



Elektro-Optik Sistemler İçin Koruyucu Nano Kaplamaların Geliştirilmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 114M233

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Özgenç EBİL

Mart 2018
İZMİR



ÖNSÖZ

Bu rapor Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2114M233 kod numarası ile desteklenen “Elektro-Optik Sistemler İçin Koruyucu Nano Kaplamaların Geliştirilmesi” başlıklı projenin sonuç raporudur. Projede savunma ve havacılık sektöründe kullanılan Elektro-Optik (EO) sistemlerindeki optik yüzeylerin fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı korunması sağlayacak kendi kendini temizleyebilen süper-hidrofobik kaplamaların Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) tekniği ile optik alttaşılar üzerinde üretilmelerinin mümkün olduğu ve üretilen bu kaplamaların optik performansı etkilemeden görevlerini yapabilecekleri ortaya konmuştur.

TÜBİTAK 'a sağlamış olduğu finansal destekten dolayı teşekkürlerimizi sunarız.

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
3. GEREÇ VE YÖNTEM	9
3.1 Polimer Film Karakterizasyonu	9
3.2 Malzeme Özelliklerinin Tespiti.....	10
3.3 Polimerik Malzemelerin Belirlenmesi.....	10
3.4 Optik Yüzeylerin Kaplanması ve Süreç Optimizasyonu.....	10
3.5 Performans Testleri.....	12
3.5.1 Neme Dayanıklılık Testi.....	12
3.5.2 Suda çözünürlük ve Şişme Testi.....	13
3.5.3 Tuzlu Su Çözünürlüğü testi.....	13
3.5.4 Yapışma Testi.....	13
3.5.5 Organik Çözgenlerde Çözünme Testi.....	13
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	15
4.1 Kaplama Kalınlığının Optik Geçirgenliğe Etkisi.....	16
4.2 Film Kalınlık Profili İçin Süreç Modellenmesi.....	17
4.2.1 iCVD Modeli Temelleri.....	18
4.2.2 Sınır Koşulları.....	20
4.3 Kalibrasyon ve Kaplama Koşulları.....	31
4.4 FTIR Analizi.....	33
4.5 SEM Analizi.....	35
4.6 Yüzey Pürüzlülüğü.....	36
4.7 OM ile Yüzey Analizi.....	37
4.8 Temas Açısı Ölçümleri.....	39
4.9 Ticari Optik Filtrelere Koruyucu Kaplama Uygulaması.....	40
4.10Optik Kaplama Performans Testleri.....	42
5. SONUÇ	44
KAYNAKLAR.....	50

TABLO LİSTESİ

Tablo 3-1. BK7 ve c-Si alttaşların özellikleri.....	11
Tablo 4-1. Bütil akrilatın iCVD polimerizasyon sürecinde kullanılan süreç parametreleri.....	25
Tablo 4-2. iCVD polimerizasyon sürecinde kullanılan süreç parametreleri ve kinetik parametreler.....	26
Tablo 4-3. Geliştirilen model tarafından belirlenen ve koruyucu kaplama üretiminde kullanılan iCVD süreç parametreleri.....	33
Tablo 4-2. Nem, şişme, suda şişme-çözünürlük, tuzlu suda çözünürlük test sonuçları.....	43

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1-1. Aselsan tarafından üretilen EO sistemlerden örnekler: 6x Gece görüş silah dürbünü (sol), ASIR Termal görüntüleme sistemi (orta), BOA termal silah dürbünü (sağ).....	2
Şekil 1-2. Bazı optik malzemelerin geçirgenliği.....	3
Şekil 2-1. iCVD sürecinin şematik olarak gösterimi.....	5
Şekil 2-2. iCVD ile üretilen polimer örnekleri: (A) PTFE (katı hal NMR), (B) PMMA (FTIR spektrumu), (C) polialkil akrilatlar (FTIR spektrumu), (D) PHEMA (NMR), ve (E) P(MAA-EA) (FTIR spektrumu)	6
Şekil 2-3. iCVD polimerlerle kaplanmış 3-Boyutlu malzemeler. (A) Silisyum askılar plazma CVD ve iCVD karşılaştırması, (B) mikro gözenekli membranların iCVD ile kaplama öncesi ve sonrası, (C) iCVD polimer ile kaplanmış silika mikro kürelerde topaklanmanın engellenmesi ve spreycaplama ile karşılaştırılması, (D) karbon nano tüplerin polimerik ince film ile kaplanmadan önce ve sonra çekilen elektron mikroskop resimleri (Lau vd., 2003, 2006c-d, 2007).....	7
Şekil 3-1. İYTE Kimya Mühendisliği bölümünde kurulan iCVD sistemi (sol), vakum kazanı ve filament sistemi (sağ).....	11
Şekil 3-2. iCVD sisteminin şematik gösterimi.....	11
Şekil 3-3. İş paketleri ve kullanılan yöntemlerin proje süresince uygulanmasını gösteren şema.....	14
Şekil 4-1. (a) BK7 cam, (b) PGMA film ve (c) PPFDA film için optik geçirgenlik değerleri.....	16
Şekil 4-2. Bütil akrilat iCVD polimerizasyonu için deneysel ve hesaplanan polimerizasyon hızlarının karşılaştırılması (sol) ve $Pm/P_{sat}=0.083$ için 10 cm çapındaki alttaş üzerinde polimer film kalınlık değişimini gösteren model çıktısı (sağ).....	26
Şekil 4-3. $Pm/P_{sat}=0.083$ 'de gerçekleştirilen bütil akrilat polimerizasyonu sırasında reaktör içindeki bileşenlerin (a) toplam akış hızları (m/s) ve (b) sıcaklık dağılımı (K).....	27
Şekil 4-4. $Pm/P_{sat}=0.083$ 'de gerçekleştirilen bütil akrilat polimerizasyonu sırasında reaktör içinde (a) monomer, (b) başlatıcı, (c) radikal ve (d) argon mol kesirlerini gösteren model çıktıları.....	29

Şekil 4-5. Toplam akış hızının 3.7 sccm olduğu farklı monomer/başlatıcı oranlarının kullanıldığı n-BA polimerizasyonlarında alttaş yüzeyinden 1.5 cm yukarıda ve simetri eksenine olan orta hat boyunca gaz fazındaki bileşenlerin mol kesirlerinin değişimini gösteren model çıktıları (akış yönü soldan sağa doğrudur).....	30
Şekil 4-6. Başlatıcı olarak kullanılan TBPO, GMA ve PFDA monomerleri için kalibrasyon grafikleri.....	31
Şekil 4-7. PGMA film için kaplama hızının basınca bağlı değişimi (T _{alttaş} =35 oC, T _{filamen} =330 oC, FGMA=1.5 ccm, FTBPO=1 ccm).....	32
Şekil 4-8. GMA monomeri ve PGMA polimeri (a), PFDA monomeri ve PPFDA polimeri, ve (c) P(GMA-PFDA) kopolimerlerine ait FTIR spektrumları.....	34
Şekil 4-9. PGMA kaplamaların FTIR spektrumları: (a) ısıtma işlemi öncesinde, (b) 100°C'de ısıtma işlemi sonrasında ve (c) 200°C'de ısıtma işlemi sonrasında.	35
Şekil 4-10. Homopolimer ve kopolimer filmlerin SEM görüntüleri: (a) PGMA, (b) PPFDA, (c) P(GMA-PFDA)-1, ve (d) P(GMA-PFDA)-2.....	36
Şekil 4-11. Üretilen homopolimer ve kopolimer filmlerin AFM yüzey görüntüleri: (a) c-Si alttaş, (b) homopolimer PGMA, (c) homopolimer PPFDA, (d) P(GMA-PFDA)-1 kopolimer, ve (e) P(GMA-PFDA)-2 kopolimer kaplama.....	37
Şekil 4-12. BK7 cam alttaş üzerinde kaplamaların OM resimleri: (a) homopolimer PGMA, (b) homopolimer PPFDA, (c) P(GMA-PFDA)-1 kopolimer, ve (d) P(GMA-PFDA)-2 kopolimer.....	38
Şekil 4-13. Homopolimer ve kopolimer kaplamalar için c-Si alttaş üzerinde ölçülen temas açıları.....	39
Şekil 4-14. Astrodon Gen 2 RGB filtre seti ve dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği (üretici tarafından ölçülen).....	40
Şekil 4-15. Astronomik CLS-CCD filtre ve dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği (üretici tarafından ölçülen).....	40
Şekil 4-16. 500 nm kalınlığında P(GMA-co-PFDA) polimer ile kaplanan Astrodon Gen 2 RGB filtre seti için dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği.....	41
Şekil 4-17. 500 nm kalınlığında P(GMA-PFDA) polimer ile kaplanan Astronomik CLS-CCD optik filtre için dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği.....	42
Şekil 4-18. P(GMA-PFDA)-2 kopolimer kaplamanın yapışma testi öncesi (a) ve sonrası (b) 5x büyütme ile çekilen optik mikroskop resimleri.....	44



ÖZET

EO sistemlerde kullanılan mercek, ayna, prizma vb. optik elemanlar oldukça zorlu ve değişken çalışma şartlarına maruz kaldıklarından, üretim maliyeti oldukça yüksek olan ve tamir imkânı olmayan bu optik malzemelerin fiziksel ve kimyasal etkenlerden korunması büyük önem taşımaktadır.

Bu projede özellikle savunma ve havacılık sektöründe kullanılan EO sistemlerindeki optik yüzeylerin fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı korunması sağlayacak kendi kendini temizleyebilen süper-hidrofobik kaplamaların geliştirilmesi ve Kimyasal Buhar Biriktirme tekniği kullanılarak üretilmesi araştırılmıştır.

Filmlerin korucu kaplama olarak performansı MIL-F-48616 standardında belirtilen neme dayanım, suda şişme ve çözünürlük, tuzlu suda şişme ve çözünürlük, yapışma ve organik sıvılarda çözünürlük testleri ile ölçülmüştür. Özellikle çapraz bağlı P(GMA-PFDA) kopolimer kaplamaların bütün performans testlerini optik performans kaybı olmadan başarıyla geçtiği tespit edilmiştir. Bu testlere ilave olarak ticari optik renk filtrelerine ve seçici geçiren ışık kirliliği filtrelerine uygulanan 500 nm kalınlığında P(GMA-PFDA) koruyu kaplamalar da MIL-F-48616 testlerini başarıyla geçmiş, projede geliştirilen korucuyu kaplamaların gerçek uygulamalarda kullanımın mümkün olduğunu göstermişlerdir.

Anahtar Kelimeler: Optik kaplama, polimer ince film, kimyasal buhar biriktirme



ABSTRACT

The protection of optical surfaces such as mirrors, lenses and prisms that are used in Electro-Optical (EO) systems from elements are crucial due to high manufacturing and maintenance costs associates with these systems.

The main goal of this project is to improve the service life and to lower the maintenance cost of EO systems especially used in military and civil aviation by enhancing the physical and chemical properties of optical surfaces using protective nano-coatings.

Optical performance tests of protective polymer films were performed based on humidity, swelling in water, salt water solubility, adhesion and solubility in organic solvents tests described in MIL-F-48616 standard. Cross-linked P(GMA-PFDA) copolymer coatings showed excellent mechanical properties and protection against elements without any loss in optical performance. In addition, 500 nm thick cross-linked P(GMA-PFDA) coatings showed excellent protection when applied on commercial color and narrowband light pollution optical filters and passed all tests described in MIL-F-48616 standard with a great potential for commercialization of the project outcomes.

Keywords: Optical coatings, polymer thin-films, chemical vapor deposition



1. GİRİŞ

Bu projede özellikle savunma ve havacılık sektöründe kullanılan EO sistemlerindeki optik yüzeylerin fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı korunması sağlayacak kendi kendini temizleyebilen süper-hidrofobik kaplamaların geliştirilmesi ve Kimyasal Buhar Biriktirme tekniği kullanılarak üretilmesi araştırılmıştır.

EO sistemler oldukça zorlu ve değişken çalışma şartlarına maruz kaldıklarından (ani sıcaklık değişimi, nem, toz, sis, fiziksel darbe, titreşim, radyasyon vb.) üretim maliyeti oldukça yüksek olan ve tamir imkânı olmayan mercek, ayna, prizma gibi optik yüzeylerin dış etkenlerden korunması büyük önem taşımaktadır. Bu fiziksel etkenlere ek olarak, asidik/bazik kimyasallar ile optik yüzeylere zarar verebilecek gazlardan da (jet yakıtı, dizel ve benzin buharı vb.) koruma sağlanmalıdır. Son yıllarda özellikle savunma ve havacılık sektöründe dışa bağımlılığı azaltmayı ve yüksek teknolojiye sahip ürünlerin yerli kaynaklarca geliştirilmesini amaçlayan 'millileştirme' çalışmaları hız kazanmıştır. Savunma ve havacılık sektöründe önemli yer tutan EO sistemler giderek artan önemleri ve artan uygulama çeşitlilikleri nedeniyle oldukça büyük bir pazar yaratmışlardır. Bu çerçevede gece görüş sistemleri, uzaktan algılama, nişangah ve benzeri uygulamalar için prizma, ayna, lens vb. optik malzemeler ile astronomi uygulamalarında kullanılan optik araçların (teleskop aynaları, mercekler, odak düşürücüler vs.) hem yerli imkanlarla üretilmesi hem de performanslarının eşdeğer ithal ürünlerle karşılaştırılabilir olması gerekmektedir.

