T(°C)**	**Mz (kg/mol)**	**χ (0.4)**	**χ (0.6)**	**χ (0.8)**
1,2-Dikloroetan	23.5	33.2	0.63	0.7	0.74
	50	5.5	0.25	0.17	0.32
	50	8.43	0.14	0.21	0.33
	70	5.5	0.55	0.55	0.6
	70	8.43	0.06	0.21	0.33
				0.31	0.28
Toluen	23.5	33.2			
	48.5	19.77	0.62	0.53	0.45
	49.8	3.16		0.60	0.69
	50	36.41		0.50	0.5
	50	72		0.51	0.53
	50.1	8.56		0.58	0.73
	69.6	3.16	0.53	0.53	0.63
	70	36.41		0.45	0.51
	70	72		0.44	0.50
	70.4	8.56		0.51	0.71
	160	110			

Çizelge EK-1.2. Poli(stiren) ile çeşitli çözücüler arasındaki etkileşim parametreleri

Çözücü	**T(°C)**	**Mz (kg/mol)**	**χ (0.4)**	**χ (0.6)**	**χ (0.8)**
Siklohekzan	20	500		0.68	0.92
	30	19.2		0.78	0.77
	30	100		0.79	0.98
	30	103.8		0.87	0.89
	30	150	0.65	0.71	
	30	218		0.69	0.92
	34	25.1		0.75	0.93
	35	51			
	35	233		0.75	0.91
	40	100		0.75	0.92
	40	218		0.76	0.92
	44	25.1		0.72	0.93
	45	51			
	45	233		0.73	0.85
Toluen	20	200		0.52	0.34
	20	500		0.41	0.33
	22	10	0.42	0.39	
	23.5	600		0.39	0.25
	25	90	0.30	0.23	0.16
	25	100	0.53	0.53	0.63
	25	290	0.42	0.37	0.31
	40	218		0.36	0.37
	48.5	10.3	0.34	0.33	0.32
	49.8	45		0.45	0.53
	60	218		0.35	0.37

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hande YÖNDEMLİ
Uyruğu : T. C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara-14/09/1984
e-posta : handeyondemli@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Meram Anadolu Lisesi, KONYA	2002
Üniversite	:	Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü *(İng)*, ANKARA	2006
Yüksek Lisans	:	Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, ANKARA	2009
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, KONYA	2016
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi, Kimya Bölümü, KONYA	2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2008-2009	Hacettepe Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2012-2018	Selçuk Üniversitesi	Uzman
2018-	Selcuk Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

UZMANLIK ALANI

Blok kopolimerlerde mikrofaz ayrımı. Termal analiz.

YABANCI DİLLER

İngilizce (ileri) / Almanca (başlangıç)

ULUSAL/ULUSLARARASI SUNUMLAR

Polimer 2008: Hidrojellerde Yapı-Bağlı Su İlişkisinin İncelenmesi.
(Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır.) / Poster sunumu.
30 Nisan-2 Mayıs 2008, Şanlıurfa, Türkiye.

IRaP 2008: Investigation of Structure of Adsorbed and Absorbed Water in Hydrogels.
(Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır.) / Sözlü sunum
12-17 Ekim 2008, Rio de Janeiro, Brezilya.

PITTCON 2014: Removal of Metals from Aqueous Solution Using Functionalized Magnetic Nanoparticles. / Poster sunumu
6-8 Nisan 2014, Chicago, ABD.

GNCE 2018: Investigation of Microphase Separation in PS-*b*-PMMA Systems and Their Potential Applications in the Microelectronics Industry.
(Doktora tezinden yapılmıştır.) / Sözlü sunum
16-18 Nisan 2018, Dubai, BAE.