



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMERLERİN RF DEŞARJ YÖNTEMİYLE OLUŞTURULAN PLAZMALARLA İŞLENMESİ

ZAHİDE TOSUN

DOKTORA TEZİ

FİZİK

Ocak-2021

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Zahide TOSUN tarafından hazırlanan "Polimerlerin RF Deşarj Yöntemiyle Oluşturulan Plazmalarla İşlenmesi" adlı tez çalışması 23/03/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof. Dr. Rıza OĞUL	……..
Danışman Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN	……..
Üye Prof. Dr. Mustafa KARAMAN	……..
Üye Prof. Dr. Ülkü SAYIN	……..
Üye Prof. Dr. Ercan TÜRKKAN	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sait GEZGİN
FBE Müdürü

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.

Zahide TOSUN

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

POLİMERLERİN RF DEŞARJ YÖNTEMİYLE OLUŞTURULAN PLAZMALARLA İŞLENMESİ

Zahide TOSUN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN

2021, 116 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN
Prof. Dr. Rıza OĞUL
Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Prof. Dr. Ülkü SAYIN
Prof. Dr. Ercan TÜRKKAN

Bu çalışmada poli(metil metakrilat) (PMMA) filmlerinin yüzeylerinin işlenmesi ve akıllı bir malzeme olan poli(2-(dietil amino)etil metakrilat) (PDEAEMA) ın depozisyonu radyo frekans (RF) plazmalar kullanılarak yapılmıştır. PMMA yüzeyleri argon ve azot gazları ile 40.2 MHz lik CCP (kapasitif eşlemeli plazma) sisteminde işlenmiştir. Plazma parametrelerinin polimerik malzemenin yüzeyine etkisi araştırılmıştır. Tüm deneyler 0.7 torr luk sabit basınçta farklı işleme zamanları ve farklı plazma güçlerinde gerçekleştirilmiştir. İşlenmiş yüzeylerin ıslanabilirliği temas açısı ölçümleri ile araştırılmıştır. Ayrıca yüzeylerin kimyasal yapısındaki değişim X-ışınlı foto elektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Sonuçlar tüm plazma işlemlerinin yüzeylerin ıslanabilirliğini arttırdığını göstermiştir.

Poli(2-(dietil amino)etil metakrilat) (PDEAEMA) polimer filmleri 13.56 MHz lik düzlemsel ICP (indüktif eşlemeli plazma) sistemle hem sürekli hem atımlı modda yapılmıştır. Alttaş sıcaklığının, plazma gücünün ve işlem döngüsünün polimer yüzeylerine etkisi araştırılmıştır. Kaplanan polimer filmlerinin karakterizasyonunda X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Fourier Transform İnfrared Spektroskopi (FTIR), Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) kullanılmıştır. Plazma ortamı ise Optik Emisyon Spektroskopisi (OES) yardımıyla analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre a modda sentezlenen polimerlerin monomer yapısıyla benzer olduğu bulunmuştur. Ayrıca atımlı modda işlem döngüsü arttıkça kaplama hızı da artmıştır. Kaplanan filmlerin farklı pH değerli ortamlara gösterdiği tepkinin araştırılması için kopolimer filmler sentezlenmiştir. pH analizleri kaplanan polimer filmlerin asidik ve bazik çözeltilere karşı farklı davranış sergilediğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Plazma ile yüzey işleme, plazma polimerizasyonu, akıllı malzemeler, PMMA, PDEAEMA, fonksiyonel polimerler, nanomalzeme sentezi, hidrofilik yüzeyler, atımlı plazma, plazma fiziği

ABSTRACT

Ph.D THESIS

RF PLASMA TREATMENT OF POLYMER SURFACES

Zahide TOSUN

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

Advisor: Prof. Dr.Ayhan ÖZMEN

2021, 116 Pages

Jury
Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN
Prof. Dr. Rıza OĞUL
Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Prof. Dr. Ülkü SAYIN
Prof. Dr. Ercan TÜRKKAN

In this study, surface modification of poly(methyl methacrylate) (PMMA) films and the deposition of poly(2-(diethyl amino) ethyl methacrylate) (PDEAEMA) polymer films which is a smart material were done via radio frequency (RF) plasmas. PMMA surfaces were treated with CCP (capacitevely coupled plasma) system at 40.2 MHz frequency by using argon and nitrogen gases. All the experiments were conducted with different treatment times and plasma powers while the pressure was kept constant at 0.7 torr. The wettabilitiy of treated surfaces was monitored. Moreover, the change on the chemical structure of the surfaces were monitored by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that all the treatments improved the wettability of the polymeric films.

PDEAEMA films were deposited by using a planar inductively coupled plasma system at 13.56 MHz both in continuous wave and pulsed mode. The influence of substrate temperature, plasma power and duty cycle on polymer surfaces were investigated. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Spectroscopy (FTIR), Electron Spin Resonance Spectroscopy (ESR) were used for the characterization of deposited polymer films. Also plasma enviroment was diagnosed with Optical Emission Spectroscopy (OES). Analysis results showed that polymers synthesized under pulsed plasma conditions have closer resemblance to monomer structure. Besides the deposition rate increased with the duty cycle in pulsed mode experiments. Copolymer films were deposited for the investigation of behavioral responses of films to the enviroments having different pH values. The pH analysis results showed that the films have different features when they were exposed to acidic and basic solvents.

Keywords: Plasma surface modification, plasma polymerization, smart materials, PMMA, PDEAEMA, functional polymers, nanomaterial synthesis. hydrophilic surfaces, pulsed plasma, plasma physics

ÖNSÖZ

Bu doktora tezi Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ayhan Özmenin danışmanlığında yürütülmüştür. Çalışmalarım boyunca beni motive eden, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, sabrıyla ve desteğiyle hep yanımda bulduğum danışman hocam Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN'e

Deneysel alanda bana rehberlik eden ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Sinan BİLİKMEN'e,

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen ve bilgilerini benimle paylaşan Prof. Dr. Mustafa KARAMAN' a

ESR deneylerim ve analizlerimde her türlü desteğini yanımda bulduğum Prof. Dr. Ülkü SAYIN'a

Ayrıca aileme, çalışma ortamımı paylaştığım tüm arkadaşlarıma ve bu süreçte yanımda olan dostlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Zahide TOSUN
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

1. GİRİŞ **1**

1.1.Plazmalar 2
1.1.1. Temel plazma parametreleri 4
1.1.2. Plazmaların Sınıflandırılması 7
1.1.3. Plazma kimyası 8
1.1.3.1. Plazma ortamında çarpışmalar 8
1.1.3.2. Homojen ve heterojen reaksiyonlar 10
1.2. Plazmaların Oluşturulması 10
1.2.1. Elektriksel deşarj plazmalar 11
1.2.1.1. DC deşarj plazmaları 11
1.2.1.2. AC deşarj plazmaları 14
1.3. Plazma ile Polimer Yüzeylerinin İşlenmesi 19
1.3.1. Plazma ile polimer yüzeylerinin etkileşimi 21
1.4. Plazma Polimerizasyonu 25
1.4.1. Plazma polimerizasyon mekanizmaları 26
1.4.2. Yasuda parametresi 30
1.4.3. Plazma işlem parametreleri 32
1.4.4. Atımlı plazma polimerizasyonu 34

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **36**

2.1. PMMA Filmlerinin Yüzeylerinin İşlenmesi 36
2.2. PDEAEMA Film Kaplamaları 37

3. MATERYAL VE YÖNTEM **40**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 40
3.1.1. PMMA ve kloroform 40
3.1.2. DEAEMA ve EGDMA 41
3.2. Kullanılan Deneysel Sistemler 42
3.2.1. Kapasitif Eşlemeli Plazma (CCP) sistemi 42
3.2.2. İndüktif Eşlemeli Plazma (ICP) sistemi 43
3.3. Kullanılan Yöntem ve Analizler 44
3.3.1. PMMA filmlerinin hazırlanması 44
3.3.2. PMMA film yüzeylerinin plazma ile işlenmesi 45
3.3.3. PDEAMA polimer filmlerinin kaplanması 47
3.3.4. Temas açısı 49
3.3.5. Yüzey serbest enerjisi (SFE) 51

3.3.5.1. Yüzey serbest enerjisi hesaplamalarında geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımı 52
3.3.6. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) 54
3.3.7. X ışınlı Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) 54
3.3.8. Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) 55
3.3.9. pH ölçümleri 55
3.3.10. Film kalınlık ölçümleri 55
3.3.11. Optik Emisyon Spektroskopisi (OES) 57

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA 58

4.1. PMMA Filmlerinin Yüzeylerinin İşlenmesi 58
4.1.1. Azot gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin temas açısı ölçümleri 58
4.1.2. Azot gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin yüzey serbest enerji değerleri 61
4.1.3. Azot gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin XPS ölçümleri..... 65
4.1.4. Argon gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin temas ölçümü sonuçları 72
4.1.5. Argon gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin yüzey serbest enerji değerleri 74
4.1.6. Argon gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin XPS ölçümleri .. 78
4.2. PDEAEMA Film Kaplamaları 82
4.2.1. XPS sonuçları 83
4.2.2. FTIR sonuçları 84
4.2.3. Kaplama hızı sonuçları 90
4.2.4. OES sonuçları 93
4.2.5. ESR sonuçları 96
4.2.6. pH ölçümleri 100

5. SONUÇLAR 102

5.1. PMMA Filmlerinin Yüzeylerinin İşlenmesi 102
5.2. PDEAEMA Film Kaplamaları 104

5. KAYNAKLAR 107

ÖZGEÇMİŞ 115

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A, B, D, G, S : Atom
A^* : Uyarılmış atom
A^+ : İyon
atm : Atmosfer
d : Uzunluk
dk : Dakika
E : Elektrik alan
E_0 : Elektromanyetik alanın genliği
E_r : Elektrik alanın radyal bileşeni
E_θ : Elektrik alanın açısal bileşeni
F : Akış hızı
$f(v)$: Maxwell hız dağılım fonksiyonu
$kgmol^{-1}$: Kilogram/mol
L : Elektrotlar arası mesafe
M : Monomer
$M\cdot$: Monomer radikali
M : Kütle
m_e : Elektronun kütlesi
M^+ : Monomer iyonu
M_{mon} : Monomer molekülünün kütlesi
n_e : Elektron (plazma) yoğunluğu
$n_{polimer}$: Polimerin kırılma indisi
p : Basınç
$P_{soğ}$: Soğurulan güç
P_n : Polimer
$P_n^{\cdot}$: Polimer radikali
Q : Atom grupları
R : Yarıçap
R : Atom grupları
$R^{\cdot}$: Radikal
R_m : Kaplama hızı
t : Polimer film kalınlığı
$t_{açık}$: Plazmanın aktif olduğu zaman aralığı
$t_{\ kapalı}$: Plazmanın olmadığı zaman aralığı
T_e : Elektron sıcaklığı
T_i : İyon sıcaklığı
T_n : Nötral parçacık sıcaklığı
V : Hacim
v : Hız
x : Mesafe
W_{pl} : Plazmayı oluşturmak için kaynağın uyguladığı güç
$W^{a/c}$: Adezyon/Kohezyon işi
α_{RF} : CCP modu
δ_s : Kabuk derinliği
e^- : Elektron

$\in_0$: Boşluğun dielektrik sabiti
Φ : Faz farkı
γ_{RF} : CCP modu
γ_1 : Bir numaralı maddenin yüzey serbest enerjisi
γ_2 : İki numaralı maddenin yüzey serbest enerjisi
γ_{12} : Bir ve iki numaralı maddler arasındaki arayüzey için yüzey serbest enerjisi
γ_{geo} : Yüzey serbest enerjisinin geometrik ortalama yaklaşımıyla hesaplanmış değeri
γ_{har} : Yüzey serbest enerjisinin harmonik ortalama yaklaşımıyla hesaplanmış değeri
γ_{geo}^{p} : Yüzey serbest enerjisinin polar bileşeninin geometrik ortalama yaklaşımıyla hesaplanmış değeri
γ_{geo}^{d} : Yüzey serbest enerjisinin dispersif bileşeninin geometrik ortalama yaklaşımıyla hesaplanmış değeri
γ_{har}^{p} : Yüzey serbest enerjisinin polar bileşeninin harmonik ortalama yaklaşımıyla hesaplanmış değeri
γ_{har}^{d} : Yüzey serbest enerjisinin dispersif bileşeninin harmonik ortalama yaklaşımıyla hesaplanmış değeri
γ_l : Sıvının yüzey serbest enerjisi
γ_l^d : Sıvının yüzey serbest enerjisinin dispersif bileşeni
γ_l^p : Sıvının yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni
γ_s : Katı malzemenin yüzey serbest enerjisi
γ_{sl} : Katı-sıvı ara yüzey serbest enerjisi,
γ_s^d : Katı malzemenin yüzey serbest enerjisinin dispersif bileşeni
γ_s^p : Katı malzemenin yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni
γ_s^h : Katı malzemenin yüzey serbest enerjisinin hidrojen bağları kaynaklı bileşen
γ_s^i : Katı malzemenin yüzey serbest enerjisinin indüktif kaynaklı bileşeni
γ_s^{ab} : Katı malzemenin yüzey serbest enerjisinin asit-baz bileşenleri
γ_s^0 : Katı malzemenin yüzey serbest enerjisinin tüm etkileşimlerden kaynaklı bileşeni
γ_s^d : Katı malzemenin yüzey serbest enerjisinin dipersif bileşeni
γ_s^p : Katı malzemenin serbest enerjisinin polar bileşeni
ω : Açısal frekans
ω_p : Plazma frekansı
λ : Ortalama serbest yol
λ_D : Debye uzunluğu
λ_l : Lazer ışığının dalga boyu
υ : Elektron-nötral parçacıkların çarpışma frekansı
τ : Monomer molekülünün plazma ortamında geçirdiği süre
θ : Temas açısıdır
θ_{su} : Suyun temas açısı
θ_{dio} : Diyodometanın temas açısı
θ_{for} : Formamitin temas açısı

Kısaltmalar

AC	: Alternatif Gerilim
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
CASING	: Asal Gazlar yardımıyla Çapraz Bağlama
CCP	: Kapasitif Eşlemeli Plazma
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CW	: Sürekli Mod
DC	: Doğru Gerilim
DEAEMA	: Dietil amino etil metakrilat
EEDF	: Elektron Enerji Dağılım Fonksiyonu
EGDMA	: Etilen glikol dimetakrilat
ESR	: Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopi
ICP	: İndüktif Eşlemeli Plazmalar
ICP-AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	: Kütle Spektroskopisi
ICP-RIE	: Reaktif İyon Aşındırma Sistemi
IR	: İnfrared
MW	: Mikrodalga
OES	: Optik Emisyon Spektroskopisi
OWRK	: Owens-Wendt-Rabel-Kalble
PDEAEMA	: Poli(2-(dietil amino)etil metakrilat)
PECVD	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
pH	: Power of Hyrogen
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
UV	: Ultraviyole
RAFT	: Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi
RF	: Radyo Frekans
SFE	: Yüzey Serbest Enerjisi
XPS	: X-ışınlı Foto Elektron Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Son yıllarda polimerlerin yüzey işlenmesinde ve polimerizasyon işlemlerinde plazmaların kullanımı artmıştır. Polimerler çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları iyi elektriksel yalıtkanlığı olan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Düşük üretim maliyetleri, kolay şekil almaları ve amaca uygun üretilebilmeleri nedeniyle teknolojik uygulamalarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Polimer yüzeyi uygulama alanına bağlı olarak istenilen özelliklere sahip olmadığında bu yüzeyde istenilmeyen reaksiyonların oluşması ve malzemenin bozulması kaçınılmazdır. Polimer yüzeyinin kaplanmasıyla ona istenilen yüzey özellikleri kazandırılabilir. Adezyon, yüzey enerjisi, hidrofiliklik ve biyouyumluluk bu özellikler arasında sayılabilir.

Plazma ile yüzey işlemede malzeme plazma ile etkileştiğinde plazmayı oluşturan parçacıklar çarpışmalar sonucunda enerjilerini malzemeye verir, yüzeyde bulunan bazı bağları koparır ve radikaller oluşturur. Yüzey aktivasyonu, aşındırma, çapraz bağlanma, zincir kopması, oksidasyon ve diğer kimyasal reaksiyonlar plazma ile yüzey işlemeye örnek olarak verilebilir. Tüm bu yüzey işlemleri sonucunda materyalin temel özellikleri değişmeden kalır. Bu nedenle polimer yüzeylerinin işlenmesinde plazmaların kullanılması kimyasal yüzey işlemine oranla daha elverişlidir. Plazma gazı olarak argon (Ozgen ve Hasirci, 2014), helyum (Punga, 2013) gibi soygazlar veya oksijen (Chai ve ark., 2004), azot (Dorranian ve ark., 2009), amonyak (Inagaki ve ark., 1989), hidrojen (Inagaki ve ark., 1999), karbondioksit (Amor ve ark., 2000), flor (Kirk ve ark., 2010) gibi kimyasal açıdan reaktif gazlar tek başlarına veya birlikte (Jafari ve Dorranian, 2011; Elsayed ve ark., 2012) kullanılabilmektedir.

Plazma polimerizasyonu ise plazma destekli buhar biriktirme yöntemi (PECVD) olarak bilinen bir yöntemle gerçekleştirilir. Çözücü kullanılmaması, düşük maliyetli oluşu, zaman avantajlı, çevre dostu bir işlem olması, hassas ve kompleks yüzeylere uygulanabilmesi açısından oldukça avantajlı bir tekniktir. PECVD tekniği kullanılarak yapılan polimerizasyon işleminde plazmanın sürekli veya atımlı modda olması sentezlenen polimerin yapısında farklılıklara neden olabilmektedir. Sürekli modda oluşturulmuş plazmalar ile yapılan kaplamalarda parçalanma ve monomerlerin rastgele bir araya gelmesi daha baskın bir süreçtir. Atımlı plazma ile oluşturulan plazmalarla yapılan kaplamalarda plazma aktif modda iken aktif gruplar oluşur; plazma kapalı modda iken bilinen polimerizasyon gerçekleşir. Böylece oluşan polimer filmde yüksek

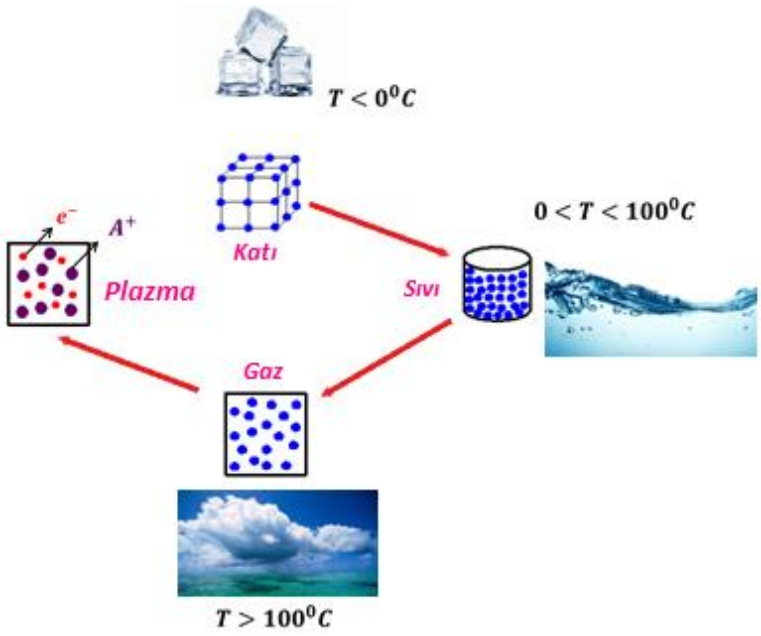
oranda monomer yapısı korunur. Ayrıca yüzey, kaplama boyunca daha az süre plazmaya maruz kalır.

Bu çalışmada yüzey işlemede poli(metil metakrilat) (PMMA) polimeri kullanılmıştır. Biyomedikal (Shinzato ve ark., 2000) ve optoelektronik (Tucureanu ve ark., 2015) alanlarında oldukça geniş uygulama alanı bulan PMMA polimeri hidrofobik (suyu sevmeyen) ve düşük yüzey enerjisine sahip bir polimerdir. Özellikle biyomedikal alandaki uygulamalar için metal filmlerin polimer ya da çeşitli protein ve hücrelerin polimer yüzeyine yapışabilmesi için bu polimerin yüzey işlemesi yapılarak hidrofilik hale getirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada sabit basınçta, farklı plazma güçlerinde ve işleme zamanlarında PMMA yüzeyleri plazmaya maruz bırakılarak polimerin hidrofilik özellik kazanması sağlanmıştır. Plazmaların oluşturulmasında 40.68 MHz frekansına sahip RF güç kaynağı kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında plazma kaplama tekniği kullanılarak poli(2-(dietil amino)etil metakrilat) (PDEAEMA) polimer filmleri elde edilmiştir. PDEAEMA akıllı bir polimerdir. Akıllı polimerlerin (Aguilar ve San Román, 2019) sıcaklığa, ortamın pH değerine, uygulanan elektrik ve manyetik alana göre fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişim gösteren malzemelerdir. PDEAEMA sahip olduğu amin grupları nedeniyle bazik ortamlarda hidrofobik; asidik ortamlarda hidrofilik özellik gösterir. Bu özelliği nedeniyle medikal alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca çok iyi adezyon özelliğine sahip olduğundan endüstriyel alanlarda da bazı uygulamalarda tercih edilir. Literatürde dietil aminoetil metakrilat (DEAEMA) ın polimerizasyonu bilinen yöntemler olan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) (Topham ve ark., 2006) ve Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transferi (RAFT) (Liu ve ark., 2008) ile yapıldığı bildirilmiştir. Bu yöntemlerle polimer elde edilmesi oldukça zahmetlidir. Zaman verimliliği ve birçok üstün özelliği sebebiyle bu tez çalışmasında PECVD tekniği tercih edilmiştir. Bilinen yöntemlerle de polimer filmi elde edilmiş ve PECVD tekniğinde ile elde edilen polimer filmleriyle karşılaştırılmışıtr. Ayrıca atımlı plazmalarla elde edilen polimer filmlerinin monomer yapısına daha yakın olduğu bulunmuştur.

1.1. Plazmalar

Maddeler katı, sıvı gaz ve plazma olmak üzere evrende dört halde bulunur. Katı, sıvı ve gaz halleri arasındaki en önemli fark kendilerini oluşturan parçacıklar arasındaki bağ kuvvetidir. Bu bağ kuvveti katılarda çok kuvvetli, sıvılarda daha zayıf ve gazlarda



Şekil 1.1 Suyun dört hali

neredeyse sıfırdır. Maddenin katı halinden plazma haline örnek geçişi **Şekil 1.1** de gösterilmektedir. Laboratuar şartlarında oluşturulan plazmalarla bilim adamları ilk defa 1878 yılında karşılaşmışlardır. Sir William Crookes günümüzde **"Crookes tüpü"** (Crookes, 1879) olarak da bilinen elektriksel deşarj tüpü içerisinde yüksek voltaj altında havayı iyonize etmiş ve ortaya çıkan iyonlaşmış gazın maddenin dördüncü hali olduğunu ifade etmiştir. 1929 yılında Irving Langmuir elektron ve iyonların oluşturduğu iyonize gazı, kırmızı ve beyaz cisimcikleri taşıyan kan plazmasına benzeterek **"plazma"** kavramını bilim dünyasına kazandırmıştır (Tonks ve Langmuir, 1929). 1930 lu yıllarda Appleton iyonosferin plazma olduğunu ileri sürmüştür (Appleton, 1930). 1950 lerde plazmalar kullanılarak ilk nükleer füzyon deneyleri çalışılmaya başlanmış; 1960 larda güneş rüzgarlarının ve yıldızlar arası ortamın plazma olduğu ortaya atılmıştır (Milford, 1961). Laboratuar ortamında elde edilen plazmalar ise ilk defa 1980 li yıllarda endüstriyel alanlarda kullanılmaya başlanmıştır (Couch Jr ve Bailey, 1980).

Gazları oluşturan atom ve moleküllerin elektrik yükü sıfırdır ve iletkenlikleri kötüdür. Dolayısıyla elektrik ya da manyetik alan oluşturmazlar ve bu alanlardan etkilenmezler. Oysa maddenin dördüncü hali olan plazmalar gazlardan farklıdır. Plazmalar serbest elektrik yüklerinden oluştuğu için iyi elektrik ileticisidir. Plazmayı oluşturan yükler elektromanyetik alanlar oluşturduğu gibi bu alanlardan da etkilenirler.

Evrenin yaklaşık % 99 unun plazma halinde olduğu bilinmektedir ve biz plazma halinde olmayan % 1 lik kısımda yaşamaktayız. Plazmaları gazlardan ayıran en önemli farklardan birisi de kollektif etkidir. Gaz içindeki atomlar birbirleriyle Van der Waals kuvvetleriyle etkileşir ve bu kuvvetler düşük menzilli kuvvetleridir. Gaz halinde atom ve moleküller birbirlerinden bağımsız olarak hareket ederler. Plazma durumunda ise parçacıkların yüklü olması nedeniyle uzun menzilli Coulomb kuvvetleri etkilidir ve her parçacık etrafındaki birçok parçacıkla aynı anda etkileşir. Dolayısıyla dışarıdan bir elektromanyetik kuvvet uygulandığında plazma parçacıkları bu etkiye aralarındaki elektrostatik kuvvet nedeniyle eş zamanlı bir tepki verirler. Bu duruma **"kollektif etki"** denir.

Ayrıca plazmalar basınç ve sıcaklık gibi parametrelerin uzaysal olarak değişimine göre küçük, ancak çok sayıda parçacık içerebilecek kadar büyük bir hacim içinde sıfır elektrik yüküne sahiptir. Bu duruma ise plazmanın **"sanki nötral (quasi neutral)"** olması denir (Seshadri, 1973).

Tüm bu bilgiler ışında plazmanın tam bir tanımı şu şekilde yapılabilir:
"Plazmalar kollektif etki gösteren yüklü ve nötral parçacıkların oluşturduğu sanki nötral bir gazdır."

1.1.1. Temel plazma parametreleri

Plazmalar incelerken bazı fiziksel parametreler kullanılır. Bunlardan en sık kullanılanlara bakalım.

Plazma sıcaklığı

Plazma fiziğinde parçacıkların enerjisi sıcaklıkla ilişkilidir. Termal dengede bulunan gaz atomlarının hız dağılımı Maxwell dağılımı ile verilir. *v* parçacıkların hızını, m parçacıkların kütlesini ve T Kelvin cinsinden sıcaklığı göstermek üzere bir boyutta Maxwell dağılım fonksiyonu $f(v)$,

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{1.1}$$

ile verilir. Bu denklemden hareketle parçacıkların 3 boyutta ortalama kinetik enerji

$$E_{ort} = \frac{3}{2}kT \tag{1.2}$$

olarak kolayca elde edilir. Burada k Boltzman sabitidir ve değeri $1.38x10^{-23}$J/K dir. Boyuttan kaynaklı bir karışıklığa engel olmak amacıyla **Denk.(1.2)** nin yalnızca kT kısmı ile ilgilenelim. kT yerine 1 eV alınır ($1.6x10^{-19}$J) ve T denklemden çekilirse sıcaklık enerji dönüşümü için

$$1 \text{ eV} \equiv 11.600 \text{ K} \tag{1.3}$$

bulunur (Chen, 1984). Plazmalarda parçacık sıcaklıkları eV cinsinden ifade edilir. Sıcaklık enerjiyle ilgili olduğundan elektron sıcaklığının yüksek olduğundan bahsettiğimizde yüksek enerjili elektronları kastederiz.

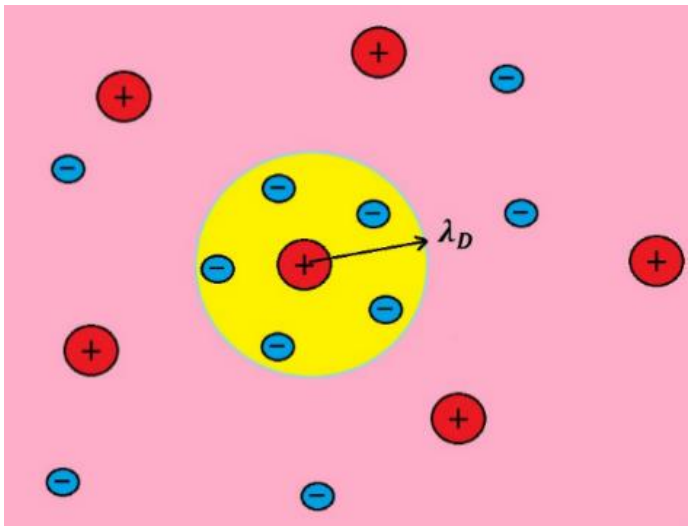
Plazma içindeki her parçacık kendi Maxwell dağılımına sahiptir ve kendi türleriyle termal dengede bulunur. Bu yüzden plazmada birden fazla parçacık sıcaklığından söz edebiliriz. Elektron sıcaklığı T_e, iyon sıcaklığı T_i, nötral parçacık sıcaklığı T_n ile temsil edilir.

Plazma yoğunluğu (n_e)

Plazma fiziğinde en önemli parametrelerden birisi plazma yoğunluğudur. Genellikle birim hacim başına serbest elektronun sayısı olarak tanımlanır ve n_e ile gösterilir. Plazma yoğunluğu, gaz parçacıklarının yüzde kaçının iyonize olduğunun da bir ölçüsüdür. Düşük yoğunluklu plazmalar (yaklaşık % 1 iyonlaşma oranına sahip) daha çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Yüksek yoğunluklu plazmalara örnek olarak ise astrofiziksel plazmalar verilebilir.

Debye uzunluğu (λ_D)

Debye uzunluğunu (λ_D) anlatabilmek için plazma içinde pozitif yüklü bir test parçacığı düşünelim. Bu yükün etrafı **Şekil 1.2** de görüldüğü gibi Coulomb kuvveti nedeniyle elektron bulutuyla çevrelenir ve bu elektronlar iyon etrafında bir kılıf bölge oluştururlar. Çevrelenen pozitif yüklü iyonun uyguladığı kuvvet **"Debye uzunluğu"** adı verilen bir uzaklıktan sonra sıfırlanır. Bu uzunluğu yarıçap kabul eden küreye **"Debye küresi"** denir. Plazma içindeki her yüklü parçacık kendi debye küresi içinde bulunur.



Şekil 1.2 Debye Uzunluğu

Debye uzunluğu sıcaklığın ve elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. $\in_0$ boşluğun dielektrik sabiti olmak üzere debye uzunluğu

$$\boldsymbol{\lambda_D} = \left(\frac{\in_0 kT_e}{n_e e^2}\right)^{1/2} \tag{1.4}$$

şeklinde tanımlıdır (Bittencourt, 2013). **Denk.(1.4)** den de görüldüğü gibi sıcak plazmalarda debye uzunluğu büyüktür. Yoğunluk arttıkça kılıflama daha etkin hale gelir ve debye uzunluğu azalır.

Plazma frekansı $(\boldsymbol{\omega_p})$

Plazmanın temel özelliği makroskopik ölçekte elektriksel nötrlüğünü koruma eğiliminde olmasıdır. Plazma içerisinde artı ve eksi yüklerin oluşturduğu yerel elektrik alan yük nötralitesini korumak için elektronları hızlandırır. Elektronların eylemsizliği nedeniyle denge noktsasından ayrılan elektronlar zıt yönde bir elektrik alan oluştururlar ve tekrar denge noktasına doğru hareket ederler. İyonlar elektronlara göre çok daha ağır parçacıklar olduğundan elektronların hareketi süresince hareketsiz kabul edilebilirler. Böylece plazma içerisinde elektronlar harmonik salınım hareketi yaparlar. Elekronların yaptığı salınımın frekansı **"plazma frekansı"** olarak bilinir ve

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \in_0}\right)^{1/2} \tag{1.5}$$

Çizelge 1.1 Bazı plazma türleri için plazma parametreleri.

Plazma	$n_e\,(m^{-3})$	T (K)	λ_D (m)	$\omega_p(s^{-1})$
Gaz Deşarj	10^{16}	10^4	10^{-4}	10^{10}
Tokamak	10^{20}	10^8	10^{-4}	10^{12}
İyonosfer	10^{12}	10^3	10^{-3}	10^8
Manyetosfer	10^7	10^7	10^2	10^5
Güneş	10^{32}	10^7	10^{-11}	10^{18}
Yıldızlar arası	10^5	10^4	10	10^4

şeklinde tanımlanır. Plazma frekansı plazma yoğunluğu ile artar. **Çizelge 1.1** de çeşitli plazmalar için bu plazma parametreleri verilmiştir.

1.1.2. Plazmaların Sınıflandırılması

Plazmalar basınç, sıcaklık ve iyonizasyon oranı gibi çeşitli parametrelere göre birçok yönden sınıflandırılabilir. Basınca göre düşük ve atmosferik basınçlı plazmalar, sıcaklığa göre soğuk ve sıcak plazmalar, iyonizasyon oranına göre kısmen iyonlaşmış ve tamamen iyonlaşmış plazmalar gibi. Bu sınıflandırma içindeki plazmalar birbirleriyle de ilişkilidir. Örneğin düşük basınçlı plazmalar aynı zamanda soğuk ve kısmen iyonlaşmış plazmalar sınıfındadır. Plazmaları sıcaklıklarına göre sınıflandırmayı örnek olarak inceleyelim. Düşük basınçlı plazmalarda (<1 atm) elektron ve atomlar arasındaki çarpışma sayısı termal denge oluşturabilecek kadar çok değildir. Dolayısıyla elektronlar daha yüksek enerjilidir.

$$T_e \gg T_i \gg T_n \tag{1.6}$$

Bu tür plazmalar **"soğuk plazmalar"** olarak adlandırılır. Malzeme işleme alanında kullanılan plazmalar bu plazmalara örnek olarak verilebilir. Basınç arttıkça elektron ve nötral atomlar arasındaki çarpışma hızı artacağından elektron ve atomlar arasında termal denge sağlanır. Bu plazmalarda elektron sıcaklığı nötral atomların sıcaklığına neredeyse eşittir.

$$T_e \cong T_n \tag{1.7}$$

Termal plazmalar olarak da adlandırılan bu sıcak plazmalara en güzel örnek güneşimizdir.

1.1.3. Plazma kimyası

Plazma ortamı elektronlar, iyonlar ve nötral parçacıkların oluşturduğu oldukça karmaşık bir ortamdır ve bu parçacıkların etkileşimi nedeniyle birçok farklı reaksiyonlar gerçekleşmektedir. En önemli temel reaksiyonlar iyonizasyon, uyarılma, ayrışma reaksiyonlarıdır. Elektronlar düşük kütlesi ve yüksek hareketliliği nedeniyle bu reaksiyonlarda aktif rol oynarlar ve bu etkileşimlerle enerjilerini plazma ortamındaki diğer parçacıklara aktarırlar. Dolayısıyla bu olayların gerçekleşme olasılığı elektronların ne kadarlik bir enerjiye sahip olduğuyla yakından ilgilidir. Bu noktada karşımıza plazma fiziğinde oldukça büyük bir öneme sahip olan elektron enerji dağılım fonksiyonu (EEDF) çıkmaktadır. EEDF, $f(\in)$ ile gösterilir ve elektronun $\in$ enerjisine sahip olma olasılık yoğunluğudur. Aynı zamanda elektronların iyonizasyon oranının ve plazma ortamındaki diğer kimyasal reaksiyonlara yol açabilecek kadar enerjiye sahip olup olmadıklarının bir ölçüsüdür ve EEDF

$$f(\in) = 2\sqrt{\frac{\in}{\pi(kT_e)^3}} / \exp(-\frac{\in}{kT_e}) \tag{1.8}$$

ile verilir (Fridman, 2008). Plazmayı oluşturan elektromanyetik dalganın frekansı elektron sıcaklığını dolayısıyla EEDF yi etkiler. Mikrodalga (MW) gibi yüksek frekanslı sistemlerle oluşturulan plazmalarda iyonizasyon oranı RF plazmalardan daha yüksektir. Literatürde EEDF yi araştıran çalışmalar mevcuttur (Lagarde ve ark., 2001; Godyak, 2013; Godyak ve Alexandrovich, 2015).

1.1.3.1. Plazma ortamında çarpışmalar

Plazma ortamında gerçekleşen çarpışmaları üç kısıma ayrılır:

1- Esnek Çarpışmalar: Çarpışan parçacıkların toplam kinetik enerjilerinin sabit kaldığı çarpışmalardır.

$$e^-_{\text{çok hızlı}} + A_{\text{çok yavaş}} \rightarrow e^-_{\text{hızlı}} + A_{\text{yavaş}} \quad (1.9)$$

Esnek çarpışmalar genellikle saçılma ve parçacıkların bireysel kinetik enerjilerinin değişmesiyle sonuçlanır.

2- Esnek Olmayan Çarpışmalar: Bu çarpışmalarda toplam kinetik enerjinin bir kısmı elektronun çarptığı atomda iç enerjiye dönüşür. Esnek olmayan çarpışmalara örnek olarak iyonizasyon verilebilir. A atomu önce elektron tarafından uyarılır (A^*), sonra atomdan bir elektron salınır ve iyon haline geçer (A^+).

$$e^-_{hızlı} + A \rightarrow e^-_{yavaş} + A^* \rightarrow e^-_{yavaş} + A^+ + e^- \quad (1.10)$$

3- Süperesnek Çarpışmalar: Uyarılan atomların ya da molaküllerin iç enerjilerinin kinetik enerjiye dönüştüğü çarpışmalardır. Uyarılmış A atomu B atomuyla çarpıştığında A atomu uyarılmış halden taban durumuna geçer ve açığa çıkan enerji her iki atomu da hızlandırır.

$$A^*_{yavaş} + B_{yavaş} \rightarrow A_{hızlı} + B_{hızlı} \quad (1.11)$$

Tüm bu elementer reaksiyonlar çarpışma kesit alanı, ortalama serbest yol, reaksiyon katsayısı gibi parametrelere bağlıdır. Esnek çarpışmalar elektronların ve yüklü ağır parçacıkların enerji dağılımını değiştirirken, esnek olmayan çarpışmalar plazma ortamında kimyasal reaksiyonları başlatır. Dolayısıyla EEDF ölçümleri esnek ve esnek olmayan çarpışmalar hakkında bilgi verir.

EEDF yi de etkileyen elektron sıcaklığı ve yoğunluğu basınçla değişmektedir. Basınç aynı zamanda parçacıklar arasındaki çarpışma sıklığını ve ortalama serbest yolu da etkiler. Ortalama serbest yol hareketli bir atomun yaptığı çarpışmalar arasında aldığı ortalama mesafedir ve

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi r^2} \frac{1}{p} \quad (1.12)$$

ile tanımlıdır. p basınç r ise hareketli atomun çapıdır. Basınç düştükçe ortalama serbest yol artar. Bunun sonucunda yüklü parçacıklar reaktör duvarlarına difüze ederek duvarları yüklü hale getirebilir.

1.1.3.2. Homojen ve heterojen reaksiyonlar

Plazma ortamındaki parçacıklar hem birbirleriyle hem de plazma ortamında bulunan yüzeylerle etkileşime girebilmektedir. Gaz fazında oluşan reaksiyonlar homojen, plazma parçacıklarının katı yüzeyle yaptığı reaksiyonlar ise heterojen reaksiyonlar olarak bilinir. **Çizelge 1.2** de reaksiyon türleri gösterilmiştir. Homojen reaksiyonlar plazma yüzey işlemlerinde oldukça önemlidir. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler yüzeye çarpar ve yüzeyle reaksiyona girerler. Genel olarak homojen reaksiyonları elektron çarpışmaları sonucu oluşan reaksiyonlar ve iyon-nötral çarpışmalarını temsil eden ağır parçacıklar arası reaksiyonlar olarak ikiye ayırabiliriz. Heterojen reaksiyonlara örnek olarak aşındırma ve kaplama verilebilir.

Çizelge 1.2 Homojen ve heterojen reaksiyonlar (Braithwaite, 2000). A, B ve C atomları, e^- elektronları, A^* uyarılmış atomu, A^+ ve B^+ iyonları göstermektedir.

	Reaksiyon	***İsmi***
Heterojen Reaksiyonlar	$AB + C_{katı} \rightarrow A + BC_{buhar}$	Aşındırma
	$AB \rightarrow A + B_{katı}$	Kaplama
	$e^- + A^+ \rightarrow A$	Tekrar birleşme
	$A^* \rightarrow A + e^-$	İkincil elektron salınımı
Homojen Reaksiyonlar (Elektronları içeren)	$e^- + A \rightarrow A + e^-$	Saçılma
	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	İyonizasyon
	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	Uyarılma
	$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$	Ayrışma
	$e^- + A^+ \rightarrow A$	Tekrar birleşme
Homojen Reaksiyonlar (İyonları nötralleri içeren)	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	Yük değişimi
	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^-$	İyonizasyon
	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$	Penning iyonizasyonu
	$A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$	Ayrışma
	$A + B \rightarrow AB$	Tekrar birleşme

1.2 Plazmaların Oluşturulması

Doğada plazmalar yıldızlarda olduğu gibi ya gazların yüksek sıcaklıklara maruz kalmasıyla ya da iyonosferde olduğu gibi atom ve moleküllerin yüksek enerjili radyasyonla etkileşimde bulunmasıyla oluşur. Laboratuar şartlarında yüksek sıcaklıkların elde edilmesi zordur. Bu nedenle plazmalar farklı teknikler kullanılarak oluşturulur. En çok kullanılan yöntemler fotoiyonizasyon ve elektriksel deşarjdır.

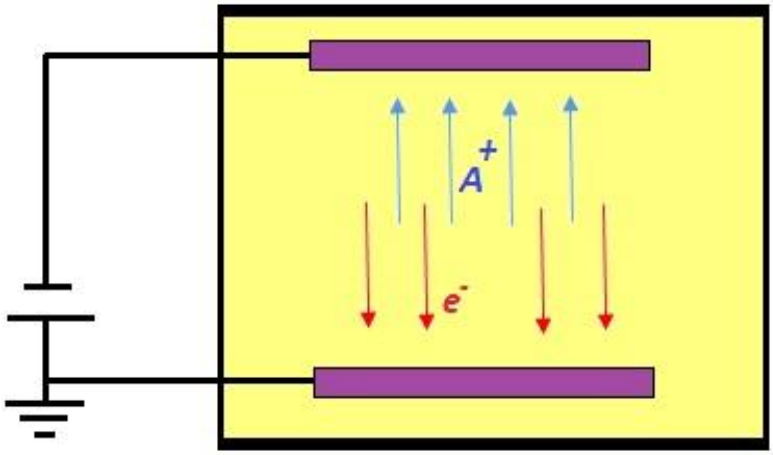
Fotoiyonizasyon tekniğinde atomlar iyonizasyon enerjisinden daha yüksek enerjili fotonları soğurduğunda iyonlaşır ve artan enerji elektron-iyon çiftinin kinetik enerjisine dönüşür. Fotoiyonizasyon yoluyla oluşturulan plazmaların en bilinen örneği lazer plazmalarıdır (White ve ark., 2018).

Elektriksel deşarj yönteminde (Bogaerts ve ark., 2002) ise reaktör içindeki gaza elektriksel potansiyel uygulanır. Oluşan elektrik alan etkisiyle hızlanan elektronlar ortamdaki atom ve moleküllere çarparak onları iyonize eder ve plazmayı oluşturur. Elektriksel deşarjda plazma yüksek gaz basınçlarında (>1 atm) gerçekleştirilebildiği gibi (Tendero ve ark., 2006) düşük basınçlarda da (<1 atm) (Castillo ve ark., 2005) elde edilebilir. Deşarjı oluşturmak için doğru gerilim (DC) veya alternatif gerilim (AC) güç kaynakları kullanılabilir (Bogaerts ve ark., 2002). Bu tez çalışmasında plazmalar elektriksel deşarj yöntemiyle elde edilmiştir.