Türkiye'de özellikle savunma sanayi ile sivil havacılık ve güvenlik sektöründe kullanımı giderek artan EO sistemlerin büyük bir bölümü halen ithal edilmektedir. Bununla birlikte son yıllara 'millileştirme' programı çerçevesinde Savunma Sanayi Müsteşarlığı ve Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığının destekleri ile bu alanda üretim ve montaj yapan şirket sayısında ciddi bir artış gözlenmiştir. Özellikle Aselsan, Havelsan, Roketsan gibi vakıf şirketleri ile Fotoniks Askeri Elektronik ve Elektro Optik Sistemleri San. Tic. Ltd. Şti. gibi özel sektör şirketlerinde montaj ve üretimi yapılan EO sistemler yurt dışında üretilen benzer sistemler ile performans olarak yarışabilir hale gelmişlerdir. Ülkemizde montajı ve üretimi yapılan EO sistemler arasında Aselsan tarafından üretilen, Hava Platformları Lazer Hedef İşaretleme Cihazı (HP-LHIC), ASEFLIR 300T Termal Görüntüleme Sistemi, AAS 44 Aviyonik Nişancı Termal Görüş Sistemi, ASELPD Hedefleme Sistemi, DNTSS Gündüz Gece Termal Nişangah Sistemi, ŞAHİNGÖZÜ Elektro-Optik Sensör Sistemi, ASIR Termal Görüntüleme Sistemi, STINGER Termal Nişangahı, Çok Darbeli Lazer Mesafe Ölçüm Cihazı, AN-AVS 6 Pilot Gece Görüş Gözlüğü, Piton Termal Silah Dürbünü, BOA Termal Silah Dürbünü, GÖZCÜ Elde Taşınabilir

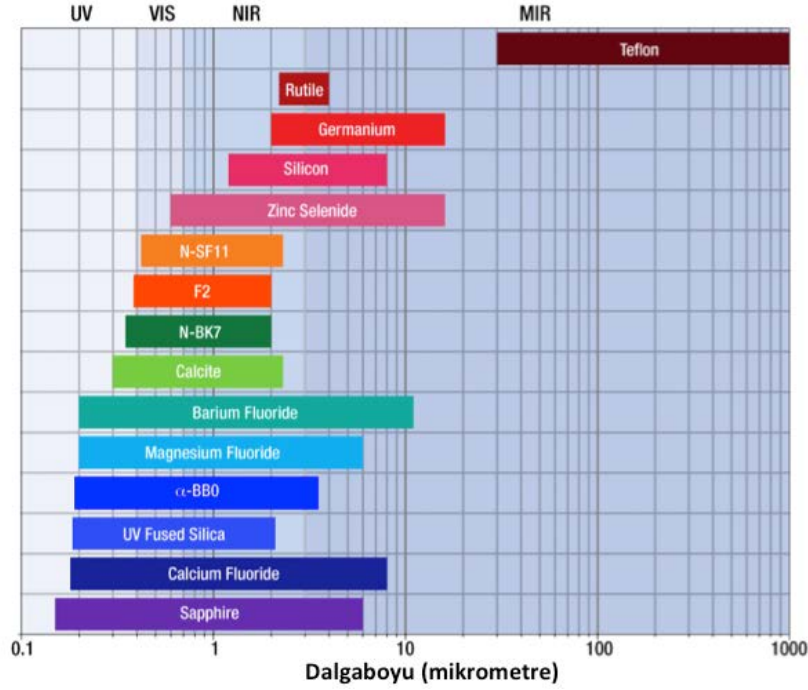
Entegre Elektro-Optik Sensör Sistemi, ÖNCÜ Termal El Dürbünü, TARSUS Taktik Topçu Yer Ölçme Sistemi, BTR Termal Nişangahı, ATS-T T Serisi Termal Nişangahı, GÜNGÖR Gündüz Görüş Kamerası, LİAS Lazer İkaz Alıcı Sistemi ve özel sektörden Fotoniks Askeri Elektronik ve Elektro Optik Sistemleri San. Tic. Ltd. Şti. tarafından üretilen M983, M953, M2124 gece görüş sistemleri, Atlas, Aydıngöz, AV-8, Çöl kedisi, Nanogöz, SKTK 1-3, Topuz, Tekgöz, Çokgöz termal görüş sistemleri ile gündüz optik sistemleri ve lazer sistemleri sayılabilir. Bununla birlikte bu şirketlerce montajı ve üretimi yapılan EO sistemlerde kullanılan optik yüzeylerin fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı korunması EO sistemlerin kullanım süresini ciddi derecede uzatacak ve bakım masraflarında da önemli düşüştürmeler neden olacaktır. Bu koruma aynı zamanda şimdiye kadar bu tür optik malzemelerin kullanımının mümkün olmadığı bazı uygulamaları da mümkün kılacaktır.



Şekil 1-1. Aselsan tarafından üretilen EO sistemlerden örnekler: 6x Gece görüş silah dürbünü (sol), ASIR Termal görüntüleme sistemi (orta), BOA termal silah dürbünü (sağ).

Gece görüş sistemleri, uzaktan algılama, nişangah ve benzeri uygulamalar için prizma, ayna, lens vb. optik malzemeler ile astronomi uygulamalarında kullanılan optik araçların (teleskop aynaları, mercekler, odak düşürücüler vs.) birçok farklı malzemeden üretilmektedir. Bu malzemeler arasında safir, silika, kalsit (CaCO_3), F_2 , germanyum (Ge), kuvars, BaF_2 , N-BK7, CaF_2 , Teflon, MgF_2 , Zense, Ohara FPL cam (özellikle S-FPL51 ve S-FPL53 eşdeğeri) ile diğer dielektrik (organik / inorganik) malzemeler ve bazı metaller (Al, Ag vb.) sayılabilir. Ancak bu malzemelerden yapılan optik yüzeyler nadiren düz bir yüzeye sahip olup, genelde belli dalga boyları arasında kalan elektromanyetik dalgaları kırma, odaklama ve saçtırma için parabolik, hiperbolik vb. geometride üretilmektedir. Üretim sırasında optik yüzeylerin genelde en az $\lambda/4$ (λ : dalga boyu) hassasiyete kadar yüzey pürüzlülüğünün giderilmesi gerekir. Bu hassasiyet bazı özel uygulamalarda $\lambda/10$ 'a kadar çıkmaktadır. Hammadde olarak pahalı olan optik malzemelerin yüksek hassasiyette işlenmesi de EO sistemler için oldukça yüksek üretim maliyetlerine yol açmaktadır. Özellikle savunma ve havacılık sektöründe kullanılan EO sistemlerin ağır çalışma koşulları, optik yüzeylerin fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı korunmasını gerektirmekle birlikte, optik performansı kötü yönde etkilemeyecek koruyucu

kaplamalar halen pahalı, etkisiz ya da pratik değildir. *Bunun en önemli nedenlerinde biri de düz olmayan yüzeylerde düşük sıcaklıkta nanometre hassasiyette (en az $\lambda/10$) kalınlık kontrolüne sahip ve düşük maliyetli ince film üretim tekniklerinin olmamasıdır.* İnorganik malzemelerden üretilmiş optik yüzeylerde (lens, ayna, prizma) fiziksel ve kimyasal etmenlerden kaynaklanan çizik, çatlak, leke, pürüzlülük ve korozyon, yurtdışında üretimi neredeyse olmayan ve oldukça pahalı bu parçaların genelde hurdaya çıkarılarak yenileriyle değiştirilmesini gerektirmektedir.



Şekil 1-2. Bazı optik malzemelerin geçirgenliği.

Projede temel amaç EO sistemlerde kullanılan optik yüzeylerin kimyasal ve fiziksel etkilere karşı korunmasını sağlayacak, optik performansı etkilemeyen kendi kendini temizleyebilen süper-hidrofobik polimerik ince filmlerin Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) tekniği kullanılarak üretilmesidir. Kimyasal Buhar Biriktirme tekniklerinden biri olan Başlatılmış Kimyasal Buhar Biriktirme (Initiated-Chemical Vapor Deposition, iCVD) teknolojisi üretim maliyeti, düşük sıcaklık, 3-boyutlu geometri, film kalınlığı ve mikro yapısı kontrolü gibi parametreler göz önüne alındığında fiziksel ve kimyasal koruma amaçlı polimer ince-filmlerin üretimini mümkün kılmaktadır. Koruyucu kaplamalar polimer (kırınım indeksi: 1.30-1.70) tabanlı ve 10-1000 nanometre kalınlıklarında üretilmiştir. Flor içeren polimerler yüksek kimyasal dayanıklılığı, süper hidrofobik yüzeyi ve yüksek ısı dayanıklılığı nedeniyle spektroskopik, astronomik, uzaktan algılama ve güvenlik (300 Ghz-10 Thz görüntüleme) alanında yüksek potansiyele sahiptir. Bu nedenlerden ötürü flor içeren polimerlerin koruyucu kaplamalarda da kullanımı, görünür dalga boylarında optik geçirgenliği yüksek olan (>90%) akrilat ve metakrilat tabanlı



vinil polimerler ile birlikte kullanımı mekanik özelliklerin iyileştirilmesi bakımından önemlidir. Böylece bu tip kopolimerler optik malzemeler üzerinde ince film halinde koruyucu kaplama olarak kullanıldığında kabul edilebilir ışık kaybı ile fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı yüksek koruma performansı sağlar.

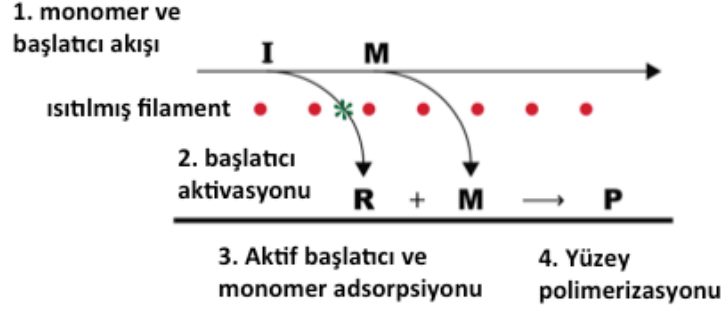
Kaplamalar için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (İYTE) Kimya Mühendisliği bölümünde kurulmuş olan KBB sistemi modifiye edilerek iCVD sistemine dönüştürülmüştür. Bu sistem düşük vakum altında çalıştığından ve kaplamada kullanılan kimyasallar buhar fazında olduğundan sadece düz yüzeyler değil, her türlü 3 boyutlu (konkav, açılı, gözenekli) malzeme kaplanabilmektedir. Polimer/inorganik hibrit kaplamalar optik özellikleri fazla değiştirmeden etkin kimyasal koruma sağlanmasında tercih edilebilirler.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu projede geliştirilen kaplamaların üretilmesinde kullanılan iCVD teknolojisi ilk olarak Massachusetts Institute of Technology (MIT)'de Dr. Ken Lau ve Dr. Karen Gleason tarafından geliştirilmiş olup, inorganik ince filmler için kullanılan KBB teknolojisinin polimerik malzemeler için özel bir uygulaması olarak düşünülebilir. iCVD teknolojisi buhar-yüzey reaksiyonları sonucunda hemen hemen her tür yüzeyde ve düşük sıcaklıkta polimer ince filmlerin elde edilmesini sağlar. Diğer KBB metotlarından farklı olarak iCVD sürecinde polimerizasyon reaksiyonu termal ya da UV ışık ile aktive edilen radikaller (başlatıcı molekül) tarafından başlatılır. Bu yönüyle sıvı tabanlı klasik serbest radikal polimerizasyonuna benzemekle birlikte iCVD metodu sıvı bir çözücü içermez. Bu yöntemin şematik olarak gösterimi Şekil 2-1'de verilmiştir. Monomer ve başlatıcı molekül buhar olarak (0.1-10 sccm) düşük vakum altında (0.1-10 Torr) beslenir. Başlatıcı molekül sıcak filament (250-300 °C) üzerinde gaz fazında aktive edilirken monomer bu sıcaklıkta zarar görmez. Kaplama yapılacak yüzey monomer adsorpsiyonunu arttırmak üzere soğutulabilir. Polimerizasyon reaksiyonu monomer ve aktive edilmiş başlatıcı molekül ile yüzeyde gerçekleşir.

Bu yöntemde başlatıcı olarak kullanılan kimyasal vakum kazanında ısıtılmış filament yüzeyinde ya da UV ışık altında bozunarak radikal molekülleri oluşturur. Bu radikaller daha sonra serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonunu, sıcaklığı kontrol edilen yüzey üzerine absorbe olmuş monomer molekülleri ile reaksiyona girerek başlatırlar. Literatürde kullanılmış başlatıcı kimyasallar arasında perfluorooctane sulfonyl fluoride (Lewis vd., 2001), perfluoro-1-butanefluoride (Laird vd., 2013), triethylamine (Chan ve Gleason, 2005), tert-butyl

peroxide (Mao ve Gleason, 2004), tert-amyl peroxide (Lau 2006) ve tert-butyl peroxybenzoate (Xu ve Gleason, 2011) sayılabilir.