1.2.1. Elektriksel deşarj plazmalar

1.2.1.1. DC deşarj plazmaları

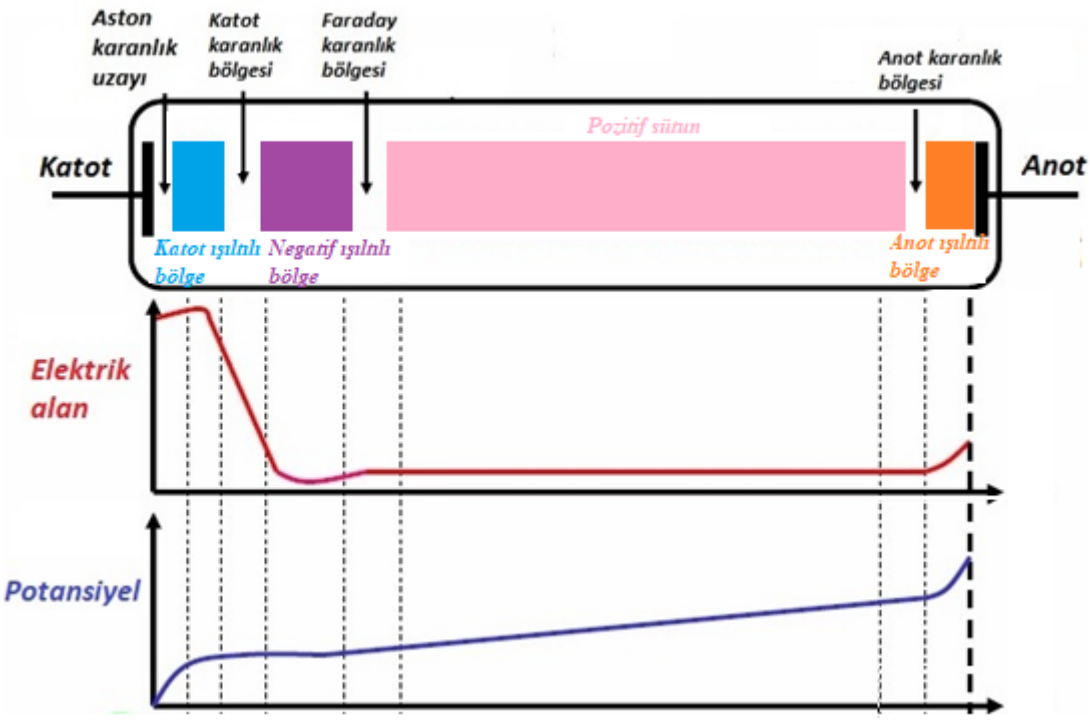
Doğru gerilim plazma sistemleri en genel hatlarıyla **Şekil 1.3** de gösterildiği gibi bir güç kaynağı ve biri katot diğeri anot olmak üzere paralel iki elektrottan oluşur. Elektrotlara uygulanan potansiyel fark nedeniyle katottan yayılan elektronlar anoda doğru hızlanarak ortamdaki atom ve moleküllere çarparlar ve onları uyarır veya iyonize ederler. Uyarılma reaksiyonları sonucunda oluşan uyarılan atomlar daha düşük seviyelere inerken ışıma yaparlar. Bu nedenle bu tür plazmalar **"ışıltılı deşarj plazmaları"** sınıfına girerler. İyonizasyon çarpışmaları sonucunda elektron-iyon çiftlerinden pozitif iyonlar katota doğru hızlanırken elektronlar anoda doğru ivmelenir.



Şekil 1.3 DC deşarj sistemi.

Elektronlar yol boyunca diğer atomlara ve moleküllere çarparak onların da iyonlaşmasına sebep olur. Böylece gaz ortamında çığ gibi büyüyen iyonizasyon reaksiyonları oluşur. Katota ulaşan iyonlar ise elektrot yüzeyine çarparak oradan ikincil elektron denilen yeni elektronların salınmasına neden olur. İkincil elektronların salınması ve gaz ortamındaki iyonizasyonlar sonucu **"kendini sürdüren (self sustained) plazma"** oluşur. Ayrışma reaksiyonları ise radikalleri oluşturur. Bu radikaller reaktör duvarları, kaplama yapılmak istenen malzeme ve gaz ortamındaki diğer parçacıklarla reaksiyona girerler. Elektriksel deşarj plazmalarla malzeme işleme alanında plazma ortamında oluşmuş radikallerin önemi büyüktür. Ayrıca sıçratma (sputtering) tekniği DC deşarj sistemleri kullanılarak yapılır. Bu teknikde iyon ve hızlı atomlar katota çarparak katot malzemesinin atomlarının kopmasına sebep olmaktadır. Katottan kopan atomlar plazma içine difüze ederek bir substrat yüzeyini kaplar. Bu yöntem malzeme işleme alanında sık kullanılmaktadır (Dolai ve ark., 2017; Xiao ve ark., 2018).

DC plazmalar **Şekil 1.4** de görüldüğü gibi karanlık ve aydınlık bölgelerden oluşur. Karanlık bölgeler ışıma olmayan bölgeler iken aydınlık bölgeler bir önceki bölümde bahsedildiği üzere uyarılmış atomların düşük seviyelere inerken yaydığı ışık sebebiyle aydınlıktır. Bu karanlık ve aydınlık bölgeler katottan anoda doğru sırayla Aston karanlık uzayı, katot ışıltılı bölgesi, katot karanlık bölgesi, negatif ışıltılı bölge, Faraday karanlık uzayı, pozitif sütun, anot karanlık uzayı ve anot ışıltılı bölgesi şeklindedir. Bu bölgelere genel hatlarıyla bakalım.



Şekil 1.4 DC deşarj bölgeleri

Katot bölgesi

Katot bölgesi Aston karanlık uzayı ile başlar ve negatif ışıltılı bölgeye kadar uzanır. Bu bölgenin genel özelliği güçlü bir elektrik alanına sahip olmasıdır. Ayrıca bu bölgenin uzunluğu artan basınçla azalır. Aston karanlık uzayında bulunan elektronlar atomları iyonize edecek ya da uyaracak kadar enerjiye sahip değildir. Bu nedenle bu bölge karanlıktır. Aston karanlık uzayında enerji kazanan elektronlar etrafındaki atomları uyarır ve taban durumuna geçen uyarılmış atomlar burada ışıltılı bir bölge oluşturur. Bu bölge katot ışıltılı bölgesidir. Katot karanlık bölgesinde ise elektronlar oldukça yüksek enerjilidir ve atom ve moleküllerle iyonizasyon çarpışmaları yaparlar. Bu sebeple burada ışıma olmadığından bu bölge karanlıktır.

Negatif ışıltılı bölge

Bu bölgenin aydınlık olmasının nedeni katot bölgesinde ortaya çıkan ikincil elektronların nötral atom ve moleküllere çarparak uyarmasıdır. Ayrıca katot bölgesindeki elektronlar çarpışmalar sonucu enerji kaybederler ve bu bölgede iyonlarla tekrar birleşirler. Bunun sonucunda yoğun bir ışıma ortaya çıkar.

Faraday karanlık bölgesi

Anot ve katot arasındaki mesafe yeterinde uzunsa (100 Pa, Ar, 400 V ve 0.87 mA deşarj şartlarında birkaç cm uzunluğundadır) (Bogaerts ve ark., 2002) Faraday karanlık bölgesi ve pozitif sütun bölgesi gözlenebilir. Negatif ışıltılı bölgede elektronların enerjileri azalmıştır ve ışıma olmayan Faraday karanlık bölgesini oluşur.

Pozitif Sütun

Faraday karanlık bölgesini pozitif sütun takip eder. Bu bölgede elektron ve iyon yük yoğunluğu neredeyse eşittir ve bu bölge plazma halindedir. Uzun deşarj tüplerinde pozitif sütun uzunluğu da artar.

Anot bölgesi

Pozitif sütun ile anot arasındaki bölgede elektronlar anot tarafından çekilirken pozitif yüklü iyonlar itilirler. Sonuç olarak anot önünde negatif yük yoğunluğu oluşur. Bu durum elektrik alan şiddetinin artmasına neden olur. Pozitif sütundan çıkan düşük enerjili elektronlar anot karanlık bölgesinde hızlanarak atomları hem uyarır hem de iyonize ederler. Sonuç olarak anot ışıltılı bölgenin oluşumuna sebep olurlar.

1.2.1.2. AC deşarj plazmaları

DC deşajda katot ve anot arasına zamanla değişmeyen sabit bir potansiyel farkın uygulanması sabit bir akıma neden olur ve elektrotların zaman içerisinde yüklenmesi sonucu ışıltılı deşarj yok olabilir. Bu sorun elektrotlara kutupları değişen potansiyel fark uygulayarak çözülebilir. Her elektrot belli bir periyotta hem anot hem de katot olarak davranır ve bir yarım döngüde yüklenen elektrot diğer yarım döngüde nötralize olur. Bu tip deşarjlar **"AC deşarj"** olarak bilinir.

AC deşarjda uygulanan değişken gerilimin frekansı oldukça geniş aralıktadır (50 Hz – 10 GHz). Bu frekans aralığının 1-500 MHz aralığı radyo frekansı (RF), 0.5-10 GHz lik aralık ise mikrodalga (MW) bölgesine düşer. Genellikle endüstriyel alanda RF plazmalarında 13.56 MHz ve harmonikleri kullanılmaktadır (Vesel ve ark., 2008; Smirnov ve ark., 2017). 13.56 MHz 1947'de endüstriyel, bilimsel ve medikal uygulamaları için seçilen "uluslararası" frekanslardan biridir. Seçim nedeni ise uygulama esnasında telekomünikasyon bandlarıyla herhangi bir karışıklığa neden olmaması içindir. MW plazmalarında ise 2.45 GHz frekansı yaygın olarak kullanılır

(Mandal ve Sen, 2017). Bu tez çalışmasında polimerlerde yüzey işleme ve polimerizasyonunda RF plazmalar kullanıldığı için RF plazmalara odaklanılacaktır.

DC plazmalarda elektronlar gaz atomlarını iyonize etmek gerekli enerjiyi sürekli bir şekilde DC elektrik alanından kazanır ve elektrot yüzeyini bombardıman ederek ikincil elektronların oluşmasına sebep olur. AC deşarjda ise sürekli yön değiştiren elektrik alan sebebiyle elektron ve iyonlar elektrot yüzeyine DC deşarjdaki kadar yüksek oranda ulaşamaz ve yüklü parçacıklar yalnızca elektronların plazma ortamında yaptığı çarpışmalar sonucu oluşur. DC ve RF plazmaların arasındaki en büyük fark, RF plazmasında elektronların daha yüksek enerjilerde olmasıdır. RF deşarj plazmalar özellikle endüstriyel alanda oldukça sık kullanılmaktadır .

RF deşarjda elektronların mobilitelerinin yüksek olması nedeniyle gaz moleküllerinin radikallere ayrışması elektronlar tarafından sağlanır. Bu yüzden EEDF bu deşarj türünde çok önemli bir rol oynar. Literatürde EEDF nin RF frekanslarında davranışını araştıran çalışmalar mevcuttur (Mendil ve ark., 2014; Babu ve ark., 2019). İyonlar elektronlara oranla daha büyük bir kütleye sahip olduğundan eylemsizliklerinden dolayı zamanla yön değiştiren elektrik alanı takip edemezler. Bu sebeple elektrik alandan enerjiyi daha çok elektronlar soğurur ve bu enerjiyi uyarma, ayrışma ve iyonizasyon gibi esnek olmayan çarpışmalarla kaybederler. Elektronların iki çarpışma arası RF alanından hacim başına soğurduğu güç

$$\frac{P_{soğ}}{V} = \frac{1}{2} n_e \frac{e^2}{m_e \upsilon} \frac{\upsilon^2}{\upsilon^2+\omega^2} E_0^2 \tag{1.13}$$

ifadesi ile verilir. Burada υ elektron-nötral parçacıkların çarpışma frekansı, ω genliği E_0 olan elektromanyetik alanın açısal frekansı ve m_e elektron kütlesidir. Plazmada güç soğurulması kabuk derinliği olarak bilinen bir parametre ile sınırlıdır. Diğer bir deyişle elektromanyetik dalgalar plazmaya ancak kabuk derinliği kadar bir mesafeye kadar difüze edebilir. c ışık hızı olmak üzere deri kalınlığı

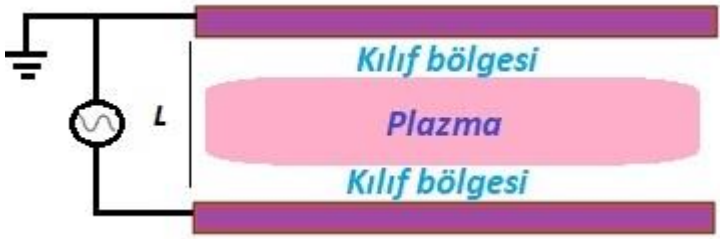
$$\delta_s = 2^{1/2} c \left(\frac{\epsilon_0 m_e \upsilon}{e^2 n_e \omega}\right)^{1/2} \tag{1.14}$$

ile verilir.

RF güç kaynağından plazma ortamına enerji transferi açısından RF plazmaları iki kategoride incelenebilir. Bunlar kapasitif eşlemeli plazmalar (CCP) ve indüktif eşlemeli plazmalar (ICP) dır. CCP de potansiyel fark elektrotlara uygulanırken, ICP de plazmayı oluşturacak ve onun devamını sağlayacak elektrik alan elektromanyetik indüksiyon yoluyla oluşturulur.

Kapasitif eşlemeli plazma (CCP)

CCP sistemi genel hatlarıyla **Şekil 1.5** de gösterildiği gibi RF güç kaynağı ile beslenen birbirine L kadar uzaklıkta iki paralel elektrottan oluşur. Alttaş bu elektrotlardan birisi üzerine yerleştirilir. Ayrıca sistemde elektrotlardan birisi uyumlama devresine bağlanır. Uyumlama devresi değişken kondansatörler vasıtasıyla plazmadan yansıyan gücü minimize ederek daha çok gücün plazmaya aktarılmasını sağlar; başka bir deyişle maksimum güç aktarımı için üretecin empedansını deşarj empedansına eşitler. Elektrotlar arası bölge plazması oluşturulmak istenen gaz ile doldurulur. Hem DC plazmalarda hem de CCP plazmalarda elektrotların üst kısmında kılıf adı verilen bir bölge bulunur ve bu bölgede yüklü parçacık yoğunluğu elektrotlara yakın olması sebebiyle fazladır. Kılıf bölgesi plazma ortamı ile elektrotu ayırır.



Şekil 1.5 CCP sistemi.

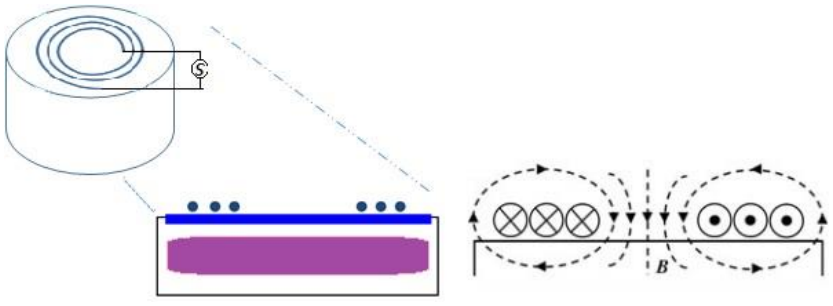
CCP de α_{RF} ve γ_{RF}olmak üzere iki farklı mod gözlenir (Raizer ve ark., 1995). Bu iki modu birbirinden ayıran en önemli fark deşarjın devamlılığı için farklı süreçlerin baskın olmasıdır. γ_{RF} modda plazmanın sürekliliğini sağlayan mekanizma RF kılıf bölgesinde ivmelenen elektronların vasıtasıyla oluşan iyonizasyon ve ikincil elektron salınımı iken, α_{RF} modda plazma sürekliliği daha çok plazma ortamındaki elektronların sebep olduğu iyonizasyonlarla sağlanır. Ayrıca γ_{RF} mod yüksek basınç (birkaç yüz Pa) ve voltajlarda (yaklaşık 1 kV) gözlenirken; α_{RF} mod bunun tam zıddı olan düşük basınç ve voltajlarda gözlenir. Her iki modda da RF elektrotların etrafındaki kılıf bölge farklıdır. α_{RF} modda kılıf bölgesindeki elektriksel iletkenlik ve taşıyıcı yük

konsantrasyonu γ_{RF} moda kıyasla oldukça düşüktür. Ayrıca α_{RF} modda elektrotların yakınındaki bölge oldukça parlak iken elektrotlar arası bölgenin ortalarına doğru düşük ışıma şiddeti görülür. γ_{RF} modda ise hemen hemen her bölgede ışıma şiddeti oldukça yüksektir. Bu iki mod arasındaki geçişin araştırıldığı ve gözlendiği çalışmalar literatürde mevcuttur (Kim ve Lee, 2004; You ve ark., 2005).

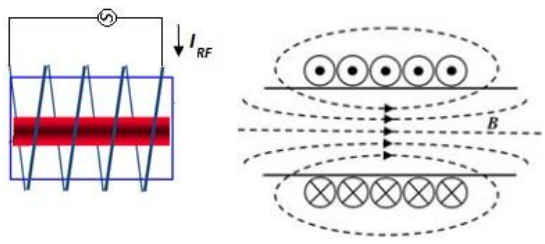
İndüktif eşlemeli plazma (ICP)

ICP, yüksek yoğunluklu plazmalara ihtiyaç duyulan atomik emisyon spektroskopisinde (ICP-AES), kütle spektroskopisinde (ICP-MS) ve reaktif iyon aşındırma sisteminde (ICP-RIE) ve malzeme işlme alanında kullanılmaktadır. ICP sistemlerinde plazmalar zamanla değişen bir manyetik alanın indüklediği elektrik alanın etkisiyle ivmelenen elektronların gaz ortamını iyonlaştırmasıyla oluşur.

ICP sistemleri sargı sistemine bağlı olarak silindirik (Yue ve ark., 2018) ve düzlemsel (Zaka-ul-Islam ve ark., 2015) geometriye sahip olabilir. Silindirik geometride metal sargı (indüksiyon bobini) plazmanın oluşturulduğu kuartz tüpün etrafına sarılmıştır. Metal sargıdan akım geçirilerek zamanla değişen manyetik alan elde edilir. Düzlemsel geometride ise metal sargı düzlemsel şekilde reaktöre monte edilmiş olan bir dielektrik tabaka üzerine yerleştirilir. Her iki sistem ve oluşturdukları manyetik alanlar **Şekil 1.6** de verilmiştir.



(a)

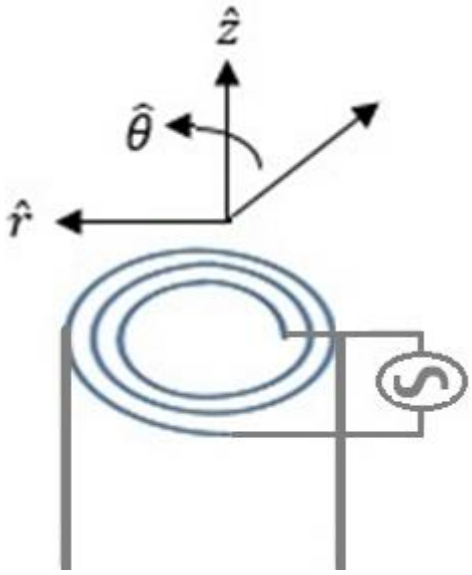


(b)

Şekil 1.6 ICP sistemleri ve oluşan manyetik alanlar. **(a)** Düzlemsel geometri, **(b)** silindirik geometri.

Düzlemsel geometride oluşturulan plazmalar daha üniform olduğu için malzeme aşındırma ve kaplama gibi yüksek üniform işlem gerektiren çalışmalarda daha iyi sonuç vermektedir (Jayapalan ve ark., 2017). ICP plazmalarda RF gücünün plazmaya aktarılmasında indüktif kip ve kapasitif kip olmak üzere iki farklı durumdan söz edebiliriz (Chandrakar, 1978). Kapasitif kip te ya da diğer adıyla E-kipte metal sargılar arasındaki potansiyel farktan kaynaklanan elektrik alan E_r (**Şekil.1.7**) plazmanın oluşturulmasında ve sürdürülmesinde etkin rol oynar. Bu kip kapasitif eşlemeli plazmalara benzer. Bu sebeple kapasitif kip olarak bilinir. İndüktif kipte ya da H-kipte açısal doğrultudaki E_θ (**Şekil 1.7**) elektrik alan ile plazma üretilir. Bu iki kipten hangisinin daha baskın olacağını RF gücü belirler. Düşük plazma güçlerinde E-kipi daha baskındır. Bu kipte oluşturulan plazmaların özelliği düşük yoğunluk, elektron sıcaklığı ve ışık şiddetine sahip olmasıdır.

Plazma gücü arttırıldığında plazmadan yayılan ışık şiddetinde ve plazma yoğunluğunda ani artışın olduğu kritik bir noktaya ulaşılır. Burada deşarj E-kipinden H-kipine geçiş yapmıştır. Literatürde bu geçişi araştıran yayınlar mevcuttur (Daltrini ve ark., 2007; Lee ve ark., 2011). Özet olarak DC plazmalar, CCP ve ICP nin bazı parametreleri ve uygulama alanları **Çizelge 1.3** de verilmiştir.



Şekil 1.7 Düzlemsel ICP reaktörünün üstten görünüşü ve silindirik koordinatlar.

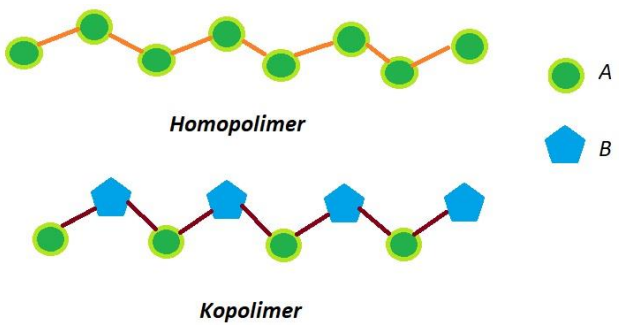
Çizelge 1.3 Plazma deşarj türleri ve uygulama alanları (Conrads ve Schmidt, 2000).

Deşarj Türü	***Basınç (mbarr)***	$n_e(cm^{-3})$	$T_e(eV)$	***Uygulama alanı***
DC	$10^{-3}-100$			
Katot bölgesi			100	Sıçratma ,Kaplama
Negatif ışıltılı bölge		10^{12}	0.1	Radyasyon
Pozitif sütun		10^{11}	1-10	Radyasyon
RF CCP				
Düşük basınç	$10^{-3}-10^{-1}$	10^{11}	1-10	Kaplama
Orta Basınç	$10^{-1}-10$	10^{11}	1-10	Kaplama
RF ICP	$10^{-3}-10$	10^{12}	1	Kaplama, Aşındırma

1.3. Plazma ile Polimer Yüzeylerinin İşlenmesi

Cam (Terpilowski ve Rymuszka, 2016), plastik (Godeau ve ark., 2016) ve kağıt (Zhao ve ark., 2016) gibi malzemelerin yüzeyleri plazmalar kullanılarak işlenebilir. Plazma işleme olarak da bilinen bu teknik malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesinde kullanılır. Bu çalışmada plazma ile PMMA polimer yüzeyleri işlenmiştir. Bu yüzden bu bölümde polimer malzemeler ile plazmaların etkileşimi sonrası ortaya çıkan yüzey değişimleri ele alınacaktır.

Polimer malzemelerin keşfi 19. yy a dayanır ve günlük hayatta oldukça fazla kullanılmaktadır. Polimer yunanca çok anlamına gelen *polus* ve parça anlamına gelen *meros* kelimelerinin birleşiminden oluşmuştur. Monomer adı verilen küçük moleküller birbiri ardına eklenerek büyük moleküllü yapılar olan polimerleri oluştururlar. Art arda eklenen monomerler aynı moleküllerden oluşuyorsa oluşan polimer homopolimer, farklı moleküllerden oluşuyorsa kopolimer olarak adlandırılır. **Şekil 1.8** de homopolimer ve kopolimer örnekleri verilmiştir.



Şekil 1.8 Homopolimer ve kopolimer temsili.

Polimerler esnek oluşları düşük maliyetleri ve birçok fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özelliklere sahip olması nedeniyle endüstriyel alanda tercih edilmektedir. Uygulama alanları olan kaplamalar ve biyomalzemelerde polimerlerin yüzeyleri oldukça önemlidir. Polimerler düşük yüzey enerjisine sahip olduğundan bir başka malzemeye yapışması zordur. Bu yüzden uygulama alanlarında kolaylıkla kullanılabilmesi için yüzeylerinin işlenmesi gerekmektedir. Ayrıca polimer yüzeyleri

- hidrofilik özellik kazandırılması
- moleküllerin yüzeyde adsorpsiyonu
- mikroorganizmaların yüzeye yapışması
- elektrik, optik ve akustik özelliklerin değiştirilmesi
- yüzey pürüzlülüğünün arttırılması

amacıyla işlenmektedir (Hoffman, 1995).

Polimerlerin yüzey işlemelerinde kullanım amacına yönelik fiziko-kimyasal metotlar, mekanik metotlar ve biyolojik metotlar kullanılır. Bu metotlar literatürde detaylıca anlatılmıştır (Hoffman, 1996). Plazma ile yüzey işleme bir fiziko-kimyasal metottur. Yüzeyleri işlenen polimerler otomobillerde, mikroelektronik malzemelerde, biyomedikal alanlarda ve kimyasal endüstride kullanılmaktadır.

Polimer yüzeylerinin işlenmesinde kullanılan plazma işleme tekniğinin birçok avantajı vardır. Bunlar başlıca şu şekildedir:

* Plazma işlemi boyunca yüzey işleme için gerekli yüksek aktivasyon enerjilerine ulaşmak amacıyla malzeme herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulmaz.
* Malzemenin yığın kısmı herhangi bir zarar görmeden sadece polimer yüzeyi işlenebilmektedir.
* Polimer malzemenin yüzeyine istenilen birçok özellik kazandırılabilir.
* İşlem sonrası ortaya çıkan toksik ürünler diğer metotlara göre oldukça azdır. Çevre dostu bir tekniktir.
* İşlem zamanı açısından çok kazançlı bir tekniktir. Çok kısa sürelerde malzeme yüzeyi işlenebilir (Stamm, 2008b).

Çizelge 1.4 Polimerlerin yüzey işlemesinde kullanılan bazı plazma gazları ve uygulamaları (Gomathi ve ark., 2008).

Plazma Gazları	*Uygulama*
Oksitleyici gazlar (Oksijen, hava, Su,N_2O)	Yüzeyden organik yapıların oksitlenme ile giderilmesi ve polimer yüzeylerine oksijen içeren yapıların kazandırılması, aşındırma
İndirgeyici gazlar (Hidrojen gazı ya da karışımları)	Yüzeylerde flor ve oksijenin yerine geçmesi, kalıntıların düşük molekül ağırlıklı türlere dönüşmesi
Asal gazlar (He ve Ar gibi)	Yüzeyde çapraz bağlanmaya sebep olacak radikallerin oluşturulması
Aktif gazlar (Amonyak gibi)	Amino grupların oluşması
Flor içeren gazlar (Tetraflorometan, kükürt hekzaflorür gibi)	Yüzeylerin kimyasal etkileşime kapalı ya da hidrofobik hale getilirmesi

Plazmalar kullanılarak yüzey işleme yapılırken plazmayı oluşturan güç kaynağının frekansı, gaz basıncı, işleme süresi kullanılan gaz yüzey işlemini etkiler. Plazması oluşturulan gazlar ve polimer yüzeylerinde uygulamaları **Çizelge 1.4** de verilmiştir.

1.3.1. Plazma ile polimer yüzeylerinin etkileşimi

Plazma içerisinde bulunan yüklü parçacıklar polimer yüzeyiyle etkileştiğinde polimerdeki bağları koparır ve yeni kimyasal yapıların oluşmasına neden olur. Polimer yüzeylerinin işlenmesinde plazmalar dört farklı amaç için kullanılır. Bunlar

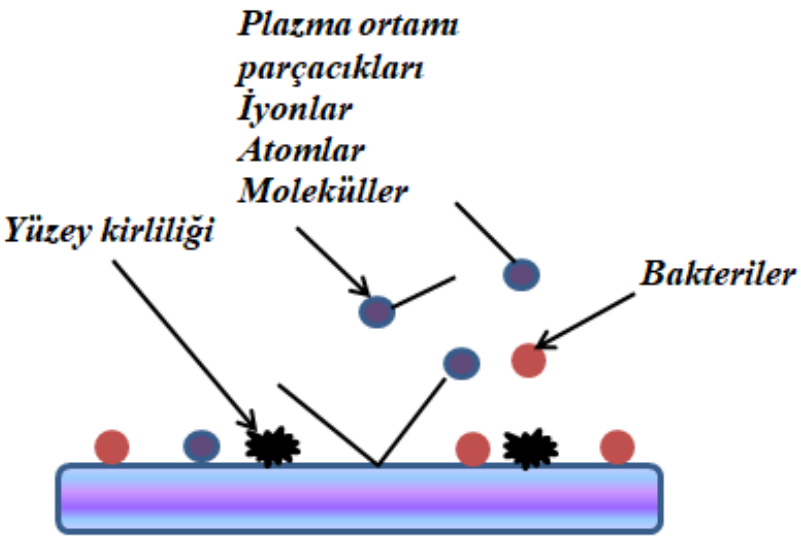
* Temizleme
* Aşındırma
* Çapraz bağlama
* Fonksiyonelleştirme

olarak verilebilir. Polimer yüzeyi plazma ile etkileştiğinde bu dört etkinin her biri bir oranda gözlenmektedir. Alttaşa, gaz kimyasına, reaktör dizaynına ve işlem parametrelerine göre bir süreç diğerlerine göre daha baskın olur ve bu işlemlerin tümü malzemenin adezyon özelliğini büyük oranda etkiler. Bu dört etkiyi inceleyelim:

Yüzey temizleme

Yüzeydeki kirliliklerin (oksit, organik kalıntılar vb.) giderilmesinde plazmalar çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Negri ve ark., 2011; Evangelisti ve ark., 2015). Tüm ticari polimerler katkı maddeleri ve kalıntılar içerirler. Bu kalıntılara örnek olarak oligomerler, antioksidanlar ve çözücüler verilebilir. Bunların birçoğu polimerin işlenmesi ve bazı özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla polimerin yapısında katılmış olabilir. Bu nedenle yüzeyde bulunmaları söz konusudur (Strobel ve ark., 1994). Püskürtme ile kaplama, fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi kaplama teknikleri öncesinde yüzeylerin bu kalıntılardan temizlenmesi gerekmektedir. Yüzey temizlemede en sık kullanılan gazlar argon ve oksijen olmakla birlikte hava ve hidrojen/nitrojen gaz karışımları da kullanılmaktadır (Ishii ve ark., 1991).

Plazmadan yayılan ultraviyole (UV) rasyasyonu C–H, C–C, C=C, C–O ve C–N gibi kalıntılarda bulunan birçok organik bağı kırabilecek enerjidedir. Kırılan bağlar sonucu kopan parçalar atmosferde ya da plazma ortamında bulunan gaz atomlarıyla birleşerek (örneğin oksijen plazma durumunda H_2O, CO, CO_2 gibi) düşük molekül ağırlıklı yapılar oluşturur ve bu yapılar plazma işlemi sırasında ortamdan dışarı pompalanır (**Şekil 1.9**).



Şekil 1.9 Plazma ile yüzey temizleme.

Aşındırma

Plazma ile aşındırma işlemi yüzeyden malzeme koparılması temeline dayanır (Gomathi ve ark., 2008). Plazma aşındırmada plazma ortamındaki yüksek enerjili ve aktif türler malzeme yüzeyini bombardıman eder ve yüzeyle reaksiyona girer. Bunun sonucunda malzeme yüzeyindeki moleküler bağlar kopar ve daha küçük moleküllü yapılar oluşur. Bu açıdan aşındırma yüzey temizleme ile oldukça benzerdir. Hatta plazma ile temizleme işlemi aşındırma işleminin bir çeşididir denilebilir. Bu iki teknik arasındaki temel fark yüzeyden ayrılan madde miktarıdır (Strobel ve ark., 1994). Yüzeyden bir kısım aşındırılabileceği gibi yüzeyin üzerindeki tüm üst katmanda aşındırılabilir. Aşındırma işlemi ile yüzeye pürüzlülük kazandırılabilir. Böylece temas bölgesi alanı arttırılır ve sonuç olarak yüzeyin adezyon özelliği artar. Yani yüzeye bir başka malzemenin yapışması daha kolay hale gelir (**Şekil 1.10**).



Şekil 1.10 Plazma ile yüzey aşındırma

Plazmanın yüzeyle nasıl bir etkileşim yapacağı ve aşındırma işleminin etkinliği kullanılan gazın kimyasal yapısına doğrudan bağlıdır. Aşındırma işlemlerinde oksijen plazması yaygın olarak kullanılmaktadır (Abromavičius ve ark., 2018; Bès ve ark., 2018; Dimitrakellis ve Gogolides, 2018). Ayrıca Vesel ve ark.(2012) farklı polimerleri oksijen plazmasına maruz bırakarak aşındırma etkisini araştırmışlardır.

Çapraz bağlama

Asal gazlar yardımıyla çapraz bağlama (CASING) etkisi polimer yüzeylerinin işlenmesinde büyük bir öneme sahiptir. Adından da anlaşılacağı gibi CASING asal gazların (He veya Ar gibi) polimer yüzeyiyle etkileşimi sonrası yüzeyde serbest radikallerin oluşumuna dayanır. Yalnız bu teknikde kullanılan gazlar soygaz olduğundan plazma ortamındaki türlerin yüzeyle herhangi bir kimyasal reaksiyona girmesi söz konusu değildir. İyon bombardımanı sonucu yüzeyde bulunan bazı kimyasal bağlar kırılır ve serbest radikaller oluşur. Polimer zincirindeki açık uçlar diğer yüzey

radikalleriyle veya diğer zincirlerle etkileşime girerler. Bazen polimer malzemenin esnek olması durumunda polimer içine sızabilen radikaller tekrar birleşme, dallanma ve çapraz bağlanmaya sebep olabilir. **Şekil 1.11** de çapraz bağlanma oluşumu görülmektedir.



Şekil 1.11 Plazma sonrası çapraz bağlama.

Çapraz bağlanma, yüzeyin ısı direncini ve mekanik dayanımını arttırmada kullanılabilir. Plazma kullanılarak çapraz bağlama işlemi özellikle medikal alanlarda kullanılmaktadır (Molnar ve ark., 2020) .

Fonksiyonelleştirme

Plazmalar kullanılarak polimerin yüzeylerinde çeşitli fonksiyonel gruplar oluşturularak polimerin yüzey özellikleri değiştirilebilir (**Şekil 1.12**). Bu işlem fonksiyonelleştirme olarak bilinir. Endüstriyel işlemlerde yapışma, kaplama ve boyama gibi işlemler öncesi yüzeyin aktif hale getirilmesinde kullanılır.



Şekil 1.12 Plazma ile yüzey fonksiyonelleştirme.

Fonksiyonelleştirme genellikle yüzeyde polar grupların (örneğin; hidroksil, karboksil, karbonil, peroksil) oluşturularak yüzey serbest enerjisinin arttırılmasında kullanılır.

1.4. Plazma Polimerizasyonu

Bölüm 1.3 de plazma ile malzeme işleme üzerine bilgi verilmişti. Malzeme işleme açısından plazmayı oluşturan gazlar kimyasal olarak reaktif olan (oksijen hidrojen gazları ya da karışımları gibi) ve kimyasal olarak reaktif olmayan (asal gazlar gibi) gazlar olarak ikiye ayrılır. Bunların dışında plazma polimerizasyonunda da kullanılan polimer oluşturan gazlar (örneğin gaz halindeki monomerler) vardır (Hoffman, 1995). Bu plazmalarla istenilen yüzey polimer ince film tabakasıyla kaplanabilir. Bu işlem plazma polimerizasyonu olarak adlandırılır. Plazma polimerizasyonu vakum altında ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen bir işlemdir. Plazma polimerizasyon sürecinde monomer içeren öncül gazlar elektronlarla çarpışır ve reaktif ara ürünler oluşur. Bu reaktif ara ürünler daha sonra makro molekülleri yani polimerleri oluşturur. Plazma içerisinde bulunan yüksek enerjili elektronlar sayesinde tüm kimyasal bağlar kırılabilir ve bazı kimyasal reaksiyonlar için gerekli iyonizasyon enerjisinin sağlanır. Böylece normal polimerizasyon şartlarında polimerleşmeyen metan (Ho ve Yasuda, 1990) ve tetrametilsilan (Fonseca ve ark., 1993) gibi organik bileşikler plazma kullanılarak düşük sıcaklıklarda polimerleşebilmektedir. Plazma polimerleri bilinen polimerlerden farklı olarak yüksek derecede dallanmış ve çapraz-bağlı yapıdadır.

Plazma polimerlerinin 1960 yıllarından bu yana çalışılmaktadır (Goodman, 1960). Plazma polimerleri mikroelektronik, makine parçaları, medikal malzemeler, sensörler, tekstil gibi birçok alanda uygulamaları mevcuttur. Plazma polimerizasyonun avantajları şöyle sıralanabilir:

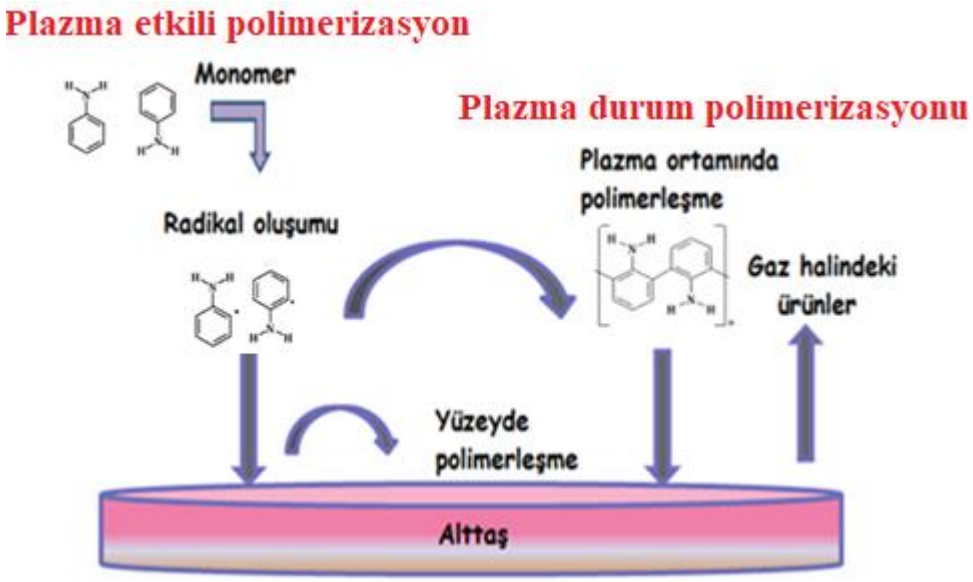
* Bir çok organik madde öncül kimyasal tür olarak kullanılabilir.
* Monomerlerin fonksiyonel grupları polimer filmine aktarılır.
* Plazma ile yüzey işleme prosesinde olduğu gibi maddenin yığın bölgesi kaplamadan etkilenmez sadece yüzey işleme tabi tutulur.
* Plazmanın temas ettiği tüm yüzeyler kaplanabilir bu nedenle çok yönlü kaplama imkanı vardır.
* Plazma kullanılarak elde edilen çapraz bağlı polimerler üstün mekaniksel özelliklere sahiptir.
* Plazma polimerleri çok ince bir katman olarak (bir kaç nm) kaplanabilmektedir ve çok iyi yapışma özellikleri gösterebilir.

* Plazma işlem parametreleri değiştirilerek uygulama alanına yönelik plazma polimerlerinin yüzeyinde pürüzlülük oluşturulabilir (Stamm, 2008a).

Plazma polimerlerini elde etme yöntemi **PECVD** ve **"ışıltılı deşarj polimerizasyonu"** olarak bilinir. PECVD tekniğinin bilinen polimerizasyon tekniklerinden üstün bir çok özelliği vardır. Bilinen polimerizasyon yöntemleri oldukça zahmetlidir. Örneğin polimer malzeme kaplama öncesi sentezlenir ve uygun bir çözücü kullanılarak solüsyon haline getirilir. Ayrıca kaplanacak yüzeyin temizlenmesi ve kaplama sonrası kurutulması gerekmektedir ve bu işlemler için çok uzun süre gerekmektedir. Oysa tüm bu süreçler plazma polimerizasyonunda tek basamakta gerçekleşir. Bu nedenle PECVD tekniği zaman açısından elverişli bir kaplama sunar. Ayrıca herhangi bir çözücü kullanılmaması nedeniyle çevre dostu bir prosestir. Plazma ortamında polimerizasyon mekanizması bilinen polimerizasyon mekanizmasından farklıdır. Bilinen polimerizasyonda ilerleme süreci zincir büyüme reaksiyonu vasıtasıyla olur ve doğrusal makromolekül olan polimer düzenli bir şekilde kendisini tekrarlayan yapılardan oluşur. Plazma polimerizasyonunda ise plazma ortamındaki serbest elektronlar sebebiyle başlatıcı reaksiyon sayısı oldukça fazladır. Bu nedenle plazma polimerlerinin düzensiz bir yapısı vardır ve kimyasal yapısını doğru olarak tayin etmek oldukça zordur. Fakat bu polimerler yüksek elastik modülüne, termal ve kimyasal kararlılığa, iyi adezyon özelliğine ve çapraz bağlı yapıları nedeniyle üstün mekanik özelliklere sahiptir (Gan ve Berndt, 2015).

1.4.1. Plazma polimerizasyon mekanizmaları

Plazma ortamında polimer oluşumu atomik polimerizasyonla olurken, bilinen polimerizasyonda moleküler düzeyde olur (Yasuda ve Wang, 1985). Monomerler plazmada kısmen ya da tamamen parçalanır ve tekrar birleşerek polimerleri oluşturur. İşlem parametrelerine bağlı olarak polimer oluşumu iki farklı şekilde olur. Bunlar plazma durum polimerizasyonu ve plazma etkili polimerizasyondur. Plazma ortamında polimerizasyon (plazma durum polimerizasyonu) atomik düzeyde polimerizasyona örnektir. Öncül gazlar kısmen ya da tamamen kendisini oluşturan atomlara parçalanır ve yine plazma ortamında bir araya gelerek polimer benzeri yapıları oluşturur. Plazma etkili polimerizasyonda ise monomerler (çift bağ, üçlü bağ içeren yada halkalı yapıdaki



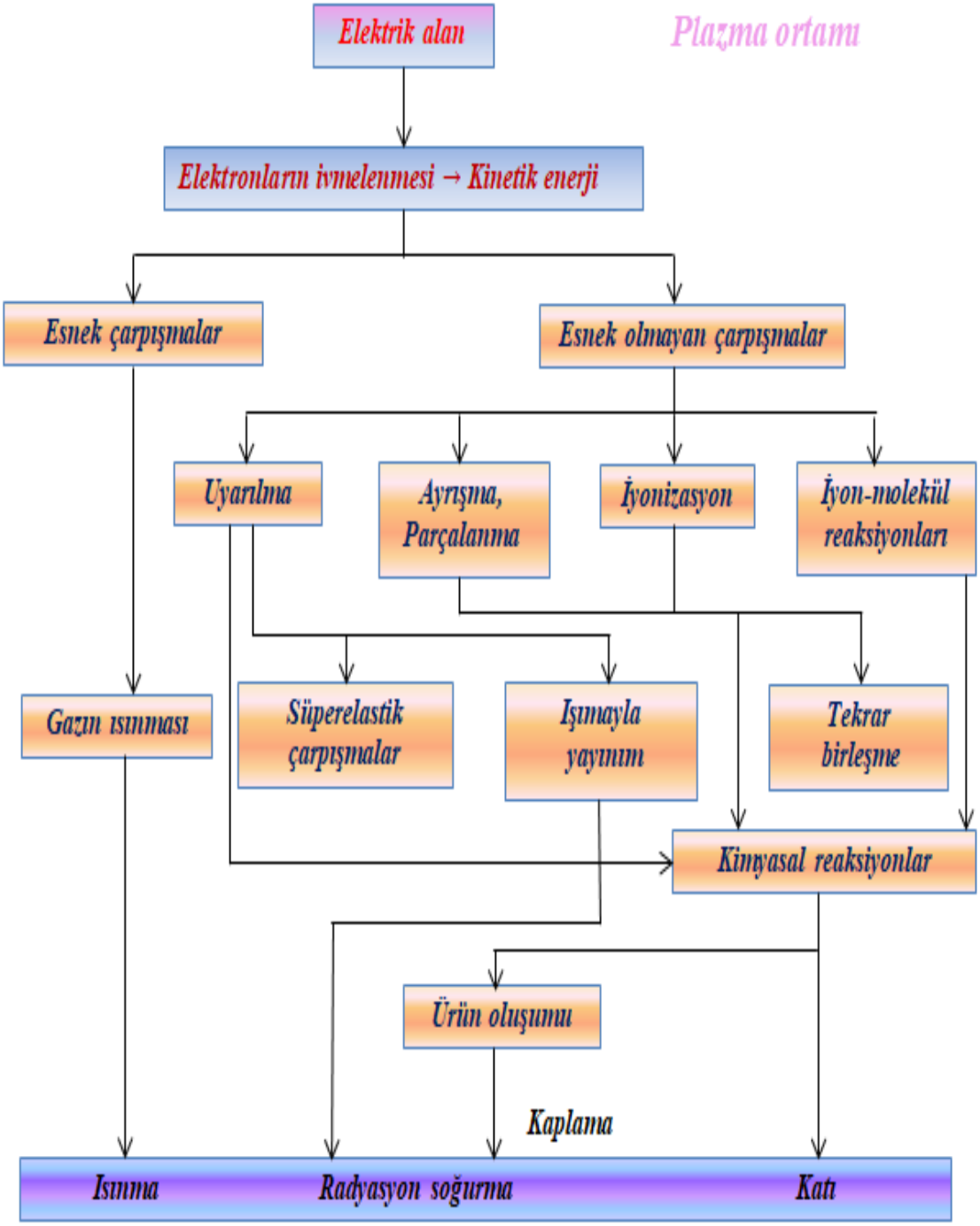
Şekil 1.13 Plazma durum polimerizasyonu ve plazma etkili polimerizasyon.

monomerler) plazma yardımıyla polimerleri oluşturur (**Şekil 1.13**). Bu tip polimerizasyon bilinen polimerizasyona benzer. **Şekil 1.13** den de görülebileceği gibi plazma durum polimerizasyonu ve plazma etkili polimerizasyon arasındaki en önemli fark plazma durum polimerizasyonda monomer parçalanması çok daha fazla olduğundan polimerizasyon sonrası gaz ortamında yan ürün maddeler oluşmasıdır. Plazma etkili polimerizasyonda ise herhangi bir yan ürün oluşmaz. PECVD tekniğinde her iki mekanizma da polimerizasyona katkıda bulunur (Kumar ve ark., 2017). Plazma polmerizasyon sürecinde enerji dağılımı ise **Şekil 1.14** de verilmiştir. Plazma ortamlarında polimerizasyon mekanizmalarını genel olarak üç başlık altında toplayabiliriz. Bunlar radikal zincir büyüme polimerizasyonu, parçalanma ve tekrar birleşme polimerizasyonu ve iyonik polimerizasyondur.

Radikal zincir büyüme polimerizasyonu

Bu polimerizasyona plazma ortamına maruz kalan monomerlerden oluşan radikaller sebep olur. Radikaller bağ kırılması (hidrokarbonlarda C-C, C-H bağları) sonucu oluşur. Monomer molekülleri M ve polimer zinciri P ve radikaller · ile gösterilmek üzere polimerleşme mekanizması şu şekildedir:

$$M + \text{Plazma} \rightarrow \text{Fragmentler} \cdot$$
$$\text{Fragment} \cdot + M \rightarrow \text{Fragment} - M \cdot \ldots\ldots\ldots \rightarrow \text{Fragment} - \text{M} \cdot + M \rightarrow P_n \qquad (1.15)$$



Şekil 1.14 Plazma polimerizasyonu sürecinde enerji dağılımı (Friedrich, 2011).

Zincir kesme reaksiyonları ise polimer zinciri ucundaki serbest radikallerin tekrar birleşmesiyle

$$P_n^{\cdot} + P_n^{\cdot} \rightarrow P_{n-}P_n \tag{1.16}$$

ya da radikal transferiyle (serbest uçtaki radikale atomların birleşmesi sonunda en son atomun radikal haline gelmesi); *R* ve *Q* atom gruplarını göstermek üzere

$$P_n^{\cdot} + RQ \rightarrow P_nQ + R^{\cdot} \tag{1.17}$$

ya da öncül radikallerle sonlanmayla (polimer ucundaki serbest radikale plazma ortamından fragment eklenmesiyle)

$$P_n^{\cdot} + \cdot\,\text{Fragment} \rightarrow P_n - \text{Fragment} \tag{1.18}$$

gerçekleşebilir (Friedrich, 2011).

Radikal zincir büyüme polimerizasyonu düşük güçlerde doymamış monomerlerin polimerleşmesi durumunda baskındır (Michelmore ve ark., 2013).

Parçalanma ve tekrar birleşme polimerizasyonu

Monomer molekülleri yüksek enerjili parçacıkların bombardımanına ve radyasyona maruz kaldığında parçalanır ve başlangıç monomerin yapısından çok farklı molekül grupları ve atomlar oluşur. Bu yapıların rasgele tekrar birleşmesi sonucu polimer oluşur (Kumar ve ark., 2017).

$$\begin{aligned} &\text{ABDGS} + \text{Plazma} \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{D} + \text{GS} \quad (\text{Parçalanma}) \\ &\text{n}(\text{A} + \text{B} + \text{D} + \text{GS}) \rightarrow (\text{GSDAB})_n \quad (\text{Tekrar birleşme}) \end{aligned} \tag{1.19}$$

Burada A, B ,D, G, S atomları göstermektedir Ayrıca bu polimerleşme reaksiyonunda H_2, CO, CO_2 ve H_2O ayrılması, halkalı yapı kırılması görülür. Sonuç polimer rastgele ve düzensiz bir kompozisyona sahiptir.

İyonik polimerizasyon

Bu polimerleşme mekanizmasında monomer molekülleri plazma elektronları ile esnek olmayan çarpışmalar yapar ve Q^+ iyonları oluşur (Friedrich, 2011). Burada Q monomer molekül parçasıdır. İyonlar yüzeye ulaşırlar ve yüzeyde radikal oluşumu olmaksızın kimyasal reaksiyona girerler. Polimer kaplamalarında iyonların enerjisi önemli bir rol oynar; örneğin düşük enerjili iyonlar düşük kaplama hızı demektir (Barton ve ark., 2003). Başlama ve zincir ilerleme reaksiyonları aşağıdaki şekildedir :

$$Q + e^- \rightarrow Q^+ + e^- + e^- \qquad \text{(Başlama)}$$
$$Q^+ + Q \rightarrow QQ^+$$
$$QQ^+ + nQ \rightarrow Q[Q_n]Q^+ \qquad \text{(Zincir ilerleme)} \tag{1.20}$$

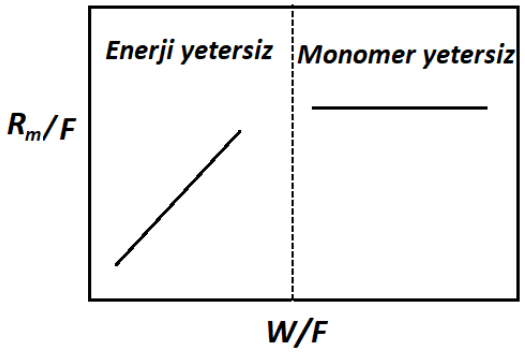
Zincir kesme reaksiyonu iyon elektron birleşmesi yada bir monomerden diğerine yük transferi şeklinde olur. Sonuç polimer film yapısı yüzeye ulaşan türlerin enerjisiyle yakından ilişkilidir. İyonik mekanizmada yüksek enerjili parçacık etkisi baskın olduğu için polimer filmi yüksek çapraz bağlı yapıya sahiptir. Radikal zincir büyüme polimerizasyonu ve parçalanma ve tekrar birleşme polimerizasyonu mekanizmalarının hangisinin daha baskın olacağını belirleyen parametrelerden biri monomer başına düşen enerjidir. Bu enerjinin büyük olduğu durumlarda plazma ortamında parçalanma daha büyük olacağından parçalanma ve tekrar birleşme polimerizasyonu daha baskındır. Radyofrekans bölgesinde radikal mekanizma polimerizasyonu baskın iken düşük frekans bölgesinde iyonlar değişen elektrik alana daha hızlı ayak uyduracağından iyonik mekanizma polimerleşmede önemli rol oynar. Ayrıca hangi mekanizmanın baskın olacağını belirleyen faktörlerden birisi de radikallerin nötral türlere göre bağıl konsantrasyonudur (Kumar ve ark., 2017)

1.4.2. Yasuda parametresi

Plazma gücü, gaz basıncı, monomer ve monomer akış hızı gibi plazma işlem parametreleri plazma parametrelerini yani elektron enerjisini ve elektron yoğunluğunu etkilemektedir. Dolayısıyla bu parametreler plazma polimer filminin fiziksel ve kimyasal özelliklerini de etkiler. Plazma işlem parametreleri kullanılarak doğrudan film özellikleri hakkında bir tahminde bulunmak da mümkündür. Kaplama şartları ile film

özelliğini birbirine bağlayan W_{pl}/FM_{mon} oranı Yasuda tarafından bulunmuştur ve **"Yasuda Parametresi"** olarak bilinir (Yasuda, 1985). Burada W_{pl} plazmayı oluşturmak için kaynağın verdiği güç, F monomer akış hızı ($mols^{-1}$), M_{mon} ise monomerin molekül kütlesidir ($kgmol^{-1}$). Tek tip monomer söz konusu olduğunda Yasuda parametresi W_{pl}/F ye indirgenebilir. Yasuda parametresi monomer molekülü başına düşen enerji olarak da tanımlanabilir. Bir başka deyişle monomer molekülünün parçalanması için gerekli olan enerji miktarıdır.

Plazma polimerizasyonunda W_{pl}/F oranı sabit tutulduğu zaman oluşan filmin kimyasal ve fiziksel özellikleri de stabil kalmaktadır. Yasuda enerji-yetersiz bölge ve monomer - yetersiz bölge olarak plazma polimerizasyonu iki bölüme ayırmıştır (**Şekil 1.15**). Düşük W_{pl}/F değerleri enerji yetersiz bölgeyi göstermektedir. Aynı zamanda kaplama hızı R_m ile giriş gücünün arasında bir bağıntı olduğunu, düşük güçlerde (enerji yetersiz bölgede) R_m değerinin W_{pl} ile lineer olarak değiştiğini bulmuştur (Yasuda, 1985). Bu bölgede oluşturulan polimer bilinen polimerlere kimyasal yapı ve özellik olarak benzemektedir. Yüksek enerjili bölge olan monomer-yetersiz bölgede kaplama hızı monomer akış hızıyla orantılıdır. Bunu plazma gücü ve akış hızını göz önüne alarak inceleyelim.



Şekil 1.15 Yasuda tarafından bulunmuş enerji ve monomer yetersiz bölgeleri (Yasuda, 1985) .

Monomer molekülünün plazma ortamında bulunma zamanı τ

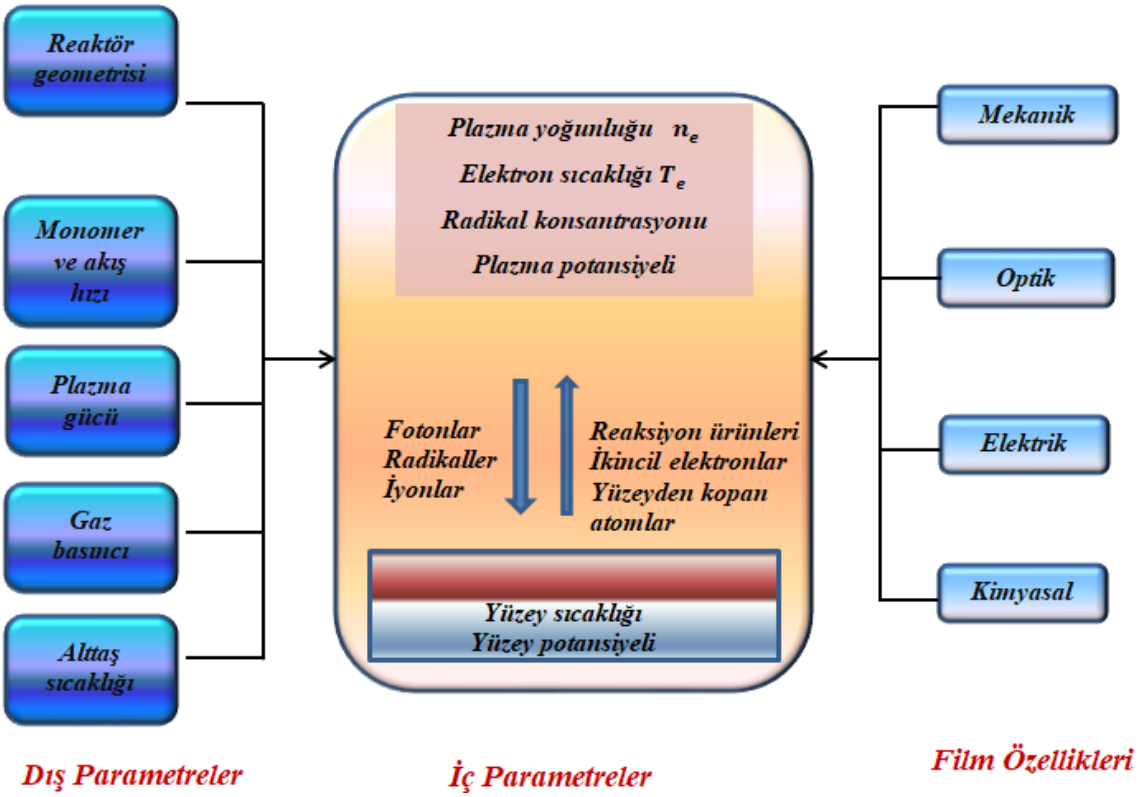
$$\tau = \frac{V\mathrm{p}}{F} \tag{1.21}$$

ile verilir. Burada *V* deşarjın gerçekleştiği bölgenin hacmi ve p basınçtır. τ ve W_{pl}, n_e ile doğru orantılıdır. W_{pl} arttıkça n_e de artar. F ise τ ile ters orantılıdır. W_{pl} iki katına

çıktığında n_e de yaklaşık olarak iki katına çıkar. Bunun sonucunda plazma fazındaki reaksiyon sayısıda iki kat artar. Aynı zamanda F, 2F olursa τ monomerin plazma ortamında geçirdiği zaman iki kat azalır ve monomer moleküllerinin elektronlarla esnek olmayan çarpışma olasılığı sabit kalır. Yalnız kaplama oranı iki kat artar. Düşük akış hızlarında ortamda (monomer yetersiz bölgede) kaplama için yeterli miktarda monomer bulunmayabilir ve küçük bir akış hızı artışı dahi kaplama hızını arttırır; çünkü τ monomer moleküllerinin reaksiyona girmesi için gerekli zaman için yeterlidir. Bu şartlarda kaplama hızı monomerin miktarıyla sınırlandırılmıştır (Morossof, 2012)

1.4.3. Plazma işlem parametreleri

Plazma ortamı plazma parametreleri (n_e ve T_e gibi) ile tanımlanır. Plazma parametrelerini ise plazma işlem parametreleri (reaktörün geometrisi, gaz basıncı, plazma gücü gibi) belirler. Dolayısıyla plazma işlem parametreleri polimerin kaplama hızını, plazma polimer filminin fiziksel ve kimyasal özellkilerini etkiler (**Şekil 1.16**).



Şekil 1.16 Dış parametreler, iç parametreler, film yapısı arasındaki bağlantı (Martinu ve ark., 2010).

Reaktör geometrisi

Plazmaların oluşturulmasında kullanılan sistemler plazma parametrelerini etkilemektedir. Dolayısıyla reaktör tipi ve geometrisi oluşan polimer filmlerini de etkilemektedir. Jarvis ve ark. (2019) reaktör geometrisinin poliakrilik asit polimerinin yapısına etkisini araştırmışlar; iki farklı geometri için COOH/R grup konsantrasyonlarının farklı olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca benzer şekilde Hegemann ve ark (2005) hekzametildiloksilan ve metanın polimerlerini simetrik ve asimetrik reaktörler kullanarak plazma ortamında sentezlemişler ve her iki sistemle elde edilen polimer film yapılarını karşılaştırmışlardır.

Monomer etkisi

Plazması oluşturulan gazın kimyasal yapısı oluşan filmlerin yapısını ve kaplama hızını etkiler. Polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için monomerin kimyasal bağlarının kırılması gerekmektedir. Bu bağların kırılması için gerekli aktivasyon enerjisi her monomerin sahip olduğu bağ türüne göre değişiklik gösterir (Hegemann ve ark., 2007). Ayrıca çift ve üçlü bağlar içeren monomerlerin polimerizasyonunda radikal oluşum mekanizması baskın iken; akrilik asit gibi monomerlerde kompleks bir polimerizasyon görülmektedir (Kumar ve ark., 2017).

Monomer akış hızı

Monomerin akış hızı filmin kaplama hızını etkilediği bilinmektedir (Kobayashi ve ark., 1976). Monomerin akış hızı kaplama hızına etkisi Yasuda parametresi bölümünde ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalarda monomerin akış doğrultusunun da polimer filminin özelliklerini etkilediği bulunmuştur (Jiang ve ark., 2004).

Plazma gücü

Gaz basıncı sabit tutulduğunda ve plazma gücü arttıkça plazma elektron yoğunluğu artar ve daha çok parçacık etkileşimi oluşur. Bunun sonucunda çok daha fazla monomer molekülü parçalanır. Kaplama hızı da buna bağlı olarak artar. Plazma gücünün film yapısı ve kaplama hızına etkisi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Gürsoy ve ark., 2016).

Gaz basıncı

Gaz basıncı moleküllerin ortalama serbest yolunu (λ) etkiler. Basınç arttıkça λ azalır ve ortamda daha çok iyon ve radikal oluşur. Bunun sonucunda basınca bağlı olarak kaplama hızı da artar. Basınç arttıkça aynı zamanda monomerin plazma ortamında bulunma zamanı (τ) artar. Plazma polimerlerinin kaplanması için düşük λ ve büyük τ tercih edilir (Kumar ve ark., 2017). Basıncın plazma polimerizasyonu için gerekli enerjiyle bağlantısını (Hegemann ve ark., 2007) ve polimer oluşumuna basıncın etkisini araştıran çalışmalar yapılmıştır (Friedrich, 2011).

Alttaş sıcaklığı

Plazma polimer filmleri alttaş olarak adlandırılan malzeme üzerine kaplanır. Bu malzemenin sıcaklığı yüzeyde meydana gelen reaksiyonları ve dolayısıyla kaplama hızını etkiler. Casserly ve ark. (2006) polimetilmetakrilat filmlerini PECVD tekniği kullanarak farklı alttaş sıcaklıklarında oluşturmuşlar; alttaş sıcaklığı arttıkça fonksiyonel grupların daha az korunduğunu ve kaplama hızının düştüğünü gözlemişlerdir.

1.4.4. Atımlı plazma polimerizasyonu

Sürekli moda (CW) oluşturulan plazma ortamlarında monomer molekülleri tamamen parçalanır ve rastgele tekrar birleşirler. Bu durum sonuç polimer yapısında düzensizliklere neden olur ve sonuç polimer bilinen polimer yapısından farklılık gösterir. Ayrıca elde edilen polimerde fonksiyonel gruplar kaybolabilir ya da rastgele bir şekilde yapıya katılabilir. Fonksiyonel kaplamalarda bu grupların korunması oldukça önemlidir. Plazma polimerizasyonunda hem fonksiyonel grupların yüksek oranda korunduğu hem de bilinen polimer yapısına yakın polimerler elde edebildiği yeni bir teknik olan atımlı plazma tekniği ortaya atılmıştır (Timmons ve Griggs, 2004). Bu teknikde küçük süreli pulslar (birkaç μs) vinil ve akrilik monomer moleküllerini parçalayarak radikal oluşumuna sebep olur ve plazma polimerizasyonunu başlatır. Pulslar arası zamanda (μs-ms) radikaller, radikal zincir büyüme reaksiyona girerek polimer filmini oluşturur (Friedrich, 2012). Zincir büyümesi esnasında ortamda plazma bulunmayacağından polimerizasyona zarar veren herhangi bir etki olmayacaktır. Bu aşama bilinen polimerizasyon reaksiyonuna oldukça benzerdir (**Şekil 1.17**). Sonuç olarak sürekli modda rastgele atom ve radikal birleşimi ile oluşturulan polimerlerden çok daha düzenli kimyasal yapıya sahip polimerler elde edilebilir (Ryan ve ark., 1996).

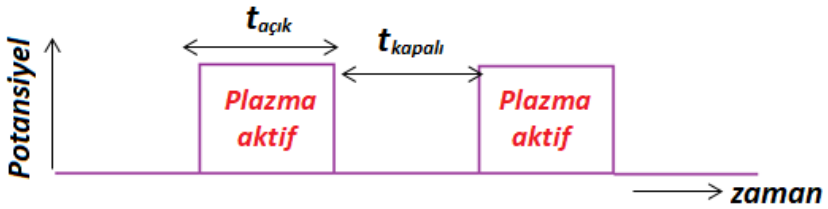


Şekil 1.17 Sürekli modda ve atımlı modda elde edilen polimerler ve polimerizasyonda baskın mekanizmalar.

Atımlı plazma polimerlerinin kompozisyonunu etkileyen en önemli parametrelerden biri işlem döngüsüdür (dc). İşlem döngüsü

$$dc = \frac{t_{açık}}{t_{açık} + t_{kapalı}} \tag{1.22}$$

ile verilir. Burada $t_{açık}$ plazmanın aktif olduğu zaman, $t_{kapalı}$ ise plazmanın olmadığı zamandır (**Şekil 1.18**).



Şekil 1.18 Atımlı plazma için işlem döngüsü.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. PMMA Filmlerinin Yüzeylerinin İşlenmesi

Tang ve Choi (2008) atmosfer basıncında ve düşük basınçta RF plazmalar kullanarak PMMA numunelerinin yüzeylerini işlemişlerdir. Atmosferik basınçta oluşturulan plazmalarla yapılan deneylerde düşük basınçta yapılan deneylere oranla daha düşük temas açıları elde edilmiştir. Ayrıca XPS kullanılarak yüzeydeki kimyasal değişimler incelenmiş; azot ve oksijen içeren yeni grupların oluştuğu tespit edilmiştir. Atmosferik basınçta oluşturulan plazmalarda yüzeydeki oksijen içeren gruplarda daha büyük bir artış gözlenmiştir.

Plazma ile yüzeyleri işlenmiş polimer numunelerinin temas açısı zamanla değişmektedir. Vesel ve Semenic (2012) oksijen RF sistemi ile yüzey modifikasyonu yapılan PMMA ın su ve havada yaşlanma etkisini incelemişlerdir. Su içinde tutulan numunelerin havada tutulan numunelere oranla daha hızlı yaşlandığı gözlenmiştir.

Gilliam ve ark. (2014) mikro boyuttaki PMMA ve polipropilen parçacıklarının yüzeylerinin işlenmesinde atmosferik basınçta oluşturulmuş atımlı plazmalar kullanmışlardır. Plazmaya maruz bırakılan yüzeylerin hidrofilik hale geldiği bulunmuş ve bunun nedeninin yüzeydeki polar grupların artışı olduğu bildirilmiştir

Schulz ve ark. (2001) PMMA yüzeylerini aktif hale getirmek için mikrodalga ve DC plazmalar kullanmışlardır. Her iki plazma türü içinde yüzey serbest enerjisinin arttığı gözlenmiştir.

Lim ve ark. (2001) PMMA, poli(hidroksi etil metakrilat), poli(hidroksi propil metakrilat) polimerlerinin yüzeylerinin işlenmesinde RF plazma ile iyon implantasyon tekniğini karşılaştırmışlardır. Temas açısı ölçümlerinden elde edilen yüzey serbest enerjisine gelen önemli katkının polar bileşenden kaynaklandığı gösterilmiştir. İyon implantasyon tekniğiyle yüzeyde daha fazla fonksiyonel grup oluştuğu tespit edilmiştir.

Amor ve ark. (2000) yüzeyleri işlenmemiş PMMA ile RF plazmalar kullanılarak yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin detaylı XPS analizlerini yapmışlardır. Ayrıca PMMA film yüzeyleri magnetron sıçratma tekniği kullanılarak alüminyum ile kaplanmıştır. Plazma ile yüzeyleri işlenmiş PMMA ın alüminyum ile daha iyi etkileşim içinde olduğunu göstermiştir.

Doku mühendisliğinde kullanılan polimerlerin biyouyumlu olması oldukça önemlidir. Hücrelerin polimer yüzeyine yapışması için polimerlerin yüzeyleri

işlenmelidir. Risbud ve ark. (2002) PMMA'ın biyouyumluluk özelliğinin iyileştirilmesi için polimer yüzeyinin RF plazmalarla işlemiş ve endotel hücrelerin yüzeye bağlanma hızının arttığını gözlemişlerdir.

Johansson ve ark. (2002) RF plazmalar kullanarak işlenmiş PMMA yüzeylerine hücre bağlanmasını araştırmışlardır. Yüksek güçte ve akış hızında oluşturulan plazmalarda daha hidrofilik yüzeyler elde etmişler ve bunun sonucunda daha yüksek oranda hücre bağlanması gözlediklerini bildirmişleridir.

Rezaei ve ark. (2017) polietilen teraftalat filmlerinin yüzeylerinin yapışma özelliğinin arttırılması amacıyla atmosferik plazma kullanmışlardır. Plazma ortamını OES yardmıyla incelemişler ve plazma ortamında oluşan oksijen miktarıyla filmlerin su temas açısı arasında bir ilişki olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca helyum ve azot gaz karışımının polietilen teraftalat filmlerinin yüzeylerini işlemede en iyi sonuç veren gaz kombinasyonu olduğunu bulmuşlardır.

2.2. PDEAEMA Film Kaplamaları

PDEAEMA nın bilinen yöntemlerle sentezlenmesi alandaki çalışmalar araştırılmıştır. Topham ve ark. (2006) ve Liu ve ark. (2008) PDEAEMA yı RAFT polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişler ve poli(izopropilakrilamit) ile PDEAEMA nın kopolimerini elde etmişlerdir.

PDEAEMA nın ortamların pH değerine göre davranışı değişmektedir. Bu alanda yapılmış olan çalışmalardan Amalvy ve ark. (2004) emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle PDEAEMA polimerini sentezleyerek mikrojel elde etmişler ve bu mikrojellerin şişme ve büzüşme davranışlarını araştırmışlardır. Ayrıca yine akıllı bir polimer olan poli(2-(diizopropilamino)etil metakrilat)ı sentezlemişler ve bu iki polimerin ortam pH ına göre davranışlarını karşılaştırmışlardır. Ensafi ve ark. (2017) ise poli(2-(dietilamino)etil metakrilat) polimerini çinko oksit ve titanyum dioksit nano parçacıkları ile kaplayarak nano taşıyıcılar oluşturmuşlar. Nanotaşıyıcılar vasıtasıyla flutamidin kanserli hücrelere taşınması ve salınımını farklı pH değerli ortamlara maruz bırakarak araştırmışlardır.

PDEAEMA nın suda çözünmesini engellemek amacıyla kullanılabilecek çapraz bağlayıcı için literatür araştırması yapılmıştır. Yang ve ark. (2011) dimetil amino etil metakrilat ve EGMDA nın kopolimerini kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle kaplamışlardır. EGDMA yı, polimer filminin suda çözünmesini önlemek amacıyla

çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlar ve kaplama sonucunda elde ettikleri filmlerin suda çözünmediğini göstermişlerdir.

Plazma polimerizasyon süreçleri Friedrich (2011) in çalışmasında detaylıca anlatılmaktadır. Bu çalışmada plazma polimerlerinin oluşmasında monomer parçalanmaları ve tekrar birleşmesiyle oluşan polimerizasyon, radikal zincir büyüme polimerizasyonu ve iyonik zincir büyüme polimerizasyonu gibi polimerizasyon mekanizmaları incelenmiştir.

Karaman ve Çabuk (2012) kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle elde ettikleri poli(2-(diizopropilamino)etil metakrilat) polimerinin ortamın pH değerine göre davranışını araştırmışlardır. Deneylerde tertbütil peroksiti başlatıcı olarak kullanılmış ve elde edilen polimerin kimyasal yapısını FTIR ve XPS yöntemleriyle analiz etmişlerdir. Sentezlenen poli(2-(diizopropilamino)etil metakrilat) polimerinin polimerin asidik ortamlarda hidrofilik, bazik ortamlarda ise hidrofobik özellik gösterdiğini bildirmişlerdir.

Alttaş sıcaklığının kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile elde edilen polimer film yapısını nasıl etkilediğini araştıran Casserly ve Gleason (2006), PMMA polimerini CCP plazma sisteminde sentezlemişler ve deneylerinin sonucunda alttaş sıcaklığı arttıkça polimer film yapısının bozulduğunu görmüşlerdir. Ayrıca alttaş sıcaklık artışının kaplama hızında azalmaya sebep olduğunu da göstermişlerdir. Yine bir başka çalışmada Gürsoy ve ark. (2016) düzlemsel indüktif eşlemeli plazma sistemi kullanarak poli(hidroksi etil metakrilat) polimerini hem doğrudan hem de başlatıcı kullanarak elde etmişlerdir. Deneylerde başlatıcı olarak tertbütil peroksit kullanmışlar, başlatıcı eşliğinde yapılan deneylerde 1 W gibi düşük plazma güçlerinde polimer film elde etmişleridir. Polimer film yapısına plazma gücünün etkisini araştırmışlar ve elde ettikleri polimerlerin FTIR spektrumlarından plazma gücü arttıkça polimer filmlerinin yapısının bozulduğunu bulmuşlardır. Ayrıca alttaş sıcaklığının polimer film kaplama hızına etkisini araştırmışlar ve alttaş sıcaklık artışının kaplama hızını azalttığını bildirmişlerdir.

Atımlı modda oluşturulan plazmaların polimer film yapısına etkisini araştıran Spanos ve ark. (2005), poliakrilik asit ve polialilamin polimerlerini ICP plazma sistemiyle elde etmişlerdir. Aynı zamanda akrilik asit ve alilamini reaktör içerisine farklı hızlarda göndererek hem sürekli hem de atımlı modda kopolimerini sentezlemişlerdir. Kopolimer filmlerinin oksijen geçirgenliklerini de incelemişler ve

atımlı modda plazma ile elde edilen kopolimer filmlerindin gaz bariyer özelliği taşıdığını bulmuşlardır.

Le Dû ve ark. (2007) ise asetileni CCP sistemiyle oluşturdukları plazma yardımıyla silikon alttaş üzerine kaplamışlardır. Plazma ortamındaki kimyasal süreçlerin kaplanan film yapısını etkilediğini göstermişlerdir. Bu çalışmada ayrıca kaplama zamanı, plazma gücü ve monomer akış hızının film yapısına etkisini yüzey serbest enerji hesaplamalarıyla araştırmışlardır. Plazma ortamını araştırmak için aktinometrik OES kullanmışlar ve plazma ortamının film yapısını etkilediğini bulmuşlardır. Polimer film yapısının plazma ortamında bulunan CH grubunun polimer filminin hidrofobik özelliği ile ilgili olduğunu ve yüzeyin daha hidrofobik hale gelmesi için plazma ortamında CH gruplarının arttırılması gerektiğini göstermişlerdir.

Plazma polimerizasyon ortamını araştırmak için OES yöntemini kullanan bir diğer araştırmada Li ve ark. (2013), sitren monomeriyle metil meakrilat, hidroksil metakrilat ve tetraglimin kopolimer filmlerini ICP sistemi kullanarak silikon alttaş üzerine kaplamışlardır. Plazma ortamında bulunan kimyasal yapıları OES ile araştırımışlar ve kopolimer filmlerinin kimyasal yapısının plazma ortamında bulunan kimyasal gruplar ve miktarlarıyla ilişkili olduğunu göstermişlerdir.

Atımlı moda plazmalarda işlem döngüsünün polimer film yapısına etkisinin araştırıldığı Kumar ve ark. (2020) nın çalışmasında antimikrobiyal terpinen-4-ol filmlerini atımlı modda plazma ortamı yardımıyla kaplanmış ve farklı plazma açık ve plazma kapalı zamanlarının film yapısına etkisi FTIR ve XPS yardımıyla araştırılmıştır. Ayrıca film kaplama hızının plazma işlem döngüsü değeri arttıkça (plazma kapalı zamanı azaldıkça) arttığı bulunmuştur.

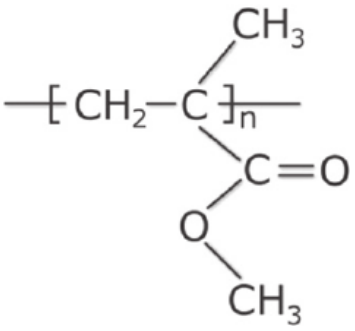
Labelle ve ark. (1997) hekzafloropropilen oksitin polimer filmlerini CCP sistemi vasıtasıyla silikon alttaş üzerine farklı işlem döngülerinde kaplamışlar ve filmlerin ESR analizlerini yapmışlardır. Filmlerde bulunan serbest elektron sayısının plazma kapalı zamanı arttıkça azaldığını bulmuşlardır. İmmobilize serbest radikaller olarak adlandırılan hareketli bağ (dangling bond) konsantrasyonunun işlem döngüsü ile değiştirilebileceğini göstermişlerdir. İnce filmlerin eşleşmemiş elektron içermesi yarıiletken endüstrisinde istenilmeyen bir durum olduğu için plazma ortamında elde edilen polimer filmlerin atımlı modda plazma parametreleri değiştirilerek endüstriyel kullanım için uygun hale getirilebileceğini vurgulamışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. PMMA ve kloroform

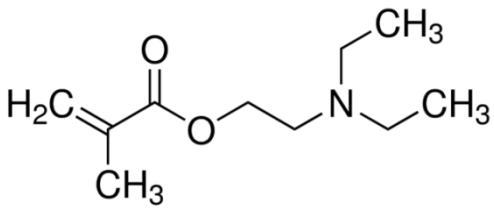
PMMA polimeri $[-CH2C(CH)(CO2CH3)-]_n$ bir termoplastiktir ve açık yapısı **Şekil 3.1** de gösterilmiştir. PMMA polimeri düşük maliyeti, görünür bölgedeki ışık için yüksek geçirgenliğe sahip olması (%92) ve termal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle endüstriyel ve medikal alanlarda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Birçok polimer malzemenin yüzeyi gibi PMMA polimer yüzeyleri de hidrofobik özelliktedir ve düşük yüzey enerjisine sahiptir. Uygulama alanlarında kullanılabilmesi için (örneğin PMMA yüzeyinin başka bir malzeme ile kaplanması) bu polimerin yüzeyinin iyi bir adezyon özelliğine sahip olması yani yüzeyin hidrofilik olması gerekmektedir. Bu sebeple istenilen özelliklerin polimer yüzeyine kazandırılması için yüzeyinin işlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada plazma ortamı kullanılarak bu polimerin yüzeyi hidrofilik hale getirilmiştir. Gerekli PMMA malzeme toz halinde 120,000 g/mol molekül ağırlığına sahiptir ve Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Film haline getirmek amacıyla kullanılan kloroform ($CHCl_3$) Lab-Scan (İrlanda) firmasından temin edilmiştir. Yüzey analiz işlemlerinde kullanılan test sıvıları olan Formamit ($HCONH_2$) Merck (Almanya), Diyodometan (CH_2I_2) Sigma-Aldrich (Almanya) firmalarından temin edilmiştir.



Şekil 3.1 PMMA polimeri.

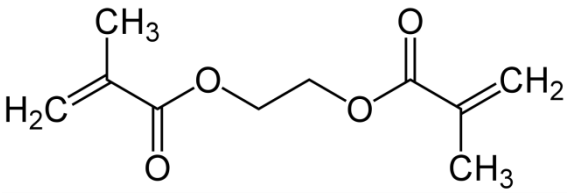
3.1.2. DEAEMA ve EGDMA

Sıcaklık, ortamın pH değeri, uygulanan elektrik ve manyetik alana göre fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişim gösteren polimerlere akıllı polimerler denir. PDEAEMA akıllı bir polimerdir ve sahip olduğu amin grupları nedeniyle bazik ortamlarda hidrofobik; asidik ortamlarda hidrofilik özellik gösterir. Bu özelliği nedeniyle medikal alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca endüstriyel alanlarda ve özellikle otomotiv sanayisinde kullanım alanları mevcuttur. Literatürde PDEAEMA polimerinin bir çok farklı yöntemle sentezi yapılmıştır (Amalvy ve ark., 2004; Topham ve ark., 2006; Liu ve ark., 2008).



Şekil 3.2 DEAEMA monomeri.

Bu çalışmada PDEAEMA polimeri **Şekil 3.2** de açık formülü verilen DEAEMA monomeri vasıtasıyla plazma ortamında elde edilmiştir. DEAEMA monomeri Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve %97 saflık derecesine sahiptir. Ayrıca pH deneylerinde kullanılmak üzere bir çapraz bağlayıcı ile (Etilen glikol dimetakrilat : EGDMA) PDEAMA nın kopolimeri yine plazma ortamında sentezlenmiştir. EGDMA (**Şekil 3.3**) %98 saflıkta olup yine Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. PDEAEMA filmleri silikon alttaş üzerine kaplanmıştır.

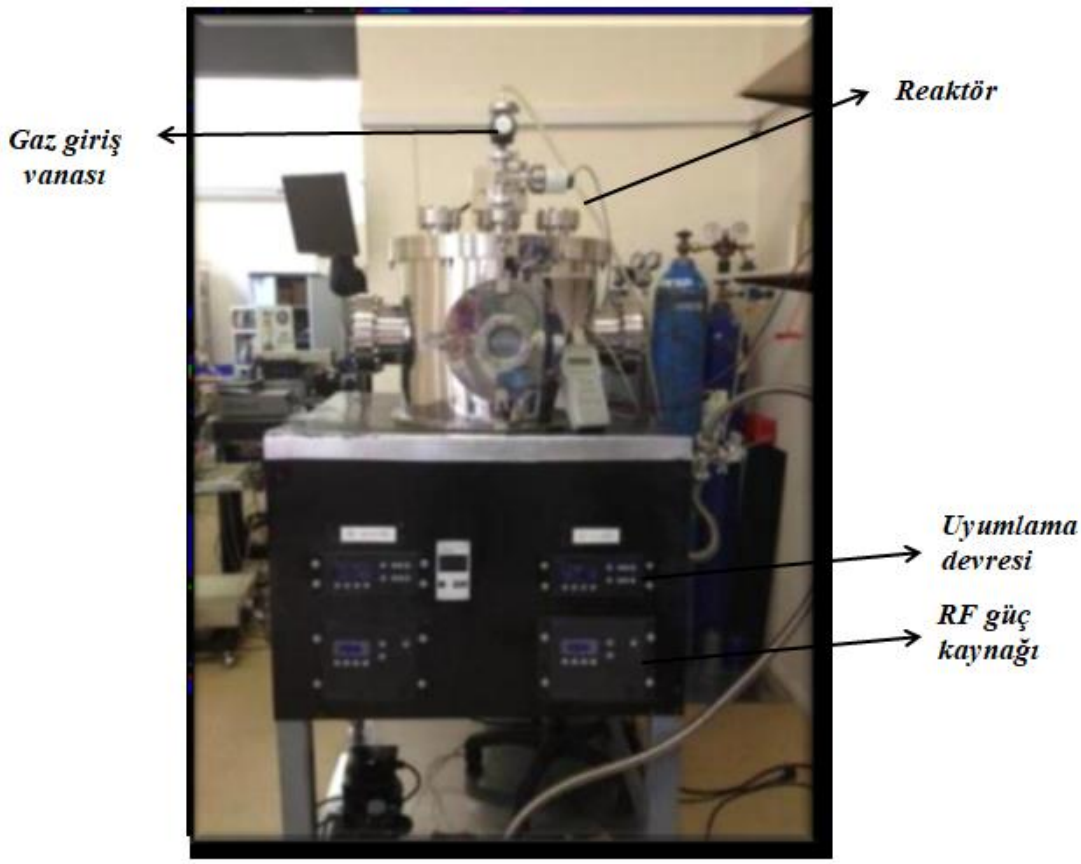


Şekil 3.3 EGDMA.

3.2. Kullanılan Deneysel Sistemler

3.2.1. Kapasitif Eşlemeli Plazma (CCP) sistemi

PMMA polimerlerinin yüzey işleme deneyleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde kurulu bulunan CCP sistemiyle yapılmıştır (**Şekil 3.4**). Sistem, yüzey işlemenin gerçekleştiği paslanmaz çelikten yapılmış silindirik reaktör çemberi, iki adet birbirine paralel yerleştirilmiş alüminyum elektrot, 40.68 MHz lik RF güç kaynağı, uyumlama devresi ve vakum pompalarından oluşmaktadır.

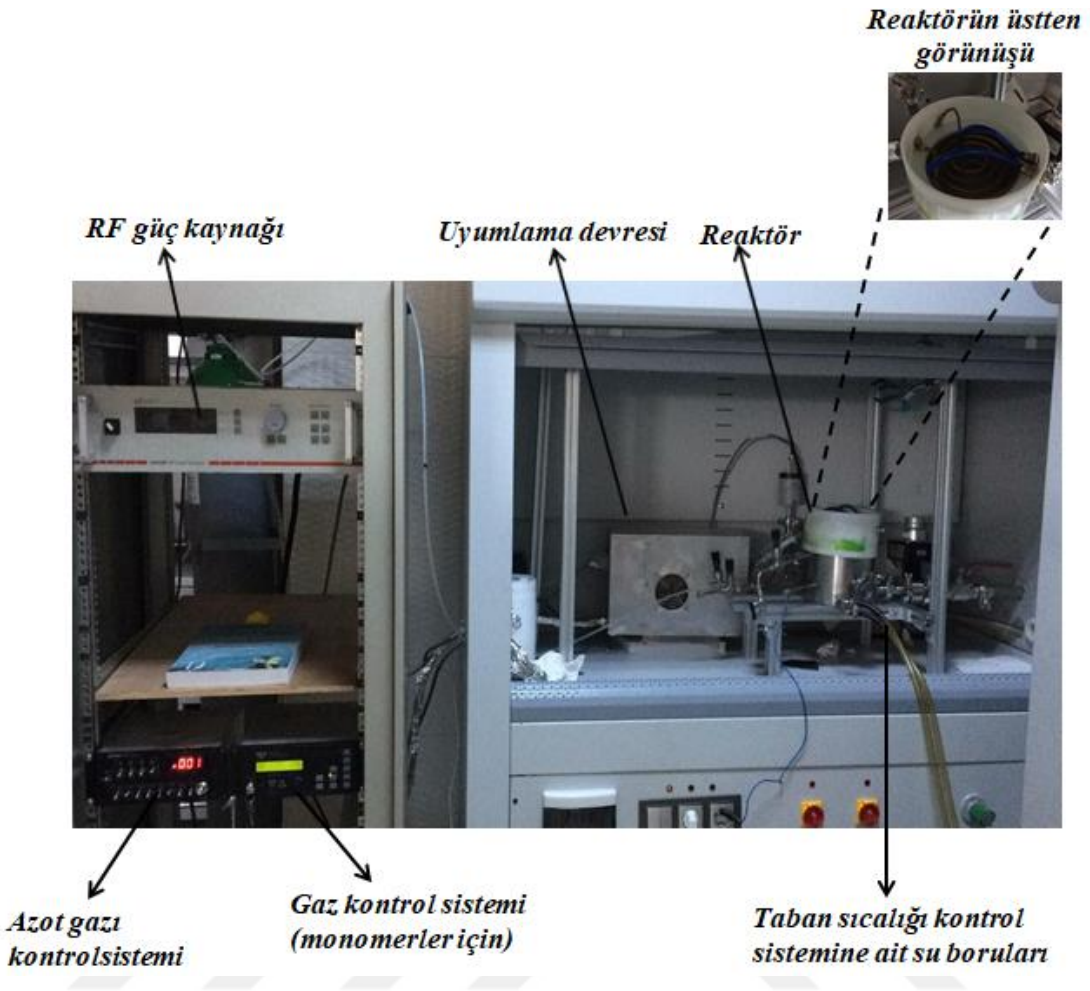


Şekil 3.4 CCP sistemi.

Ayrıca reaktöre gaz girişi sağlamak amacıyla iletim hatları monte edilmiştir. Sistemde kullanılan elektrotların çapları 200 mm dir. Bu iki özdeş elektrot arası mesafe 30 mm dir. Kaplama işlemleri yüzeylerin hava moleküllerinden gelebilecek etkilerden korumak amacıyla vakum altında yapılmalıdır. Bu sebeple vakum sistemleri hem reaktör çemberinin hem de gaz girişi yapılacak iletim borularının vakum şartlarında tutulmasını sağlamıştır. Birinci vakum pompası olan rotari pompa iç basıncı 10^{-2} torr a kadar düşürürken ikinci pompa olan turbo moleküler pompa bu değeri 10^{-3} torr a kadar indirir. Uyumlama devresi reaktör çemberi ile RF güç kaynağı arasına yerleştirilmiştir ve reaktör çemberine maksimum güç aktarımını sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Maksimum güç aktarımını reaktörden yansıyan gücü içindeki devre elemenları vasıtasıyla minimize ederek sağlar.