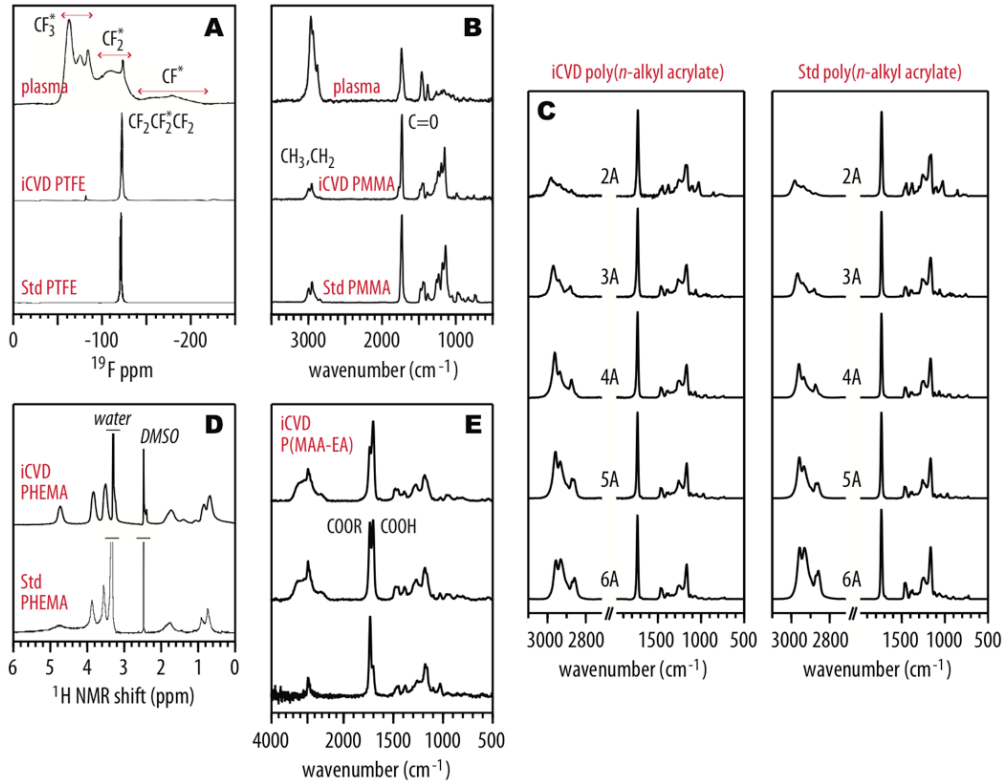


Şekil 2-1. iCVD sürecinin şematik olarak gösterimi.

Literatürde daha önce yapılan çalışmalar sonucunda iCVD tekniği ile n-alkyl acrylate, methyl methacrylate, glycidyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate ve tetrafluoroethylene gibi birçok homo polimerin başarılı bir şekilde ince film halinde üretilebileceği gösterilmiştir (Lau vd., 2000, 2003, 2006a-c; Bose vd., 2009; Bose vd., 2010). Ayrıca sıvı faz polimerizasyonunda kullanılan monomerleri ve başlatıcıları bu teknik ile kullanarak yüksek kalitede polimerler sentezlenmiştir. Aynı zamanda literatürde iCVD yöntemiyle fonksiyonel moleküllerin reaktif grup içeren polimerlere bağlanmasıyla floresans yapabilen özel polimerlerin üretimi de gösterilmiştir (Lau vd., 2006c; Kolb vd., 2001). Bunlara ek olarak iCVD ile üretilen metakrilik polimerlerin pH'a duyarlı kontrollü ilaç salınımı için uygun olduğu da gösterilmiştir (Lau vd., 2007, 2008). Böylece iCVD tekniği ile klasik sıvı tabanlı polimerizasyon kimyasını kullanarak ve çözücü vb. sıvıların neden olduğu problemlerden kaçınarak daha önce mümkün olmayan yeni uygulamaların ve ürünlerin geliştirilmesi sağlamıştır. Yüksek enerji nedeniyle kimyasal seçiciliğin olmadığı plazma-KBB süreçlerinden farklı olarak 'nazik' iCVD tekniği ile monomer üzerindeki fonksiyonel gruplar polimerizasyon sırasında zarar görmez (Lau vd., 2000, 2003, 2006a-c; Bose vd., 2009; Bose vd., 2010).

DeneySEL çalışmaların yanısıra iCVD polimerizasyon reaksiyonları teorik olarak da incelenerek klasik yöntemlerden farklı ara reaksiyonların ve önemli gaz faz reaksiyonlarının tespiti ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında density functional theory (DFT) ile polytetrafluoroethylene (PTFE) gaz faz reaksiyonlarının tespiti (Lau vd., 2000), kinetik süreç modellemesi ile iCVD ile üretilen akrilik polimerlerin klasik yöntemlerle üretilmiş polimerler ile karşılaştırılması (Lau vd., 2006b), metakrilik asit kopolimerleri üretiminde komonomer aktivasyon oranlarının hesaplanarak sıvı faz polimerizasyonlarında gözlenen aksine hidrojen bağlarının polimerizasyon reaksiyonuna etki etmediklerin ispatlanması (Lau vd., 2007)

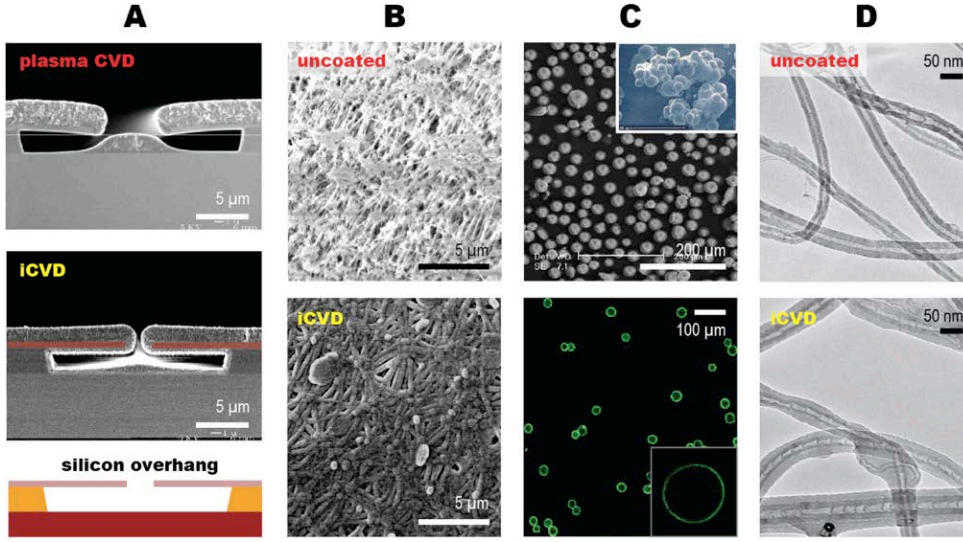
gösterilebilir. Bu çalışmalara ek olarak son yıllarda iCVD polimerizasyon kinetiğinin oldukça geniş bir basınç aralığında Langmuir Hinshelwood mekanizmasını takip ettiği gösterilmiştir. Bu çalışmaların ışığında kritik iCVD süreç parametreleri oldukça detaylı bir şekilde incelenmiş ve yeni polimerler için süreç geliştirme işleminin ve çalışma aralığının tespitinin kolaylıkla yapılması mümkün hale gelmiştir.



Şekil 2-2. iCVD ile üretilen polimer örnekleri: (A) PTFE (katı hal NMR), (B) PMMA (FTIR spektrumu), (C) polialkil akrilatlar (FTIR spektrumu), (D) PHEMA (NMR), ve (E) P(MAA-EA) (FTIR spektrumu).

Yeni fonksiyonel polimerik malzemelerin tasarımı ve üretiminin mümkün kılınmasının yanısıra, iCVD yöntemi ile sadece düz yüzeyler değil, 3 boyutlu, gözenekli, esnek her türlü yüzey oldukça düşük sıcaklıklarda polimerik ince filmler ile kaplanabilmektedir. Bu özellik klasik sıvı içeren polimerizasyon ve polimer kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında projede önerilen iCVD yönteminin en büyük avantajıdır. Literatürde bu yönde yapılmış çalışmalar arasında kaplama yapılan yüzeyler arasında kumaş, kâğıt, plastik, silisyum ve diğer inorganik yarı iletken malzemeler, cam, mikro-gözenekli membranlar karbon nano tüpler vs. sayılabilir (Lau vd., 2003, 2006a, 2006c, 2007). Elektron mikroskobu ile yapılan incelemeler sonucunda iCVD tekniği ile birkaç nanometre kalınlığında polimerik filmlerin 3-boyutlu (gözenekli) yapıların içlerini tamamen kaplayabildiği gösterilmiştir. Herhangi bir çözücünün olmadığı süreç ile

sıvılarda gözlenen yüzey gerilimi ve viskozite problemleri olmadan her tür yüzeyde ve düşük sıcaklıkta kontrol edilebilir mikroyapıda polimer ince filmler üretilebilir. Kaplama yapılacak yüzeyi etkileyecek sıvı ve kimyasallara ihtiyaç duymaması nedeniyle, sıvı tabanlı polimerizasyon ve dönel-kaplama (spin-coating) gibi klasik yöntemlerin uygulanamadığı durumlarda iCVD bu avantajları nedeniyle öne çıkmaktadır.



Şekil 2-3. iCVD polimerlerle kaplanmış 3-Boyutlu malzemeler. (A) Silisyum askılar plazma CVD ve iCVD karşılaştırması, (B) mikro gözenekli membranların iCVD ile kaplama öncesi ve sonrası, (C) iCVD polimer ile kaplanmış silika mikro kürelerde topaklanmanın engellenmesi ve spray kaplama ile karşılaştırılması, (D) karbon nano tüplerin polimerik ince film ile kaplanmadan önce ve sonra çekilen elektron mikroskop resimleri (Lau vd., 2003, 2006c-d, 2007).

Bunlara ek olarak polimerik ince filmlerin kaplama yapılacak yüzey üzerinde belirli bir desen (kalıp) oluşturması isteniyorsa, UV ışık ile aktive edilen başlatıcı ve maske kullanılarak hemen hemen her tür malzeme üzerinde kaba desenler (mm mertebesinde) oluşturmak mümkündür. Buna ek olarak iCVD yöntemiyle mikrometre ya da nanometre düzeyinde bir desen oluşturmak da mümkündür. Literatürde bu yöntemle üretilmiş PGMA ince filmlerin pozitif UV ve elektron demet litografisinde resist olarak kullanımıyla 100 nm hassasiyete ulaşılabileceği gösterilmiştir (Mao vd., 2004; Yoshida vd., 2012). Coclite ve ekibi, literatürde iCVD yöntemi ile üretilen polimerik filmler ilde yüzeyde desen oluşturulması ve üretilen polimerik filmlerin çeşitli litografik süreçlerde resist olarak kullanımı ile ilgili oldukça detaylı çalışmaları derlemiştir (Coclite vd., 2013).

Proje amaçları doğrultusunda en çok ilgiyi kuşkusuz düşük yüzey enerjisine sahip olan flor içeren polimerlerin iCVD ile üretimi çekmektedir. Kendi kendini temizleme, kir tutmama, biyoyumlu olmaları ve düşük dielektrik katsayıları nedeniyle bir çok uygulama alanına sahip olan bu polimerlerden PPFDA'nın iCVD yöntemi ile üretimi konusunda literatürde bir çok çalışma vardır (Haller vd., 2011; Coclite vd., 2012; Gupta ve Gleason 2006; Baxamusa ve Gleason 2009; Lau ve Gleason 2007; Coclite vd., 2013). Buna ek olarak iCVD yönteminin bir diğer avantajı da floro monomerlerin başka monomerlerle birlikte kullanımı ile kopolimer üretilebilmesidir. Bu sayede çok fonksiyonlu polimerik filmlerin uygulama amacına göre tasarlanması ve kontrollü bir şekilde üretilmesi mümkündür. Örnek olarak süper hidrofobik p(PDFA) polimerinin HEMA, MAA (Coclite vd., 2013), ve DVB (Ragunathan vd., 2012) ile kopolimerleştirilmesi verilebilir. Teknolojik olarak günümüzün en önemli polimerlerinden biri olarak kabul edilen politetrafloroetilen (PTFE, Teflon), iCVD yöntemi ile üretilebilmektedir. Düşük yüzey enerjisi, süper hidrofobik özelliği, yüksek kimyasal dayanıklılığı, CF₂ gruplu yapısı, düşük kırınım indisi ve di-elektrik katsayısı, düşük sürtünme katsayısı ve oldukça yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı sayesinde birçok endüstriyel uygulama tercih edilen bir polimer olmasına rağmen, çözücülerdeki düşük çözünürlüğü nedeniyle geleneksel polimerizasyon teknikleri ile ince film halinde üretilmesi oldukça zahmetlidir. İnce film Teflon KBB teknolojisinin bir alt teknolojisi olan ve iCVD yöntemine oldukça benzer HWCVD tekniği ile monomerlerin filament üzerinde termal bozunumu ve aktivasyonu ile de üretilebilmektedir (Limb vd., 1996). Ancak HWCVD yöntemi ile kimyasal seçicilik, yani monomer üzerindeki fonksiyonel grupların korunumu yapılamamaktadır. Teflon ince filmlerin iCVD yöntemi ile üretimi için en çok kullanılan başlatıcı perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOS)'dir (Lewis vd., 2001). PFOS'un ısıtılmış filament üzerinde bozunumu ile (CF₂)₇CF₃ radikalleri oluşur. Isıtılmış filament aynı zamanda polimerizasyon için kullanılan hexafluoropropylene oxide (HFPO)'nun da bozularak radikallerle polimerizasyon reaksiyonunu başlatmasına yardımcı olur. PFOS'a ek olarak perfluorobutane sulfonyl fluoride (CF₃(CF₂)₃SO₂F, PBFS)'da başlatıcı olarak kullanılabilir (Laird vd.,2013).