3.2.2. İndüktif Eşlemeli Plazma (ICP) sistemi

PDEAEMA polimerinin eldesi için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde kurulu bulunan ICP sistemi kullanılmıştır (**Şekil 3.5**). Sistem reaktör haznesi, 13.56 MHz lik RF güç kaynağı, uyumlama devresi, azot ve monomer gaz kontrol sistemleri, vakum pompası, sıcaklık kontrol sistemi, basınç kontrol sistemi ve kalınlık ölçüm sisteminden oluşmaktadır. RF gücü sisteme, 5 sarımlık bir düzlemsel bobin vasıtasıyla aktarılır. Anten olarak da adlandırılan bu düzlemsel bobinin dış yarıçapı 10 mm dir ve 20 mm kalınlıklı bir kuartz cam üzerine yerleştirilmiştir. Uyumlama devresi RF güç kaynağı ve bobin arasında bulunmaktadır. Monomerler paslanmaz çelik kaplarda muhafaza edilir ve iletim boruları yardımıyla sisteme gönderilir. Ayrıca monomerlerin istenilen sıcaklık değerine getirilmesi için bu paslanmaz çelik kaplar ısıtıcı bantlarla sarılır. Sistemin basıncının kontrolu basınç kelebek vana, MKS baratron basınç sensörü ve MKS basınç kontrol ediciden oluşmaktadır. Reaktör basıncı istenilen değere ayarlanır ve sistemden gelecek basınç değerlerine göre vanayı ayarlayarak basınç kontrol edici basıncı sabit değerde tutar. Kalınlık kontrolü için lazer interferometre sistemi kullanılmıştır (633nm HeNe laser, JDS Uniphase) ve lazer ile dedektör reaktörün üst kısmına yerleştirilmiştir. Deneylerde reaktör içerisine yerleştirilen silikon alttaşa gönderilen lazer ışınının alttaştan ve kaplamalardan yansıyıp tekrar dedektöre gelmesiyle kaplama esnasında eş zamanlı olarak kalınlık ölçümü yapılması sağlanır.

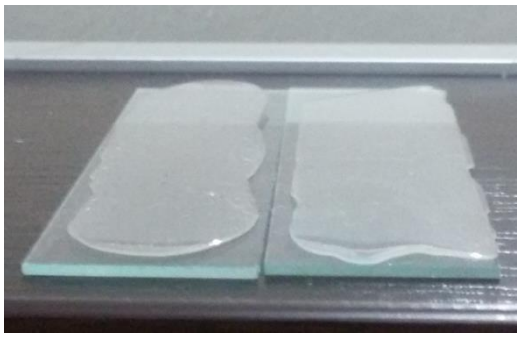


Şekil 3.5 ICP sistemi.

3.3. Kullanılan Yöntem ve Analizler

3.3.1. PMMA filmlerinin hazırlanması

PMMA filmleri çözücü döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Toz PMMA ile kloroform kullanılarak oda sıcaklığında ağırlıkça %20 si PMMA olacak şekilde çözeltiler hazırlanmış ve yaklaşık iki saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Ardından mikroskop camları üzerine dökülmüştür (**Şekil 3.6**). Hazırlanan filmler petri kaplarında üzeri streç filmle kapatılarak kuruması için yaklaşık 7 gün boyunca bekletilmiştir. Böylece filmlerin üstünün toz kaplanması önlenmiş ve çözücünün uçmasına imkan sağlanarak kurutulması amaçlanmıştır.

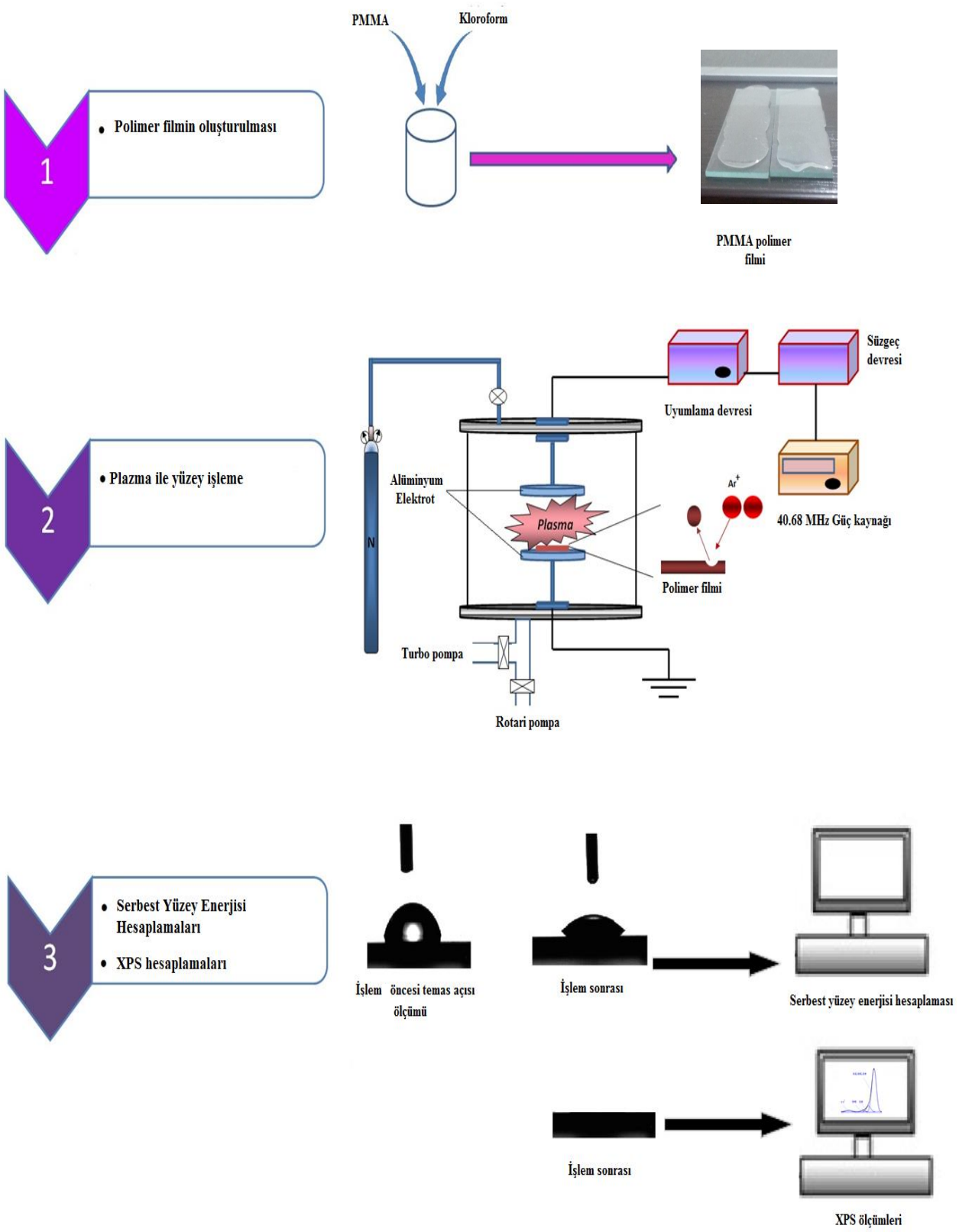


Şekil 3.6 PMMA filmleri.

3.3.2. PMMA film yüzeylerinin plazma ile işlenmesi

PMMA filmlerinin oluşturulmasından analizine kadar olan süreç **Şekil 3.7** de gösterilmiştir. Öncelikle filmler çözücü döküm yöntemiyle hazırlanıp kurutulmuştur. Ardından reaktör içerisinde yüzeyleri işlenmiştir. CCP sistemiyle yüzey işleme deneyleri şu aşamalarda yapılmıştır.

1- PMMA filmleri reaktör içerisinde bulunan elektrotlardan birinin üzerine yerleştirilir.
2- Reaktör kapatılır ve rötari pompa çalıştırılarak reaktör içerisindeki havanın boşaltılması sağlanır.
3- Reaktör basıncı 10^{-2} torr a kadar düştüğünde ikinci pompa olan turbo moleküler pompa çalıştırılır ve basınç 10^{-3} torr a kadar düşürülür.
4- Deneyde kullanılacak gazın iletim boruları vasıtasıyla sisteme verilmesi sağlanır.
5- Vakum pompası ile reaktör bağlantısını sağlayan vana ve gaz iletim hattı ile reaktöre giriş arasındaki vana kullanılarak sistemin basıncı deney yapılması hedeflenen gaz basıncına ayarlanır.
6- Çalışılmak istenen plazma gücü RF güç kaynağında ayarlanır ve plazma oluştuğunda deney başlar.
7- Deney boyunca plazmadan kaynaklı basınç artışları oluşabileceği için sistem basıncı vanalar vasıtasıyla sürekli olarak kontrol altında tutulur.
8- Yüzey işleme işlemi bittikten sonra polimer yüzeylerin stabil hale gelmesi ve doğrudan hava ile temasını önlemek için sistem çalışılan gaz ile doldurulur bir müddet beklenir.
9- Ardından sistem vakumdan çıkartılır ve malzemelerin analizine başlanır.



Şekil 3.7 PMMA filmlerinin oluşturulması, plazma ile işlenmesi ve analiz aşamaları.

Çizelge 3.1 PMMA yüzey işlemi için deneysel parametreler.

Kullanılan gaz	Plazma Gücü (W)	Plazma İşlem Süresi (dk)	Reaktör basıncı (torr)
Argon	25	5	0.7
Argon	100	5	0.7
Argon	150	5	0.7
Argon	100	2	0.7
Argon	100	5	0.7
Argon	100	20	0.7
Azot	25	5	0.7
Azot	100	5	0.7
Azot	150	5	0.7
Azot	100	2	0.7
Azot	100	5	0.7
Azot	100	20	0.7

Deneyler 0.7 torr luk basınçta farklı plazma güçlerinde (25 W, 100 W, 150 W) ve farklı işleme zamanlarında (2 dk, 5 dk, 20 dk) argon ve azot gazı kullanılarak yapılmıştır. **Çizelge 3.1** de PMMA filmlerinin yüzeylerinin işlenmesinde kullanılan plazma işlem parametreleri verilmiştir.

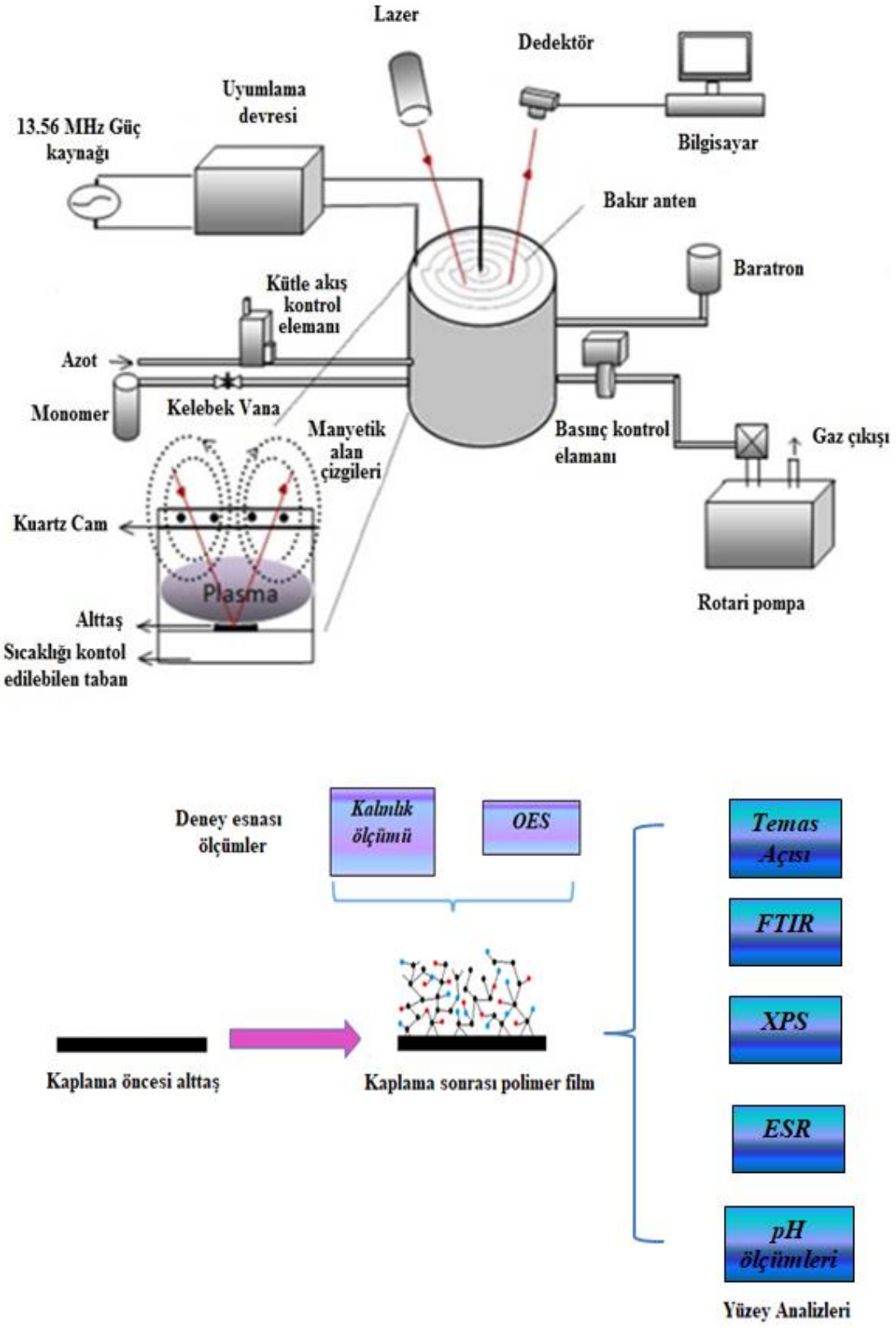
3.3.3. PDEAMA polimer filmlerinin kaplanması

PDEAEMA polimerlerinin kaplandığı sistemin ayrıntılı çizimi ve deneysel süreç **Şekil 3.8** de gösterilmiştir. PDEAEMA kaplaması deneysel basamakları şu şekildedir:

1- Alttaş malzemesi reaktör içerisine reaktörün ortasına yerleştirilir.

2- Reaktör kapatılır ve rötari pompa çalıştırılarak reaktör içerisindeki havanın boşaltılarak reaktör basıncının yaklaşık 10^{-3} torr a düşmesi sağlanır ardından reaktördeki olası kirlilikleri giderebilmek için sistemden azot geçişi sağlanır.

3- Monomerler paslanmaz çelik kaplara konularak iletim borularına bağlanır ve etrafı ısıtıcı bantla sarılarak sıcaklığı istenilen değere ayarlanır.



Şekil 3.8 PDEAEMA kaplama deneyi ve analizler.

4- Alttaşın yerleştirildiği reaktör tabanının sıcaklığı da su borularından geçirilen su döngü sistemi sayesinde istenilen sıcaklığa getirilir.
5- Monomer ve reaktör taban sıcaklıkları ayarlandıktan sonra vakum altındaki sisteme iletim hattı ile reaktör arasındaki vana açılarak monomer akışı sağlanır.
6- Monomer akış hızı iğne vana vasıtasıyla ayarlanır ve kalibrasyonu yapılır.
7- Reaktöre ayarlanan akış hızında monomer gönderilirir ve basınç kontrol sistemiyle basınç istenilen değere ayarlanır. Kontrol sistemi basıncı deney boyunca sabit tutar.
8- Kalınlık ölçümü için silikon alttaş üzerine gönderilen ve yansıyan ışığın dedektöre gelmesi için ayarlamalar yapılır.
9- Çalışılmak istenen plazma gücü RF güç kaynağında ayarlanır ve plazma oluştuğunda reaksiyon başlar.
10- Kaplama deneyi bittikten sonra RF güç kaynağı kapatılır ve sistemde kalmış olması muhtemel gazlardan sistemi temizlemek için reaktörden azot geçişi sağlanır.
11- Azot geçişiyle temizlenen reaktör azot gazı ile doldurulur ve reaktör basıncı atmosfer basıncına eşit olunca sistem açılır ve kaplanan filmlerin analizi yapılır.

Tüm kaplama deneyleri 40℃ monomer sıcaklığı ve 200 mtorr monomer basıncında gerçekleştirilmiştir. Atımlı plazmanın, polimer filmlerinin yapısına etkisini araştırmak amacıyla deneyler hem sürekli modda hem de atımlı modda yapılmıştır. Ayrıca PDEAEMA bilinen polimerizasyon metoduyla (Elliott ve ark., 2003) sentezlenerek plazma polimer yapısı ile karşılaştırılmıştır. Atımlı plazma deneylerinde farklı güçler, substrat sıcaklıkları ve farklı işlem döngülerinde deneyler yapılmıştır. Tüm deneylerde kaplama kalınlığı sabit tutulmuştur. **Çizelge 3.2** de deneylerde kullanılan şartlar verilmiştir.

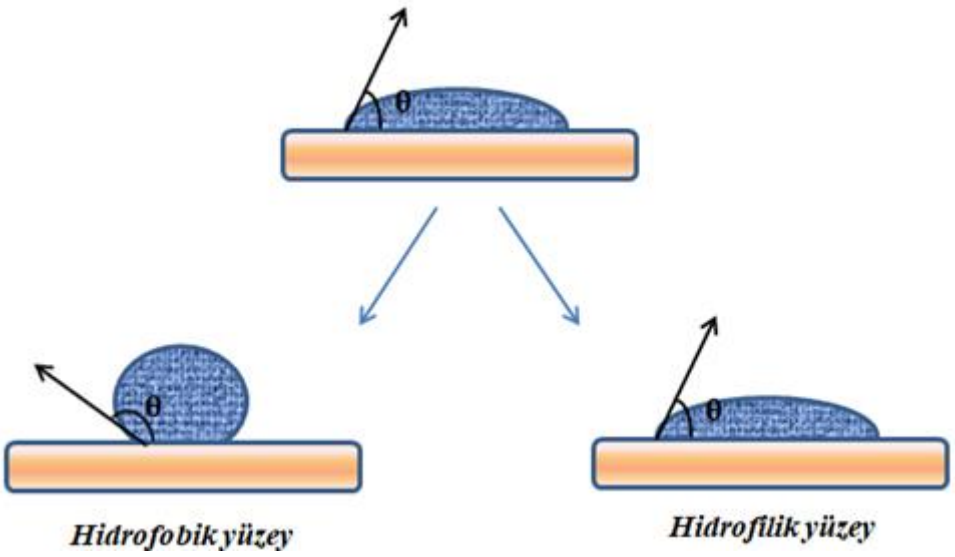
3.3.4. Temas açısı

Sıvının katı bir yüzeyde yayılması ıslanma olarak bilinir ve sıvının yayılma derecesi ise ıslanabilirlik olarak tanımlanır. Bu noktada ıslanabilirliğin bir ölçüsü olan temas açısı kavramını tanımlayabiliriz. Bir katı yüzeyi sıvı ile temas ettiği zaman sıvı genellikle yüzeyde, yüzeyin üzerindeki kimyasal gruplar ve morfolojik yapısına bağlı olarak yarım daire şekli alır.

Çizelge 3.2 PDEAEMA kaplaması için kontrol edilebilen deneysel parametreler.

Plazma Modu	Plazma açık zamanı (µs)	Plazma kapalı zamanı (µs)	Güç (W)	Pik Gücü (W)	Basınç mtorr	Substrat sıcaklığı (℃)	Monomer sıcaklığı (℃)	Film kalınlığı (nm)
Sürekli	-	-	40	-	200	25	40	100
Atımlı	**900**	**100**	**-**	**40**	**200**	**25**	**40**	**100**
Atımlı	**900**	**500**	**-**	**40**	**200**	**25**	**40**	**100**
Atımlı	**900**	**1200**	**-**	**40**	**200**	**25**	**40**	**100**
Atımlı	**900**	**100**	**-**	**40**	**200**	**5**	**40**	**100**
Atımlı	**900**	**100**	**-**	**40**	**200**	**40**	**40**	**100**
Atımlı	**900**	**100**	**-**	**10**	**200**	**25**	**40**	**100**
Atımlı	**900**	**100**	**-**	**80**	**200**	**25**	**40**	**100**

Temas açısı sıvı gaz ara yüzeyinin katı yüzeyle birleştiği açıdır. Kullanılan sıvının su olması durumunda temas açısı değeri 90^0 den küçük olan malzemeler hidrofilik (suyu seven), 90^0 den büyük olan malzemeler hidrofobik (suyu sevmeyen) olarak adlandırılır (**Şekil 3.9**). Dolayısıyla temas açısı arttıkça yüzeyin ıslanabilirliği azalır ve temas açısı azaldıkça yüzeyin ıslanılabilirliği artar.



Şekil 3.9 Temas açısı, hidrofilik ve hidrofobik yüzeyler.

3.3.5. Yüzey serbest enerjisi (SFE)

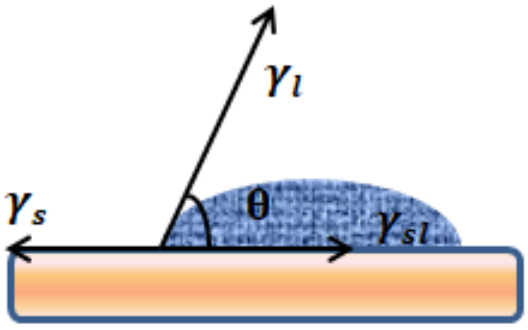
Yüzey gerilimi katı ve sıvılara ait bir kavramdır. Bir sıvı damlası serbest halde düşerken bir küre şeklini almaya meyillidir. Bunun nedeni yüzeydeki moleküllere iç kısımda bulunan moleküllerin çekim uygulamasıdır. Dolayısıyla suyun içinde bulunan moleküller üzerinde net kuvvet sıfır iken, yüzeyde bulunan moleküller için net kuvvet sıfır olmaz. Bu nedenle yüzey geriliminden sözedebiliriz. Sabit sıcaklık ve basınç altında sıvı yüzey alanını 1 m^2 arttırmak için verilmesi gereken enerji yüzey gerilimi ya da yüzey serbest enerjisi olarak tanımlanır ve birimi J/m^2 dir.

SFE ile temas açısı kavramlarını birleştiren denkleme Young eşitliği denmektedir. Young eşitliği

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l cos\theta \qquad (3.1)$$

ile verilir. γ_l sıvının yüzey enerjisi, γ_s katı malzemenin yüzey serbest enerjisi, γ_{sl} katı-sıvı ara yüzey serbest enerjisi ve θ temas açısıdır (**Şekil 3.10**).

Katı malzemelerin yüzey serbest enerjileri yüzeyde bulunan kimyasal gruplar hakkında bilgi verir. Bu sebeple yüzey çalışmalarında oldukça önemli bir kavramdır. γ_s yi bulmak için farklı sıvıların temas açıları kullanılarak bir çok yöntem geliştirilmiştir (Żenkiewicz, 2007). Bu tez çalışmasında katı yüzey serbest enerjisini bulmak için geometrik ortalama ve harmonik ortalama yaklaşımları kullanılmıştır.



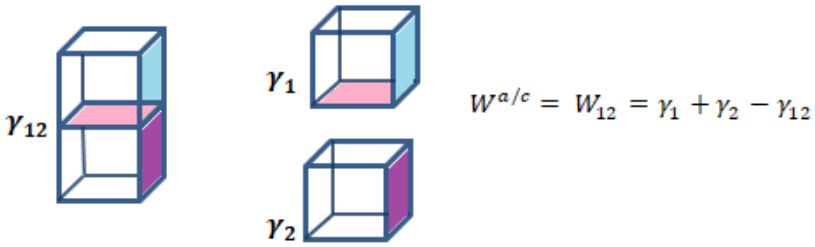
Şekil 3.10 Temas açısı ve yüzey gerilimleri.

3.3.5.1. Yüzey serbest enerjisi hesaplamalarında geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımı

Bir sıvının yüzeyindeki moleküllere etkiyen net kuvvet sıfır değildir. Bu sebeple sıvının yüzey alanını arttırmak sıvıya enerji vermek gerekir. Benzer şekilde yüzey gerilimleri nedeniyle de iki maddeyi birbirinden ayırmak için bir iş yapılması gerekir. Eğer maddeler aynıysa bu iş kohezyon işi, maddeler farklı ise adezyon işi olarak tanımlanır ve

$$W^{a/c} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{3.2}$$

ile verilir. $W^{a/c}$ adezyon/kohezyon işini, γ_1 bir numaralı maddenin yüzey serbest enerjisini, γ_2 iki numaralı maddenin yüzey serbest enerjisini ve γ_{12} bir ve iki numaralı maddeler arasındaki arayüzey için yüzey serbest enerjisini göstermektedir (**Şekil 3.11**).



Şekil 3.11 Adhezyon/kohezyon işi

Birbiriyle temas eden bir sıvı ve bir katı maddeyi gözönüne alalım. **Denk.(3.2)** de, γ_1 yerine γ_l, γ_2 yerine γ_s ve γ_{12} yerine de γ_{sl} alınır ve γ_s için **Denk.(3.1)** kullanılırsa adezyon işi için

$$W^a = \gamma_l(1 + cos\theta) \tag{3.3}$$

elde edilir. Bu denklem **"Young-Dupre denklemi"** olarak bilinir. Yüzey gerilimi birçok farklı etkileşim sonucu oluşur. Bu etkileşimlerin başında polar ve dispersif etkileşimler gelmektedir. Malzeme yüzeyinde polar gruplar yoksa yüzey serbest enerjisine yalnızca dispersif etkiler katkı sağlar. Ayrıca polar ve dispersif etkilerden hangisinin fazla olduğunu bilmek yüzeyin adezyon özelliği hakkında bilgi sahibi

olmamıza yardım eder. İlk olarak Fowkes bir maddenin yüzey serbest enerjisinin bir çok bileşenin toplamı olarak yazılabileceğini belirtmiştir (Fowkes, 1964).

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h + \gamma_s^i + \gamma_s^{ab} + \gamma_s^0 \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte γ_s^d, γ_s^p, γ_s^h, γ_s^i, γ_s^{ab} sırasıyla katı malzemenin dispersif, polar, hidrojen (hidrojen bağları sebebiyle), indüksiyon, asit-baz bileşenleri ve γ_s^0 ise diğer tüm etkileşimlerden kaynaklı bileşeni temsil etmektedir. Owens ve Wendt (1969) Fowkes un ortaya atmış olduğu bu teoreme farklı bir bakış açısı getirerek dispersif bileşen dışında diğer tüm etkilerin polar bileşen altında ifade edilebileceğini ileri sürmüşlerdir.

Tüm bu bilgiler ışığında geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımını açıklayabiliriz. Geometrik ortalama yaklaşımında bir diğer adıyla Owens-Wendt-Rabel-Kalble ın baş harflerinden oluşan OWRK metodunda Denk (3.3) deki adezyon işi polar ve dispersif bileşenlerden gelen katkıların toplamıdır ve

$$W^a = \gamma_l(1 + cos\theta) = 2\left[\left(\gamma_l^d \gamma_s^d\right)^{1/2} + \left(\gamma_l^p \gamma_s^p\right)^{1/2}\right] \quad (3.5)$$

ile verilir. γ_l^d sıvının yüzey serbest enerjisinin dispersif bileşeni, γ_s^d katı yüzeyin yüzey serbest enerjisinin dipersif bileşeni, γ_l^p sıvının yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni ve γ_s^p katının yüzey serbest enerjisinin polar bileşenidir. Katı yüzeyin yüzey serbestenerjisini bulmak için en az iki adet temas açısı ölçümü yani iki adet sıvı seçimi gereklidir. Yüzey serbest enerjisini hesaplanırken test sıvılarından birisi polar özellik gösteren diğeri de dispersif etki gösteren sıvılardan seçilir. Genellikle su ve diyodometan bu ölçümler için en sık kullanılan ikilidir (Shimizu ve Demarquette, 2000).

Harmonik ortalama yaklaşımında ise polar ve dispersif bileşenlerin katkısı adezyon işini hesaplarken

$$W^a = \gamma_l(1 + cos\theta) = 4\left\{\left[\gamma_l^d \gamma_s^d / (\gamma_l^d + \gamma_s^d)\right] + \left[\gamma_l^p \gamma_s^p / (\gamma_l^p + \gamma_s^p)\right]\right\} \quad (3.6)$$

şeklinde kullanılır (Wu, 1971). Polimerlerin yüzey enerjilerinin hesaplanmasında bu iki metotta yaygın olarak kullanılmaktadır (Shimizu ve Demarquette, 2000; Żenkiewicz, 2007).

Bu tez çalışmasında PMMA polimer filmlerinin temas açısı ölçümleri ve yüzey serbest enerji hesaplamaları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarında kurulu bulunan Attension Theta marka gonyometre ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Test sıvıları olarak su, formamit ve diyodometan kullanılmıştır. PDEAEMA polimerlerinin yüzeyleri için temas açıları ise Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde bulunan Kruss Easy Drop marka gonyometre kullanılarak ve pH ı 7.0 olan saf su ile yapılmıştır.

3.3.6. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi incelenen bir malzemede kimyasal bağların araştırılmasında kullanılan bir metottur. Bir malzeme infrared (IR) bölgesindeki elektromanyetik dalgalara maruz bırakılırsa malzeme içindeki atomlar bu radyasyonu soğurur ve titreşim enerji seviyeleri arasında geçiş yaparlar. Bu soğurulan frekanslar IR spektrumunda görülür ve buradan hareketle malzemede bulunan kimyasal bağlar hakkında bilgi edinilebilir.

Bu amaçla PDEAEMA kaplamalarının analizinde FTIR spektroskopisinden faydalanılmıştır. IR spektumuları için 400-4000 cm^{-1} aralığında ölçüm alabilen ve 4 cm^{-1} çözünürlükte BRUKER/VERTEX70 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. FTIR deneyleri için yansıtıcı aparat (alüminyum kaplı cam) reaktör içerisine yerleştirilerek kaplanmıştır. Tüm FTIR spektrumları için taban çizgisi düzeltmesi yapılmış ve pik şiddetleri normalize edilmiştir.

3.3.7. X ışınlı Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS yüksek duyarlıklı bir yüzey analiz tekniğidir. X-ışınlarına maruz kalan malzeme yüzeyinden elektronlar kopar ve elektron analizörüne gönderilir. Elektronların kinetik enerjileri koptukları atoma bağlanma enerjileriyle ilişkilidir ve bu enerjinin ölçümü ile yüzeydeki elemental kompozisyon ve bağlar hakkında bilgi elde edinilebilir.

Bu çalışmada hem PMMA yüzeyleri hem de PDEAEMA kaplamalarında XPS ölçümleri Alüminyum monokromatik X ışını kaynağına sahip PHI 5000 VersaProbe

marka cihazı kullanılarak alınmıştır. Detaylı pik analizleri için XPS peak programı kullanılmıştır.

3.3.8. Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR)

Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) ya da diğer adıyla Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) organik, inorganik radikaller, geçiş metalleri ve biyomolekülleri incelemede kullanılan bir tekniktir. Temelde eşleşmemiş spinleri olan elektronlar elektromanyetik radyasyona maruz bırakıldığında manyetik enerji seviyeleri arasında geçişler yaparlar. Bu geçişler incelenerek malzemenin paramanyetikliği ve manteyik bazı özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

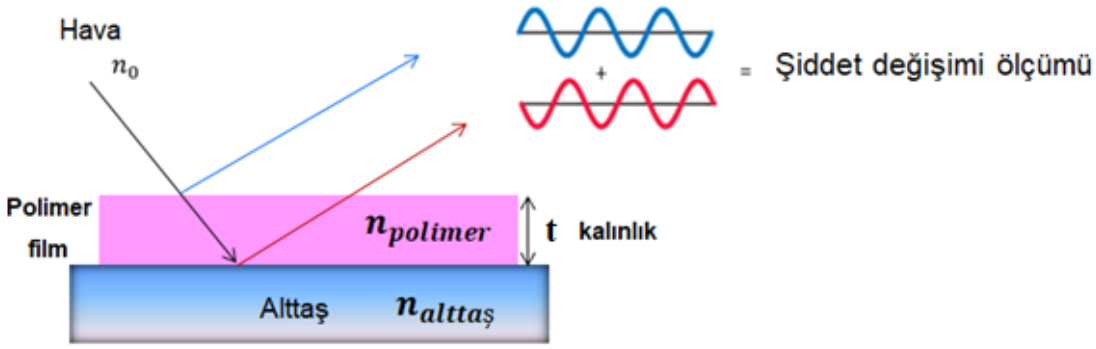
ESR ölçümleri için kağıt ve quartz camın üzeri PDEAEMA polimeri ile kaplanmıştır. Kağıt ve kuartz camın kaplama öncesi ESR spektrumları alınarak karşılaştırma yapılmıştır. Tüm bu ölçümler için JEOL marka Jes-Fa-300 model X-band ESR spektrometresi kullanılmıştır.

3.3.9. pH ölçümleri

PDEAEMA kaplı yüzeylerin ortamın pH ına göre davranışını araştırmak için yüzeyler asidik ortam olarak pH değeri 2.75 olan $1.8x10^{-4}$ molar HCl çözeltisine ve bazik ortam olarak ise pH değeri 8.5 olan $3.15x10^{-6}$ molar NaOH çözeltisilerine maruz bırakılmıştır.

3.3.10. Film kalınlık ölçümleri

PDEAEMA polimer filmlerinin kalınlık ölçümleri deneyle eş zamanlı olarak lazer interferometre tekniği kullanılarak yapılmış ve ölçümler AES Nano 500 marka mekanik profilometre kullanılarak doğrulanmıştır. Lazer ışığının bir kısmı gönderildiği kaplama yüzeyinden direk yansır; bir kısmı ise kırılırak alttaşa ulaşır ve yansır. Bu iki farklı yüzeyden yansıyan ışık dedektörde girişim yapar. Kaplama boyunca detektörde algılanan şiddet değişiminden kaplama kalınlığı ölçülebilir.



Şekil 3.12 Lazer interferometre tekniği.

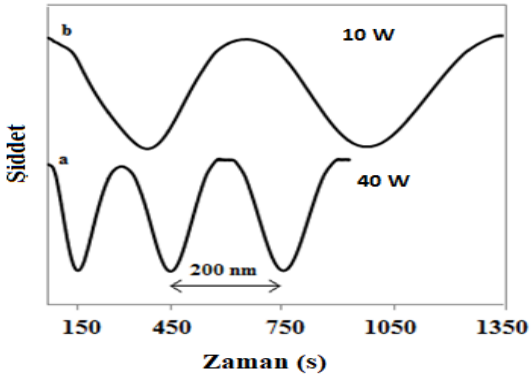
Kaplanmış yüzeyden ve alttaştan yansıyan lazer ışıkları arasındaki faz farkı φ

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_l}(2n_{polimer}t) \tag{3.7}$$

ile verilir. λ_l lazer ışığının dalga boyu, $n_{polimer}$ polimer filmin kırılma indisi ve t ise polimer filmin kalınlığıdır. Saçak başına kalınlık değişimi için ise

$$\frac{\Delta t}{\text{saçak aralığı}} = \frac{\lambda}{2n_{polimer}} \tag{3.8}$$

elde edilir. Kullanılan lazerin dalga boyu 633 nm, PDEAEMA polimerinin kırılma indisi 1.5 olarak alındığında Δt/saçak aralığı yaklaşık olarak 211 nm çıkar.



Şekil 3.13 (a) 40 W ve **(b)** 10W ve plazma gücünde PDEAEMA kaplanırken kaydedilen yansıma interferogram eğrileri.

Sonuç olarak lazer şiddetinde maksimumlar ya da minimumlar arası mesafe yaklaşık 200 nm civarında olmalıdır (**Şekil 3.13**). Deneylerde alttaş 100 nm kalınlığında kaplanmış ve bu değer profilometre sonuçlarıyla doğrulanmıştır.

3.3.11. Optik Emisyon Spektroskopisi (OES)

OES tekniği plazma analizinde kullanılan önemli tekniklerden birisidir. Plazma ortamından yayılan ışık plazmada bulunan türlerin elektronik uyarılması ile doğrudan ilgilidir. OES spektrumu analizleri ile plazma içinde bulunan kimyasal türler ve miktarları ile ilgili bilgi edinilebilir.

PDEAEMA polimeri kaplamaları sırasında plazmanın OES spektrumları 250-1045 nm aralığında ölçüm alabilen Ocean Optics QE65000 spektrometresi ile alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1. PMMA Filmlerinin Yüzeylerinin İşlenmesi

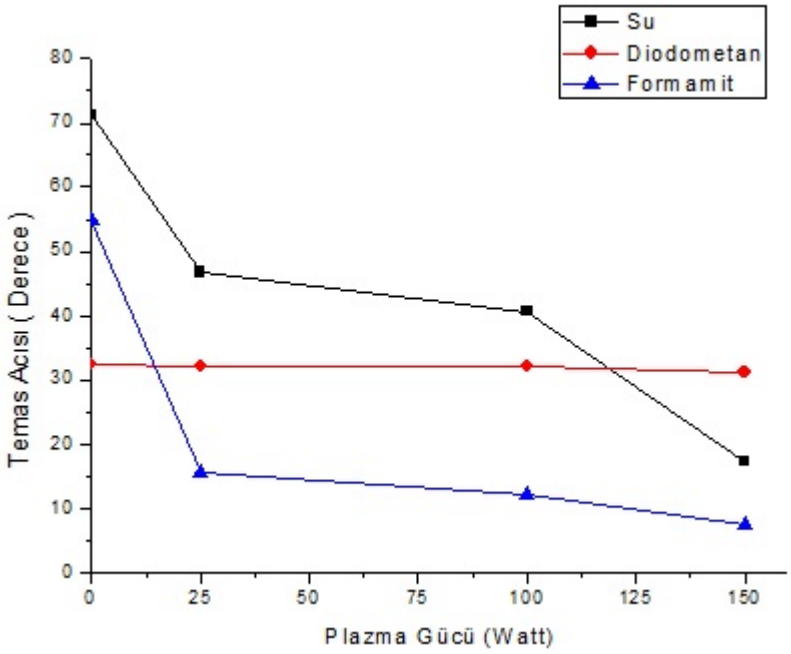
Bu çalışmada azot ve argon gazı plazmaları kullanılarak farklı plazma güçlerinde ve işleme zamanlarında PMMA polimerinin yüzeyleri işlenmiştir. Yüzey analizlerinde temas açısı ölçümleri yapılmış ve yüzey serbest enerjileri hesaplanmıştır. Plazma ile hidrofiliklik kazanmış yüzeylerin XPS spektrumları alınarak hangi kimyasal yapıların yüzeyin hidroflilik özellik kazanmasında katkısı olduğu araştırılmıştır.

4.1.1. Azot gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin temas açısı ölçümleri

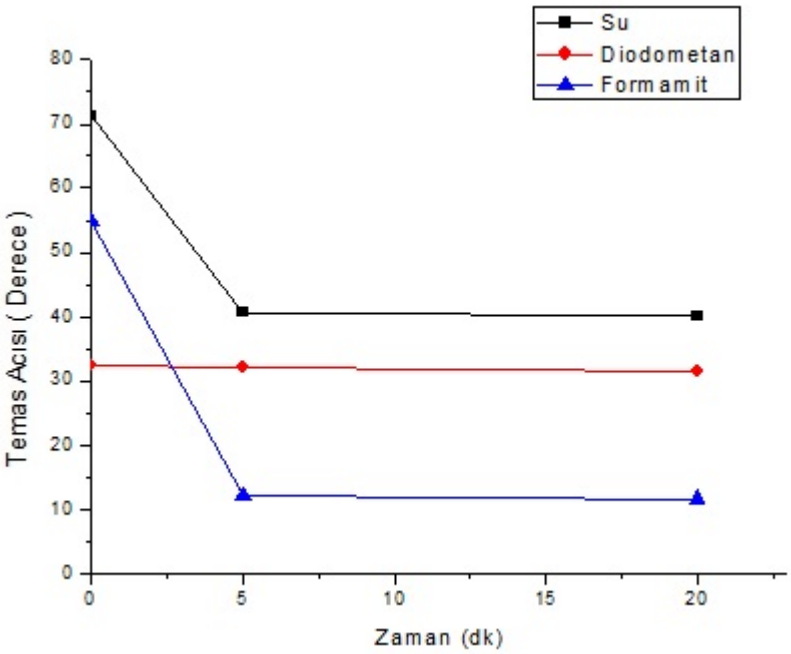
Azot ile işlenen PMMA yüzeylerinin ıslanabilirliğini ölçmek amacıyla saf su ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca yüzey serbest enerji ölçümleri için iki farklı sıvı (diodometan ve formamit) ile PMMA yüzeyinde temas açıları ölçülmüştür. Yüzey temas açıları **Çizelge 4.1** de verilmiştir. θ_{su}, θ_{dio}, θ_{for} sırasıyla su, diyodometan ve formamitin temas açılarıdır. İşlenmemiş PMMA film yüzeyi için su temas açısı 71.3° tür. Bu değer polimer yüzeyinin hidrofobik özellik gösterdiğini doğrulamaktadır. **Şekil 4.1** den görüleceği gibi plazmayla işlenen yüzeyde deneyde uygulanan en düşük güç 25 W da bile temas açısında ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Diğer sıvılarda da temas açısı değeri plazma gücüne bağlı olarak azalmaktadır.

Çizelge 4.1 Azot gaz plazması ile farklı plazma güçlerinde ve işlem sürelerinde işlenen PMMA film yüzeylerinin deneysel olarak elde edilen temas açısı değerleri.

Örnek		***Temas açısı***		
		θ_{su} (°)	θ_{dio} (°)	θ_{for} (°)
0.7 torr 5 dk	**0 W**	71.3	32.4	54.8
	25 W	46.7	32.1	15.5
	100 W	40.6	32	12
	150 W	17.2	31.1	7.5
0.7 torr 100 W	**0 dk**	71,3	32,4	54,8
	5 dk	40,6	32	12
	20 dk	40,1	31,5	11,6



Şekil 4.1 Azot gaz plazması ile işlenen PMMA film yüzeylerinin çeşitli sıvılar için ölçülen temas açılarının plazma gücüne göre değişimi (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk).



Şekil 4.2 Azot gaz plazması ile işlenen PMMA film yüzeylerinin çeşitli sıvılar için ölçülen temas açılarının işleme zamanına göre değişimi (Basınç 0.7 torr, plazma gücü 100 W).

25 W dan 100 W a çıkıldığında temas açısı değeri 6.1° azalırken, 100 W dan 150 W a çıkıldığında 23.4° düşerek azot gaz plazmasıyla yapılan deneylerdeki en düşük değer olan 17.2° ye ulaşmıştır. Genel olarak plazma gücü arttıkça temas açısı değeri azalmıştır. Bu sistem için azot plazması kullanılarak yapılan PMMA yüzey işlemelerinde en iyi hidrofilik yüzey yüksek plazma gücünde elde edilmektedir. Plazma ile işleme zamanının yüzey ıslanabilirliğine etkisini incelemek amacıyla deneyler 5 dk ve 20 dk işleme zamanlarında tekrarlanmıştır. Temas açısının işleme zamanına bağlı değerleri **Şekil 4.2** de verilmiştir. İşlem süresi 5 dk olduğunda temas açısı 40.6° ye düşmüş ve süre arttırılıp 20 dk ya çıkıldığında temas açısı 0.5° gibi çok az bir düşüş göstermiştir. İşlem süreleri gözönüne alındığında işleme zamanının arttırılması yüzey hidrofilikliğine büyük bir katkıda bulunmamıştır. Bu sonuç Huang ve Handara (2011) nın azot plazması ile işlediği PMMA yüzeylerinden elde ettikleri sonuçla uyuşmaktadır. İlgili çalışmada polikarbonat ve PMMA yüzeyleri farklı işleme zamanlarında azot gaz plazmasına maruz bırakılmış ve PMMA için 15 dk işlem süresinde elde ettikleri 22° temas açısında işlem süresi arttıkça değişim gözlemlememişlerdir.

Deneyde kullanılan diğer sıvılardan formamitin temas açısı değişimi hem plazma gücü hem de işleme zamanı deneylerinde su temas açısıyla benzer davranış gösterirken, diyodometan için plazma işlemi temas açılarında büyük değişimlere neden olmamıştır. Formamit de su gibi polar bir yapıya sahip olduğundan benzer davranışı göstermiş olabilir. Diyodometan ise polar olmayan bir sıvıdır. Dolayısıyla su ve formamitin temas açılarında büyük düşüşler görülürken diyodometan için temas açısında değişimin çok az olmasının nedeni yüzeyde polar grupların artışı ve dispersif grupların (C-C ve C-H gibi) azalması olabilir. Bu sonuçlar değişen plazma işleme şartlarında su temas açısı değişirken diyodometan temas açısının büyük oranda değişimin gözlemlenmediği Dorranian ve ark. (2009) ın yaptıkları çalışmayla benzerlik göstermektedir. Onlar bu çalışmalarında PMMA yüzeylerini 13.56 MHz CCP sistemle oluşturdukları azot ve oksijen plazmalarıyla işlemişler ve işlenen yüzey için 21.2° su temas açısı değerini elde etmelerine rağmen diyodometan için işlenmemiş yüzeyde 36.4° olan temas açısı değerini 37.2° olarak ölçmüşlerdir. Bunun sebebinin yüzeyde polar grupların artışı olduğunu yapılan analizlerle göstermişlerdir.