Görülebileceği üzere literatürde göreceli yeni bir teknik olan iCVD ile yapılmış onlarca çalışma olmasına rağmen gerek uygulama alanı gerekse kullanılan kopolimer olarak bu projeye benzer bir çalışma yoktur. iCVD ile üretilen polimerik ince filmlerin optik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanarak, üretimi pahalı, tamiri mümkün olmayan optik yüzeylerin dış etkenlerden korunması için koruyucu kaplama olarak kullanımı literatürde ilk kez gerçekleştirilmiş ve sonuçlar iki ayrı makale olarak paylaşılmıştır.



3. GEREÇ VE YÖNTEM

Proje süresince gerçekleştirilen çalışmalar 3 Ana İş Paketi (İP) altında organize edilmiştir. İP 1 Kapsamında yapılan çalışmalarda projeyi destekleyen kuruluşlardan (Fotoniks ve SAVTAG) montajı ve/veya üretimi yapılan EO sistemlerde kullanılan ve koruyucu kaplama ile korunması istenen optik malzemelerin temini yapılmıştır. Buna ek olarak optik malzemelerin yüzeyleri Elektron Mikroskobu (EM) ve Atomik Güç Mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AFM) ile incelenecek, yüzey özellikleri belirlenmiştir. Yine bu iş paketi içinde İYTE Kimya Mühendisliğindeki KBB sistemi modifiye edilerek (yağsız kuru pompa, sıcaklık kontrol sistemi, lazer interferometre vs.) iCVD sistemine dönüştürülmüştür. İP 2'de ise İP 1'de belirlenen polimer malzemeler ile (PGMA ve PPDFA) ince film halinde kaplamalar iCVD sistemi ile üretilmiş ve süreç optimizasyonu tamamlanmıştır. Yaklaşık 12 ay süren İP 3'de ise önceki iş paketlerinin çıktıları kullanılarak kendi kendini temizleyebilen süper-hidrofobik polimerik ince filmlerin iCVD yöntemiyle temin edilen optik malzemeler üzerinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, üretimi yapılan koruyucu kaplamaların karakterizasyonları Elektron Mikroskobu ve Atomik Güç Mikroskobu ile yapılmış, optik koruyucu kaplama olarak performansları MIL-F-48616 ve MIL-C-48497A askeri standartları kullanılarak ölçülmüştür (EverySpec LLC, 2018). Ayrıca 2 ayrı firma tarafından gönderilen ve ticari olarak kullanılan EO optik malzemeler İP 1 ve İP 2' geliştirilen koruyucu polimerik filmler ile kaplanarak gerekli karakterizasyonları ve testleri yapılarak firmalara geri gönderilmiştir.

Proje süresince koruyucu kaplamaların üretilmesi, karakterizasyonu ve performans testlerinde ise aşağıda kısaca özetlenen yöntemler kullanılmıştır:

3.1 Polimer Film Karakterizasyonu

Temin edilen optik yüzeylerin ve üretilen koruyucu kaplamaların yüzey karakterizasyonu için İYTE Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan Elektron Mikroskobu (FEI Quanta250 ve Oxford EDX sistemi) ve Atomik Güç Mikroskobu (Nanosurf-Flex Axiom) kullanılmıştır. Bunlara ek olarak yüzeydeki çizik, delik, vb. hasarların tespiti için BEL MPL-2 polarize mikroskobu kullanılmıştır. PerkinElmer Inc.-Spectrum BX FTIR Spektrometre ile üretilen filmlerin ve kullanılan monomerlerin kimyasal kompozisyonu tayin edilmiştir. Üretilen filmlerin kalınlığı Mprobe-Vis20 sistemi ile ölçülmüş, filmlerin temas açılarının tespiti içinse Theta Optical Tensiometer sistemi kullanılmıştır.

3.2 Malzeme Özelliklerinin Tespiti

Kaplama yapılan optik malzemeler iki farklı firma tarafından gönderilmiş olup bu malzemelere ait özellikler (ısısal ve elektriksel iletkenlik, ısısal genleşme katsayısı, mekanik özellikler vs.) için analiz yapılmamış, firmalar tarafından verilen değerler kullanılmıştır.

3.3 Polimerik Malzemelerin Belirlenmesi

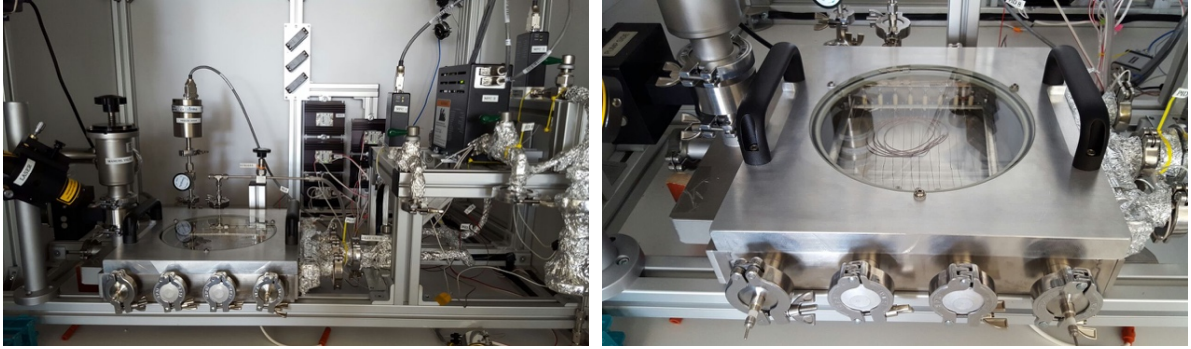
Uygulama kriterleri temel alınarak EO sistemde kullanılan optik yüzeyi temsil eden bir model Comsol Multiphysics ve Matlab yazılımları kullanılarak geliştirilmiş ve optimizasyon modülü kullanılarak uygulama kriterlerini sağlayacak bir koruyucu kaplama için gerekli malzeme özellikleri (kırılma indisi, kalınlık, yoğunluk, yüzey pürüzlülüğü, dielektrik katsayısı vs.) belirlenmiştir.

3.4 Optik Yüzeylerin Kaplanması ve Süreç Optimizasyonu

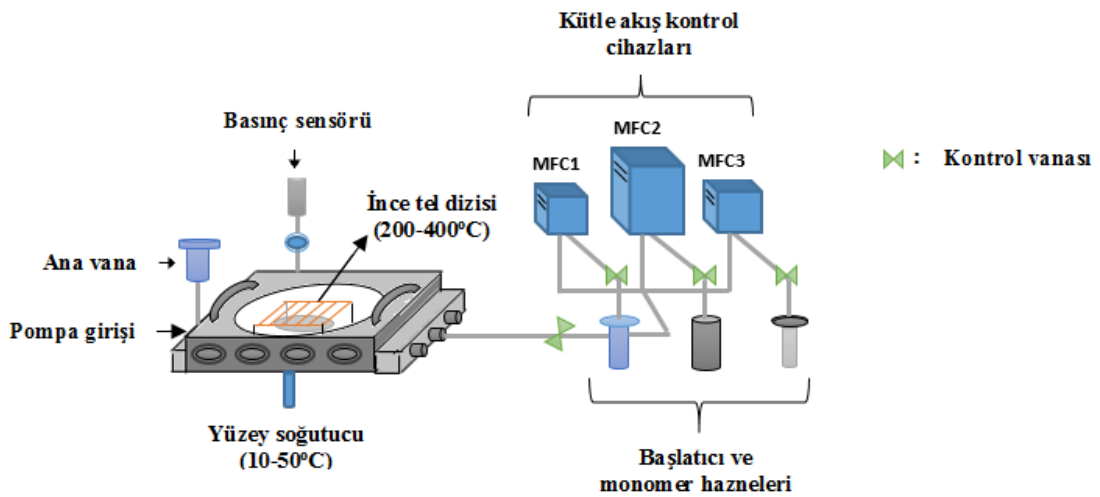
Koruyucu kaplamaların üretimi için “Literatür Özeti” bölümünde detaylı bir şekilde açıklanan ve Kimyasal Buhar Biriktirme yönteminin polimerik malzemelere uyarlanmış bir metodu olan iCVD yöntemi kullanılmıştır. BK7 ve tek kristal silisyum (c-Si) alttaşların kaplanması öncesinde yüzeylerin temizlenmesi şarttır. Cam alttaşların temizliği için kesilen alttaşlar 90 °C’de ultrasonik banyoda katkı maddesi içermeyen sabunlu suda 20 dakika bekletilip, oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 20 dakika boyunca durulup vakum etüvde oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kullanıma kadar desikatörde saklanmıştır. Cam alttaşlar iCVD ile polimerik film kaplama öncesinde dönel kaplama cihazında izopropil alkol, metanol ve aseton ile yıkanıp iCVD vakum kazanına aktarılmıştır. Tek kristal silisyum alttaşlar ise 90 °C’de ultrasonik banyoda katkı maddesi içermeyen sabunlu suda 20 dakika bekletilip, oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 20 dakika boyunca durulandıktan sonra %10’luk HF çözeltisinde 30 saniye bekletilip dönel kaplama cihazında izopropil alkol, metanol ve aseton ile yıkanıp hemen iCVD vakum kazanına aktarılmıştır. Firmalardan temin edilen optik yüzeyler temizlenmiş olarak geldikleri için izopropil alkol, metanol ve aseton ile yıkanıp iCVD vakum kazanına aktarılmışlardır. iCVD sürecine ait detaylar “Bulgular ve Tartışma” bölümünde bulunabilir. BK7 ve c-Si alttaşların temel özellikleri Tablo 3-1’de verilmiştir.

Tablo 3-1. BK7 ve c-Si alttaşların özellikleri.

	c-Si	BK7 cam
Özkütle, g/ml 25°C	2.329	2.51
Erime Noktası, °C	1413	1255
Isı Kapasitesi, J/kgK	700	858
Dielektrik Sabiti	11.9	4.87-5.45
Isısal İletkenlik, W/Mk @ 25°C	156	1.114
Isısal Genleşme Katsayısı (10^{-6} /mK)	2.6	7.1
Kırılma İndisi	3.42	1.515



Şekil 3-1. İYTE Kimya Mühendisliği bölümünde kurulan iCVD sistemi (sol), vakum kazanı ve filament sistemi (sağ).



Şekil 3-2. iCVD sisteminin şematik gösterimi.

Optik yüzeyler için geliştirilen polimerik koruyucu kaplamaların optik performansı olumsuz şekilde etkilememesi için polimerin kırınım indisinin kabul edilebilir değerler aralığında olmasının (1.4-1.6) yanı sıra, polimerik ince filmin kalınlığının kaplama yapılacak yüzeyin tamamında değişmemesi gerekir. Ancak pratik uygulamalarda, vakum kazanının ve kaplama yapılacak yüzeyin geometrisi, sıcaklık dağılımının eşit olmaması gibi nedenlerden dolayı polimerik film kalınlığında değişme olmaktadır. Farklı yüzey geometrilerinde ve süreç koşullarında kontrollü bir şekilde film özellikleri elde etmek zorlayıcı ve deneysel çalışmalar gerektiren bir iştir. Bu nedenle süreç optimizasyonu çalışmalarının bir alt çalışması olarak film kaplamalarından önce iCVD sürecinin matematiksel olarak modellenmesi ve süreç simülasyonları ile optimum koşulların belirlenmiştir. Bu çalışmanın temel amacı iCVD sürecinde gerçekleşen tüm taşınım işlemlerini tanımlayan ve farklı biriktirme koşullarında düz ve/veya düz olmayan alttaşlar için polimer film kalınlığını üç boyutlu reaktör geometrisinde tahmin etmeyi sağlayan Sonlu Elemanlar Metodu (SEM) tabanlı, 3 boyutlu hesaplamalı model geliştirilmiştir. Modeli doğrulamak amacıyla, literatürde detaylı olarak raporlanan butil akrilat'ın (BA) t-amil peroksit (TAPO) ile olan polimerizasyonunun deneysel koşulları modele uygulanmıştır (Lau ve Gleason, 2006a, 2006b). Bu model iCVD sürecinde gerçekleşen taşınım işlemlerini başarılı bir şekilde açıklamaktadır ve kinetik verileri bilinen polimerizasyon reaksiyonları için kompleks alttaş üzerindeki polimerleşme hızının ve film kalınlık profilinin önceden belirlenebilmesine imkân sağlamaktadır. Modele ve yapılan simülasyonlara ait veriler bir sonraki bölümde detaylarıyla verilmiştir.