Çizelge 4.2 Azot gaz plazması ile farklı plazma güçlerinde ve işlem sürelerinde işlenen PMMA film yüzeylerinin geometrik ve harmonik ortalama metotlarıyla hesaplanmış toplam SFE ve polar/dispersif bileşenleri.

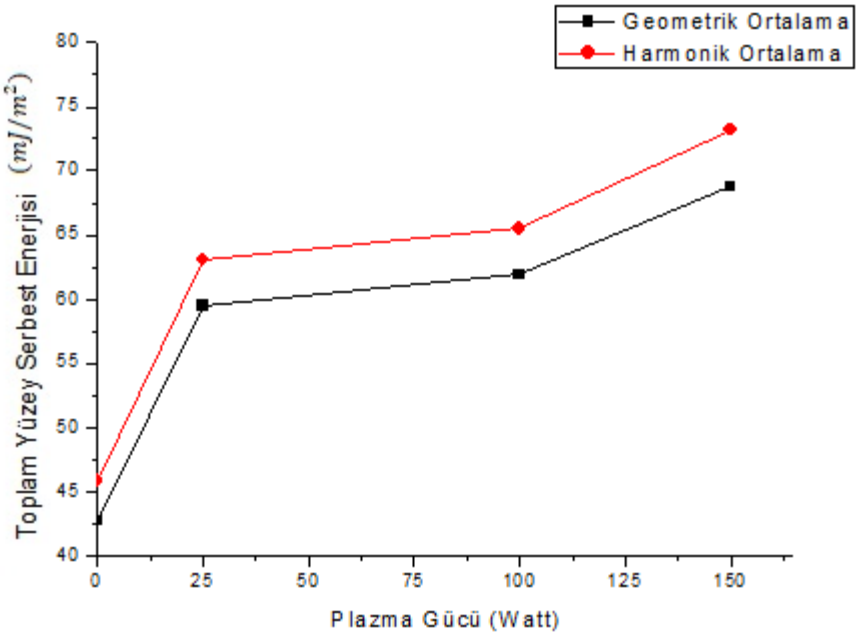
Örnekler		**Toplam SFE** (mJ/m^2)		**Toplam SFE-Polar Bileşen** (mJ/m^2)		**Toplam SFE Dispersif Bileşen** (mJ/m^2)	
		γ_{geo}	γ_{har}	γ_{geo}^{p}	γ_{har}^{p}	γ_{geo}^{d}	γ_{har}^{d}
0.7 torr 5 dk	**0 W**	42.7	45.8	6.5	10.2	36.2	35.6
	25 W	59.6	63.1	17.8	23	41.8	40.1
	100 W	61.8	65.6	20.7	25.9	41.1	39.7
	150 W	68.8	73.1	29.4	34.9	39.4	38.2
0.7 torr 100 W	**0 dk**	42,7	45,8	6,5	10,2	36,2	35,6
	5 dk	61,8	65,6	20,7	25,9	41,1	39,7
	20 dk	62,1	65,8	20,9	26	41,2	39,8

Ayrıca PMMA yüzeylerinin 100 W-20 dk azot plazmasına maruz bırakılmasıyla elde edilen su temas açısı değeri 40.1° iken 150 W plazma gücünde 5 dk işlem süresiyle yapılan deneyde bu değer 17.2° olmuştur. Buradan plazma gücünün yüzey hidrofilikliğine etkisi zaman etkisinden baskındır denilebilir. Temas açısı sonuçları genel olarak değerlendirilirse **Şekil 4.1** ve **Şekil 4.2** den de görüleceği üzere plazma ile işlenen yüzeyler tüm deneylerde hidrofilik özellik kazanmıştır.

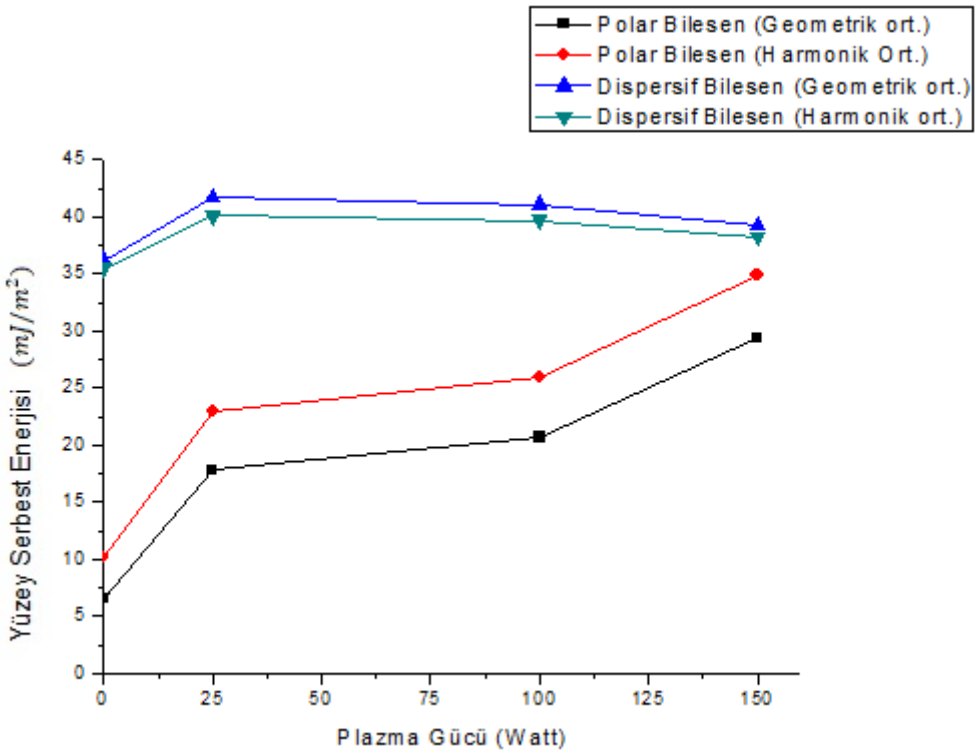
4.1.2. Azot gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin yüzey serbest enerji değerleri

Yüzey serbest enerjisi ve bileşenlerinin incelenmesi yüzeyin hidrofilik hale gelmesinde hangi kimyasal etkilerin baskın olduğu konusunda bize önemli bilgiler sağlar. Su ve farklı sıvılar için ölçülen temas açıları toplam yüzey serbest enerjisi ve onun bileşenlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Farklı plazma güçleri ve işleme zamanları için elde edilen sonuçlar **Çizelge 4.2** de verilmiştir. Çizelgede γ_{geo}, γ_{geo}^{p}, γ_{geo}^{d} sırasıyla geometrik ortalama yaklaşımıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisi ve onun polar ve dispersif bileşenlerini gösterirken; γ_{har}, γ_{har}^{p}, γ_{har}^{d} harmonik ortalama yaklaşımıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisi ve onun polar ve dispersif bileşenlerini göstermektedir. İşlenmemiş PMMA yüzeyleri için

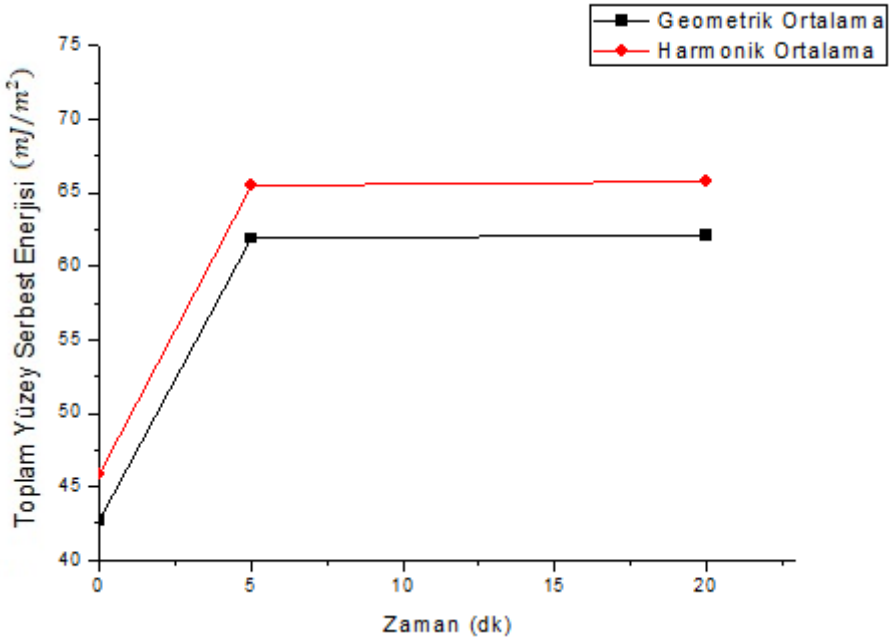
geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarıyla elde edilen toplam yüzey serbest enerji değerleri sırasıyla 42.7 mJ/m^2ve 45.8 mJ/m^2 olarak bulunmuştur. Plazma gücü değişimi gözönüne alındığında 25 W plazma gücünde bu değerler sırasıyla 59.6 mJ/m^2 ve 63.1 mJ/m^2 olmuştur. Plazma gücü arttırıldığında yüzey serbest enerjisi düzenli bir artış göstererek 150 W da geometrik ortalama yaklaşımıyla 68.8 mJ/m^2 , harmonik ortalama yaklaşımıyla ise 73.1 mJ/m^2 değerlerine ulaşmıştır (**Şekil 4.3**). Toplam yüzey serbest enerjisinin bileşenlerine bakıldığında plazma ile işlenmemiş yüzeyler için polar bileşen değerleri geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımları için sırasıyla 6.5 ve 10.2 mJ/m^2 iken plazma gücü 150 W a ulaştığında bu bileşenler 29.4 mJ/m^2 ve 34.9 mJ/m^2olmuştur. Dispersif bileşenler ise geometrik ortalama yaklaşımında işlenmemiş yüzeylerde 36.2 mJ/m^2 den 39.4 mJ/m^2 ye , harmonik yaklaşım metodunda ise 35.6 mJ/m^2 den 38.2 mJ/m^2ye çıkmıştır. Görüldüğü üzere toplam yüzey serbest enerjisine gelen katkı yüksek oranda polar bileşenden kaynaklanmaktadır (**Şekil 4.4**). Daha detaylı araştırma için XPS spektrumları incelenmiştir. Plazma işleme zamanının yüzey üzerindeki etkisi incelendiğinde temas açısı ölçümlerindeki benzer değişim burada da görülmektedir. **Şekil 4.5** ve **Şekil 4.6** da yüzey serbest enerjisi ve onun bileşenlerinin plazma işleme zamanınına göre değişimi gösterilmiştir. 5 dk işlem süresinde toplam yüzey serbest enerjisi geometrik ortalama yaklaşımında 61.8 mJ/m^2 den 62.1 mJ/m^2 ye çıkmış harmonik ortalamada ise 65.6 mJ/m^2den 65.8 mJ/m^2 ye çıkmıştır. Bu değerler birbirine çok yakın olup 5 dk üzerinde plazmaya maruz kalan yüzeyler için toplam yüzey serbest enerjisi üzerinde zamanın büyük bir etkisi olmamıştır. Benzer şekilde polar ve dispersif bileşenlerde 5 dk işlem zamanından sonra büyük bir değişim göstermemiştir. Dolayısıyla bu sistemle azot gazıyla yapılacak yüzey işlemlerinde işleme süresinin 5 dk üzerine çıkarılması yüzeyde polar grupları ve dispersif grupları büyük oranda etkilemez. Bu sonuçlar literatürle uyum içerisindedir. Tang ve Choi (2008) PMMA yüzeylerini düşük ve atmosferik basınçta azot plazması kullanarak işlemişler her iki basınç durumunda da işleme zamanı arttıkça hem toplam yüzey serbest enerjisinde hem de polar ve dispersif bileşenlerinde büyük bir değişim olmadığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca Schulz ve ark. (2001) yaptıkları çalışmayla plazmaya maruz kalan PMMA yüzeylerinde polar grupların arttığını gösterirken, Mortazavi ve ark. (2013) azot plazmayla işlenen PMMA yüzeylerinde polar bileşenin dispersif bileşenden çok daha yüksek oranda arttığını bulmuşlardır. Bu sonuçlar bizim deneysel sonuçlarımızla uyumludur.



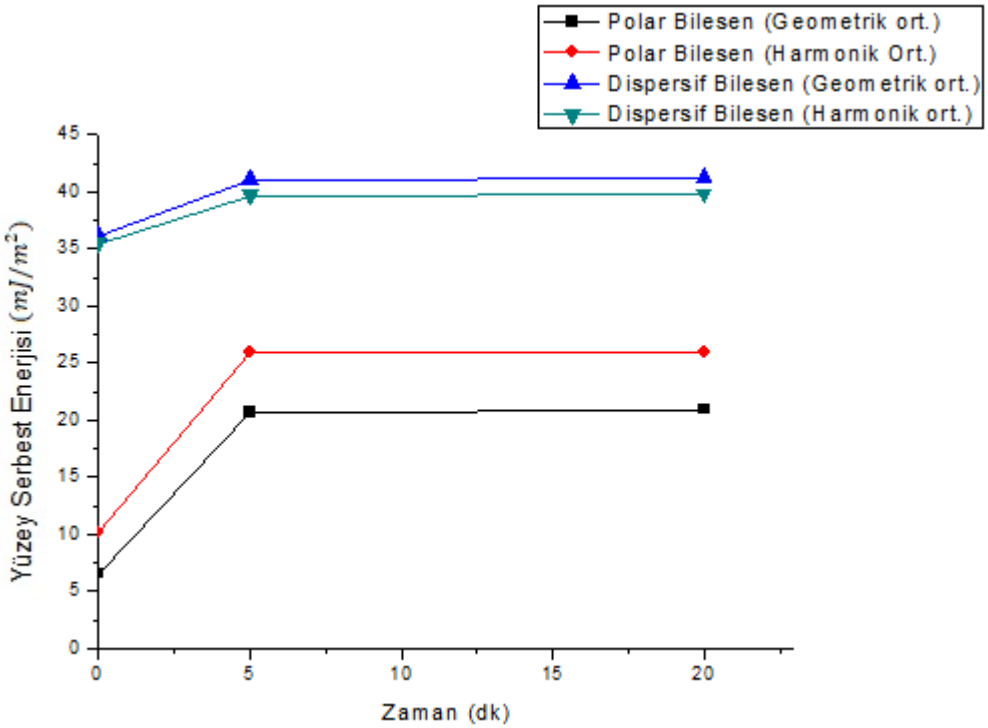
Şekil 4.3 Azot gaz plazması ile işlenen PMMA filmleri için geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisinin plazma gücüne göre değişimi (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk).



Şekil 4.4. Azot gaz plazması ile işlenen PMMA filmleri için geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisinin polar ve dispersif bileşenlerinin plazma gücüne göre değişimi (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk).



Şekil 4.5 Azot gaz plazması ile işlenen PMMA filmleri için geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisinin işleme zamanına göre değişimi (Basınç 0.7 torr, plazma gücü 100 W).



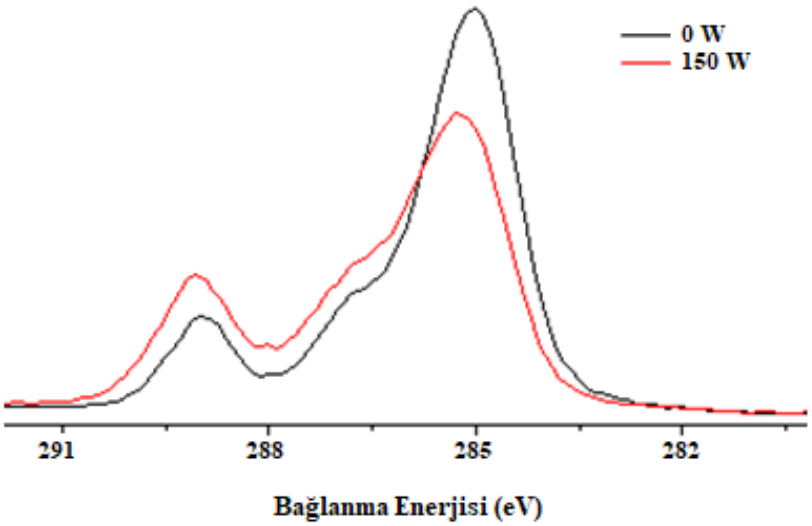
Şekil 4.6. Azot gaz plazması ile işlenen PMMA filmleri için geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisinin polar ve dispersif bileşenlerinin işleme zamanına göre değişimi (Basınç 0.7 torr, plazma gücü 100 W).

4.1.3. Azot gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin XPS ölçümleri

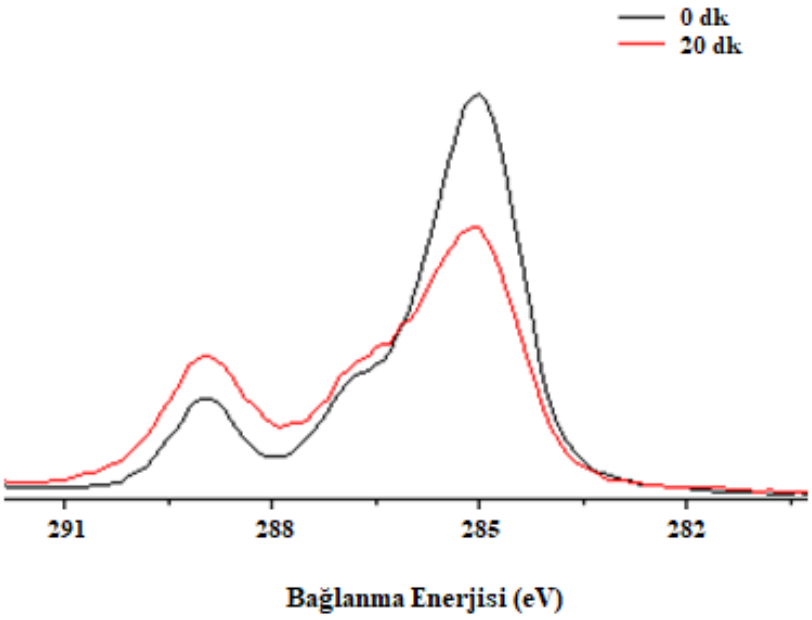
PMMA yüzeylerinde bulunan kimyasal bağların değişimini incelemek amacıyla su temas açısı değerlerinin en düşük elde edildiği 150 W-5 dk ile 100 W-20 dk deney şartlarında işlenen filmlerin XPS spektrumları alınmıştır. C bağları genellikle 291 eV ile 282 eV arasında spektrum vermektedir. PMMA yapısında C atomunun olduğu bağlar C-C, C-H, C-O ve O-C=O dur. İşlenmemiş PMMA C1s XPS spektrumunda C-C/C-H bağı 285 eV a fit edilmiştir. Diğer bağlar ise 286.7 eV da C-O, 288.8 eV da O-C=O dur (Beamson, 1992). **Şekil 4.7** ve **Şekil 4.8** de işlenmemiş yüzeylerin C1s spektrumları ile plazmayla işlenmiş yüzeylerin C1s spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır. **Şekil 4.7** ve **Şekil 4.8** den de görülebileceği gibi C1s spektrumlarında her iki işlem içinde 285 eV daki C-C/C-H piklerinin azaldığı ve 288.8 eV daki O-C=O piklerinin arttığı görülmektedir. Bu sonuçları doğrulamak amacıyla pikler fit edilmiş ve bağları temsil eden piklerin alanları hesaplanmıştır (**Çizelge 4.3**). Bu bağların pik yüzdeleri C-C/C-H için % 60, C-O için % 27 ve O-C=O için ise % 13 dür. Bu veriler Gilliam ve ark. (2014) ın işlenmemiş PMMA yüzeyleri için bulduğu C-C/C-H için %57, C-O için % 29 ve O-C=O için ise % 14 ile yakındır. Piklerin uyumlanmış spektrumu **Şekil 4.9**, **Şekil 4.10** ve **Şekil 4.11** de gösterilmiştir. İşlenmemiş PMMA için C-C/C-H oranı % 60 dır ve bu yüzde oranı işlenmiş yüzeylerde düşerken, O-C=O bağlarında ciddi oranda artış gözlenmiştir. Bunun sebebi plazma içerisindeki yeterli enerjiye sahip parçacıkların polimer yapısındaki C-C/C-H bağlarını kırarak oksijen içeren yeni grupların oluşmasına neden olmasıdır.

Çizelge 4.3 İşlenmemiş ve azot gaz plazmasına maruz bırakılmış PMMA film yüzeylerindeki çeşitli bağların hesaplanmış bağıl değerleri.

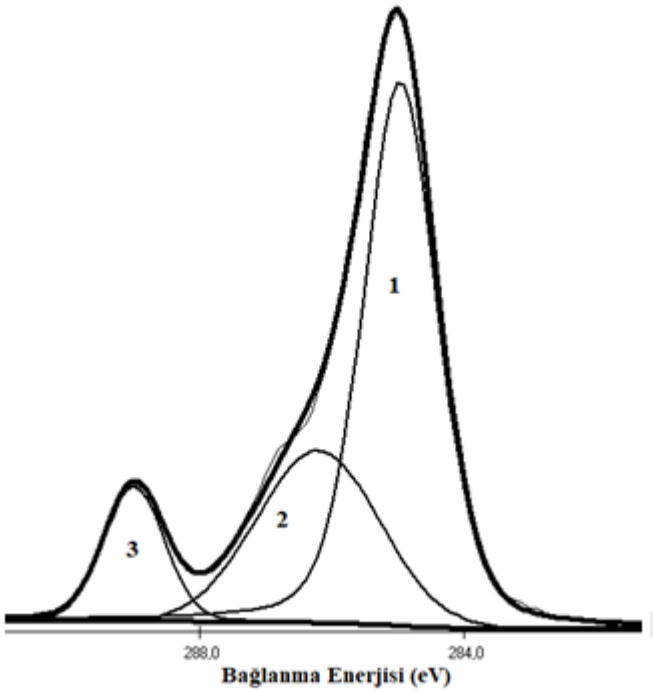
	C-C/C-H bağıl pik alanı (%)	**C-O bağıl pik alanı (%)**	**O-C=O bağıl pik alanı (%)**
İşlenmemiş PMMA	60	27	13
150 W (5 dk) Azot plazma	51	26	23
100 W (20 dk)	50	25	25



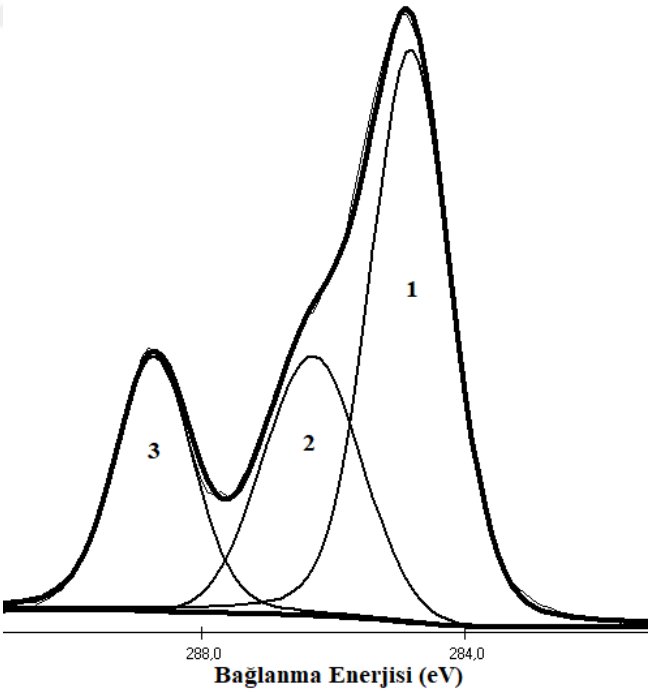
Şekil 4.7 Azot gaz plazması ile işlenen PMMA filmlerinin C1s XPS spektrumu (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk).



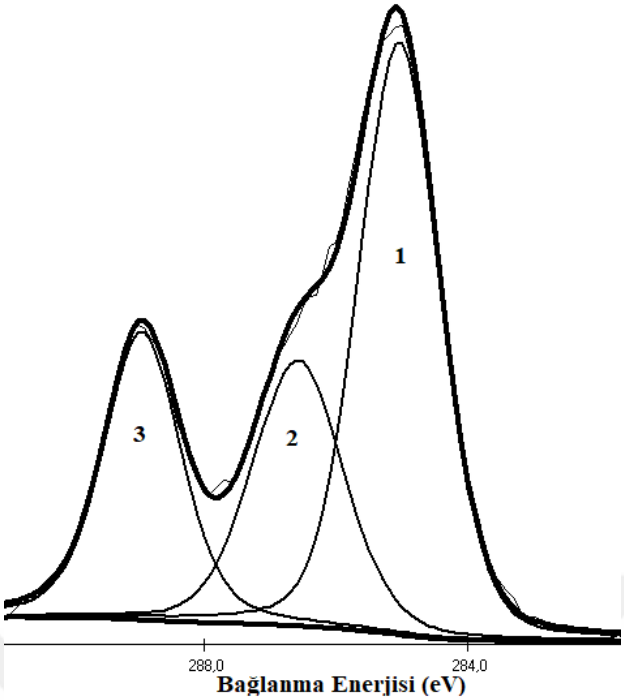
Şekil 4.8 Azot gaz plazması ile işlenen PMMA filmlerinin C1s XPS spektrumu (Basınç 0.7 torr, plazma gücü 100 W).



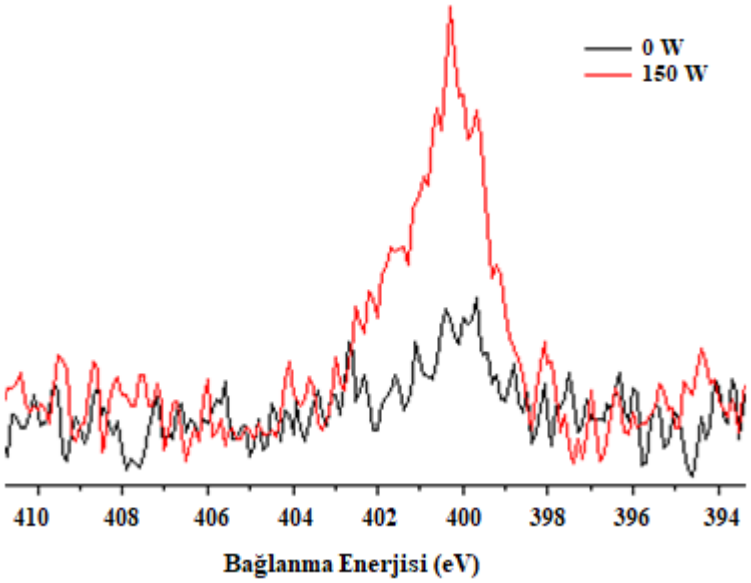
Şekil 4.9 Plazma ile işlenmemiş PMMA filmlerinin C1s XPS spektrumu ve fit fonksiyonları. 1 numaralı pik C-C/C-H, 2 numaralı pik C-O, 3 numaralı pik O-C=O bağlarını göstermektedir.



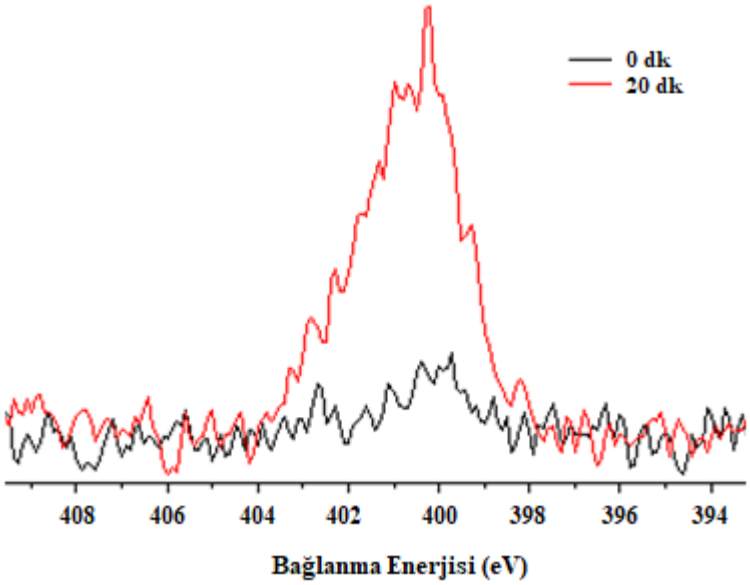
Şekil 4.10 Azot plazması ile 150 W plazma gücünde 0.7 torr basınçta 5 dk işlenmiş PMMA filmlerinin C1s XPS spektrumu ve fit fonksiyonları. 1 numaralı pik C-C/C-H, 2 numaralı pik C-O, 3 numaralı pik O-C=O bağlarını göstermektedir.



Şekil 4.11 Azot plazması ile 100 W plazma gücünde 0.7 torr basınçta 20 dk işlenmiş PMMA filmlerinin C 1s XPS spektrumu ve fit fonksiyonları. 1 numaralı pik C-C/C-H, 2 numaralı pik C-O, 3 numaralı pik O-C=O bağlarını göstermektedir.



Şekil 4.12 Azot gaz plazması ile işlenen PMMA filmlerinin N1s XPS spektrumu (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk)

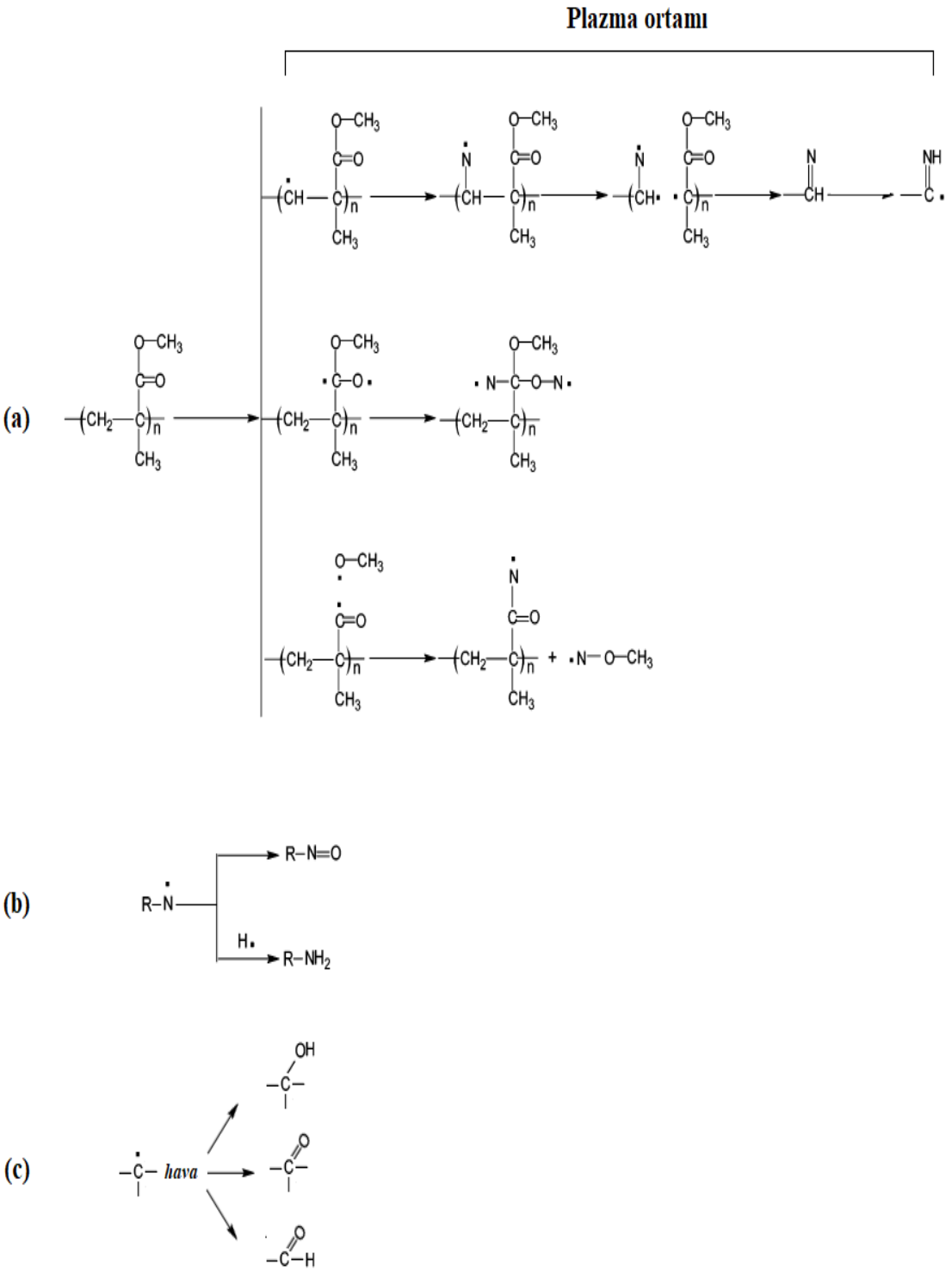


Şekil 4.13 Azot gaz plazması ile işlenen PMMA filmlerinin N1s XPS spektrumu (Basınç 0.7 torr, plazma gücü 100 W)

Gilliam ve ark. (2014) da PMMA yüzeylerini plazmaya maruz bıraktıktan sonra C-H/C-C alkil gruplarını azaldığını ve oksijen içeren grupların arttığını XPS spektrumlarının analizlerinden bulmuşlardır.

Azot gaz plazmasında aktif azot grupları polimer zincirindeki bağları kırarak azot içeren polar grupların (imin, amid ve nitrozo gibi) oluşmasına neden olabilir. Daha önce yapılan plazma ile yüzey işleme deneylerinde azot içeren grupların genellikle 400 eV civarında pik verdiği bulunmuştur (Tang ve Choi, 2008). Yüzeyde azot içeren grupların varlığını araştırmak için hem işlenmemiş yüzeyler hem de plazma ile işlenmiş yüzeyler için N1s XPS spektrumları incelenmiştir **(Şekil 4.12** ve **Şekil 4.13**). PMMA yapısındaki C oranı işlenen yüzeylerde ki azot oranından oldukça yüksektir. Bu sebeple azot pikleri büyütüldüğünde C1s spektrumundan farklı olarak gürültüye benzer pikler görülmektedir. PMMA polimeri yapısında azot içermediği için N1s XPS spektrumunda işlenmemiş yüzeylerde azot oranı oldukça düşüktür. Plazma ile işlenen yüzeylerde ise 398 eV ile 404 eV arasında azota ait pikler görülmektedir. Dolayısıyla işlenmiş yüzeylerde azota bağlı grupların oluşmuştur.. Bu grupların nasıl oluşabileceği ile ilgili örnek reaksiyon şeması **Şekil 4.14** de verilmiştir. Ayrıca plazma ile işlenen numunelerin yüzeyleri aktif halde olduğundan plazma işleminden sonra atmosferde bulunan oksijen yüzeyde adsorplanarak oksijen içeren grupların oluşumuna da neden olabilmektedir.

O-C=O bağlarındaki artış hem plazma ortamından hem de atmosfer ortamından kaynaklanabilir (**Şekil 4.14 c**). Sonuç olarak azot gazı polimer yüzeyindeki bağların kırılması sonucu yüzeyde hem O-C=O hem de azot içeren grupların oluşmasına ve yüzey serbest enerjisinin artmasına neden olmuştur.



Şekil 4.14 PMMA plazmasının azot gaz plazması ve havayla etkileşimi sonucu yüzeyde oluşabilecek örnek reaksiyonlar **(a)** PMMA yüzeylerinin plazma işlemi sonrası aktif hale gelmesi süreci, **(b)** Plazmayla stabil azot bileşiklerinin oluşumu (Tang ve Choi, 2008), **(c)** Hava ile aktif yüzeylerin etkileşimi.

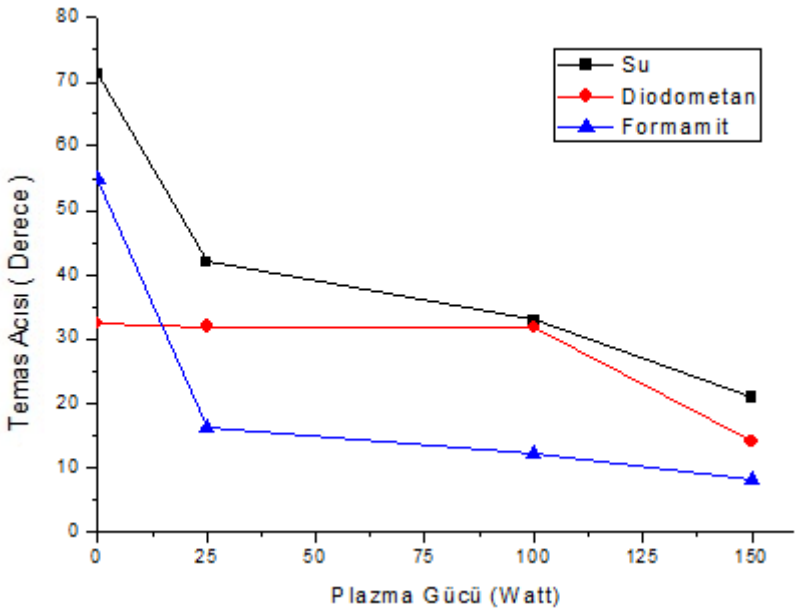
4.1.4. Argon gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin temas ölçümü sonuçları

Azot gaz plazması ile yapılmış olan tüm deneyler aynı şartlarda argon gazı ile tekrarlanmıştır. Argon gaz plazmasıyla işlenen yüzeylerin su, diyodometan ve formamit için temas açısı ölçümleri sonuçları **Çizelge 4.4** de verilmiştir. 25 W plazma gücünde 5 dk plazmaya tabi tutulan PMMA filmlerinin su temas açısı 71.3° den 42° dereceye düşmüş ve ilk plazma gücü deneyinde yüzeye hidrofilik özellik kazandırılmıştır. Daha sonra işleme zamanı sabit tutularak plazma gücü arttırılmış, temas açısı değerleri 100 W için 32.9° ve 150 W için 20.9° olarak ölçülmüştür. Bu değer argon gazı ile işlenen yüzeyler için elde edilen en düşük temas açısı değeridir. Diyodometan için temas açısı işlenmemiş yüzeylerde 32.4° iken 25 W ve 100 W plazma güçlerinde yaklaşık eşit oranda düşerek sırasıyla 32° ve 31.7° olmuştur. 150 W plazma gücüyle yapılan deneylerde ise şaşırtıcı bir şekilde temas açısı 13.9° değerine kadar inmiştir. Bu düşüşün sebebi yüksek plazma gücünde yüzeyde oluşan dispersif (C-C ve C-H) kimyasal gruplar ve yüzey morfolojisi olabilir. Argon gazının yüzey pürüzlülüğünü değiştirmede etkisi büyüktür (Liston ve ark., 1993). Formamit için plazma gücü değişimine karşı su temas açısının gösterdiği değişime benzer bir değişim göstererek 54.8° den 150 W için 8° ye kadar düşmüştür. Bunun nedeni daha öncede belirtildiği gibi formamitin diyodometana oranla su gibi daha polar bir özelliğe sahip olması gösterilebilir.

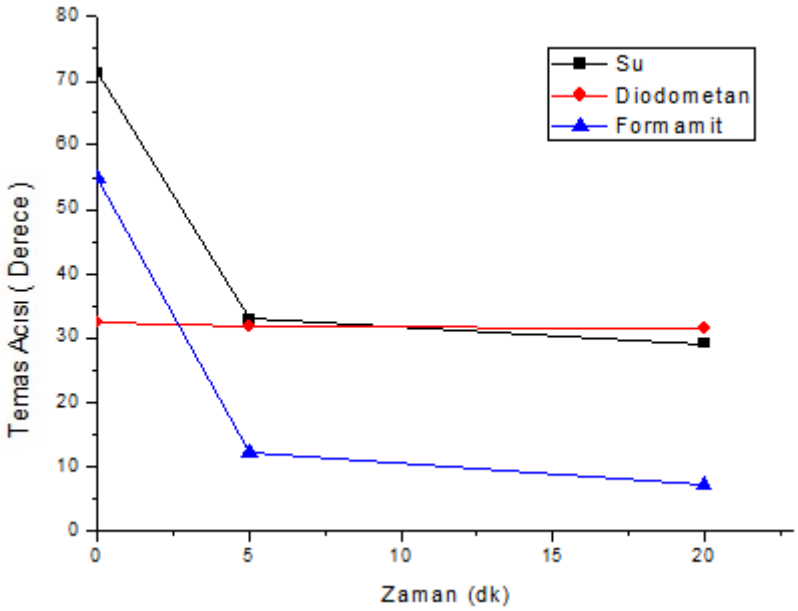
Çizelge 4.4 Argon gaz plazması ile farklı plazma güçlerinde ve işlem sürelerinde işlenen PMMA film yüzeylerinin ölçülen temas açıları.

Örnek		***Temas açısı***		
		θ_{su} (°)	θ_{dio} (°)	θ_{for} (°)
0.7 torr 5 dk	**0 W**	71.3	32.4	54.8
	25 W	42	32	16.1
	100 W	32.9	31.7	12
	150 W	20.9	13.9	8
0.7 torr 100 W	**0 dk**	71.3	32.4	54.8
	5 dk	32.9	31.7	12
	20 dk	29	31.5	7

Plazma zamanının yüzey hidrofilikliğine etkisi araştırıldığında 100 W plazma gücü 5 dk işlem zamanı için bulunan temas açısı 32.9° iken bu değer plazma gücü sabit tutularak 20 dk işlem zamanına çıkıldığında 29° ye düşmüştür. Plazma işlem zamanı argon gaz plazması için ıslanabilirliği düşük oranda arttırmıştır. Benzer şekilde Ozgen ve Hasirci (2014) PMMA yüzeylerinde argon gaz plazması için 100 W plazma gücünde yaptıkları deneyde 15 dk işlem zamanı içinsu temas açısını 14.7° ve 30 dk için 11.8° olarak bulmuşlardır. Azot gaz plazmasında olduğu gibi en hidrofilik yüzey 150 W plazma gücünde elde edilmiştir. Plazma gücü ve uzun işleme zamanı karşılaştırıldığında yüksek plazma gücünün yüzey ıslanabilirliğinde daha etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 4.15 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA film yüzeylerinin çeşitli sıvılar için ölçülen temas açılarının plazma gücüne göre değişimi (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk).



Şekil 4.16 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA film yüzeylerinin çeşitli sıvılar için ölçülen temas açılarının işleme zamanına göre değişimi (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk).