3.5 Performans Testleri

Optik kaplamaların fiziksel kalite kontrolü uluslararası standartlar çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Optik koruyucu kaplama olarak performansları MIL-F-48616 ve MIL-C-48497A askeri standartları kullanılarak ölçülmüştür. Söz konusu standartlar 1977'de ABD'de kullanılmaya başlanmış olup 0.7-50.0 mikrometre aralığında çalışan optik ince film kaplamaların genel performans ve dayanıklılık testlerini kapsamaktadır. Kapsam olarak yüzey kalitesi (çizilme ve delik ile kozmetik problemler) ve yüzey dayanıklılığı (yapışma, nem, aşınma, sıcaklık dayanıklılığı, temizleyici kimyasallar içinde çözünürlük, tuz dayanıklılığı, suda çözünürlük, sis ve toza karşı dayanıklılık) test yöntemlerini içermektedir.

3.5.1 Neme Dayanıklılık Testi

Proje kapsamında geliştirilen koruyucu optik kaplamaların ortamdaki neme karşı dayanıklılıkların test edilmesi için homopolymer ve kopolimerler ile kaplanan optik malzemeler, 0.25 m³ hacmindeki 0.5 cm kalınlıkta camdan yapılmış test kazanında 24 saat süre ile bekletildi. Ortam sıcaklığı dışarıdan kızıl ötesi ısıtıcılar ile 35°C'de sabitlendi. Ortamdaki nem



ultrasonik nemlendiriciler ile %80-95 arasında tutuldu. Test öncesi ve sonrası kaplama kalınlıkları reflektometre ile ölçüldü.

3.5.2 Suda çözünürlük ve Şişme Testi

iCVD ile üretilen koruyucu optik kaplamaların suda çözünme ve şişme dayanıklılığını belirlemek için MIL-F-48616 standardında belirtilen protokol takip edilerek kaplamalar deiyonize su içinde oda sıcaklığında 48 saat bekletildi. Test öncesi ve sonrası kaplama kalınlıkları reflektometre ile ölçüldü.

3.5.3 Tuzlu Su Çözünürlüğü testi

Bu test sırasında iCVD ile üretilen koruyucu optik kaplamalar 80 ml su içinde 3.58 gr NaCl'nin çözünmesi ile elde edilen çözültide oda sıcaklığında 24 saat bekletildi. Test öncesi ve sonrası kaplama kalınlıkları reflektometre ile ölçüldü.

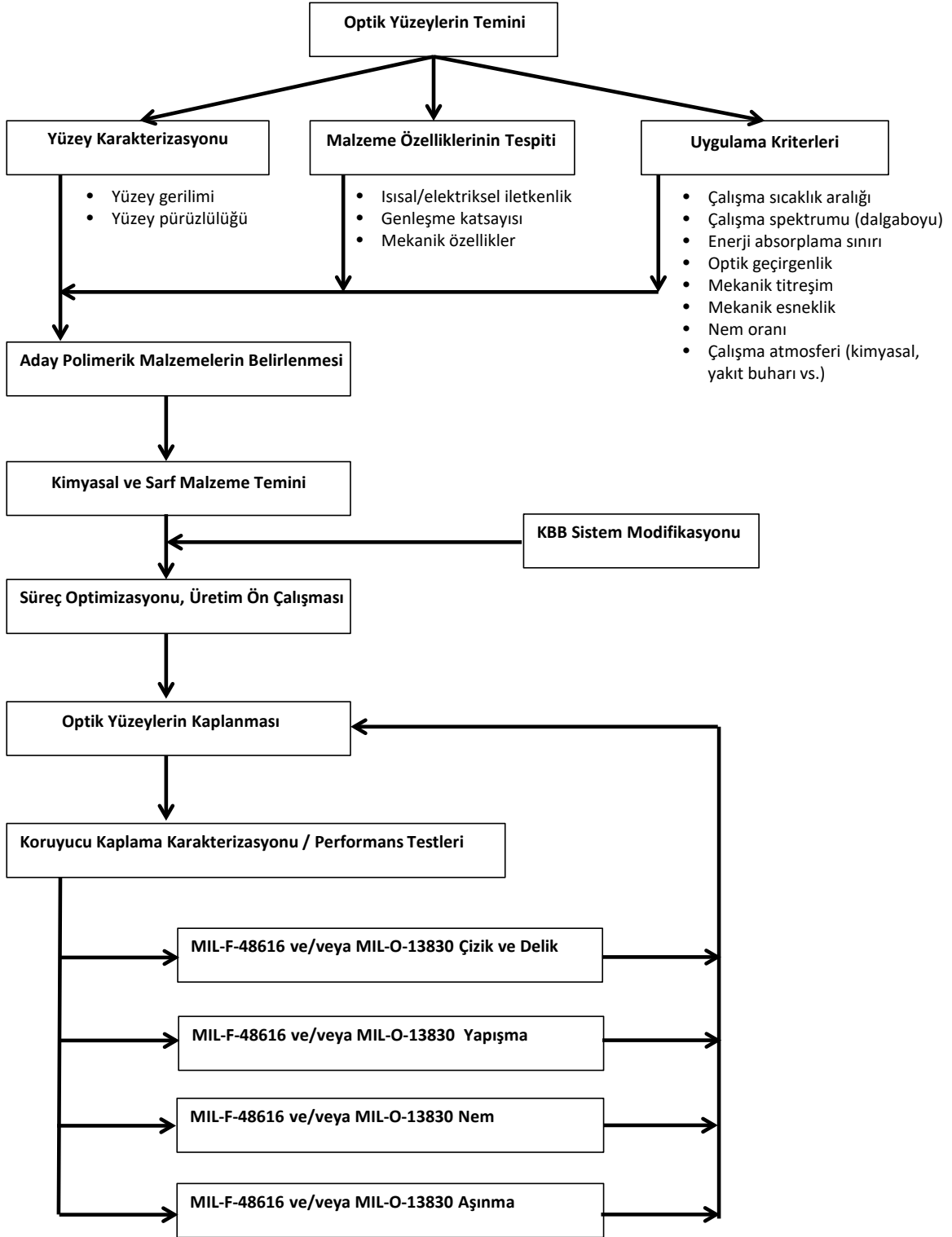
3.5.4 Yapışma Testi

Koruyucu optik kaplamaların yüzeye yapışma testleri için MIL-F-48616 standardında belirtilen protokolü izlenerek 1.27 cm genişliğinde selofan yapışkan bant film yüzeyine yapıştırılarak, yüzeye dik bir açı ile çekilerek film yüzeyi incelendi. Test sonrasında film yüzeyi OM ile incelenerek yüzeydeki kusurlar incelendi.

3.5.5. Organik Çözgenlerde Çözünme testi

Koruyucu optik kaplamaların yüzeye yapışma testleri için MIL-F-48616 standardında belirtilen protokolü izlenerek, kaplamalar trikloretilen, aseton ve etil alkol'e sıra ile her biri 20 dakika olmak üzere daldırılarak oda sıcaklığında bekletildi. Kaplamalar arada 5 dakika bekletilerek oda sıcaklığın fazla çözgenin kurumaması sağlandı. Test öncesi ve sonrası kaplama kalınlıkları reflektometre ile ölçüldü.

Yukarıdaki iş paketleri ve kullanılan yöntemlerin proje süresince uygulanmasını gösteren şema aşağıda verilmiştir.



Şekil 3-3. İş paketleri ve kullanılan yöntemlerin proje süresince uygulanmasını gösteren şema.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

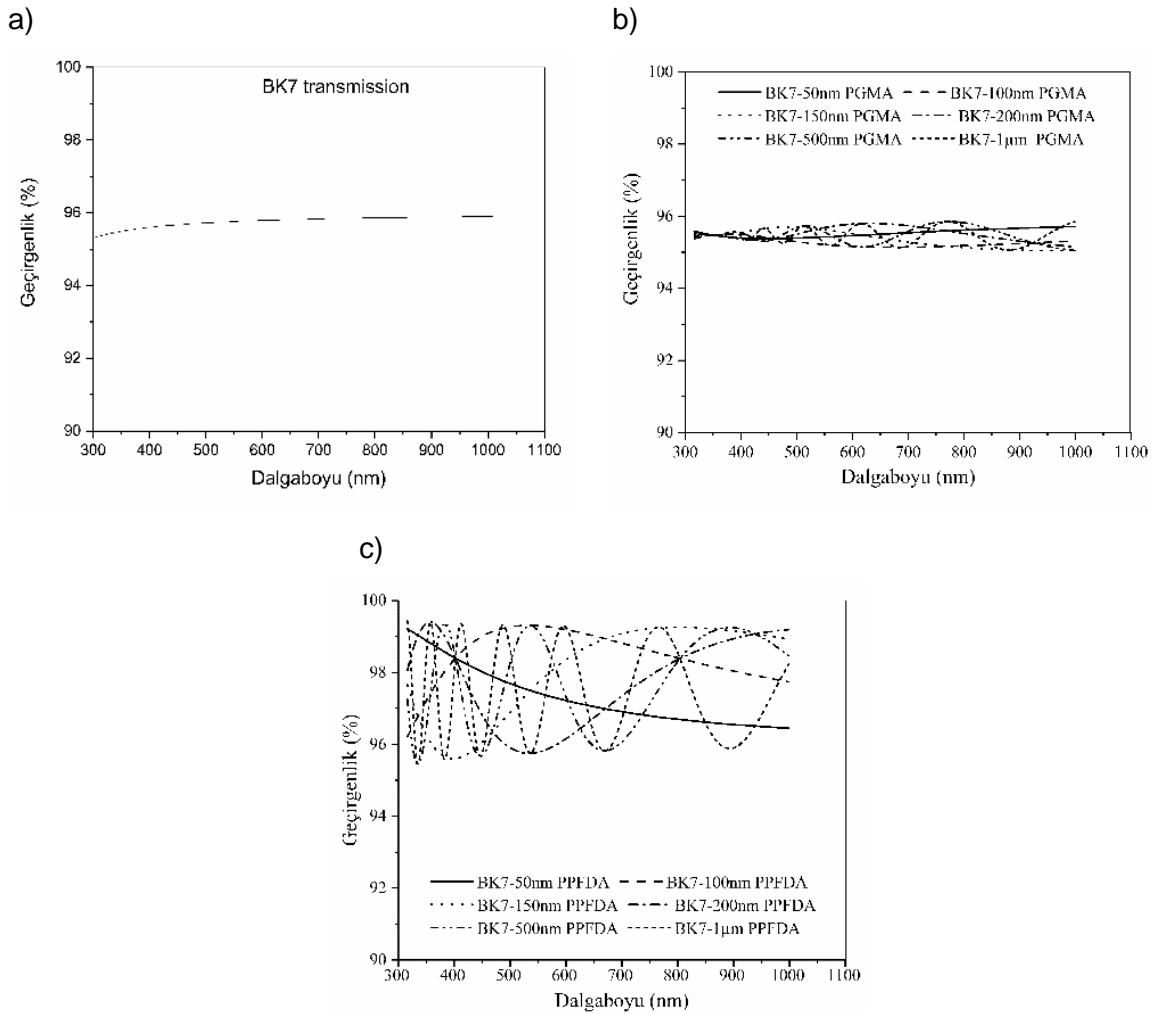
Optik yüzeyler için koruyucu kaplama olarak kullanılabilir potansiyel polimerik malzemelerin belirlenmesi aşamasında literatürde yapılan ve 'Literatür Özeti' kısmında detaylandırılan çalışmalardan faydalanılmıştır. Seçilen polimerik malzemelerin hem iCVD süreci ile uyumlu olması, hem de koruyucu kaplama olarak kullanılabilmesi için gerekli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması gerekmektedir. Ancak gereken tüm kriterleri sağlayan tek bir polimerik malzeme gereken tüm kriterleri sağlayamamaktadır. Örnek olarak flor içeren ve yüksek hidrofobik özelliklere sahip ince filmler iCVD yöntemi ile üretilebilmektedir ancak bu filmlerin mekanik özelliklerinin düşük olması, homopolimer koruyucu kaplama olarak proje kriterlerini karşılayamamaktadır. Yüksek mekanik özelliklere sahip, özellikle epoksi grubu içeren vinil polimerler ise arzulanan temas açısını ve optik özellikleri sağlayamadıklarından optik yüzeyler için uygun görülmemektedir. Bu nedenle, ince film olarak literatürde yaygın olarak kullanılmış Polimetil Metakrilat (PMMA), Polistiren (PS), Polieterimid (PEI), Polisülfon (PSU), Politetrafloroetilen (PTFE), Polikarbonat (PC), Poliamid (Naylon), Poli-4-metilpenten-1, Poliüretan (PU), Poli(stiren-ko-akrilonitril) (SAN) polimerleri yerine, iCVD ile uyumlu olan, GMA ve PFDA ile monomerlerin kopolimerizasyonu ile elde edilen P(GMA-PFDA) kopolimerinin hedeflenen optik, mekanik ve kimyasal dayanıklılık kriterleri sağlayacağı görülmüştür, ve çalışmalar PGMA, PPFDA homopolimerleri ve farklı kompozisyonlara sahip P(GMA-PFDA) kopolimeri üzerine yoğunlaşmıştır. Böylece koruyucu kaplamalarda hedeflenen yüksek temas açısı ve optik özelliklerin PPFDA, yüksek mekanik ve kimyasal dayanıklılık özelliklerinin de çapraz bağlama sonrasında PGMA tarafından karşılanacağı öngörülmüştür. Literatürde başlatıcı olarak TBPO kullanılarak iCVD ile üretilmiş PPFDA filmlerinin hidrofobik olup yüksek temas açısına sahip oldukları raporlanmıştır (Petruzzok vd., 2014; Yoo vd., 2013; Haller vd., 2013; Gupta 2006, 2009; Baxamusa vd., 2010; Asatekin vd., 2011; Kwong vd., 2011; Coclite 2012a, 2012b). Ancak PPFDA ince filmler genel olarak floropolimer ince filmlerde gözlemlenen düşük mekanik özellikleri nedeniyle mekanik dayanıklılık gerektiren uygulamalar için uygun değildir. Bu nedenle iCVD ile üretilen PPFDA filmlerin EGDA ya da EGMA gibi çapraz bağlayıcılar ile mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine çalışmış olsa da bu çalışmalar kısmen başarılı olmuştur (Haller vd., 2011; Coclite vd., 2012; Gupta ve Gleason 2006; Baxamusa ve Gleason 2009; Lau ve Gleason 2007; Coclite vd., 2013). Benzer şekilde PGMA ince filmlerin iCVD ile üretilmesi konusundaki çalışmalar, sahip olduğu epoksi grubun fonksiyonelleştirilmesinde, ısı ile çapraz bağlanmanın sağlanıp mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde ve kaplama yapılan yüzeye kimyasal bağlarla tutturulmasında kullanılmıştır (Mao vd., 2004; Yoshida vd., 2012). PGMA filmlerin iCVD süreci ile üretilmesinde genel olarak TAPO (Lau vd., 2006, 2007, 2008; Bose 2012) ve TBPO (Chan ve Gleason, 2006; Mao 2004,

Gupta 2006; Im vd., 2009; Bakker vd., 2009; Ye 2011; Spee vd., 2011; Parker 2011; Yoshida 2012) başlatıcılar kullanılmıştır

Literatürde iCVD ile üretilen polimer ince filmlerin optik özellikleri ile ilgili sadece bir çalışma vardır (Karaman vd., 2008). Optik olarak geçirgen olan iCVD polimer filmlerin optik yüzeyler için koruyucu kaplama olarak kullanılması konusunda ise hiçbir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle projede üretilen filmlerin koruyucu kaplama olarak performanslarının ve dayanaklıklarının karşılaştırılabileceği bir çalışma da bulunmamaktadır.

4.1 Kaplama Kalınlığının Optik Geçirgenliğe Etkisi

Optik yüzeylerin üzerine yapılacak kaplamalar için gereken en düşük ve en yüksek film kalınlıkları, TFC Companion yazılımı kullanılarak yapılan optik modelleme sonucunda tespit edilmiştir.



Şekil 4-1. (a) BK7 cam, (b) PGMA film ve (c) PPFDA film için optik geçirgenlik değerleri.

Görünür dalga boylarında en çok tercih edilen BK7 camı üzerine kaplanan PGMA ve PPFDA homopolimer filmlerin kalınlıklarının ve yüzey pürüzlülüklerinin optik geçirgenlik (optik performansın bir ölçüsü) üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 4-1'de BK7 cam ile 50 nm ile 1000 nm arasında kalınlıkta kaplanan PGMA ve PDFDA ince filmlerin optik geçirgenlikleri verilmiştir. Görüleceği üzere BK cam alttaşı 300 ile 1000 nm arasında oldukça yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. PGMA ve PPFDA homopolimerleri için simülasyonları sonucunda, PPFDA homopolimerinin düşük kırınım indisi sebebiyle (~1.36) optik geçirgenliği az da olsa arttırdığı, PGMA homopolimerinin 1.4-1.5 arasında değişen kırınım indisi nedeniyle optik geçirgenliği değiştirmediği belirlenmiştir. iCVD yöntemi ile çok daha ince polimerik filmlerin kontrollü bir şekilde üretimi mümkün olduğu halde, karakterizasyon ve performans testleri sırasında kolaylık sağlaması açısından 500 ile 1000 nm film kalınlıkları hedeflenmiştir.

4.2 Film kalınlık profili için süreç modellenmesi

iCVD sürecinde gerçekleşen tüm taşınım işlemlerini tanımlayan ve farklı biriktirme koşullarında düz ve/veya düz olmayan alttaşlar için polimer film kalınlığını üç boyutlu reaktör geometrisinde tahmin etmeyi sağlayan Sonlu Elemanlar Metodu (SEM) tabanlı, 3 boyutlu hesaplamalı model kullanılarak geliştirilmiştir. Bu şekilde uzun, zahmetli ve pahalı bir deneme-yanılma süreci olmadan istenen kalınlıktaki polimer filmlerin kaplama yapılacak yüzey geometrisine bağlı olarak hangi süreç parametreleri kullanılarak üretilebileceği nümerik olarak simülasyonlar sonucunda belirlenmiştir. Literatürde oldukça gelişmiş yarıiletken endüstrisi ve sayısız akademik ve ticari ARGE faaliyetleri neticesinde CVD yöntemi ile inorganik filmlerin üretilmesine dair oldukça geniş bir bilgi birikimi bulunmaktadır (McGuire, 1988; Coclite vd., 2013). CVD yöntemi özellikle elektronik ve yüksek saflık gerektiren uygulamalar için geniş alanlar üzerinde sabit kalınlıkta kaplama yapmak için tercih edilmektedir bulunmaktadır (McGuire, 1988; Coclite vd., 2013; Tenhaeff vd., 2008). Ancak yüksek enerjili ortam ve yüksek sıcaklık gerektiren inorganik CVD süreçleri, polimer ince filmlerin üretilmesinde, yan kimyasal reaksiyonlarla istenmeyen ara ürünlerin oluşumuna ve fonksiyonel grupların bozunmasına yol açtığı için uygun değildir (Alf vd., 2010; Tenhaeff vd., 2008; Ozaydın-Ince, 2009; Tenhaeff vd., 2007). Daha önce de belirtildiği üzere bu sorunlar iCVD yönteminin kullanılmasıyla çözülebilmektedir (Martin vd., 2008; Lau, 2007). Ancak göreceli yeni bir CVD alt yöntemi olan iCVD için inorganik ince filmler için yıllar içerisinde oluşturulmuş bilgi birikimi gibi bir birikim mevcut değildir. iCVD sürecinin matematiksel olarak modellenmesi konusunda da **yalnızca 2** çalışma vardır. Bu alanda yapılan ilk çalışmada Etilen glikol diakrilat (EGDA) monomerinin polimerizasyonu için 2-boyutlu reaktör geometrisinde yapılan ısı ve momentum taşınımı modellenmesi sonucunda gaz fazında monomer konsantrasyonunun reaktör içindeki dağılımı ve sıcaklık profili elde edilebilmiş, ancak polimerizasyon reaksiyonlarına ait kinetik verilerin

olmaması nedeniyle polimerizasyon süreci ve dolayısıyla film kalınlığı konusunda bir model geliştirilememiştir (Brcka, 2009). Bu konuda daha detaylı olan ve 2 ayrı makale olarak yayınlanan çalışmada ise iCVD mekanizması ve kinetik verileri raporlanmıştır (Lau ve Gleason, 2006a; Lau, 2006b). Çalışmanın ilk aşamasında alkik akrilatların iCVD ile polimerizasyonu deneysel olarak yapılmış ve üretilen polimerik filmlerin karakterizasyonu tamamlanmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise deneysel veriler baz alınarak geliştirilen mekanistik model, bütül akrilat polimerizasyon sürecine uygulanmıştır. Ancak bu çalışmalarda iCVD süreci içinde gerçekleşen ısı, kütle ve momentum taşınımı olaylarını, gaz fazında başlatıcının bozunumu ile radikal üretimini, bileşenlerin alttaş yüzeyine adsorpsiyonunu ve yüzeyde gerçekleşen serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonlarını kapsayıcı bir model geliştirilememiştir.

Bu projede geliştirilen ve optik yüzeylere uygulanacak kaplamaların kalınlık profillerinin ve süreç parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan matematiksel modelin geliştirilmesinde Lau ve Gleason tarafından yapılan deneysel çalışmalar temel olarak alınmıştır (Lau ve Gleason, 2006a; Lau, 2006b).

4.2.1 iCVD modeli temelleri

iCVD sürecini kapsayacak matematiksel bir modelin ısı, momentum ve kütle taşınımı süreçlerini gaz fazda ve yüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarla birlikte kapsamı gerekmektedir. Karmaşık olan süreci sadeleştirmek amacıyla olası varsayımların modelin çıktılarının doğruluklarını ve modelin uygulanabilirliğini etkilememesi de gereklidir. Geliştirilen modelde kararlı-durum ve ideal gaz davranışları temel varsayımlar olarak verilebilir. Böylece reaktör içinde tek fazlı sıkıştırılabilir akış kütle ve momentum korunumu ile açıklanabilir:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + \mathbf{F} \quad (2)$$

Yukarıdaki eşitliklerde ρ yoğunluk, \mathbf{u} hız vektörü, p basınç μ ideal gaz karışımının dinamik viskozitesi ve \mathbf{F} güç vektörü olarak verilmiştir. Reaktör hacmi içinde büyük bir hız dağılımı farkı olmadığı için viskoz ısınmanın ve basıncın etkisi ihmal edilerek, ısı taşınımı da eklenerek kısaca aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\rho c_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (3)$$

Burada c_p akışkanın sabit basınçtaki spesifik ısı kapasitesi, T sıcaklık, k ısısal iletkenlik katsayısı ve Q viskoz ısınma haricindeki ısı kaynaklarını içermektedir. iCVD reaktöründeki filamentlerin göreceli düşük sıcaklıkta olmasından ve alttaş yüzeyinin aktif olarak soğutulmasından dolayı ışınım ile ısı taşınımı ihmal edilmiştir. iCVD sürecinde gaz fazında birden fazla kimyasalın taşınımı söz konusu olduğundan, kütle taşınımı için aşağıdaki eşitlik kullanılabilir:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)w_i = R_i \quad (4)$$

Yukarıdaki eşitlikte ρ gaz karışımının yoğunluğu ve \mathbf{u} gaz karışımının ağırlığa göre ortalama hızı olarak belirtilmiştir. Ayrıca w_i kütle kesiri, ($i=1, \dots, Q$), \mathbf{j}_i ortalama hız vektörüne göre kütle akışı, ve R_i ise spesifik kimyasalın oluşma veya harcanma hızıdır. Taşınım olaylarını açıklayan eşitlikler, aynı zamanda kütle korunumundan dolayı aşağıdaki eşitlikleri de sağlamak durumundadır:

$$\sum_{i=1}^Q w_i = 1, \sum_{i=1}^Q \mathbf{j}_i = 0, \sum_{i=1}^Q R_i = 0 \quad (5)$$

Reaksiyona girmeyen diğer kimyasalların kütle kesirlerini hesaplamak içinse modelde aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$w_k = 1 - \sum_{i=2}^Q w_i \quad (6)$$

Reaktör içindeki gaz karışımı en az 3 bileşene (monomer, radikal ve başlatıcı) sahip olduğundan Soret etkisi ihmal edilerek Maxwell-Stefan difüzyon modeli uygulanmıştır (Curtiss vd., 1999). Bu şekilde kütle akışı \mathbf{j}_i aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$\mathbf{j}_i = - \left(\rho w_i \sum_{k=1}^Q D_{ik} \mathbf{d}_k \right) \quad (7)$$

Bu eşitlikte D_{ik} Ficks difüzyon matrisi kullanılarak hesaplanan Ficks difüzyon katsayısı, \mathbf{d}_k ise k bileşeni üzerine etkiyen difüzyon itici güç (konsantrasyon farkı) olarak aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Curtiss vd., 1999);

$$\mathbf{d}_k = \frac{1}{cRT} [\nabla p_k - w_k \nabla p - \rho_k \mathbf{g}_k + w_k \sum_{l=1}^Q \rho_l \mathbf{g}_l] \quad (8)$$