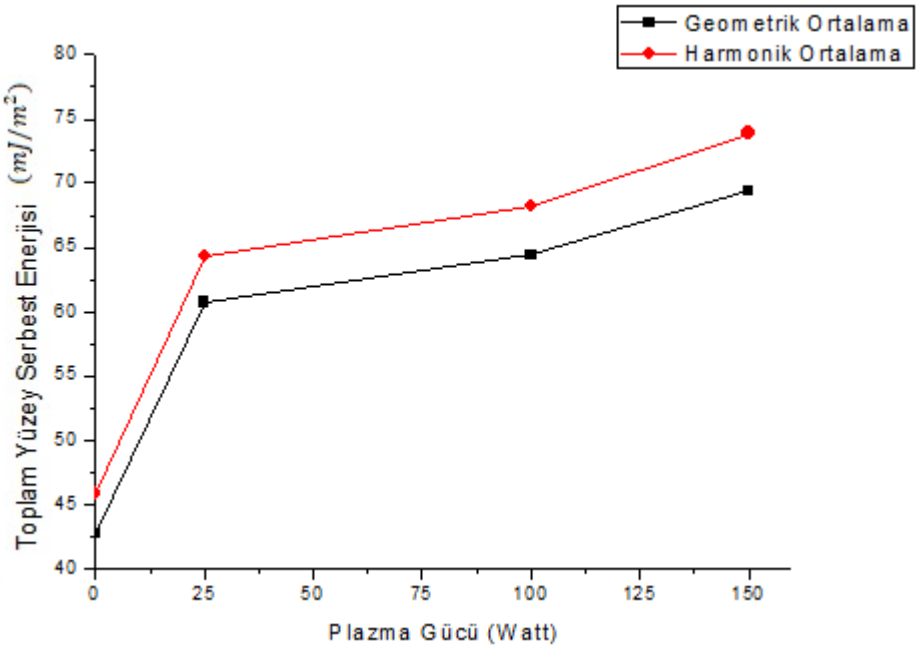
4.1.5. Argon gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin yüzey serbest enerji değerleri

Argon gazı ile işlenen PMMA yüzeylerinin tüm deney şartları için toplam yüzey serbest enerji değerleri ve bileşenleri **Çizelge 4.5** de verilmiştir. Bu değerlere ait grafikler plazma güç değişimi için **Şekil 4.17** ve **Şekil 4.18** de zaman değişimi için **Şekil 4.19** ve **Şekil 4.20** de verilmiştir. Argon plazması kullanılarak yapılan deneylerde işlenmiş tüm yüzeylerin toplam yüzey serbest enerjisi geometrik ve harmonik ortalama metotlarının her ikisinde de artmıştır. 25 W plazma gücünde toplam yüzey serbest enerjisi geometrik ortalama yaklaşımında 42.7 mJ/m^2 den 100 W da 64.4 mJ/m^2 ye hızlı bir yükseliş gerçekleştirmiş ve 150 W plazma gücünün kullanıldığı deneyde bu değer 69.4 mJ/m^2 ye çıkmıştır. Geometrik ortalama yaklaşımında bu değer tüm deneyler içinde elde edilen en yüksek yüzey enerji değeridir. Harmonik ortalama metoduyla da benzer sonuç elde edilmiş ve 25 W plazma gücünde elde edilen 64.2 mJ/m^2 değeri 150 W da 73.9 mJ/m^2 ye yükselerek yine tüm deneyler içinde en yüksek değerine ulaşmıştır.. İşlenmemiş yüzey için geometrik ve harmonik ortalama için sırasıyla 6.5 mJ/m^2 ve 10.2 mJ/m^2 olan polar bileşen değerleri 150 W plazma

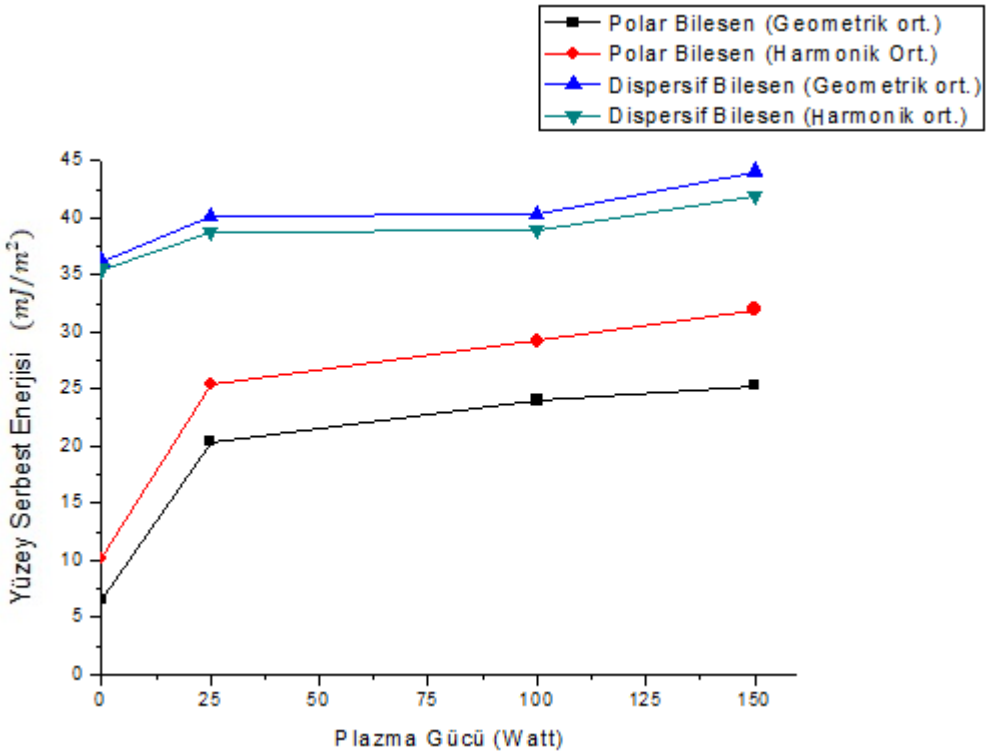
Çizelge 4.5 Argon gaz plazması ile farklı plazma güçlerinde ve işlem sürelerinde işlenen PMMA film yüzeylerinin geometrik ve harmonik ortalama metotlarıyla hesaplanmış toplam SFE ve polar-dispersif bileşenleri.

Örnekler		**Toplam SFE** (mJ/m^2)		**Toplam SFE-Polar Bileşen** (mJ/m^2)		**Toplam SFE-Dispersif Bileşen** (mJ/m^2)	
		γ_{geo}	γ_{har}	γ_{geo}	γ_{har}	γ_{geo}	γ_{har}
0.7 torr 5 dk	**0 W**	42.7	45.8	6.5	10.2	36.2	35.6
	25 W	60.6	64.2	20.4	25.4	40.2	38.8
	100 W	64.4	68.2	24	29.2	40.4	39
	150 W	69.4	73.9	25.3	32	44.1	41.9
0.7 torr 100 W	**0 dk**	42.7	45.8	6.5	10.2	36.2	35.5
	5 dk	64.4	68.2	24	29.2	40.4	38.8
	20 dk	66	69.8	25.8	30.9	40.2	38.9

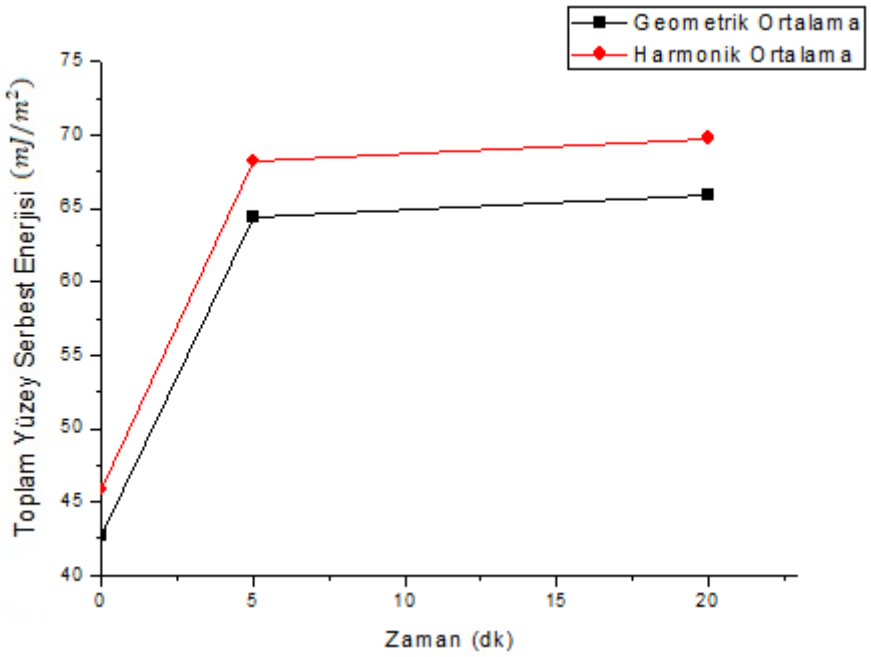
gücünde büyük bir artış göstererek 25.3 mJ/m^2 ve 32 mJ/m^2 ye yükselmiştir. Plazma gücü arttıkça yüzeyde polar grupların artmış ve toplam yüzey serbest enerjisinin artışına en büyük katkıyı polar bileşen vermiştir. Buna karşın dispersif bileşenler yine sırasıyla 36.2 mJ/m^2 ve 35.6 mJ/m^2 den 44.1 mJ/m^2 ve 41.9 mJ/m^2 a çıkmıştır. 25 W plazma gücünden 100 W plazma gücüne çıkıldığında geometrik ortalama yaklaşımında polar bileşen 25.4 mJ/m^2 den 29.2 mJ/m^2 ye çıkarken, dispersif bileşen 40.2 mJ/m^2 den 40.4 mJ/m^2 ye değişmiştir. Harmonik ortalama yaklaşımı da benzer bir değişim göstermiştir. 100 W dan 150 W plazma gücüne çıkıldığında ise geometrik ortalama yaklaşımı için polar bileşendeki artış dispersif bileşendeki artıştan daha düşüktür. İşleme zamanının yüzey serbest enerjisine etkisine bakıldığında 5 dk dan 20 dk ya çıkılması sonucu her iki metotta da hem toplam yüzey serbest enerjisi hem de polar ve dispersif bileşenleri açısından büyük bir değişim olmamıştır. Bu nedenle güç sabit tutulduğunda argon plazması ile yüzey işleme deneyinde yüzeyin kimyasal yapısında büyük bir değişim olmamıştır. Ozgen ve Hasirci (2014) 100 W argon gazı kullanarak işledikleri yüzeyde artan işleme zamanında toplam yüzey serbest enerjisi ve bileşenlerinin neredeyse sabit kaldıklarını bulmuşlardır. Benzer şekilde Tang ve Choi (2008) de argon plazmasıyla işlenen PMMA yüzeyinde zamanla toplam yüzey serbest enerjisinin ve bileşenlerinin stabil kaldığını gözlemlemişlerdir.



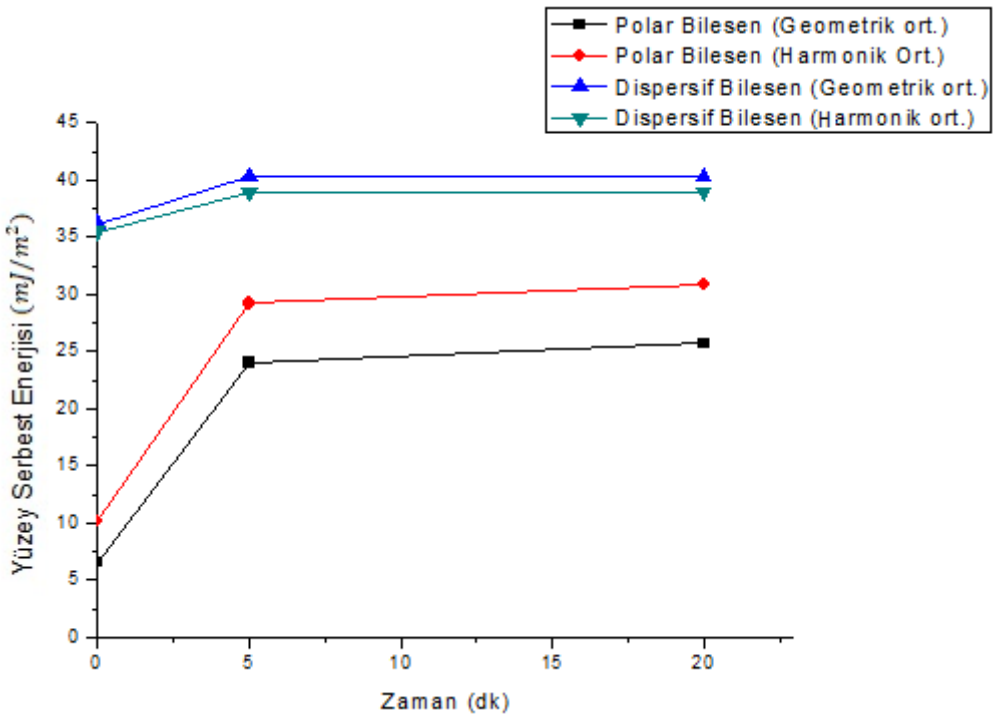
Şekil 4.17 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA filmleri için geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisinin plazma gücüne göre değişimi (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk)



Şekil 4.18 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA filmleri için geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisinin polar ve dispersif bileşeninin plazma gücüne göre değişimi (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk)



Şekil 4.19 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA filmleri için geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisinin işleme zamanına göre değişimi (Basınç 0.7 torr, plazma gücü 100 W).



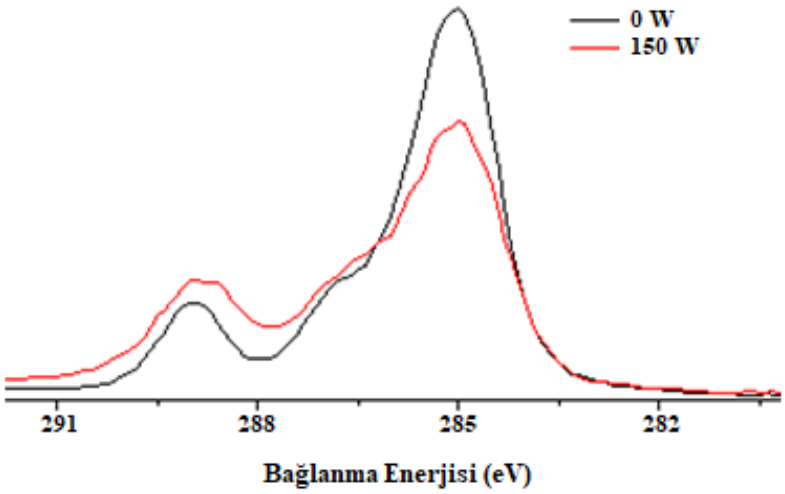
Şekil 4.20 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA filmleri için geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarıyla hesaplanmış toplam yüzey serbest enerjisinin polar ve dispersif bileşeninin işleme zamanına göre değişimi (Basınç 0.7 torr, plazma gücü 100 W).

4.1.6. Argon gazı ile yüzeyleri işlenmiş PMMA numunelerinin XPS ölçümleri

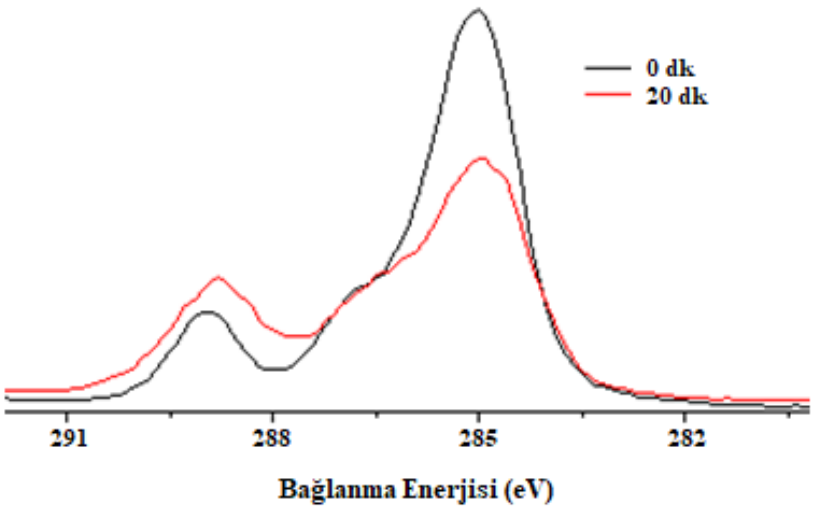
Argon ile işlenmiş yüzeylerde en yüksek hidrofilik özellik gösteren 150 W-5 dk ve 100W-20 dk deney şartlarında işlenen filmlerin C1s ve N1s spektrumları incelenmiş ve işlenmemiş polimer yüzeyiyle karşılaştırılmıştır (**Şekil 4.21** ve **Şekil 4.22**). Plazma ile işlenen filmlerde 285 eV daki C-C/C-H bağlarında düşüş ve 288.8 eV da ki O-C=O bağlarında artış görülmüştür. Bu sonuç 150 W plazma gücü 5 dk ve 100 W plazma gücü 20 dk deneylerindeki toplam serbest enerji değişimlerinde polar grupların oluşumunun etkisini doğrulamaktadır. Daha ayrıntılı bir analiz için pik alan yüzdeleri hesaplanmıştır (**Çizelge 4.6**). Pik uyumlamaları işlenmemiş PMMA için **Şekil 4.23** de, işlenmiş yüzeyler için **Şekil 4.24** ve **Şekil 4.25** de gösterilmiştir. İşlenmemiş PMMA de görülen % 60 lık C-C/C-H bağ yüzdesi 150 W plazma gücünde % 54 e düşmüştür. Yine 150 W için C-O bağında küçük bir düşüş gözlenirken O-C=O grubu artmıştır. Yüksek plazma gücünde C-C/C-H bağları kırılmış ve buraya oksijen içeren gruplar yerleşmiştir. C-O bağındaki düşük değişimin sebebi bu bağın kırılması ile O-C=O yapısının oluşması olabilir. Benzer bir sonuç Kitova ve ark. (2005) tarafından da bulunmuş; argon plazmasına maruz bırakılan PMMA yüzeyinde C-C/C-H pik alanlarında düşüş gözlenirken; C-O bağ yüzdesinde çok düşük (yaklaşık %1 civarında) bir azalma ve 288 eV civarlarındaki O-C=O bağlarında artış gözlemlemişlerdir. Argon gaz plazmasıyla işlenen yüzeylerde O-C=O oluşumu azot plazmasında olduğu gibi $COOCH_3$ grubunun plazma ortamında kopması ve yerine O atomunun bağlanmasıyla olabileceği gibi plazma ortamından çıkan numune yüzeylerinin atmosferdeki oksijeni tutulmasıyla da oluşabilir (**Şekil 4.14**).

Çizelge 4.6 İşlenmemiş ve argon gaz plazmasına maruz bırakılmış PMMA film yüzeylerindeki çeşitli bağların hesaplanmış bağıl değerleri.

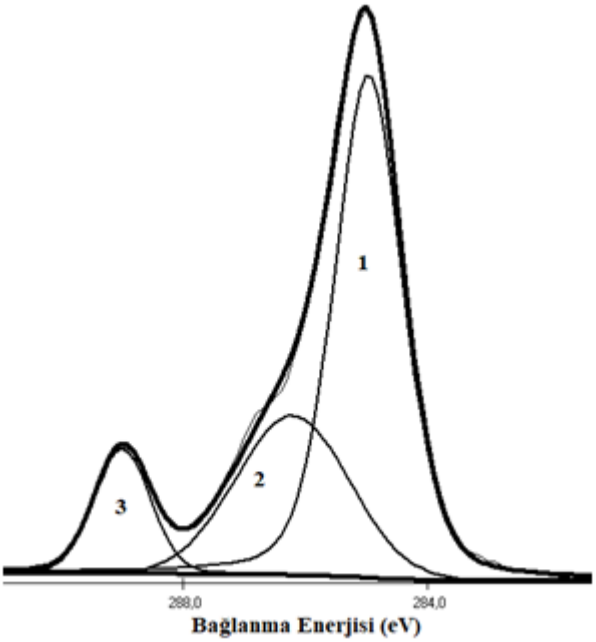
	C-C/C-H bağıl pik alanı (%)	**C-O bağıl pik alanı (%)**	**O-C=O bağıl pik alanı (%)**
İşlenmemiş PMMA	60	27	13
150 W (5 dk) Argon plazma	54	24	22
100 W (20 dk) Argon plazma	55	23	22



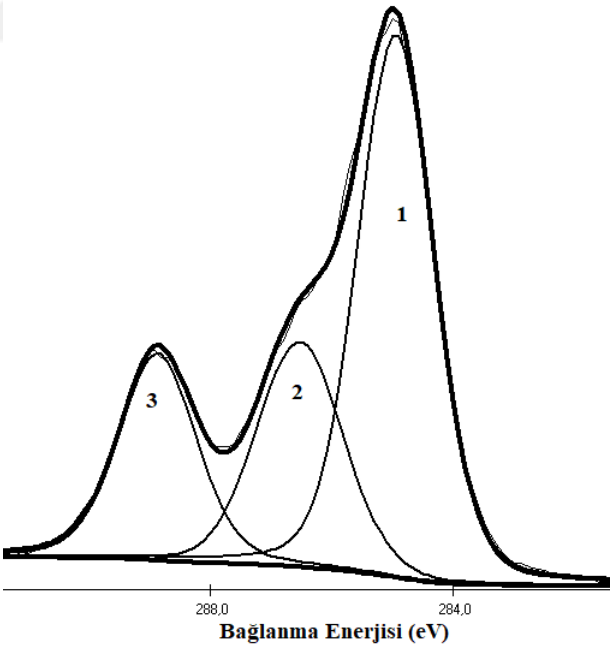
Şekil 4.21 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA filmlerinin C1s XPS spektrumu (Basınç 0.7 torr, işleme zamanı 5 dk).



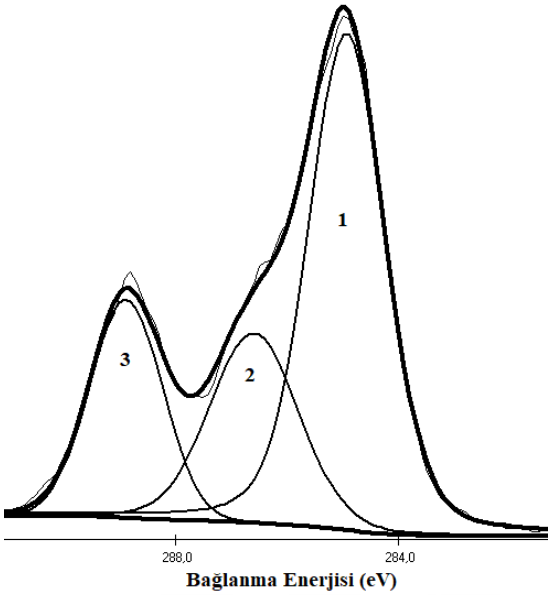
Şekil 4.22 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA filmlerinin C1s XPS spektrumu (Basınç 0.7 torrplazma gücü 100 W).



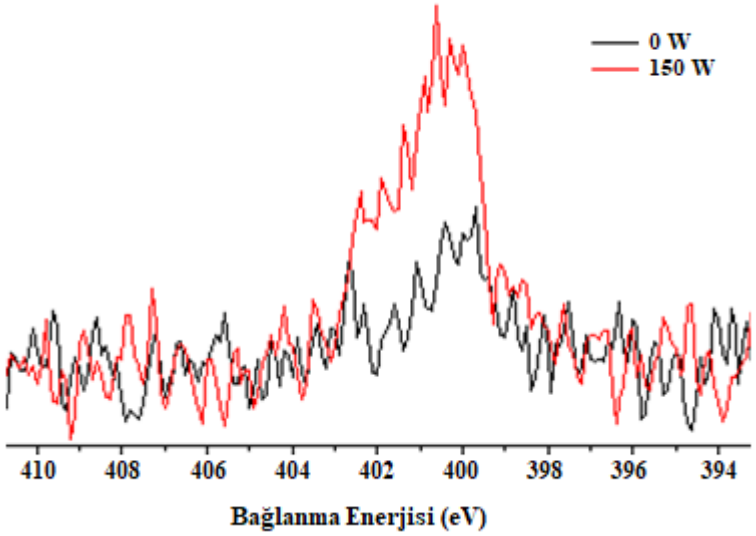
Şekil 4.23 Plazma ile işlenmemiş PMMA filmlerinin C1s XPS spektrumu ve fit fonksiyonları. 1 numaralı pik C-C/C-H, 2 numaralı pik C-O, 3 numaralı pik O- C=O bağlarını göstermektedir.



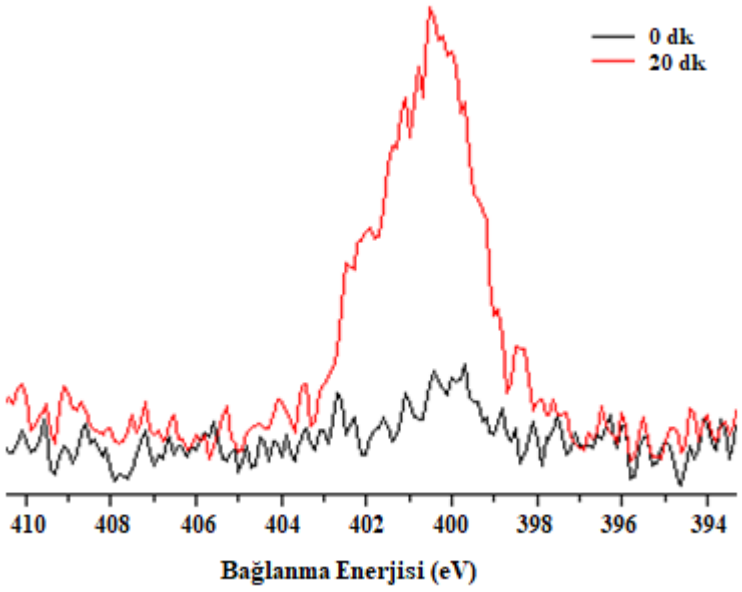
Şekil 4.24 Argon plazması ile 150 W plazma gücünde 0.7 torr basınçta 5 dk işlenmiş PMMA filmlerinin C1s XPS spektrumu ve fit fonksiyonları. 1 numaralı pik C-C/C-H, 2 numaralı pik C-O, 3 numaralı pik O-C=O bağlarını göstermektedir.



Şekil 4.25 Argon plazması ile 100 W plazma gücünde 0.7 torr basınçta 20 dk işlenmiş PMMA filmlerinin C1s XPS spektrumu ve fit fonksiyonları. 1 numaralı pik C-C/C-H, 2 numaralı pik C-O, 3 numaralı pik O- C=O bağlarını göstermektedir.



Şekil 4.26 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA filmlerinin N1s XPS spektrumu (Basınç 0.7 torrplazma gücü 100 W).



Şekil 4.27 Argon gaz plazması ile işlenen PMMA filmlerinin N1s XPS spektrumu (Basınç 0.7 torrplazma gücü 100 W).

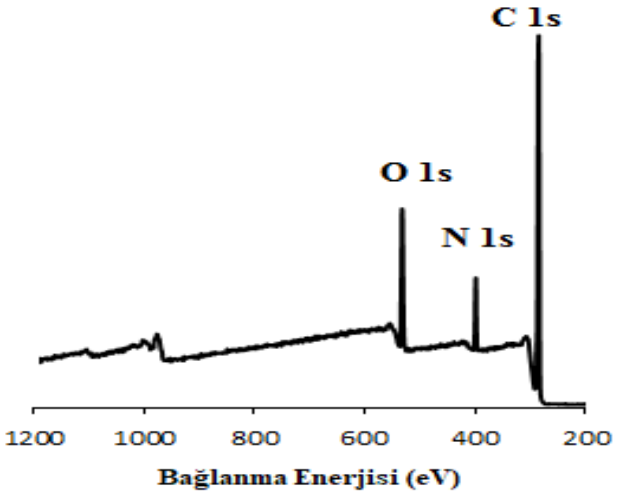
Atmosfer ortamına çıkan numunelerin aynı zamanda yine atmosferde bulunan azot gazıyla da reaksiyona girerek C-N, C=N, $CONH_2$ gibi grupların oluşturabileceği ihtimali sebebiyle en hidrofilik yüzeyler için N 1s XPS spektrumları incelenmiştir (**Şekil 4.26** ve **Şekil 4.27**). Hem yüksek plazma gücü hem de uzun işleme zamanı için azot piklerinde artış görülmüştür. İşlenmemiş yüzeylerdeki azot pikleri PMMA filmleri hazırlanırken yüzeye yapışmış olan havadan kaynaklı olabilir. İşlenmiş yüzeylerde azot grupları oluşmuş ve polar bileşene katkı sağlamıştır.

4.2. PDEAEMA Film Kaplamaları

PDEAEMA filmleri kaplama deneyleri hem sürekli modda hem de atımlı modda farklı güçlerde (10 W (pik değeri), 40 W (pik değeri), 80 W (pik değeri)), farklı plazma kapalı zamanlarında 100 µs, 500 µs ve 1200 µs) ve farklı alttaş sıcaklıklarında (5°C, 25°C, 40°C) yapılmış ve kaplanan polimerler bir çok analiz yöntemiyle araştırılmıştır.

4.2.1. XPS sonuçları

ICP sistemiyle kaplanmış PDEAEMA polimerinin kimyasal yapısını aydınlatmak için XPS analizleri yapılmıştır. PDEAEMA ya ait geniş XPS spektrumu **Şekil 4.28** de verilmiştir.



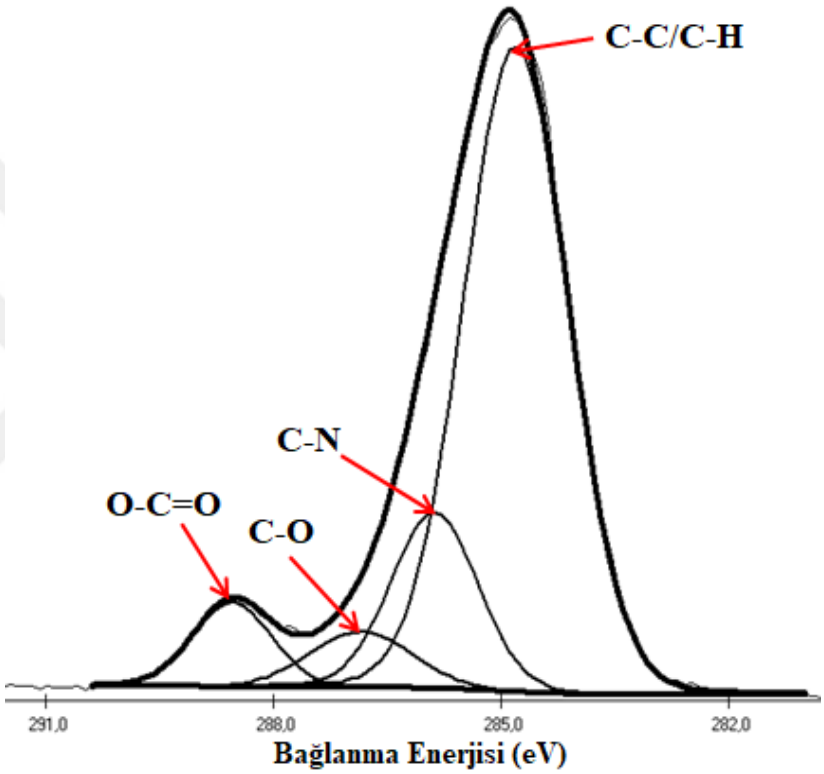
Şekil 4.28 PDEAMA filminin genel XPS spektrumu

Genel spektrumda üç adet karakteristik pik bulunmaktadır. Bunlar azot, karbon ve oksijene aittir. PDEAEMA nın kimyasal formülü $(C_{10}H_{19}NO_2)_n$ dir. Dolayısıyla bu atomların yüzde konsantrasyonu oranları C/O/N teorik olarak 10:2:1 dir. Plazma ile kaplanmış PDEAEMA da C oranı % 78, O % 14 ve N ise % 8 olarak bulunmuştur. Bu değerler yardımıyla C/O/N oranı 9.8:1.8:1 olarak bulunur ve bu sonuç teorik değere oldukça yakındır.

Çizelge 4.7 PDEAEMA için yüzde atomik konsantrasyonlar ve C1s spektrumunda ki piklerin bağıl alanları

Atomik konsantrasyonlar (%)			Bağıl pik alan ları (%)			
C	O	N	C-C, C-H 284.8 eV	C-N 285.8 eV	C-O 286.8 eV	O-C=O 288.5 eV
78	14	8	73	16	5	6

C 1s pik uyumlaması **Şekil 4.29** da gösterilmiştir. C 1s spektrumu için dört adet pik uyumlaması yapılmıştır . 284.8 eV daki pik C-C/C–H bağlarını gösterirken 285.8eV daki pik C-N bağına, 286.8 eV daki pik C-O bağına ve 288.5 eV daki pik ise O-C = O bağına aittir (Beamson, 1992; Xu ve ark., 2006).



Şekil 4.29 PDEAMA filminin C1s XPS spektrumu

4.2.2. FTIR sonuçları

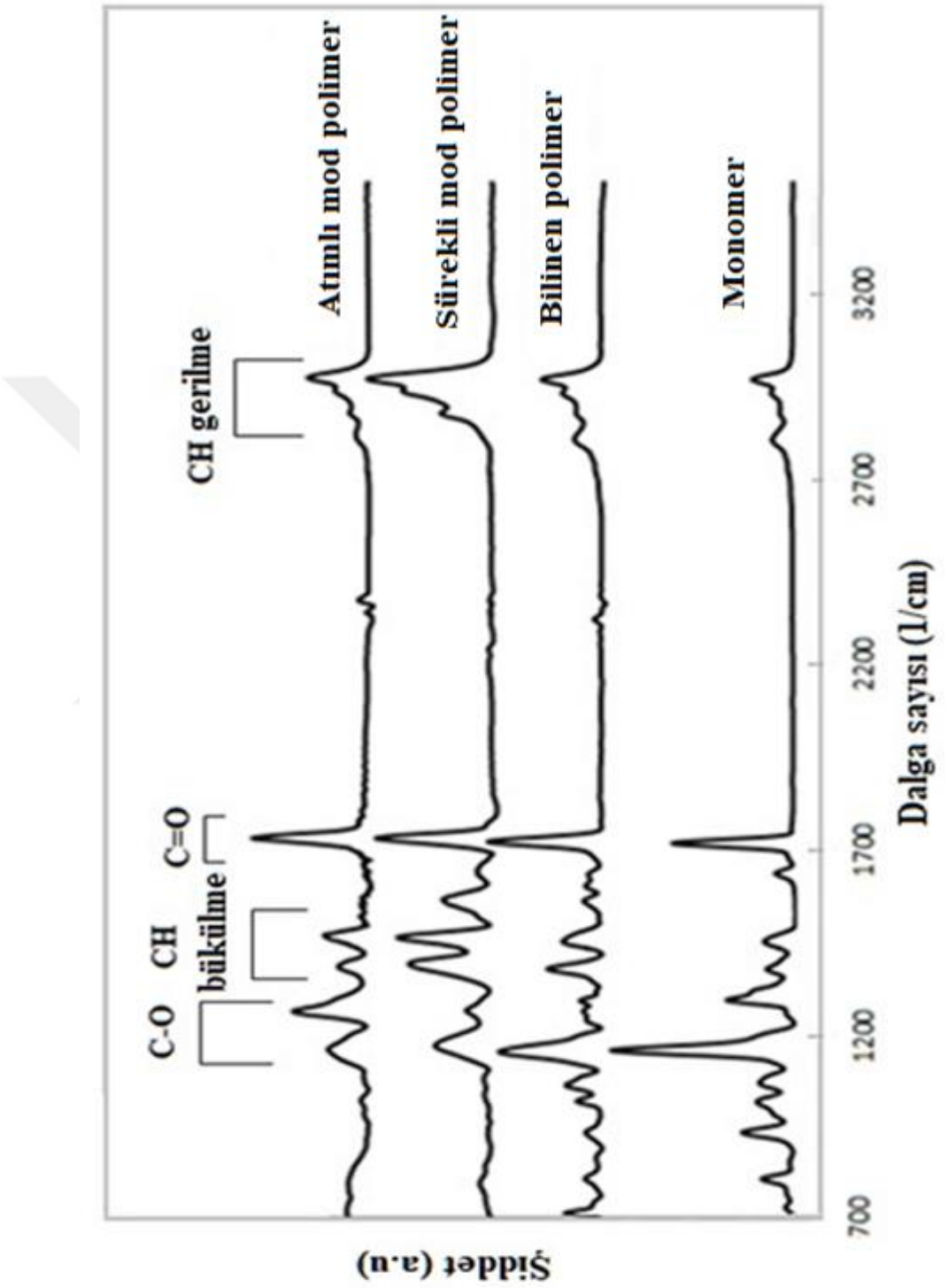
Kaplanmış PDEAEMA polimerinin kimyasal yapısını araştırmak için FTIR ölçümleri yapılmıştır. **Şekil 4.30** da DEAEMA monomerinin, bilinen yöntemle sentezlenmiş PDEAEMA polimerinin, sürekli ve atımlı modda kaplanmış PDEAEMA monomerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Tüm spektrumların kalınlıkları normalize edilmiş (1722 cm^{-1} deki C=O bağ titreşimine ait pik tüm spektrumlarda sabit şiddette tutulmuş ve taban çizgi düzeltmesi yapılmıştır. Monomer spektrumunda 3100-2800 cm^{-1} aralığındaki pikler C-H gerilmelerine, 1722 cm^{-1} deki pik C=O bağ

titreşimlerine, 1638 cm^{-1} deki pik C=C bağ titreşimlerine, 1452-1382 cm^{-1} deki pikler C-H bükülmelerine, 1294 cm^{-1}, 1255 cm^{-1} ve 1160 cm^{-1} deki pikler C-O gerilmesine karşılık gelmektedir (Gunzler ve Gremlich, 2002). 2971, 2934, 2809 cm^{-1} deki pikler ise $-N(C_2H_5)_2$ grubundaki C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır .

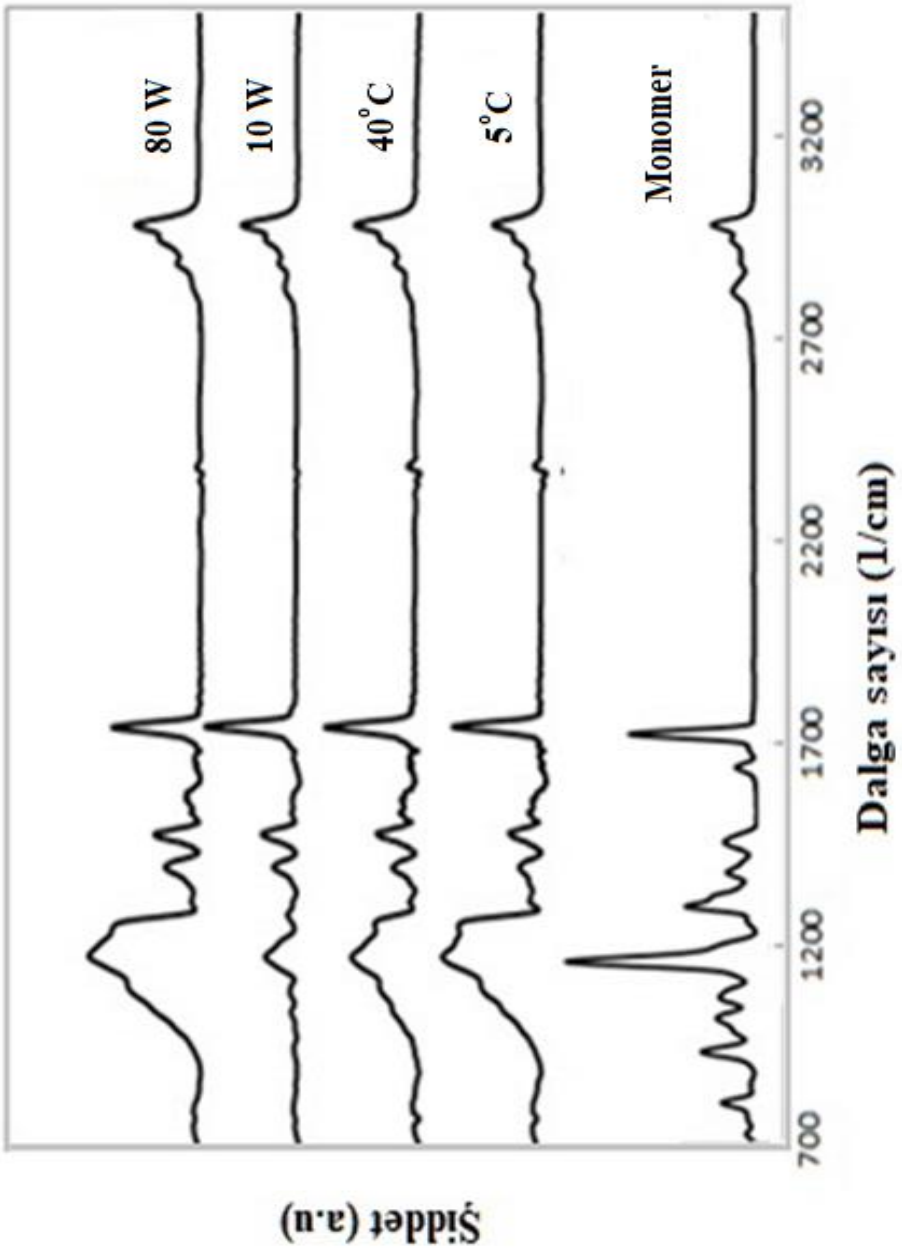
Atımlı plazma yöntemiyle elde edilmiş polimer spektrumunda 1638 cm^{-1} deki C=C bağına ait pikin görülmemesi polimerizasyonun bu çift bağının kırılmasıyla ilerlediğini göstermektedir. Bilinen polimer spektrumunda 1638 cm^{-1} deki düşük şiddetteki C=C bağına ait pikin görülmesi polimer filminde monomer kalıntılarının da olduğunu göstermektedir. Sürekli modda plazma ile elde edilen spektrumda C-H bükülme ve C-H gerilme titreşim piklerinin yüksek şiddette olduğu görülmektedir. Bunun sebebi sürekli modda plazma ortamında yüksek oranda monomer parçalanması sebebiyle bazı grupların depozisyonu olabilir. Atımlı plazma polimerinin spektrumu monomer spektrumuna oldukça benzerdir. Daha önce yapılmış çalışmalarda da atımlı modda elde edilen polimerlerin yapısında sürekli modda elde edilen polimerlerden daha yüksek oranda fonksiyonel grupların korunuduğu gösterilmiştir (Ryan ve ark., 1996; Gürsoy ve Karaman, 2016). Bunun nedeni atımlı modda plazma açık zamanında monomer parçalanmaları olurken plazma kapalı zamanında polimer filminin yüzeye kaplanması gösterilmektedir (Tarducci ve ark., 2002). Sürekli modda ise bir taraftan polimer filmi kaplanırken diğer taraftan plazma ortamındaki yüksek enerjili parçacıklar yüzeyi bombardıman eder ve yüzeyde aşınmaya ve kimyasal bağların kırılarak polimer filiminin zarar görmesine neden olur.