Bu eşitlikte c molar konsantrasyon, R gaz sabiti, p toplam basınç, p_k gaz karışımındaki k bileşenin kısmi basıncı, ρ_k k bileşenin yoğunluğu ve \mathbf{g}_k k bileşenin birim kütlesi üzerine etkiyen dış güçlerin toplamı olarak tanımlanır. Ancak dış güçlerin etkisi (yer çekimi vs.) ihmal edilebileceği için yukarıdaki eşitlik kısmi basıncın tanımı da dikkate alınarak ($p_k = x_k p$), aşağıdaki şekilde sadeleştirilebilir;

$$\mathbf{d}_k = \nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - w_k) \nabla p] \quad (9)$$

Gaz fazındaki k bileşeni için mol kesiri, x_k ;

$$x_k = \frac{w_k}{M_k} M \quad (10)$$

ve ortalama molar ağırlığı M ;

$$\frac{1}{M} = \sum_{i=1}^Q \frac{w_i}{M_i} \quad (11)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece Maxwell-Stefan difüzyon modeli uygulanarak çok bileşenli kütle taşınımı eşitliği aşağıdaki formda yazılabilir;

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) w_i = \nabla \cdot \left(\rho w_i \sum_{k=1}^Q D_{ik} \mathbf{d}_k \right) + R_i \quad (12)$$

4.2.2 Sınır koşulları

Projede geliştirilen modelde, reaktör hacmi içerisinde reaktör duvarları ile temas halindeki akışkanların durağan olduğu kabul edilmiştir:

$$\mathbf{u} = 0 \quad (13)$$

Buna ek olarak başlangıçtaki ve reaktör çıkışındaki basıncın da reaktör toplam basıncına eşit olduğu varsayımı yapılmıştır:

$$p = P_{total} \text{ (Reaktör toplam basıncı)} \quad (14)$$

Gaz bileşenlerin (monomer, radikal, başlatıcı ve inert argon gazı) toplam akış hızı aşağıdaki eşitlik kullanılarak reaktör girişindeki kesit alan üzerinden standart hacimsel akış hızı birimiyle (sccm) verilmiştir:

$$- \int_{\partial\Omega} \frac{\rho}{\rho_{st}} (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS = Q_{sv} \quad (15)$$

Burada Q_{sv} standart akış hızı, ρ yoğunluk, $\partial\Omega$ ise reaktör girişi kesit alanı olarak tanımlıdır. Standart yoğunluk ρ_{st} , ise aşağıdaki şekilde tanımlanabilir;

$$\rho_{st} = \frac{p_{st} M_n}{RT_{st}} \quad (16)$$

M_n ortalama molar ağırlık, p_{st} standart basınç, R gaz sabiti ve T_{st} standart sıcaklık olarak tanımlıdır. Böylece hız vektörü için sınır koşulları aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{u} = u_{in} \quad (17)$$

$$\mathbf{n} \times \mathbf{u} = \mathbf{0} \quad (18)$$

Yukarıdaki eşitliklerde \mathbf{n} , reaktörün giriş kesit alanına dik olan birim vektör olarak tanımlıdır.

Enerji korunumu ile ilgili eşitlikleri sadeleştirilebilmek için reaktörün girişi, reaktör alt taban sıcaklığı, alttaş sıcaklığı, filament sıcaklığı ve reaktör duvarlarının sıcaklıklarının başlangıçta tanımlanan değerlerde sabit kaldıkları varsayılmıştır (izotermik, $T = T_0$). Reaktörün üst kısmı ve alttaş çevresindeki soğutulan alanda ise ısısal izolasyon uygulanmıştır:

$$\mathbf{n} \cdot (k\nabla T) = 0 \quad (19)$$

Bunlara ek olarak reaktörün aktif olarak soğutulan alt yüzeyine konan kaplama yapılacak alttaşın zemin ile temasının ideal olduğu ve böylece aynı sıcaklıkta olduğu varsayımı da

yapılmıştır. Genel olarak c-Si vb. ince ve düz alttaşlar için bu varsayımın geçerli olduğu alttaş üzerine yerleştirilen birçok sensör ile yapılan sıcaklık ölçümleriyle doğrulanmıştır.

Kütle taşınımı için başlangıç ve reaktör girişindeki sınır koşulları bileşenleri kütle kesirleri üzerinden verilmiştir. Kütle taşınımı için sınırlayıcı bileşen inert argon gazı olarak verilmiş ve diğer bileşenler için kütle kesirleri 6 numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

Başlatıcı moleküllerin filament üzerinde ısıl olarak bozunmaları aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmıştır;

$$-\mathbf{n} \cdot (\rho \mathbf{w}_i \mathbf{u} + \mathbf{j}_i) = N_{0,i} \quad (20)$$

Reaktör çıkışında ise sınır koşulu kütle korunumunda yola çıkılarak şu şekilde yazılır:

$$-\mathbf{n} \cdot \rho \mathbf{w}_i \sum_k D_{ik} \mathbf{d}_{ik} = 0 \quad (21)$$

Başlatıcı moleküllerin filament üzerinde ısıl olarak bozunma reaksiyonu hızı için ise aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$r_j = k_j^f \prod_{i=1}^Q c_i^{-v_{ij}} \quad (22)$$

Burada r_j reaksiyon hızı, k_j^f sıcaklığın fonksiyonu olarak ileri reaksiyon hız sabiti, $c_i (= px_i/RT)$ i bileşeninin molar konsantrasyonu, x_i i bileşeninin molar kesiri, p toplam basınç ve v_{ij} stokiyometrik katsayı olarak tanımlanmıştır. Reaksiyon hız sabiti k_j^f sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde de yazılabilir;

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (23)$$

Bu eşitlikte A bir sabit ve E_A aktivasyon enerjisi olarak tanımlıdır. Literatür Özeti bölümünde de belirtildiği üzere iCVD polimerizasyon süreci sıvı fazda gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonuna benzer olduğu için, her iki süreç içinde aynı polimerizasyon kinetik eşitlikleri uygulanabilir. iCVD süreci ile ilgili detaylı polimerizasyon kinetiği literatürde verilmiştir (Lau ve

Gleason, 2006a, 2006b). Lau ve Gleason tarafından verilen kinetik eşitliklerden yola çıkılarak polimerizasyon hızı R_p ve başlatılma hızı R_i aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$R_p = k_p[M][M.] \quad (24)$$

$$R_i = k_i[M][R.] \quad (25)$$

Bu eşitliklerde $[M]$ monomerin yüzey konsantrasyonu, $[M.]$ yüzeydeki polimer radikali konsantrasyonu ve $[R.]$ ise yüzeydeki birincil radikal konsantrasyonudur. Yüzeyde adsorblanmış monomer konsantrasyonu için;

$$[M] = \frac{\rho_M}{MW_M} \cdot c \cdot \frac{P_M}{P_{sat}} \quad (26)$$

eşitliği kullanılır (Gleason, 2015). Bu eşitlikte ρ_M ve MW_M monomerin yoğunluğu ve molekül ağırlığı, c adsorbsiyon deneyleri neticesinde bulunan Brunauer–Emmett–Teller (BET) sabiti, P_{sat} belirli bir sıcaklıkta monomerin saturasyon basıncı ve P_M gaz karışımı içindeki monomerin kısmi basıncı olarak tanımlanmıştır. Literatürde verilen mekanistik model ve temel varsayımlar göz önüne alınarak, geliştirilen modelde yüzeydeki radikal ve monomer konsantrasyonların hesaplanması için bu bileşenlerin yer aldığı kimyasal reaksiyonlar üzerinden kütle denkliklerinin çözülmesi gereklidir (Lau ve Gleason, 2006a, 2006b). Geliştirilen model bütün bileşenlerin gaz fazındaki konsantrasyonları 3-boyutlu reaktör geometrisi içinde kütle ve ısı taşınımı olaylarını momentum taşınımı ile birlikte çözümlenmektedir. Ancak kaplama yapılacak yüzeyin hemen üzerinde gaz fazında yer alan tüm radikal moleküllerinin yüzeye erişiminin olduğu ve bunların 3 temel reaksiyonla harcandığı varsayımı yapılmıştır. Böylece yüzeydeki monomer ve radikal konsantrasyonlarını hesaplamak için aşağıda verilen 27 ve 28 numaralı eşitlikler aynı anda ve birbirine bağlı olarak çözülür:

[R.] denkleği:

$$k_d[R]_{gas} = \underbrace{k_i[M][R.]}_{başlatılma} + \underbrace{k'_t[M.][R.]}_{radikal sonlandırma} + \underbrace{2k''_t[R.]^2}_{radikal birleşimi} \quad (27)$$

[M.] denkleği:

$$\underbrace{k_i[M][R.]}_{başlatılma} = \underbrace{2k_t[M.]^2}_{sonlandırma} + \underbrace{k'_t[R.][M.]}_{radikal sonlandırma} \quad (28)$$

Yukarıdaki eşitliklerin çözülmesi ile elde edilen $[M.]$ değerleri 24 numaralı eşitlikte kullanılarak polimerizasyon hızı R_p (ve yüzeyde monomerin harcanma hızı) hesaplanır. Polimerizasyon hızı R_p ise aşağıdaki eşitlik yardımı ile polimerin kaplama hızının hesaplanmasında kullanılır. Yüzeyde polimer kaplama hızı DR (Deposition Rate);

$$DR = \frac{R_p h_{ml} MW_M}{\rho_p} \quad (29)$$

Eşitliğinden hesaplanır. Burada h_{ml} yüzeyi kaplayan tek monomer katmanının kalınlığı, MW_M monomerin molekül ağırlığı ve ρ_p ise polimerin yoğunluğudur. Polimeri katmanının kalınlığı ise DR teriminin zaman ile çarpılmasıyla elde edilebilir.

Modelde ısı, momentum ve kütle taşınımı eşitliklerini aynı anda çözülürken gaz karışımının özellikleri de aşağıdaki eşitliklerinden hesaplanmaktadır. Bu eşitliklerde ρ gaz karışımının yoğunluğu, k ısısal iletkenlik, μ dinamik viskozite, c_p sabit basınçtaki ısı kapasitesi, c_i i bileşenin gaz fazı konsantrasyonu ve M_i i bileşenin molekül ağırlığıdır.

$$\rho = \sum_i c_i M_i \quad (30)$$

$$k = 0.5 \left(\sum_i x_i k_i + \left(\sum_i x_i / k_i \right)^{-1} \right) \quad (31)$$

$$\mu = \sum_i^n \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{x_i} \sum_{j=1, j \neq i}^n x_j \varphi_{ij}} \quad (32)$$

$$\varphi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i / \mu_j)^{0.5} (M_i / M_j)^{0.25}]^2}{(4\sqrt{2}) [1 + M_i / M_j]^{0.5}} \quad (33)$$

$$c_p = \sum \omega_i \frac{c_{p,i}}{M_i} \quad (34)$$

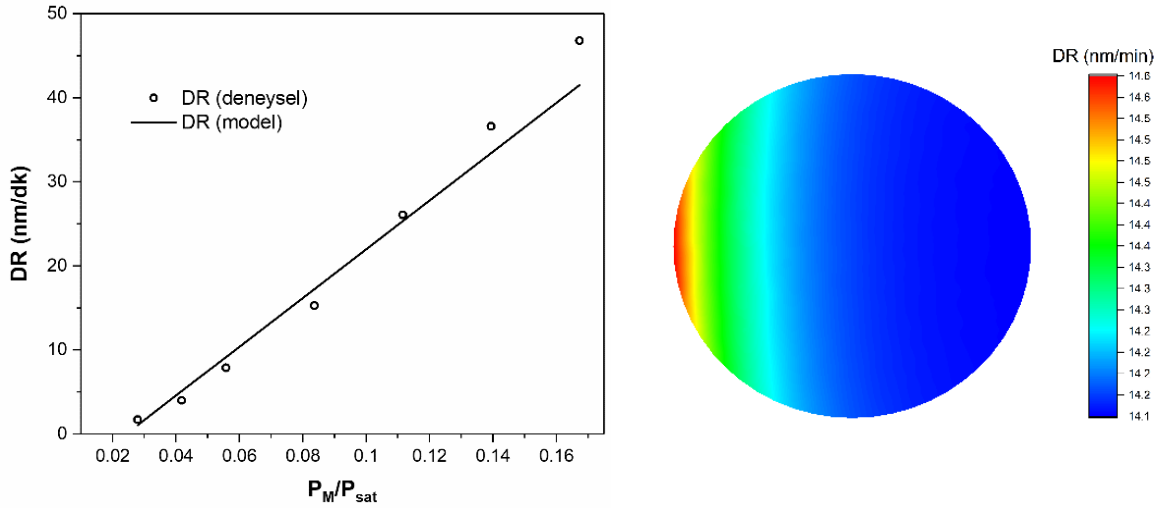
Geliştirilen bu model öncelikle Lau ve Gleason tarafından raporlanan deneysel sonuçlarla karşılaştırılıp modelin doğrulanması amacıyla bütül akrilat polimerizasyonu için kullanılmıştır (Lau ve Gleason, 2006a). Aşağıdaki tablolarda bütül akrilatın iCVD polimerizasyon sürecinde ve geliştirilen modelde kullanılan süreç parametreleri ve kinetik parametreler verilmiştir:

Tablo 4-1. Bütil akrilatın iCVD polimerizasyon sürecinde kullanılan süreç parametreleri

Parameters	Value
Monomer akış hızı, F_{monomer}	0.5 - 3.0 (sccm)
Başlatıcı akış hızı, $F_{\text{initiator}}$	0.12 - 0.7 (sccm)
İnert gaz akış hızı, F_{argon}	0 - 3.08 (sccm)
Toplam akış hızı, F_{total}	3.7 (sccm)
Monomer molekül ağırlığı, MW_{monomer}	128.17 (g/mol)
Başlatıcı molekül ağırlığı, $MW_{\text{initiator}}$	174.28 (g/mol)
İnert gaz molekül ağırlığı, MW_{argon}	39.948 (g/mol)
Radikal molekül ağırlığı, MW_{radical}	29.062 (g/mol)
Monomer yoğunluğu, ρ_{monomer}	0.901 (g/cm ³)
Polimer yoğunluğu, ρ_{polymer}	1.08 (g/cm ³)
Reaktör toplam basıncı, P_{total}	1 (Torr)
Monomer saturasyon basıncı, P_{sat}	4.85 (Torr) @ 23 °C
Altaş sıcaklığı, $T_{\text{substrate}}$	23 °C
Filament sıcaklığı, T_{filament}	260 °C
Gaz giriş sıcaklığı, T_{inflow}	80 °C
Reaktör duvar sıcaklığı, T_{wall}	40 °C
Filament yarı çapı, R_{filament}	0.05 (cm)
Altaş yarı çapı, R_{surface}	5 (cm)

Tablo 4-2. iCVD polimerizasyon sürecinde kullanılan süreç parametreleri ve kinetik parametreler (Lau ve Gleason, 2006a; Lau, 2006b).