Plazma gücü ve alttaş sıcaklığının polimer filmlerine etkisini araştırmak için farklı plazma güçleri ve alttaş sıcaklıklarında yapılan deneylerde elde edilen polimerlerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır (**Şekil 4.31**). Plazma gücü arttıkça 1200 cm^{-1} civarlarında piklerde genişlemeler görülmektedir. Yasuda parametresine göre akış hızı sabit iken plazma gücünün arttırılması plazma ortamında bulunan kimyasal türlere aktarılan enerjiyi arttırır. Bu sebeple 80 W (pik değeri) plazma gücünde monomer moleküllerine daha fazla enerji aktarılır. Bunun sonucunda monomer molekülü daha çok parçalanıp yeni radikal türlerin oluşumuna sebep olabilir. Bu radikal türler polimer filminin yapısının bozulmasına neden olur. Ayrıca yüksek plazma güçlerinde monomer moleküllerinin parçalanması sonucu oluşan atom ve molekül gruplarının tekrar rastgele birleşmesi de mümkündür. Düşük plazma güçlerinde ise monomer molekülü yüksek plazma güçlerine oranla daha büyük molekül gruplarına

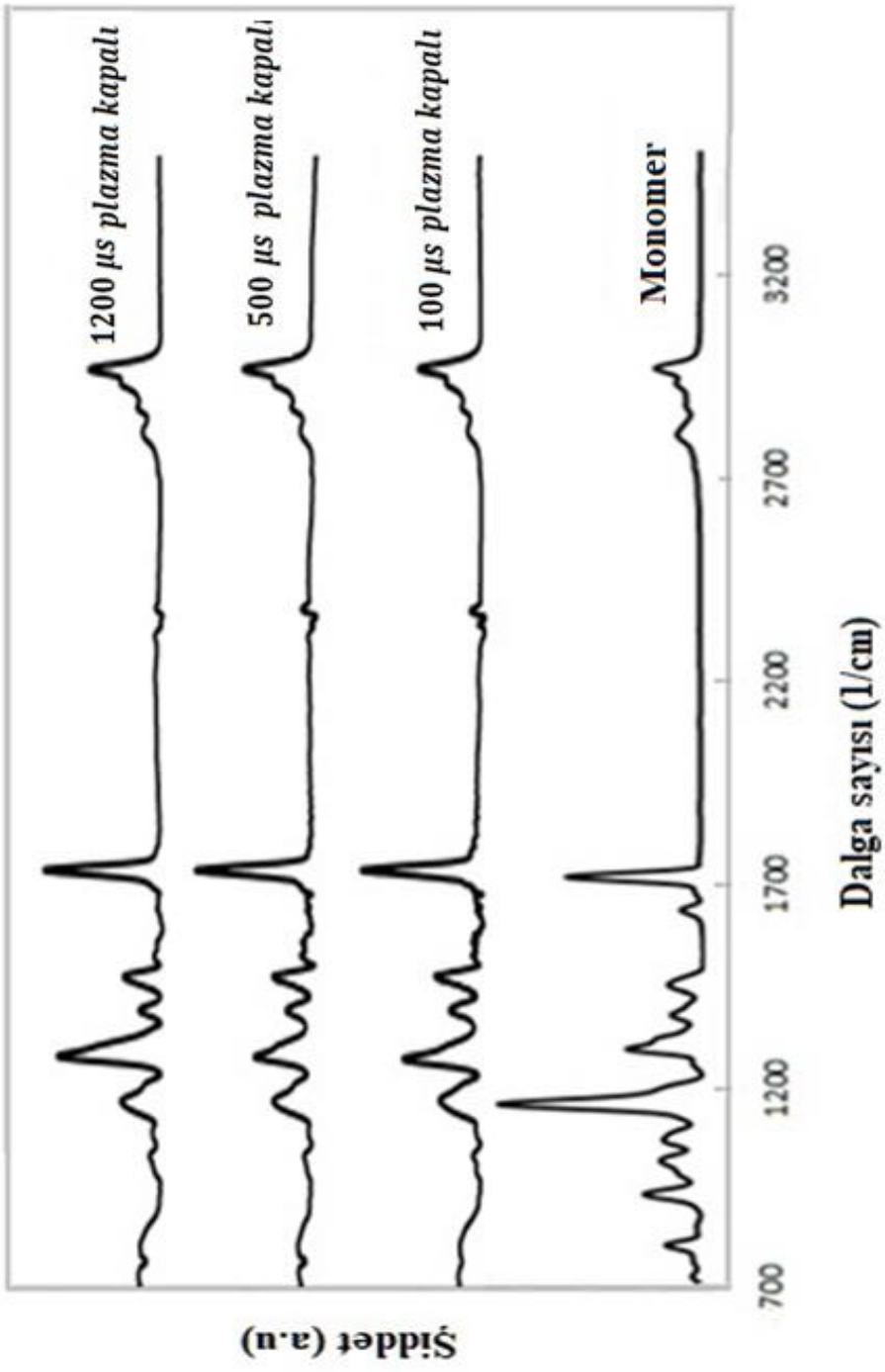
parçalanabileceği için polimer yapısı monomer yapısına daha yakındır. FTIR spektrumlarımızda yüksek güçte polimer yapısındaki bozulmalar bununla açıklanabilir. 40℃ ve 5℃ alttaş sıcaklıklarında yine 1200 cm^{-1} civarlarındaki piklerde bozulma ve genişleme görülmüştür. Düşük alttaş sıcaklığında pik genişlemesinin sebebi istenilmeyen grupların yüzeye yapışması iken yüksek alttaş sıcaklığında 1200 cm^{-1} civarlarındaki piklerde genişlemenin ve bozulmanın sebebi ise alttaş sıcaklığının gaz fazı reaksiyonlarını etkileyerek monomer parçalanmasını arttırması olabilir. Bunun sonucunda istenilmeyen kimyasal gruplar polimer filmi üzerine kaplanır. Plazma kapalı zamanının polimer filmlerine etkisi de araştırılmış (**Şekil 4.32**) ve farklı plazma kapalı zamanlarında elde edilen polimer filmlerinde büyük bir fark gözlenmemiştir. Deneylerde kullanılan tüm plazma kapalı zamanları PDEAEMA kaplamaları için uygundur. Plazma ortamına aktarılan ortalama güç plazma gücü pik değeri ile işlem döngüsünün çarpımına eşittir. Plazma kapalı zamanı arttıkça işlem döngüsü değeri ve ortalama güç azalır. Bunun sonucunda plazma ortamında monomer parçalanmaları da azalır. 80 W (pik değeri) için ortalama güç 72 W dır ve oldukça yüksektir. Plazma kapalı zamanlarında ise en yüksek ortalama güç 36 W (100 μs plazma kapalı zamanı için) dır. Bu değer nerdeyse 80 W (pik değeri) için bulunan değerin yarısıdır. Bu sebeple plazma gücü plazma kapalı zamanı azaldıkça artasa da ortamda istenilmeyen grupların yüzeye kaplanması 80 W daki (pik değeri) gibi değildir ve atımlı polimer spektrumunda ciddi oranda bozulmalar görülmemiştir.



Şekil 4.30 DEAEMA monomerinin, bilinen yöntemle sentezlenmiş polimerin, sürekli mod ve atımlı modda (plazma gücü 40 W, plazma kapalı zamanı 100 μ s , alttaş sıcaklığı 25^0C) elde edilmiş polimerlerin FTIR spektrumları.



Şekil 4.31 DEAEMA monomerinin, atımlı modda (100 μ s plazma kapalı zamanı) farklı alttaş sıcaklıklarında (plazma gücü 40 W) ve plazma güçlerinde (25℃ alttaş sıcaklığı) elde edilmiş PDEAEMA polimerlerinin FTIR spektrumları.



Şekil 4.32 DEAEMA monomerinin, atımlı modda farklı plazma kapalı zamanlarında elde edilmiş polimerlerin FTIR spektrumları (plazma gücü 40 W, alttaş sıcaklığı 25^0C).

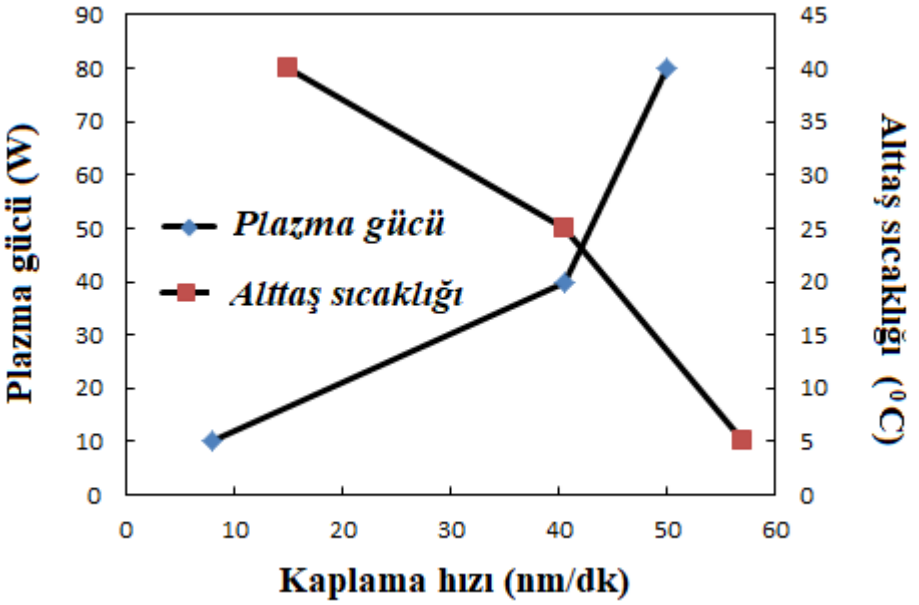
4.2.3. Kaplama hızı sonuçları

Tüm kaplama deneylerinde film kalınlıklarının ölçümünde lazer interferometre tekniği kullanılmış ve film kalınlığı 100 nm olduğunda kaplama deneyi durdurulmuştur. 100 nm film kalınlığı deney süresine bölünerek kaplama hızı elde edilmiştir. Deneylere ait kaplama hız verileri **Çizelge 4.8** de verilmiş ve bu verilere ait grafiklerde **Şekil 4.33** de gösterilmiştir. Plazma kapalı zamanının kaplama hızına etkisini inceleyen deneyler için plazma gücü 40 W (pik değeri), alttaş sıcaklığı 25℃ dir. Plazma gücünün (pik değerinin) kaplama hızına etkisini inceleyen deneylerde alttaş sıcaklığı 25℃ ve plazma kapalı zamanı 100 μs dir. Alttaş sıcaklığının kaplama mekanizması üzerinde etkisinin araştırıldığı deneylerde ise plazma gücü (pik değeri) 40 W ve plazma kapalı zamanı 100 μs dir. PDEAEMA kaplamalarında alttaş sıcaklığı arttıkça kaplama hızı düştüğü gözlenmiştir. Coclite ve Gleason (2012) organosilikon ince film kaplama deneylerinde artan alttaş sıcaklığı ile kaplama hızının arttığını bulmuşlardır. Alttaş sıcaklığı artarken yüzeyde adsorplanan monomer miktarı azalmasına rağmen sıcaklık artışının yüzeydeki reaksiyon hızlarının arttırdığını belirtmişlerdir. Bu davranış reaksiyon kinetiği ile sınırlandırılımış mekanizma olarak adlandırılmış ve kaplama mekanizmasında reaksiyon kinetiklerinin baskın olduğu vurgulanmıştır. Bizim çalışmamızda alttaş sıcaklığı 5℃ de kaplama hızı 57 nm/dk olarak bulunmuştur. Bu değer alttaş sıcaklığı etkisinin araştırıldığı deneylerdeki en yüksek değerdir. Sıcaklık düştükçe kaplama hızının düşmesi bu deneylerdeki alttaş sıcaklıklarında yapılmış PDEAEMA polimer kaplamalarında reaksiyon kinetiklerinden çok adsorpsiyon mekanizmasının baskın olmasının sonucudur diyebiliriz. Yani sıcaklık düştükçe plazma ortamı ile alttaş arasındaki sıcaklık farkı nedeniyle yüzeye daha hızlı ve daha çok adsorplanan kimyasal gruplar birikmiş ve kaplama hızını arttırmıştır.

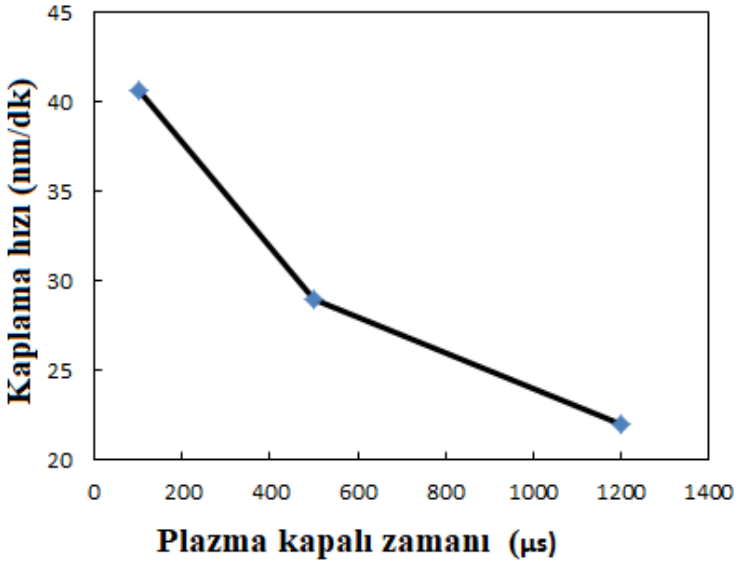
Çizelge 4.8 Farklı deney şartlarında kaplanmış polimer filmleri için kaplama hızları.

	Plazma kapalı zamanı (μs) (40 W ve 25℃)			**Plazma gücü (pik değeri) (W) (100 μs, 25℃)**			**Alttaş sıcaklığı (℃) (40 W, 100 μs)**		
	100	500	1200	10	40	80	5	25	40
Kaplama hızı (nm/dk)	40.65	28.94	22	8	40.65	50	57	40	15

Kaplama hızı düşük alttaş sıcaklığında yüksek olsa da FTIR sonuçlarından görüldüğü üzere düşük sıcaklıklarda yüzeye adsorplanan kimyasal gruplar polimer yapısından farklıdır. Plazma gücü arttıkça sabit akış hızı için Yasuda parametresi yani monomer başına düşen enerji miktarı artar. Dolayısıyla plazma ortamında yüksek oranda monomer parçalanmaları gerçekleşir hatta bazı moleküller atomlarına ayrılabilir ve bunun sonucunda yüzey daha hızlı bir şekilde kimyasal yapılarla kaplanır. 10 W (pik değeri) plazma gücü deneyinde 8 nm/dk olan kaplama hızının, 80 W (pik değeri) da 50 nm/dk ya çıkması bunu doğrulamaktadır. Yüksek plazma gücünde FTIR spektrumunda 1200 cm^{-1} civarındaki piklerde bozulmalarda plazma ortamındaki yüksek parçalanmaları doğrulamaktadır. Plazma kapalı zamanının artışı kaplama hızında düşüşe neden olmuştur. Bunun nedeni uygulanan ortalama güç değerinin düşmesi olabilir. Daha önce de belirtildiği gibi plazma gücü artışı kaplama hızında da artışa neden olabilmektedir. Plazma kapalı zamanı eğer monomerin reaktör içerisinde kalma zamanına kıyasla büyükse plazma hep yeni monomer ortamında aktif olur. Eğer plazma kapalı zamanı monomerin reaktör içerisinde kalma zamanına kıyasla küçükse plazma aktif olduğunda önceki parçalanmış monomerler de plazma ortamında bulunacağından parçalanma miktar fazla olur. Bu sebeple kaplama hızı artışı söz konusu olabilir.



(a)



(b)

Şekil 4.33 Kaplama hızının (a) alttaş sıcaklığı ve plazma gücü (pik değeri) ne ve (b) plazma kapalı zamanına göre değişimi.

4.2.4. OES sonuçları

Uyarılmış durumdaki atom ve moleküller yüksek enerjili durumdan düşük enerjili duruma geçerken ışıma yaparlar. Plazmadan yayılan ışığın sebebi bu uyarılmış atom ve moleküllerin farklı enerji seviyeleri arasında geçişleridir. Işıma şiddetleri incelenerek plazma ortamı hakkında bilgi edinilebilir. Bu amaçla OES plazma ortamını araştırmak için kullanılan çok önemli bir tekniktir. DEAEMA monomer plazması oluşturulduğunda plazmadan yayılan ışık **Şekil 4. 34** de verilmiştir. Bu çalışmada 80 W (pik değeri) ve 40 W (pik değeri) güçlerinde oluşturulmuş DEAEMA monomer plazmalarının OES spektrumları karşılaştırılmış ve ve polimer filminin oluşumunda hangi türlerin katkısı olduğu araştırılmıştır. Alınan spektrumlar **Şekil 4.35** de gösterilmiştir. Ayrıca uyarılmış seviyelerden geçişler ve bu seviyelere eşlik eden dalga boyları ise **Çizelge 4.9** da verilmiştir. Piklerin spektral geçişlerle eşleştirilmesinde literatürdeki verilerden faydalanılmıştır (Le Dû ve ark., 2007; Li ve ark., 2013).

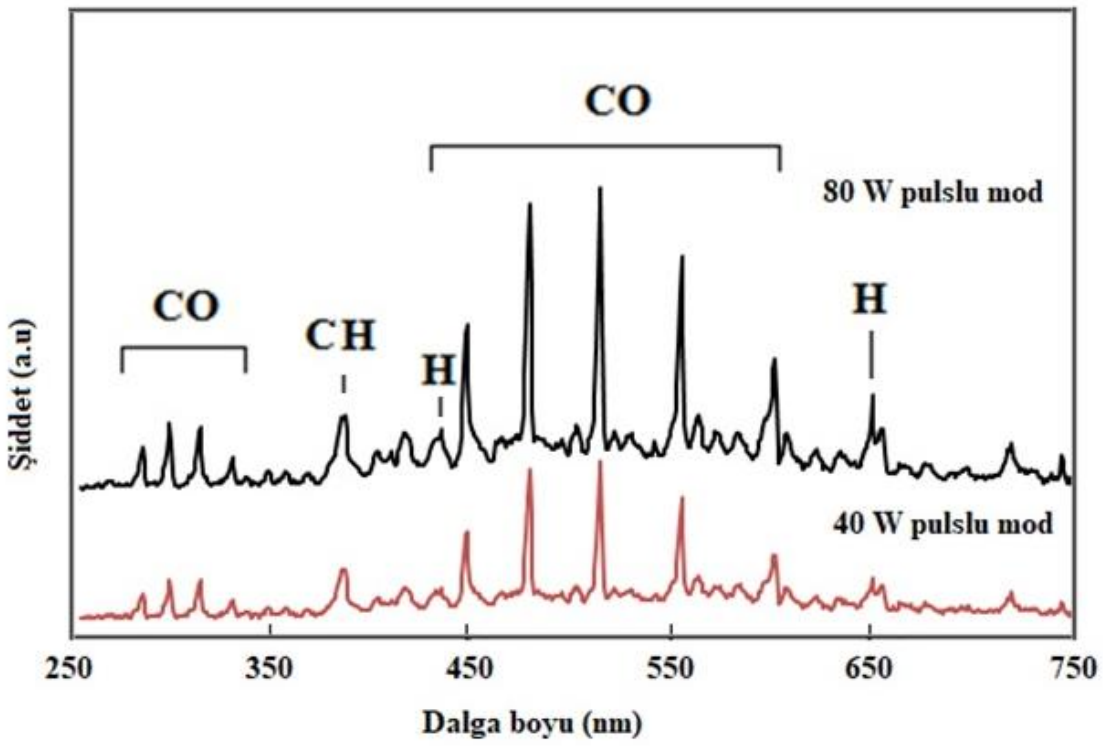
Çizelge 4.9 DEAEMA monemer plazmasının OES spektrumundaki pikler ve dalga boyları.

Kimyasal Türler	Spektral Geçişler	Dalga boyu (nm)
CO	$b^3\sum_{2u} - a^3\Pi_{1g}(0 \rightarrow 0)$	283.02
	$(0 \rightarrow 1)$	298.3
	$(0 \rightarrow 2)$	313.3
	$(0 \rightarrow 3)$	329.8
	$(0 \rightarrow 4)$	349.5
	$(0 \rightarrow 5)$	370.1
	$B^1\Sigma_{2u} - A^1\Pi_{1g}(0 \rightarrow 0)$	451.6
	$(0 \rightarrow 1)$	483.02
	$(0 \rightarrow 2)$	520.2
	$(0 \rightarrow 3)$	561.3
	$(0 \rightarrow 4)$	608.3
	$(0 \rightarrow 5)$	663.5
C_3		404.1
C_2	$A^3\Pi_g - X^3\Pi_u(4 \rightarrow 3)$	468.5
CH	$B^2\Sigma - X^2\Pi(0 \rightarrow 0)$	388.6
H_2	Fulcher α: $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^-$	570-650
H_2		505.9
H	$H_\beta 4d - 2p$	435.1
	$H_\alpha 3d - 2p$	656.2

DEAEMA plazmasında CO, CH, C_3, C_2, H_2, H, kimyasal türlerine rastlanmıştır. CO geçişlerine ait spektral çizgiler 283-371 nm ve 451-664 nm aralıklarındaki gözlenirken, 388.6 nm de ki pik CH geçişlerine aittir. 570-650 nm aralığında ise H_2 ye ait geçişler görülmektedir. Ayrıca düşük şiddette 404.1 nm ve 468.5 nm de sırasıyla C_3ve C_2 ye ait pikler görülmüştür. Atomik geçişlerden yalnızca H atomuna ait geçişler gözlenmiştir. Bu geçişler 435.1 nm ve 656.2 nm dalga boylarında çizgi şeklindedir. 357 nm ve 368.4 nm deki düşük şiddetli pikler bulunmaktadır ve bu pikler azot içeren gruplara ait olabilir. Çünkü azot içeren yapılara ait pikler bu bölgede bulunmaktadır (Akbar, 2014). Plazma polimerinin oluşmasında bu kimyasal türlerin etkisi olmuştur. OES spektrumuna göre plazma ortamında en çok CO ve CH yapıları bulunmuştur. Bu kimyasal türler plazma polimerlerinin oluşumunda etkin rol oynamıştır. Plazma gücü 40 W (pik değeri) dan 80 W (pik değeri) a çıkarıldığında tüm piklerde beklenildiği üzere şiddet artmıştır. Özellikle de H nin geçişlerine ait 435.1 nm ve 656.2 nm pikler 80 W (pik değeri) a çıkıldığında keskin bir artış göstermiştir. Bu durum yüksek plazma güçlerinde monomer molekülünde bulunan yüksek parçalanmayı göstermektedir. Bu parçalanamalar 80 W (pik değeri) a çıkıldığında kaplama hızı artışını ve FTIR spektrumundaki bozulmalarını doğrulamaktadır. Çünkü atomik düzeyde parçalanmaların rastgele tekrar birleşmelere yol açarak polimer film yapısının bozulmalarına neden olabildiği daha önce de belirtilmiştir. Ayrıca yüksek enerjili H iyonları yüzeye çarparak yüzeydeki bağlara yani polimer film yapısına zarar vermiş olabilir. Pik şiddetlerindeki değişimin daha detaylı araştırılması için aktinometrik optik emisyon spektroskopisi deneylerine ihtiyaç vardır (d'Agostino ve ark., 1990).



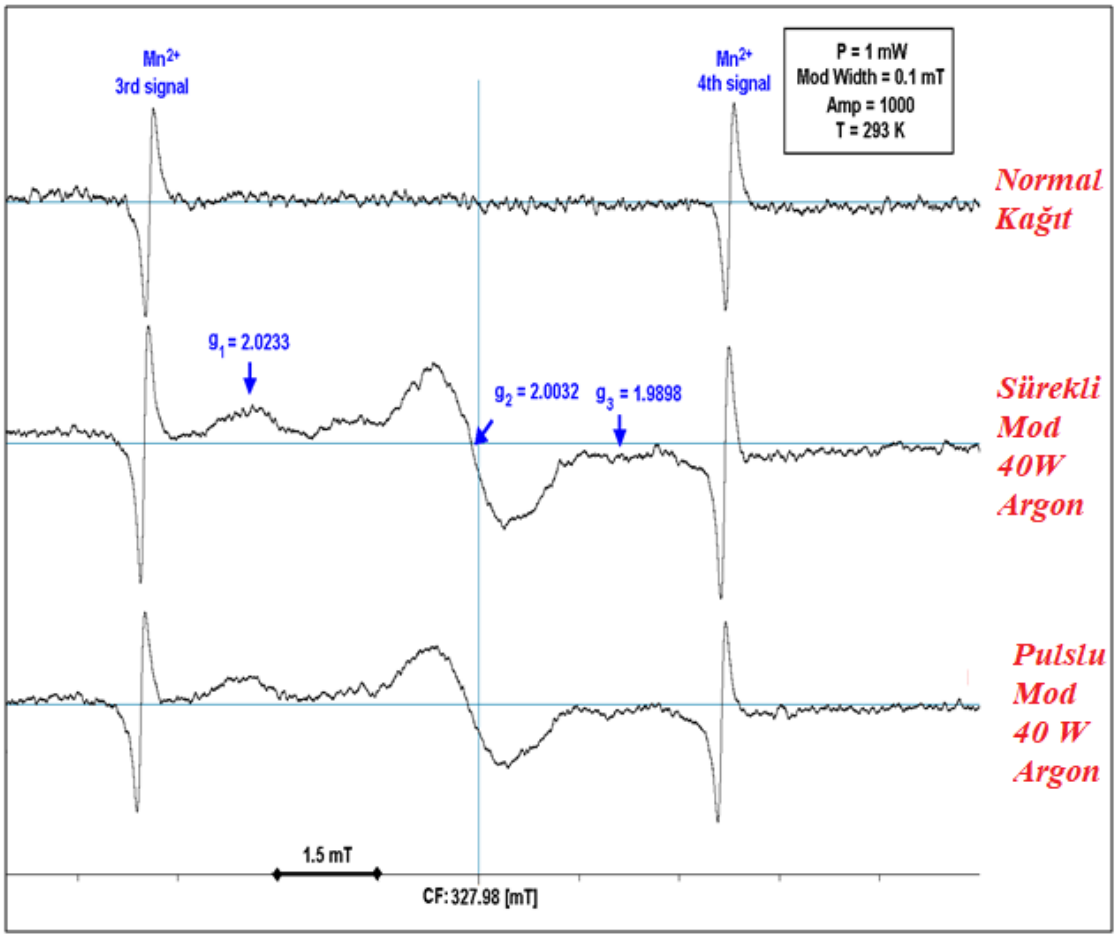
Şekil 4. 34 DEAMA monomerinin plazması.



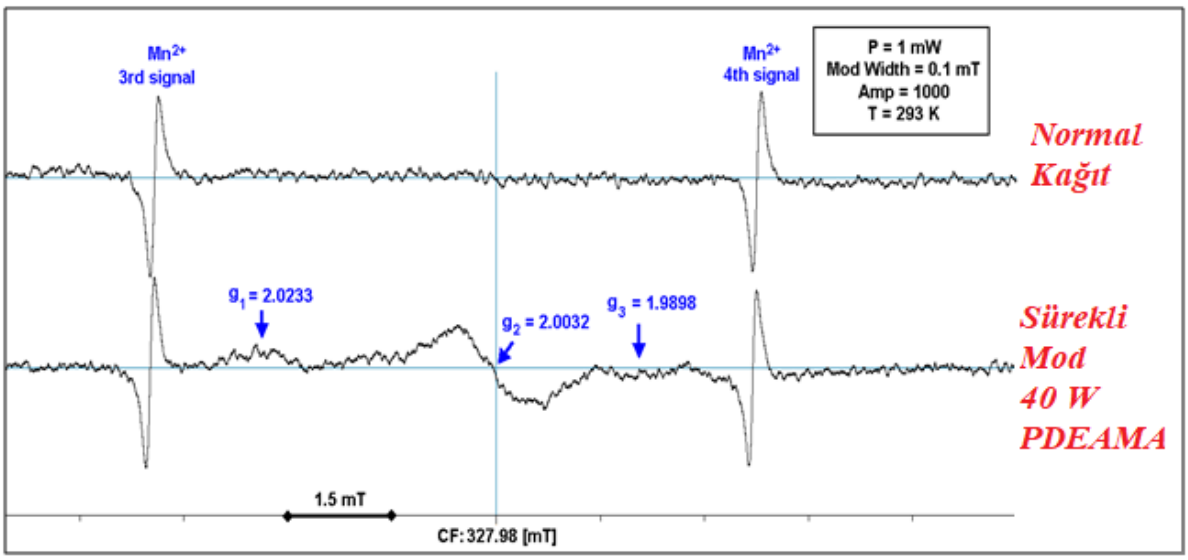
Şekil 4.35 Farklı plazma güçlerinde oluşturulmuş DEAEMA monomerinin OES spektrumları (Alttaş sıcaklığı 25℃ ve plazma kapalı zamanı 100 μs).

4.2.5. ESR sonuçları

Bu çalışmada plazma ile kaplanan polimerlerin paramanyetik özelliği ESR spektroskopisi yardımıyla incelenmiştir. Alttaş olarak kuartz ve kağıt kullanılmıştır. Öncelikle alttaş olarak kullanılan malzemelerin ESR sinyalleri alınmıştır. Kaplama deneyi sonrası elde edilen ESR spektrumunda alttaştan kaynaklanan piklerin varlığının araştırılması için ise polimer kaplama deneylerine ek olarak alttaş yüzeyleri yalnız argon plazmasıyla işlenmiştir. **Şekil 4.36** da atımlı mod ve sürekli modda argon ile işlenen kağıt yüzeyleri için ESR spektrumu görülmektedir. Kağıt diyamanyetik özelliğe sahip iken hem sürekli modda hem de atımlı modda işlenen kağıtta sinyaller gözlenmiştir. Bu sinyaller kağıda ait selülozik sinyallerdir (Ranby ve Rabek, 1977; Raffi ve Agnel, 1989)



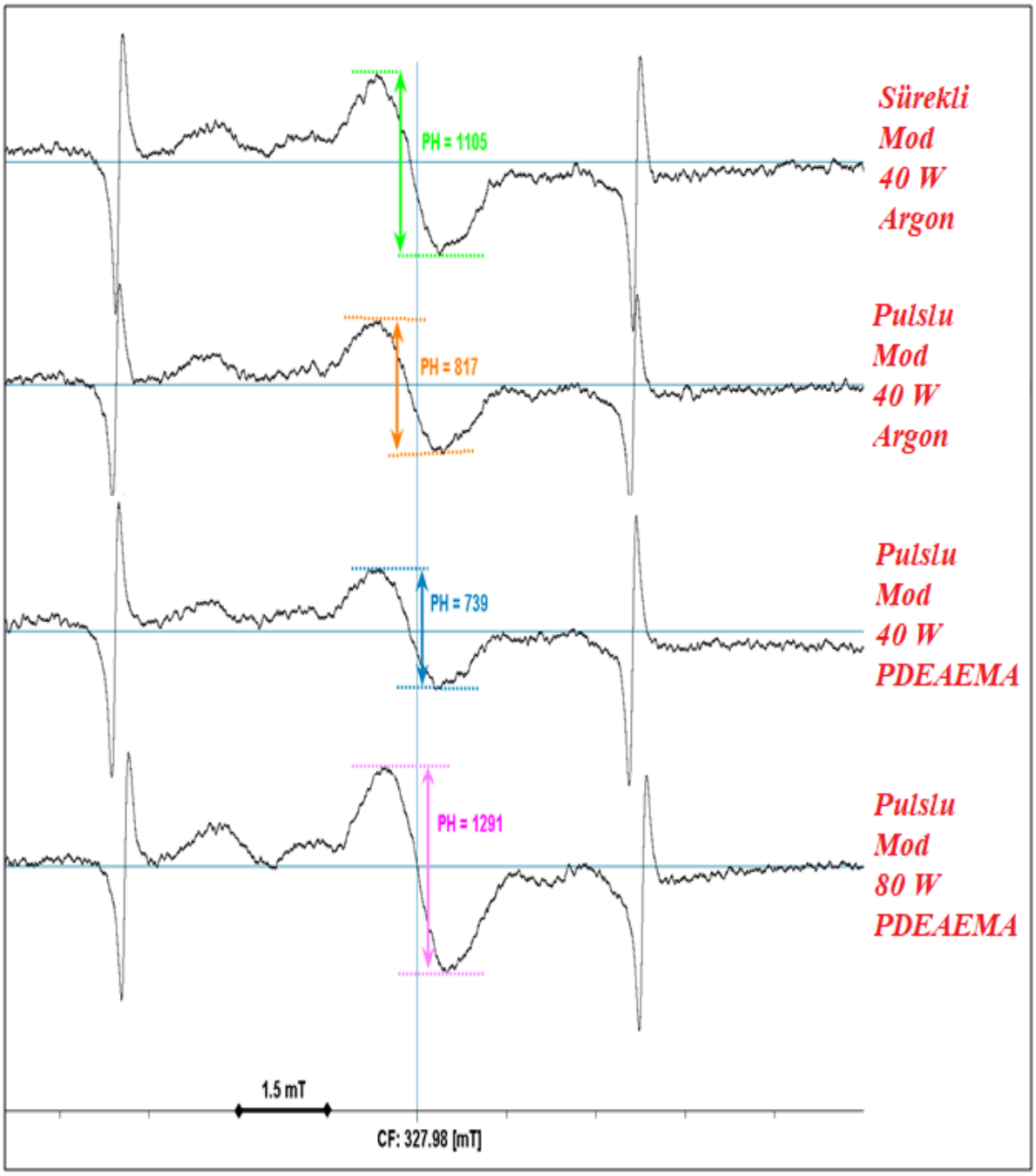
Şekil 4. 36 Plazma ile işlenmemiş kağıt, sürekli mod ve atımlı modda argon plazmasına maruz bırakılmış kağıdın ESR spektrumları.



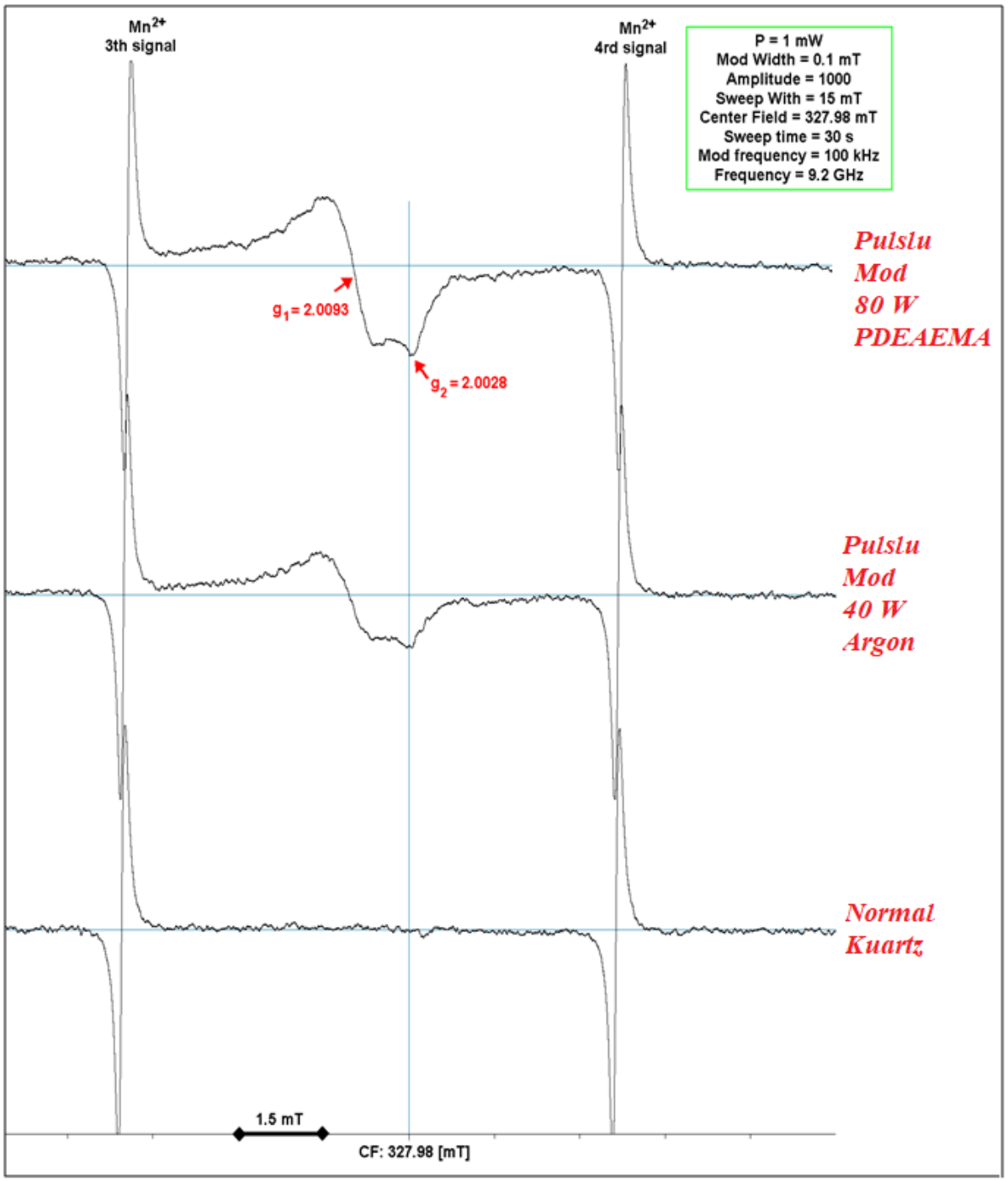
Şekil 4. 37 Plazma ile işlenmemiş kağıt ve sürekli modda PDEAEMA ile kaplanmış kağıdın ESR spektrumları.

PDEAEMA ile sürekli modda kaplanan kağıdın ESR spektrumunda selülozdan başka ek bir sinyale rastlanmamıştır (**Şekil 4.37**). Atımlı mod ve sürekli modda işlenen kağıt yüzeylerinin ve atımlı modda farklı plazma güçlerinde kaplanan PDEAEMA polimerlerinin ESR spektrumları **Şekil 4.38** de karşılaştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucu sürekli modda argon ile işlenen kağıt yüzeylerinde daha yüksek oranda radikal oluştuğu gözlenmiştir. Sürekli modda alttaş yüzeyi kesintisiz olarak plazmadaki yüksek enerjili parçacıklar ile bombardıman edilmektedir. Bunun sonucunda yüzeyde radikal oluşumu atımlı moda oranla daha yüksektir. **A**tımlı modda PDEAEMA ile kaplanan kağıt yüzeylerinde 80 W (pik değeri) da ve 40 W (pik değeri) da polimerden kaynaklanan herhangi bir ESR pikine rastlanmamıştır. Spektrumlarda görülen pikler selüloza aittir. Ayrıca 80 W (pik değeri) da ESR pik şiddeti plazma ortamına aktarılan yüksek enerji sebebiyle daha yüksek olarak gözlenmiştir.

Deneyler kuartz alttaşı kullanılarak atımlı modda 40 W (pik değeri) da argon plazması ile işlenmiş ve elde edilen spektrum 80 W (pik değeri) da atımlı modda PDEAEMA ile kaplanmış kuartzın ESR spektrumu ile karşılaştırılmıştır (**Şekil 4.39**). Spektrumlardan görüldüğü üzere yine polimere ait bir ESR sinyaline rastlanmamıştır. Spektrumdaki sinyaller kuartz a aittir ve oksijen merkezli radikallerden kaynaklanmaktadır (Stapelbroek ve ark., 1979; Ikeya, 1993). Sonuç olarak polimer filmlerinde (100 nm film kalınlığında) herhangi bir radikal gözlenmemiş ve polimer filmlerinin paramanyetik özelliğe sahip olmadığı bulunmuştur.



Şekil 4. 38 Atımlı ve sürekli modlarda argon plazmasına maruz bırakılmış kağıt ve PDEAEMA ile kaplanmış kağıdın ESR spektrumlarının karşılaştırılması.

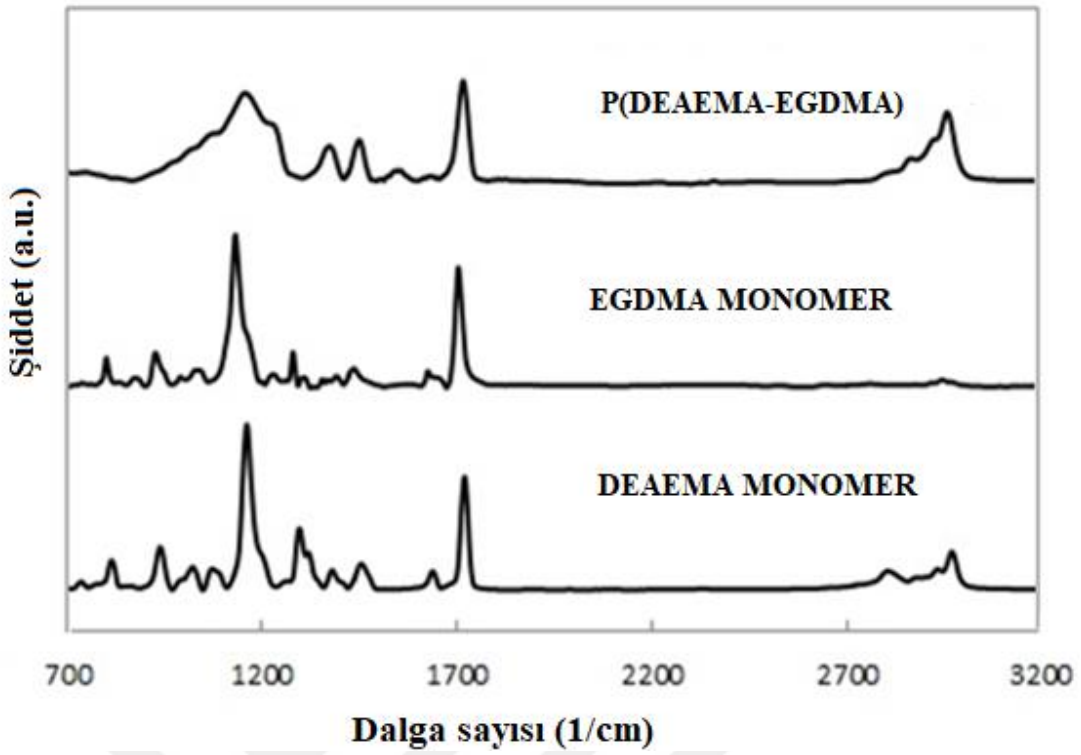


Şekil 4. 39 Plazma ile işlem görmemiş kuartz, atımlı modda argon plazmasına maruz bırakılmış kuartz ve atımlı modda 80 W (pik değeri) da PDEAEMA polimeri ile kaplanmış kuartzın ESR spektrumu.

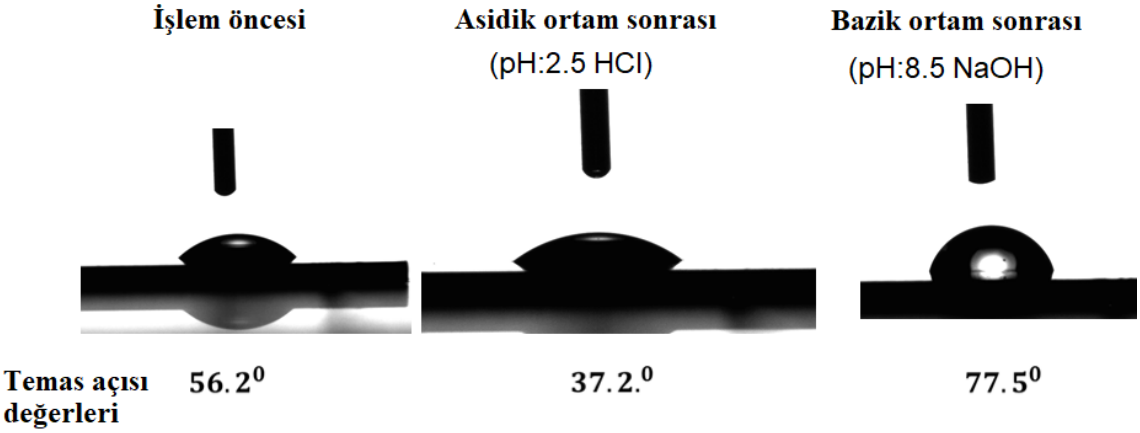
4.2.6. pH ölçümleri

Bu bölümde yapılan deneylerde kaplanan PDEAEMA polimerinin farklı pH değerine sahip ortamlardaki davranışları araştırılmıştır. Bunun için plazma ortamında kaplanan polimer numunesi asidik ve bazik çözeltilere maruz bırakılmış ve tüm işlemler sonrası filmin su temas açısı ölçümleri yapılmıştır. PDEAEMA polimer filminin işlemler boyunca suda çözünmesini önlemek amacıyla EGDMA monomeriyle çapraz bağlama işlemi yapılmıştır. Bunun için deneylerde kaplama esnasında EGDMA monomeri DEAEMA monomeri ile birlikte reaktöre gönderilmiş ve P(DEAEMA-EGDMA) kopolimeri elde edilmiştir. Polimer film kaplamasını doğrulamak amacıyla DEAEMA, EGDMA ve P(DEAEMA-EGDMA) nın FTIR spektrumları alınıp karşılaştırılmıştır. Alınan spektrumlar **Şekil 4.40** da görülmektedir. EGDMA monomeri DEAEMA monomerine benzer FTIR spektruma sahiptir. DEAMEA monomerinde görülen 1294 cm^{-1}, 1255 cm^{-1}ve 1156 cm^{-1} deki C-O ya ait pikler ile EGDMA monomerine ait 1241 cm^{-1}, 1288 cm^{-1} ve 1143 cm^{-1} deki C-O piklerinin üstüste binmesi sonucu kopolimer filminde spektral genişlemeler gözlenmiştir. Ayrıca DEAEMA monomerine ait $-N(C_2H_5)_2$ grubundaki C-H gerilmelerinden kaynaklanan ve 2971, 2934, 2809 cm^{-1} deki pikler kopolimer filminde de görülmektedir.

Kopolimer film kaplamasının ardından kopolimer filminin su temas açısı ölçülmüş ve 56.2° olarak bulunmuştur. Ardından film önce pH değeri 2.75 olan hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde 10 s kadar bekletilmiş ve ultra saf azot ile kurutulmuştur. Tekrar su temas açısı ölçülmüş ve 37.2° olarak bulunmuştur. Asidik çözeltiye maruz bırakılan yüzey saf su ile temizlendikten sonra azot ile kurutulmuş ve pH değeri 8.5 olan sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde yine 10 s bekletilmiştir. Azot ile kurutma işleminin ardından su temas açısı değeri tekrar ölçülmüş ve 77.5° olarak bulunmuştur (**Şekil 4.41**). Bu farklı temas açı değerleri PDEAEMA polimerinin asidik ortamlarda hidrofilik bazik ortamlarda ise hidrofobik özellik gösterdiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.40 DEAEMA monomeri, EGDMA monomeri ve P(DEAEMA-EGDMA) kopolimerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.41 Kopolimer filminin işlem öncesi ve asidik/bazik ortamlara maruz bırakılması sonrası ölçülen temas açısı değerleri

5. SONUÇLAR

5.1. PMMA Filmlerinin Yüzeylerinin İşlenmesi

Bu çalışmada PMMA yüzeyleri argon ve azot gaz plazmalarıyla işlenmiş ve bu işlemlerin yüzey üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bilindiği üzere azot içeren plazmalar yüzey ıslanabilirliğinin, bağ yapabilirliğinin, elektriksel iletkenliğinin düzenlenmesi ve yüzeyin biyouyumlu hale getirilmesinde kullanılmaktadır (Elsayed ve ark., 2012). Azot gaz plazması bir çok farklı elektronik seviyede bulunan moleküller içerir. Bu nedenle zengin bir uyarılmış molekül kaynağıdır. Argon plazması ise yüzey kirliliklerinin temizlenmesi, çapraz bağlanma ve yüzeyin daha iyi bir adezyon özelliği kazanması için yüzey pürüzlülüğünün arttırılması gibi birçok amaçla kullanılmaktadır (Liston ve ark., 1993). Argon bir soygaz olmasına rağmen yüzeydeki bağları kırarak yüzeye oksijen içeren gruplar kazandırdığı da bilinmektedir. Argon plazmasının polietilen yüzeylerinde oksijen ve azot içeren gruplar oluşmasına neden olduğu gösterilmiştir (Yao ve ark., 1993). Yüzeydeki oksijen ve azot içeren gruplar yüzeyin hidrofilik özellik kazanmasına neden olur.

PMMA yüzeylerinin azot gazıyla işlendiği tüm deneylerde yüzeyde su temas açısı azalmış ve yüzey hidrofilik özellik kazanmıştır. Plazma gücü arttıkça temas açısı değerleri azalmıştır. 150 W plazma gücünde tüm deneylerde elde edilmiş en düşük temas açısı değeri (17.2°) ölçülmüştür. Dolayısıyla bu sistemde azot ile yüzey işlemlerinde yüksek güç kullanımı daha hidrofilik yüzeyler elde edilmesine neden olmaktadır. Yüzey serbest enerjileri incelendiğinde ise yine 150 W plazma gücünde geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımlarının her ikisiyle de en yüksek toplam yüzey serbest enerji değerleri bulunmuş ve bu değerlere en büyük katkıyı polar bileşen vermiştir. Bu sonucun elde edilebilmesi için yüzeyde oksijen ve azot içeren polar grupların oluşması gerekmektedir. C1s XPS ölçümleriyle polimer zincirindeki C-C/C-H bağlarının kırılıp O-C=O gruplarının oluştuğu doğrulanmış ve N1s XPS spektrumlarında, plazmadan ve atmosferden gelen ortamdaki aktif azot gruplarının varlığı gözlenmiştir. Plazma işleme zamanı arttırıldığında azot gazı deneylerinde hem temas açılarında hem de yüzey serbest enerji değerlerinde büyük bir değişim gözlenmemiştir. Zaman arttıkça yüzeyin hidrofilik özelliği değişmemektedir. Ayrıca temas açısının en düşük ölçüldüğü deneyler olan yüksek plazma gücü ve uzun işleme zamanı karşılaştırıldığında, 100 W-20 dk deneyinde elde edilen temas açısı değeri 40.1°

iken, 150 W-5 dk için bu değer 17.2° dir. XPS sonuçlarına göre ise C-C/C-H bağıl pik alanı ve O-C=O pik alanı bu iki deney için neredeyse aynıdır. Polimer yapısında O-C=O bağları değişmezken 150 W-5dk deneyinde yüzeye adsorplanan serbest karbonil grupları bu polar bileşendeki değişime katkı sağlamış olabilir. Aynı zamanda 150 W için düşük temas açısı değerinin elde edilmiş olması yüzey morfolojisinin farklılığından da kaynaklanabilir. Bu kısmın aydınlatılması için AFM sonuçlarına ihtiyaç vardır. Hegemann ve ark. (2003) na göre plazma ortamında işlenmiş yüksek enerjili yüzeylerin atmosferle teması sonucu havada bulunan kirlilikleri adsoplayarak yüzey serbest enerjisinin azalmasına neden olabilmektedir. 100 W-20 dk plazma işleminde daha yüksek enerjili yüzeylerin elde edilebileceği ama atmosferdeki kirlilikler sebebiyle düşük bir değer göstermesi de mümkündür. Yine de sonuç olarak azot deneylerinde ıslanabilirliği en yüksek olan yüzeyler yüksek plazma gücünde elde edilmiştir.

Argon deneylerine bakıldığında azot deneylerindeki gibi plazma ortamına maruz kalan yüzeylerin hepsi hidrofilik özellik kazanmıştır. En düşük temas açısı değeri yine 150 W plazma gücünde 20.9° olarak elde edilmiştir. Plazma gücü arttıkça paralel olarak yüzeyin ıslanabilirliği de artmıştır. Ayrıca diğer tüm argon deneylerde çok küçük bir düşüş gösteren diyodometan 150 W deneyinde büyük bir düşüş göstermiştir. Yüzeyin morfolojik yapısı bu düşüşe neden olmuş olabilir. Yüzey serbest enerji değerleri incelendiğinde en büyük katkıları hep polar bileşen vermiştir. XPS sonuçları yüzeyde polimer zincirinde bağ kırılmalarıyla O-C=O gruplarının oluşumunu desteklemiştir. Aynı zamanda N1s XPS spektrumları da yine aktif yüzeylerin havadaki azot ile birleşerek polar gruplar oluşturduğunu doğrulamıştır. Yüzeylerin argon gaz plazması ile uzun işleme zamanına tabi tutulması yüzey serbest enerjisinde büyük bir değişime neden olmamıştır. 100 W-20 dk ve 150 W-5dk deneyleri karşılaştırıldığında XPS sonuçları ve yüzey serbest enerji değerleri birbirine çok yakındır. Yüzeyi uzun süre plazma ortamına tabi tutmak azot gazı deneyinde olduğu gibi yüzey üzerinde ıslanabilirliği çok değiştirmemektedir. Ayrıca tüm deneylerde geometrik ve harmonik ortalama yaklaşımları birbirleriyle yakın sonuçlar vermiştir. Sonuç olarak 40.68 MHz lik yüksek frekanslı RF-CCP sistemi hidrofilik yüzeyler elde etmek için kullanılabilir.

Bir sonraki aşamada yapılacak tüm deneyler için işlenen yüzeyler atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve FTIR ile incelenebilir. Ayrıca yüzey işlemleri farklı basınç değerleri kullanılarak tekrar edilebilir ve yüzey hidrofilikliğine basıncın etkisi araştırılabilir. PMMA yüzeylerine adezyon özelliği kazandırmak uygulamalar için bir ön çalışmadır (Amor ve ark., 2000; Risbud ve ark., 2002; Ozcan ve ark., 2008). Bu

nedenle bu sistemde oluşturulan plazma ile işlenen yüzeylerin farklı malzemelere karşı nasıl bir adezyon göstereceği araştırılabilir. Bu uygulamalardan önce malzemenin bekleme süresi de oldukça önemlidir. Çünkü yüzeylerin plazma ile işlenmesinde yüzeyde oluşan radikaller zamanla tekrar birleşerek azalabilir. Bu nedenle temas açısı artabilir. Bu yüzden plazma ile işlenen yüzeylerin belirli zaman aralıklarında temas açıları ölçülerek zamanla nasıl bir değişim göstereceği araştırılabilir.

5.2. PDEAEMA Film Kaplamaları

Polimerlerin elde edilmesinde kullanılan bilinen yöntemler olarak adlandırdığımız kimyasal metotlar oldukça yorucu ve zaman alıcı yöntemlerdir. Ayrıca polimer sentezi esnasında kullanılan çözücüler doğaya zararlıdır. Bu sebeple bu çalışmada bu yöntemlere alternatif olan plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak polimer film eldesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Plazma ortamı vasıtasıyla polimer elde edilmesi esnasında çözücü kullanılmaz ve zaman açısından bilinen yöntemlere oranla oldukça kısa bir sürede polimer filmleri elde edilebilir. Bu çalışmada polimer olarak PDEAEMA ın seçilme nedeni son yıllarda akıllı mazleme alanlarına ilginin artmış olması ve literatürde paralel ICP metoduyla bu polimer sentezine ait bir çalışmaya rastlanmamış olmasıdır.

Deneylerde polimer filmlerine kaplama parametrelerinin etkisini incelemeden önce polimer filminin elde edildiğini doğrulamak amacıyla kaplanan filmin XPS spektrumu alınmış ve polimer filmindeki atomik konsantrasyonların teorik değerleriyle uyum içinde olduğu bulunmuştur. PDEAEMA polimer filmi zahmetli bir süreç olan bilinen yöntemle de elde edilmiş ve plazma ortamında kaplanan polimer filminin yapısıyla karşılaştırılmıştır. Atımlı mod ve sürekli mod olmak üzere deneylerde iki farklı plazma tekniği ile kaplama yapılmış atımlı modda elde edilen polimer filminin monomer yapısına daha çok benzediği bulunmuştur. Deneylerde alttaşın yerleştirildiği reaktör tabanının sıcaklığı değişebilmektedir. Bu nedenle en iyi kaplamanın hangi alttaş sıcaklıklarında elde edilebileceği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen FTIR spektrumlarından 25℃ alttaş sıcaklığında ya da diğer bir deyişle oda sıcaklıklarında en iyi polimer yapısının elde edilebildiği görülmüştür. Sıcaklık değeri düştükçe yüzeye adsorplanan farklı kimyasal yapılar artmış ve polimer spektrumunda bozulmalar gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta kaplanan polimer filmlerinde de plazma ortamında istenilmeyen monomer parçalanmaları sebebiyle yüzeyde polimer yapısında

bozulmalar gözlenmiştir. Plazma gücü 80 W (pik değeri) a çıkarıldığında plazma ortamına aktarılan enerji değeri artacağından polimer kaplamalarında bozulmalar olmuştur. Sonuç olarak kullandığımız deneysel sistemde 25℃ alttaş sıcaklığı ve 200 mtorr basınçta 40 W (pik değeri) üzerinde yapılan kaplamalarda monomer yapısından farklı bir kaplama elde edilmektedir. Plazma kapalı zamanının değişiminin polimer film yapısına büyük bir etkisi olmamıştır. Dolayısıyla bu deneylerde kullanılan tüm plazma kapalı zamanlarında bu sistemle polimer filmi elde edilebilir. Filmlerin kaplanma hızları da araştırılmış en düşük alttaş sıcaklığı olan 5℃ de 57 nm/dk değerine ulaşılmıştır. Bu değer tüm deneylerde elde edilen en yüksek kaplama hızıdır. Ama bu şartlarda kaplanan polimer filmi 25℃ alttaş sıcaklığında kaplanan polimer filmine oranla monomer yapısından daha uzaktır. Plazma kapalı zamanı artışı ile (ortalama güç artışı nedeniyle) kaplama hızı düşmüştür.

OES spektroskopisi plazma araştırma teknikleri içerisinde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu çalışmada plazma ortamında gücün artışı ile plazmadan yayılan ışığın değişimi araştırılmıştır. Alınan OES spektrumlarında yüksek plazma gücünde H geçişlerine ait çizgi şiddetinde artış gözlenmiştir. Bu sonuç ile FTIR spektrumlarında yüksek plazma gücünde polimer film yapısındaki bozulmaların sebebinin monomer ortamında yüksek oranda molekül parçalanmaları olduğu doğrulanmıştır.

ESR spektroskopisi yardımıyla bir malzemenin eşleşmemiş elektrona yani radikale sahip olup olmadığı araştırılabilmektedir. Plazma ortamı yüksek enerjili parçacıklar içermesi ve plazmadan yayılan ultraviyole radyasyonu plazma ortamına yerleştirilen bir malzeme içine nüfuz ederek paramanyetik merkezler oluşumuna sebep olabilir. Plazma ortamında polimer kaplamalarında polimerde tuzaklanmış serbest radikallerin bulunması monomer yapısı ve plazma polimerizasyonunun mekanizmasıyla yakından ilgilidir. Polimer içinde tuzaklanan radikaller polimerizasyon esnasında üretilen ve tükenen radikaller arasında denge olmadığını gösterir. Örneğin bilinen polimerizasyon yöntemlerinden birisi olan serbest radikal polimerizasyonunda üretilen ve tükenen radikallerin sayısı eşittir. Çünkü polimer reaksiyonu zincir kesme ile biter ve polimer içinde bir radikal bulunmasına izin vermez. Ama plazma polimerizasyonunda durum farklıdır. Oluşan radikaller ile reaksiyona girerek yok olan radikaller birbirlerinden bağımsızdır. Bu çalışmada farklı alttaşlarda kaplanan polimer filmlerinde polimere ait herhangi bir ESR sinyaline rastlanmamıştır. Tüm deneylerde film kalınlığı 100 nm olarak sabit tutulmuştur. Bu kalınlıktaki bir polimer filminde bulunması

muhtemel radikal türlerin miktarının azlığı da bu sinyallerin elde edilmesini engellemiş olabilir. Sonuç olarak deneylerimizde kullandığımız düzlemsel ICP sistemiyle yapılan 100 nm kalınlığındaki PDEAEMA kaplamaları paramanyetik özellikte değildir.

PDEAEMA polimeri akıllı polimerlerdendir. Ortamın pH değerine göre farklı davranış göstermektedir (Podual ve Peppas, 2005). Bu nedenle medikal alanlarda özellikle kontrollü ilaç salınımlarında kullanımının araştırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Pardini ve ark., 2015; Gutiérrez-Pineda ve ark., 2018). Plazma ortamında kaplanan polimer filmlerinin suda çözünmesini önlemek amacıyla bir çapraz bağlayıcı (EGDMA) ile kopolimer filmleri elde edilmiş ve ardından kopolimer filmleri farklı pH değerli sıvılara maruz bırakılarak davranışları araştırılmıştır. Kopolimer filmlerinin asidik ortamlarla karşılaştığında hidrofilik, bazik ortamlarla karşılaştığında ise hidrofobik özellik gösterdiği bulunmuş ve plazma ortamında elde edilen polimer filmlerinin pH duyarlılığına sahip olduğu doğrulanmıştır.

Bu çalışmaların devamında farklı plazma şartlarında örneğin atımlı modda farklı plazma açık ve kapalı zamanlarında deneyler yapılarak daha hızlı ve iyi yapıda bir polimer film yapısının elde edilip edilemeyeceği araştırılabilir. Ayrıca PDEAEMA nın uygulama alanına yönelik olarak farklı monomerler ile kopolimer filmlerinin plazma ortamında elde edilmesi araştırılabilir. Plazma ortamının polimer filmleri üzerindeki etkisinin detaylı olarak araştırılması için aktinometrik optik emisyon spektroskopisi kullanılabilir. Aktinometrik optik emisyon spektroskopisinde plazma ortamına düşük miktarda argon gibi gazlar (özellikle plazması incelenen gazın spektrum verdiği bölgenin dışında spektrum veren bir gaz) gönderilerek elde edilen spektrumda bu gaza ait spektral pik şiddeti ölçülür. Spektrumda bulunan diğer tüm pikler bu gazın pik şiddetine oranlanır ve bağıl şiddet değerleri elde edilir. Bu şiddet değerleri plazma ortamında bulunan kimyasal türlerin miktarları hakkında bilgi verir.

5. KAYNAKLAR

Abromavičius, G., Juodagalvis, T., Buzelis, R., Juškevičius, K., Drazdys, R. ve Kičas, S., 2018, Oxygen plasma etching of fused silica substrates for high power laser optics, *Applied Surface Science*, 453, 477-481.

Aguilar, M. R. ve San Román, J., 2019, Introduction to smart polymers and their applications, In: Smart polymers and their applications, Eds: Aguilar, M. R. ve San Román, J., *Woodhead Publishing*: UK-Duxford, p. 2-5.

Akbar, D., 2014, Investigation of single and dual RF capacitively coupled nitrogen plasma discharges using optical emission spectroscopy, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 42 (8), 2058-2064.

Amalvy, J., Wanless, E., Li, Y., Michailidou, V., Armes, S. ve Duccini, Y., 2004, Synthesis and characterization of novel pH-responsive microgels based on tertiary amine methacrylates, *Langmuir*, 20 (21), 8992-8999.

Amor, S. B., Baud, G., Jacquet, M., Nanse, G., Fioux, P. ve Nardin, M., 2000, XPS characterisation of plasma-treated and alumina-coated PMMA, *Applied Surface Science*, 153 (2-3), 172-183.

Appleton, E., 1930, Some notes on wireless methods of investigating the electrical structure of the upper atmosphere (II), *Proceedings of the Physical Society*, 42 (4), 321-339.

Babu, S., Kelly, S., Kechkar, S., Swift, P., Daniels, S. ve Turner, M., 2019, Experimental investigation of electron heating modes in capacitively coupled radio-frequency oxygen discharge, *Plasma Sources Science and Technology*, 28 (11), 115008.

Barton, D., Short, R. D., Fraser, S. ve Bradley, J. W., 2003, The effect of ion energy upon plasma polymerization deposition rate for acrylic acid, *Chemical communications* (3), 348-349.

Beamson, G., 1992, High resolution XPS of organic polymers, *Wiley*, Chicester-UK, p.

Bès, A., Koo, M., Phan, T. L., Lacoste, A. ve Pelletier, J., 2018, Oxygen plasma etching of hydrocarbon-like polymers: Part I Modeling, *Plasma Processes and Polymers*, 15 (8), 1800038.

Bittencourt, J. A., 2013, Fundamentals of Plasma Physics, Springer Science & Business Media, p. 8.

Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. ve Van der Mullen, J., 2002, Gas discharge plasmas and their applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 (4), 609-658.

Braithwaite, N. S. J., 2000, Introduction to gas discharges, *Plasma Sources Science and Technology*, 9 (4), 517-527.

Casserly, T. B. ve Gleason, K. K., 2006, Effect of substrate temperature on the plasma polymerization of poly (methyl methacrylate), *Chemical Vapor Deposition*, 12 (1), 59-66.

Castillo, M., Méndez, I., Islyaikin, A. M., Herrero, V. J. ve Tanarro, I., 2005, Low-pressure DC air plasmas. Investigation of neutral and ion chemistry, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (28), 6255-6263.

Chai, J., Lu, F., Li, B. ve Kwok, D. Y., 2004, Wettability interpretation of oxygen plasma modified poly (methyl methacrylate), *Langmuir*, 20 (25), 10919-10927.

Chandrakar, K., 1978, The transition from the first to the second stage of the ring discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11 (13), 1809-1813.

Chen, F. F., 1984, Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, *Springer*, Newyork, p. 1-2.

Coclite, A. M. ve Gleason, K. K., 2012, Initiated PECVD of organosilicon coatings: a new strategy to enhance monomer structure retention, *Plasma Processes and Polymers*, 9 (4), 425-434.

Conrads, H. ve Schmidt, M., 2000, Plasma generation and plasma sources, *Plasma Sources Science and Technology*, 9 (4), 441-454.

Couch Jr, R. W. ve Bailey, W. V., 1980, Method and apparatus for positioning a plasma arc cutting torch, Google Patents.

Crookes, W., 1879, I. On the illumination of lines of molecular pressure, and the trajectory of molecules, *Proceedings of the Royal Society of London*, 28 (190-195), 102-111.

d'Agostino, R., Cramarossa, F., Fracassi, F. ve Illuzzi, F., 1990, Plasma polymerization of fluorocarbons, In: Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, Eds: d'Agostino, R., *Academic Press*: London-UK, p. 95-162.

Daltrini, A., Moshkalev, S., Monteiro, M., Besseler, E., Kostryukov, A. ve Machida, M., 2007, Mode transitions and hysteresis in inductively coupled plasmas, *Journal of applied physics*, 101 (7), 073309.

Dimitrakellis, P. ve Gogolides, E., 2018, Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication, *Microelectronic Engineering*, 194, 109-115.

Dolai, S., Dey, R., Das, S., Hussain, S., Bhar, R. ve Pal, A., 2017, Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering technique for photovoltaic application, *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 456-464.

Dorranian, D., Abedini, Z., Hojabri, A. ve Ghoranneviss, M., 2009, Structural and optical characterization of PMMA surface treated in low power nitrogen and oxygen RF plasmas, *Journal of Non-Oxide Glasses*, 1 (3), 217-229.

Elliott, J., Hamerton, I., Hay, J. N. ve Shaw, S. J., 2003, Synthesis and characterisation of novel methyl methacrylate-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate copolymer salts containing polymerisable anions, *Polymer*, 44 (14), 3775-3784.

Elsayed, N. M., Mansour, M. M., Farag, O. F. ve Elghazaly, M. H., 2012, N2, N2-Ar and N2–He DC plasmas for the improvement of polymethylmethacrylate surface wettability, *Adv. Appl. Sci. Res*, 3, 1327-1334.

Ensafi, A. A., Khoddami, E., Nabiyan, A. ve Rezaei, B., 2017, Study the role of poly (diethyl aminoethyl methacrylate) as a modified and grafted shell for TiO2 and ZnO nanoparticles, application in flutamide delivery, *Reactive and Functional Polymers*, 116, 1-8.

Evangelisti, S., Tagliaferri, C., Clift, R., Lettieri, P., Taylor, R. ve Chapman, C., 2015, Integrated gasification and plasma cleaning for waste treatment: A life cycle perspective, *Waste Management*, 43, 485-496.

Fonseca, J., Apperley, D. ve Badyal, J., 1993, Plasma polymerization of tetramethylsilane, *Chemistry of materials*, 5 (11), 1676-1682.

Fowkes, F. M., 1964, Attractive forces at interfaces, *Industrial & Engineering Chemistry*, 56 (12), 40-52.

Fridman, A., 2008, Plasma chemistry, *Cambridge University Press*, Newyork, p. 13.

Friedrich, J., 2011, Mechanisms of plasma polymerization–reviewed from a chemical point of view, *Plasma Processes and Polymers*, 8 (9), 783-802.

Friedrich, J., 2012, The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces: Advanced Techniques for Surface Design, *John Wiley & Sons*, Weinheim-Germany, p. 377.

Gan, J. ve Berndt, C., 2015, Plasma surface modification of metallic biomaterials, In: Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials, Eds: Win, C., *Elsevier*, p. 103-157.

Gilliam, M., Farhat, S., Zand, A., Stubbs, B., Magyar, M. ve Garner, G., 2014, Atmospheric Plasma Surface Modification of PMMA and PP Micro-Particles, *Plasma Processes and Polymers*, 11 (11), 1037-1043.

Godeau, G., Amigoni, S., Darmanin, T. ve Guittard, F., 2016, Post-functionalization of plasma treated polycarbonate substrates: An efficient way to hydrophobic, oleophobic plastics, *Applied Surface Science*, 387, 28-35.

Godyak, V., 2013, Electron energy distribution function control in gas discharge plasmas, *Physics of Plasmas*, 20 (10), 101611.

Godyak, V. ve Alexandrovich, B., 2015, Comparative analyses of plasma probe diagnostics techniques, *Journal of applied physics*, 118 (23), 233302.

Gomathi, N., Sureshkumar, A. ve Neogi, S., 2008, RF plasma-treated polymers for biomedical applications, *Current Science*, 1478-1486.

Goodman, J., 1960, The formation of thin polymer films in the gas discharge, *JPoSc*, 44 (144), 551-552.

Gunzler, H. ve Gremlich, H., 2002, IR Spectroscopy. Weinheim, *Wiley-VCH*.

Gutiérrez-Pineda, E., Cáceres-Vélez, P. R., Rodríguez-Presa, M. J., Moya, S. E., Gervasi, C. A. ve Amalvy, J. I., 2018, Hybrid Conducting Composite Films Based on Polypyrrole and Poly (2-(diethylamino) ethyl methacrylate) Hydrogel Nanoparticles for Electrochemically Controlled Drug Delivery, *Advanced Materials Interfaces*, 5 (21), 1800968.

Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2016, Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization, *Chemical Engineering Journal*, 284, 343-350.

Gürsoy, M., Uçar, T., Tosun, Z. ve Karaman, M., 2016, Initiation of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization by tert-butyl peroxide in a planar PECVD system, *Plasma Processes and Polymers*, 13 (4), 438-446.

Hegemann, D., Brunner, H. ve Oehr, C., 2003, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms*, 208, 281-286.

Hegemann, D., Schütz, U. ve Fischer, A., 2005, Macroscopic plasma-chemical approach to plasma polymerization of HMDSO and CH4, *Surface and Coatings Technology*, 200 (1-4), 458-462.

Hegemann, D., Hossain, M. M., Körner, E. ve Balazs, D. J., 2007, Macroscopic description of plasma polymerization, *Plasma Processes and Polymers*, 4 (3), 229-238.

Ho, C. P. ve Yasuda, H., 1990, Coatings and surface modification by methane plasma polymerization, *Journal of applied polymer science*, 39 (7), 1541-1552.

Hoffman, A. S., 1995, Surface modification of polymers, *Chinese Journal of polymer science*, 13 (3), 195-203.

Hoffman, A. S., 1996, Surface modification of polymers: physical, chemical, mechanical and biological methods, *Macromolecular Symposia*, 101 (1), 443-454.

Huang, Z. ve Handara, V., 2011, Plasma surface treatment to improve the adhesion strength of metal to polymers, *SIMTech Tech. Rep.*, 12, 33-36.

Ikeya, M., 1993, New applications of electron spin resonance: dating, dosimetry and microscopy, *World Scientific*, London

Inagaki, N., Tasaka, S. ve Kawai, H., 1989, Improved adhesion of poly (tetrafluoroethylene) by NH3-plasma treatment, *Journal of adhesion science and technology*, 3 (1), 637-649.

Inagaki, N., Tasaka, S. ve Umehara, T., 1999, Effects of surface modification by remote hydrogen plasma on adhesion in poly (tetrafluoroethylene)/copper composites, *Journal of applied polymer science*, 71 (13), 2191-2200.

Ishii, M., Nakashima, K., Tajima, I. ve Yamamoto, M., 1991, Properties of silicon surface cleaned by hydrogen plasma, *Applied physics letters*, 58 (13), 1378-1380.

Jafari, M. ve Dorranian, D., 2011, Surface modification of PMMA polymer in the interaction with oxygen-argon RF plasma, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 5 (2), 59-66.

Jarvis, K. ve McArthur, S., 2019, Exploiting reactor geometry to manipulate the properties of plasma polymerized acrylic acid films, *Materials*, 12 (16), 2597.

Jayapalan, K. K., Chin, O. H. ve San Wong, C., 2017, Radio Frequency Planar Inductively Coupled Plasma: Fundamentals and Applications, In: Plasma Science and Technology for Emerging Economies, Eds: Rawat, R. S., *Springer*: Singapore, p. 532.

Jiang, H., Grant, J., Tullis, S., Eyink, K., Fleitz, P. ve Bunning, T., 2004, The growth and chemical structure of thin photonic films formed from plasma copolymerization: I. Effect of monomer feed ratio, *Polymer*, 45 (25), 8475-8483.

Johansson, B. L., Larsson, A., Ocklind, A. ve Öhrlund, Å., 2002, Characterization of air plasma-treated polymer surfaces by ESCA and contact angle measurements for optimization of surface stability and cell growth, *Journal of applied polymer science*, 86 (10), 2618-2625.

Karaman, M. ve Çabuk, N., 2012, Initiated chemical vapor deposition of pH responsive poly (2-diisopropylamino) ethyl methacrylate thin films, *Thin Solid Films*, 520 (21), 6484-6488.

Kim, H. ve Lee, J., 2004, Mode transition induced by low-frequency current in dual-frequency capacitive discharges, *Physical review letters*, 93 (8), 085003.

Kirk, S., Strobel, M., Lee, C. Y., Pachuta, S. J., Prokosch, M., Lechuga, H., Jones, M. E., Lyons, C. S., Degner, S. ve Yang, Y., 2010, Fluorine plasma treatments of polypropylene films, 1–surface characterization, *Plasma Processes and Polymers*, 7 (2), 107-122.

Kitova, S., Minchev, M. ve Danev, G., 2005, Soft plasma treatment of polymer surfaces, *Journal of Optoelectronics and Advanced materials*, 7 (1), 249-252.

Kobayashi, H., Bell, A. ve Shen, M., 1976, Effects of monomer flow rate, flow configuration, and reactor geometry on the rate of plasma polymerization, *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 10 (3), 491-500.

Kumar, A., Grant, D., Alancherry, S., Al-Jumaili, A., Bazaka, K. ve Jacob, M. V., 2017, Plasma polymerization: Electronics and biomedical application, In: Plasma Science and Technology for Emerging Economies, Eds: Rawat, R. S., *Springer*, p. 593-657.

Kumar, A., Al-Jumaili, A., Prasad, K., Bazaka, K., Mulvey, P., Warner, J. ve Jacob, M. V., 2020, Pulse plasma deposition of Terpinen-4-ol: an insight into polymerization mechanism and enhanced antibacterial response of developed thin films, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40 (1), 339-355.

Labelle, C. B., Limb, S. J. ve Gleason, K. K., 1997, Electron spin resonance of pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposited fluorocarbon films, *Journal of applied physics*, 82 (4), 1784-1787.

Lagarde, T., Arnal, Y., Lacoste, A. ve Pelletier, J., 2001, Determination of the EEDF by Langmuir probe diagnostics in a plasma excited at ECR above a multipolar magnetic field, *Plasma Sources Science and Technology*, 10 (2), 181-190.

Le Dû, G., Celini, N., Bergaya, F. ve Poncin-Epaillard, F., 2007, RF plasma-polymerization of acetylene: Correlation between plasma diagnostics and deposit characteristics, *Surface and Coatings Technology*, 201 (12), 5815-5821.

Lee, Y. W., Lee, H. L. ve Chung, T., 2011, EH mode transition in low-pressure inductively coupled nitrogen-argon and oxygen-argon plasmas, *Journal of applied physics*, 109 (11), 113302.

Li, Z., Gillon, X., Diallo, E. M., Pireaux, J.-J. ve Houssiau, L., 2013, Synthesis of Copolymer Films by RF Plasma: Correlation Between Plasma Chemistry and Film Characteristics, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 41 (3), 518-527.

Lim, H., Lee, Y., Han, S., Cho, J. ve Kim, K.-J., 2001, Surface treatment and characterization of PMMA, PHEMA, and PHPMA, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19 (4), 1490-1496.

Liston, E., Martinu, L. ve Wertheimer, M., 1993, Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review, *Journal of adhesion science and technology*, 7 (10), 1091-1127.

Liu, L., Wu, C., Zhang, J., Zhang, M., Liu, Y., Wang, X. ve Fu, G., 2008, Controlled polymerization of 2-(diethylamino)ethyl methacrylate and its block copolymer withN-isopropylacrylamide by RAFT polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46 (10), 3294-3305.

Mandal, A. K. ve Sen, R., 2017, An overview on microwave processing of material: a special emphasis on glass melting, *Materials and Manufacturing Processes*, 32 (1), 1-20.

Martinu, L., Zabeida, O. ve Klemberg-Sapieha, J., 2010, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings, In: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Eds: Martin, P. M., *Elsevier*, p. 398.

Mendil, D., Lahmar, H. ve Boufendi, L., 2014, Spatial Evolution Study of EEDFs and Plasma Parameters in RF Stochastic Regime by Langmuir Probe, *Plasma Science and Technology*, 16 (9), 837-842.

Michelmore, A., Steele, D. A., Robinson, D. E., Whittle, J. D. ve Short, R. D., 2013, The link between mechanisms of deposition and the physico-chemical properties of plasma polymer films, *Soft Matter*, 9 (26), 6167-6175.

Milford, S., 1961, Effects of the Interstellar Wind on the Interplanetary Plasma, *XIth International Astronautical Congress Stockholm 1960/XI. Internationaler Astronautischer Kongress/XIe Congrès International D'Astronautique*, 1-6.

Molnar, K., Jozsa, B., Barczikai, D., Krisch, E., Puskas, J. E. ve Jedlovszky-Hajdu, A., 2020, Plasma treatment as an effective tool for crosslinking of electrospun fibers, *Journal of Molecular Liquids*, 303, 112628.

Morossof, N., 2012, An introduction to plasma polymerization, In: Plasma deposition, treatment, and etching of polymers: the treatment and etching of polymers, Eds: d'Agostino, R., *Elsevier*: London-UK, p. 1-84.

Mortazavi, S. H., Ghoranneviss, M., Pilehvar, S., Esmaeili, S., Zargham, S., Hashemi, S. E. ve Jodat, H., 2013, Effect of low-pressure nitrogen DC plasma treatment on the surface properties of biaxially oriented polypropylene, poly (methyl methacrylate) and polyvinyl chloride films, *Plasma Science and Technology*, 15 (4), 362-367.

Negri, P., Marotta, N. E., Bottomley, L. A. ve Dluhy, R. A., 2011, Removal of surface contamination and self-assembled monolayers (SAMs) from silver (Ag) nanorod substrates by plasma cleaning with argon, *Applied spectroscopy*, 65 (1), 66-74.

Owens, D. K. ve Wendt, R., 1969, Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of applied polymer science*, 13 (8), 1741-1747.

Ozcan, C., Zorlutuna, P., Hasirci, V. ve Hasirci, N., 2008, Influence of oxygen plasma modification on surface free energy of PMMA films and cell attachment, *Macromolecular symposia*, 269 (1), 128-137.

Ozgen, O. ve Hasirci, N., 2014, Modification of Poly (methyl methacrylate) Surfaces with Oxygen, Nitrogen and Argon Plasma, *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 4 (6), 479-487.

Pardini, F., Faccia, P. ve Amalvy, J., 2015, Evaluation of pH-sensitive polyurethane/2-diethylaminoethyl methacrylate hybrids potentially useful for drug delivery developments, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 30, 199-208.

Podual, K. ve Peppas, N. A., 2005, Relaxational behavior and swelling-pH master curves of poly [(diethylaminoethyl methacrylate)-graft-(ethylene glycol)] hydrogels, *Polymer international*, 54 (3), 581-593.

Punga, I.-L., 2013, Surface modification and stability of polymers treated by atmospheric-pressure helium plasma, *Journal of Advanced research in Physics*, 4 (1), 011305.

Raffi, J. J. ve Agnel, J.-P. L., 1989, Electron spin resonance identification of irradiated fruits, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 34 (6), 891-894.

Raizer, Y. P., Shneider, M. N. ve Yatsenko, N. A., 1995, Radio-frequency capacitive discharges, *CRC press*, Florida-USA, p. 36-43.

Ranby, B. ve Rabek, J., 1977, ESR spectroscopy in polymer research Springer, *Berlin*.

Rezaei, F., Dickey, M. D., Bourham, M. ve Hauser, P. J., 2017, Surface modification of PET film via a large area atmospheric pressure plasma: An optical analysis of the plasma and surface characterization of the polymer film, *Surface and Coatings Technology*, 309, 371-381.

Risbud, M. V., Dabhade, R., Gangal, S. ve Bhonde, R. R., 2002, Radio-frequency plasma treatment improves the growth and attachment of endothelial cells on poly (methyl methacrylate) substrates: implications in tissue engineering, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 13 (10), 1067-1080.

Ryan, M., Hynes, A. ve Badyal, J., 1996, Pulsed plasma polymerization of maleic anhydride, *Chemistry of materials*, 8 (1), 37-42.

Schulz, U., Munzert, P. ve Kaiser, N., 2001, Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion, *Surface and Coatings Technology*, 142, 507-511.

Seshadri, S. R., 1973, Fundamentals of plasma physics, *Elsevier*.

Shimizu, R. N. ve Demarquette, N. R., 2000, Evaluation of surface energy of solid polymers using different models, *Journal of applied polymer science*, 76 (12), 1831-1845.

Shinzato, S., Kobayashi, M., Mousa, W. F., Kamimura, M., Neo, M., Kitamura, Y., Kokubo, T. ve Nakamura, T., 2000, Bioactive polymethyl methacrylate-based bone cement: Comparison of glass beads, apatite-and wollastonite-containing glass–ceramic, and hydroxyapatite fillers on mechanical and biological properties, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The*

Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 51 (2), 258-272.

Smirnov, A. V., Atkin, V. S., Gorbachev, I. A., Grebennikov, A. I., Sinev, I. V. ve Simakov, V. V., 2017, Surface modification of polystyrene thin films by RF plasma treatment, *BioNanoScience*, 7 (4), 680-685.

Spanos, C., Badyal, J., Goodwin, A. ve Merlin, P., 2005, Pulsed Plasmachemical deposition of polymeric salt networks, *Polymer*, 46 (21), 8908-8912.

Stamm, M., 2008a, Polymer surfaces and interfaces, *Springer-Verlag*,Berlin - Heidelnerg, p. 212.

Stamm, M., 2008b, Polymer surfaces and interfaces, *Springer-Verlag*,Berlin - Heidelnerg, p. 203-204

Stapelbroek, M., Griscom, D., Friebele, E. ve Sigel Jr, G., 1979, Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 32 (1-3), 313-326.

Strobel, M., Lyons, C. S. ve Mittal, K., 1994, Plasma surface modification of polymers: Relevance to adhesion, *Vsp*, Netherlands, p. 9.

Tang, S. ve Choi, H. S., 2008, Comparison of low-and atmospheric-pressure radio frequency plasma treatments on the surface modification of poly (methyl methacrylate) plates, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (12), 4712-4718.

Tarducci, C., Schofield, W., Badyal, J., Brewer, S. ve Willis, C., 2002, Monomolecular functionalization of pulsed plasma deposited poly (2-hydroxyethyl methacrylate) surfaces, *Chemistry of materials*, 14 (6), 2541-2545.

Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J. ve Leprince, P., 2006, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61 (1), 2-30.

Terpilowski, K. ve Rymuszka, D., 2016, Surface properties of glass plates activated by air, oxygen, nitrogen and argon plasma, *Glass Physics and Chemistry*, 42 (6), 535-541.

Timmons, R. B. ve Griggs, A. J., 2004, Pulsed plasma polymerizations, In: Plasma polymer films, Eds: Biederman, H., *Imperial College Press*: London-UK, p. 217-245.

Tonks, L. ve Langmuir, I., 1929, A general theory of the plasma of an arc, *Physical review*, 34 (6), 876.

Topham, P. D., Howse, J. R., Crook, C. J., Parnell, A. J., Geoghegan, M., Jones, R. A. L. ve Ryan, A. J., 2006, Controlled growth of poly (2-(diethylamino)ethyl methacrylate) brushes via atom transfer radical polymerisation on planar silicon surfaces, *Polymer international*, 55 (7), 808-815.

Tucureanu, V., Matei, A., Mihalache, I., Danila, M., Popescu, M. ve Bita, B., 2015, Synthesis and characterization of YAG: Ce, Gd and YAG: Ce, Gd/PMMA nanocomposites for optoelectronic applications, *Journal of Materials Science*, 50 (4), 1883-1890.

Vesel, A., Junkar, I., Cvelbar, U., Kovac, J. ve Mozetic, M., 2008, Surface modification of polyester by oxygen-and nitrogen-plasma treatment, *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 40 (11), 1444-1453.

Vesel, A. ve Semenic, T., 2012, Etching rates of different polymers in oxygen plasma, *Mate-rials and Technology*, 46 (3), 227-231.

White, S., Irwin, R., Warwick, J., Gribakin, G., Sarri, G., Keenan, F., Riley, D., Rose, S., Hill, E. ve Ferland, G. J., 2018, Production of photoionized plasmas in the laboratory with x-ray line radiation, *Physical Review E*, 97 (6), 063203.

Wu, S., 1971, Calculation of interfacial tension in polymer systems, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 34 (1), 19-30.

Xiao, W., Deng, H., Zou, S., Ren, Y., Tang, D., Lei, M., Xiao, C., Zhou, X. ve Chen, Y., 2018, Effect of roughness of substrate and sputtering power on the properties of TiN coatings deposited by magnetron sputtering for ATF, *Journal of Nuclear Materials*, 509, 542-549.

Xu, F.-J., Kang, E.-T. ve Neoh, K.-G., 2006, pH-and temperature-responsive hydrogels from crosslinked triblock copolymers prepared via consecutive atom transfer radical polymerizations, *Biomaterials*, 27 (14), 2787-2797.

Yang, R., Xu, J., Ozaydin-Ince, G., Wong, S. Y. ve Gleason, K. K., 2011, Surface-tethered zwitterionic ultrathin antifouling coatings on reverse osmosis membranes by initiated chemical vapor deposition, *Chemistry of materials*, 23 (5), 1263-1272.

Yao, Y., Liu, X. ve Zhu, Y., 1993, The influence of the surface cross-linking of the high-density polyethylene induced by plasma treatment on the durability of treatment efficiency, *Journal of applied polymer science*, 48 (1), 57-65.

Yasuda, H., 1985, Plasma polymerization, *Academic Press*, Orlando-Florida

Yasuda, H. ve Wang, C., 1985, Plasma polymerization investigated by the substrate temperature dependence, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23 (1), 87-106.

You, S., Ahn, S. ve Chang, H.-Y., 2005, Study on the mode transitions for rf power dissipation in capacitively coupled plasma, *Surface and Coatings Technology*, 193 (1-3), 81-87.

Yue, H., Jian, S., Zeyu, H. ve Chunsheng, R., 2018, Plasma characteristics of direct current enhanced cylindrical inductively coupled plasma source, *Plasma Science and Technology*, 20 (6), 065402.

Zaka-ul-Islam, M., O'Connell, D., Graham, W. ve Gans, T., 2015, Electron dynamics and frequency coupling in a radio-frequency capacitively biased planar coil inductively coupled plasma system, *Plasma Sources Science and Technology*, 24 (4), 044007.

Żenkiewicz, M., 2007, Methods for the calculation of surface free energy of solids, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24 (1), 137-145.

Zhao, M., Li, H., Liu, W., Guo, Y. ve Chu, W., 2016, Plasma treatment of paper for protein immobilization on paper-based chemiluminescence immunodevice, *Biosensors and Bioelectronics*, 79, 581-588.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zahide TOSUN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : -
Telefon : [redacted]
Faks : -
e-mail : [redacted]

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Anadolu İmam Hatip Lisesi,Selçuklu, KONYA	1999
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya, Selçuklu, KONYA	2003
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuklu,KONYA	2006
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuklu, KONYA	2021

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2006-	Selçuk Üniversitesi	Araştırma görevlisi

UZMANLIK ALANI

Plazmalar, İnce film kaplamalar

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Tosun, Z., Akbar, D., Altan, H., 2009, The interaction of terahertz pulses with DC glow discharge plasma, *34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, Busan-Güney Kore, 21-25.

Tosun, Z.,2010, Fenilglioksim molekülünün titreşimlerinin analizi , *S.Ü. Fen Dergisi*, 36, 65-74. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)

Tosun, Z., Özmen, A., 2010, İzonitrosoasetofenon molekülünün titreşimlerinin analizi, *S.Ü. Fen Dergisi*, 36, 75-83, (2010). (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)

Karaoğlan, G., Tosun, Z., Akbar, D., Altan, H., 2011, Characterization of air-nitrogen-argon DC glow discharge plasma with THz time domain Sectroscopy, *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Terahertz and Mid Infrared Radiation*, 73-77.

Gursoy, M., Ucar, T., Tosun, Z., Karaman, M.,2016, Initiation of 2 Hydroxyethyl Methacrylate Polymerization by Tert Butyl Peroxide in a Planar PECVD System, *Plasma Processes and Polymers*, 13(4), 438-446.

Gursoy, M., Tosun, Z., Karaman, M., 2016, Synthesis of hyrdrophilic poly methacrylic acid thin films by initiated plasma enhanced chemical vapor deposition, *Chemistry Conference for Young Scientists 2016*, Blankenberge/ Belçika.

Erdogan, G., Guler, G., Kilic, T., Erdogan, B., Tosun, Z., Kivrak, H.D., Turkan, U., Ozcan, F., Gursoy, M., Karaman, M., 2016, Surface characterization techniques, In: Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications, Eds: Gursoy. M., Karaman, M., *Wiley-Vch*,Weinheim/Germany,p.67-115.

Karaman, M., Gursoy, M., Aykül, F., Tosun, Z.,Demirel, Z., Yıldız, H.B., 2017, Hydrophobic coating of surfaces by plasma polymerization in an RF plasma reactor with an outer planar electrode: synthesis, characterization and biocompatibility, *Plasma Science and Technology*, 284,343-350.

Tosun, Z., Karaman, M., 2017, Inductively Coupled Plasma Enhanced CVD of Crosslinked Poly(2-diisopropylamino)ethyl methacrylate, *EUROCVD21-Baltic ALD 15*, Linköping/ İsveç

Tosun, Z., Karaman, M., 2018, Plasma enhanced chemical vapor deposition of poly(diethyl aminoethyl methacrylate) in planar inductively coupled plasma system, *E-MRS Spring Meeting*, Strasbourg/Fransa.

Tosun, Z., Akbar, D., Bilikmen, S., Özmen, A., 2018, Wettability improvement of polymer surfaces by plasma treatment, *3rd International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2018)*, Adana/Türkiye.

Oktay, Z.M., Karaman, M., Tosun, Z., Ozmen, A., Sayin, U., 2018, ESR analysis of plasma modified cellulosic materials by PECVD method, *11th International Conference on Luminescence and ESR Dosimetry*, Gaziantep /Türkiye.

Oktay, Z.M., Tosun, Z., Karaman, M., Ozmen, A., Sayın, U., 2018, Esr analysis of radicals produced on cellulosic paper materials during plasma modification process, *14th Nanoscience & Nanotechnology Conference (NanoTR-14)*, Çeşme/İzmir.