Parameters	Value
Başlatılma hız sabiti, k_i	4990 (L/mol.s)
Polimerizasyon hız sabiti, k_p	15540 (L/mol.s)
Sonlandırma hız sabiti, k_t	0.98×10^6 (L/mol.s)
Birincil radikal sonlandırma hız sabiti, k_t'	6.89×10^7 (L/mol.s)
Birincil radikal birleşme hız sabiti, k_t''	7.41×10^8 (L/mol.s)
Bozunma reaksiyonu aktivasyon enerjisi, E_a	74.6 kJ/mol
BET sabiti, c	2.536
Monomer tek katman kalınlığı, h_{ml}	1.31775×10^{-7} (cm)

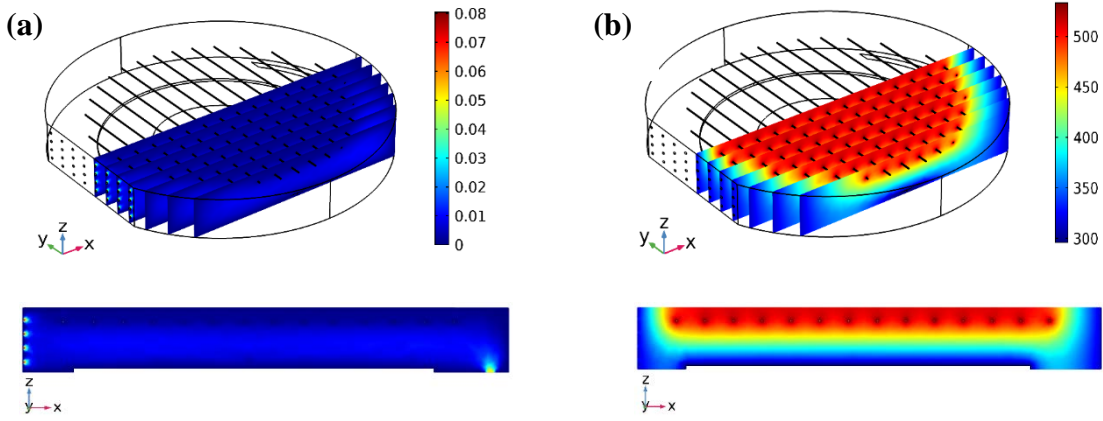


Şekil 4-2. Bütil akrilat iCVD polimerizasyonu için deneysel ve hesaplanan polimerizasyon hızlarının karşılaştırılması (sol) ve $P_m/P_{sat}=0.083$ için 10 cm çapındaki alttaş üzerinde polimer film kalınlık değişimini gösteren model çıktısı (sağ).

Şekil 4-2'de de görüleceği üzere deneysel olarak ölçülen ve raporlanan polimer kaplama hızları ile model çıktıları oldukça tutarlıdır. Lau ve Gleason tarafından deneyler sonucunda ölçülen polimer kaplama hızındaki ölçüm hata payları verilmediği için yukarıdaki grafikte gösterilememiştir. Ancak küçük P_m/P_{sat} değerleri için (<0.3) beklenen polimer kaplama hızının P_m/P_{sat} ile doğrusal artışı beklenen bir davranıştır (düşük monomer yüzey konsantrasyonu).

iCVD ile polimerizasyon sürecinde P_m/P_{sat} ile polimerizasyon hızının doğrusal arttığı raporlanmıştır (Gleason, 2015). Benzer şekilde P_m/P_{sat} ile alttaş yüzeyindeki monomer konsantrasyonu arasındaki orantı da doğrusaldır.

Polimer kaplama hızının başarılı bir şekilde tahmin edilebilmesinin ana nedeni iCVD reaktörü içinde gerçekleşen taşınımı olaylarını ifade eden denklemlerin aynı anda ve birbirleri ile bağlantılı olarak çözülmesidir. Böylece polimer kaplama hızının tahmin edilmesinin yanısıra reaktör geometrisine bağlı olarak gaz fazındaki bileşenlerin akış hızları ve sıcaklık değişimleri de hesaplanmıştır. Şekil 4-3'de $P_m/P_{sat}=0.083$ 'de gerçekleştirilen bütül akrilat polimerizasyonu sırasında reaktör içindeki bileşenlerin toplam akış hızları ve sıcaklık dağılımı gösterilmektedir.



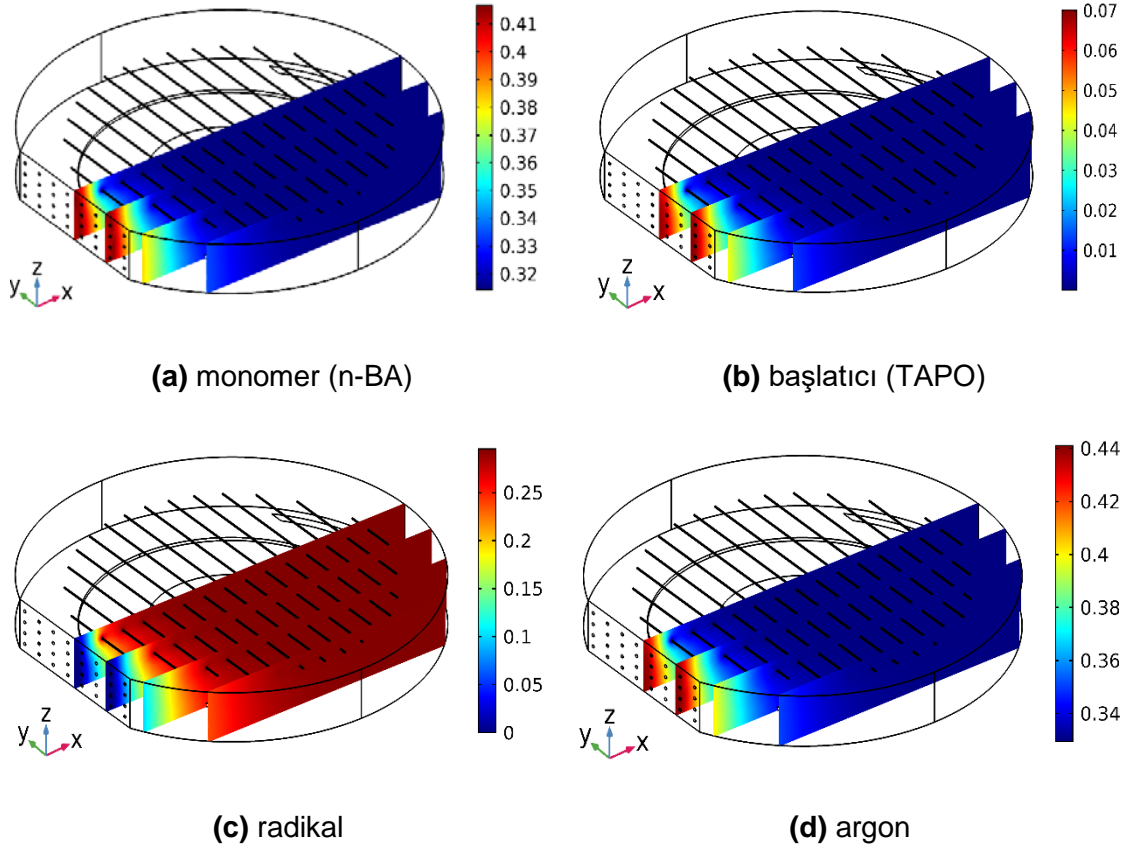
Şekil 4-3. $P_m/P_{sat}=0.083$ 'de gerçekleştirilen bütül akrilat polimerizasyonu sırasında reaktör içindeki bileşenlerin (a) toplam akış hızları (m/s) ve (b) sıcaklık dağılımı (K).

Bütül akrilatın iCVD ile polimerizasyonu sırasında BA monomeri, Terbütül amin peroksit (TAPO) başlatıcısı ve taşıyıcı inert gaz (argon) reaktör girişinde 80 °C'de beslenir. Filamentler 260 °C sabit sıcaklıkta olup, 23 °C'de tutulan reaktör tabanından 1-1.5 cm yüksekliktedir. Reaktör tabanı ve filament arasında oldukça sabit bir hız ve sıcaklık profili bulunmaktadır ancak reaktör duvarlarında gaz akış hızı sıfırdır. Reaktör girişi ve reaktör çıkışında gaz akış hızı en yüksek değerlerine ulaşmaktadır. Bu akış hızı ve sıcaklık profili özellikle geniz yüzey alanına sahip alttaşlar üzerinde polimer kaplama kalınlığının değişimin en aza indirilmesi açısından istenen bir durumdur. Projede geliştirilen bu model, uygun süreç parametrelerinin deney yapılmadan belirlenmesi açısından oldukça yararlıdır. Modelde genel reaktör geometrisinin yanı sıra (silindirik, küresel, kare ya da dikdörtgen prizma), filamentlerin sayısı, yüksekliği, filamentin çapı ve reaktör geometrisinde yerleşimi, alttaşın geometrisi ve yerleşimi ile reaktör giriş ve çıkışları da değiştirilerek, polimerizasyon hızı ve film kalınlığı üzerlerindeki etkileri de incelenebilmektedir.

iCVD ile polimerizasyon sürecinde gaz fazındaki bileşenlerin konsantrasyonları reaktör girişindeki kütlesek akış hızlarına, reaktör basıncına, sıcaklığa ve gerçekleşen kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak değişiklik gösterir. Isıtılmış filamentlerin yüzeyinde ve yakınında 1 mol başlatıcı molekülün ısısal bozunması sonucunda 1 mol radikal oluşturur. Bozunma reaksiyonunun hızı filament sıcaklığına bağlıdır. Literatürde Lau ve Gleason'ın yaptıkları çalışmalar sonucunda TAPO bozunumu için ortalama aktivasyon enerjisinin -74.6 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Ancak TAPO'nun ısısal bozunması sonucu oluşan 1 mol peroksi radikali hemen aseton ve etil radikali oluşturacak şekilde değişime uğrar (Lau ve Gleason, 2006a). Filament sıcaklığının 260 °C olduğu durumda etil radikali birincil radikal olarak serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonu başlatır. Bu nedenle geliştirilen modelde kütle korunumu prensibini sağlamak amacıyla oluşan yan ürünler de TAPO bozunumu reaksiyonunda dikkate alınmıştır. Bu reaksiyonlar göz önüne alındığında gaz fazındaki bileşenlerin konsantrasyonlarının yanı sıra, gaz karışımının özelliklerinin de başlatıcı bozunma ve polimerizasyon reaksiyonlarına bağlı olarak değişimi geliştirilen modelde de hesaplanmaktadır.

Şekil 4-4'de $P_m/P_{sat}=0.083$ 'de gerçekleştirilen n-bütül akrilat polimerizasyonu sırasında reaktör içinde n-BA monomerinin, TAPO başlatıcının, TAPO bozunması sonucu oluşan radikalin ve inert argon gazının mol kesirleri reaktör geometrisi içinde gösterilmektedir. Monomer mol kesri reaktör hacmi içerisinde akış doğrultusunda yüzeye adsorplanarak polimerizasyon reaksiyonu sırasında harcanmakta olsa da bir kısmı reaksiyona girmeden reaktör çıkışından dışarı atılmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılan TAPO ise, yüksek bozunma hızı nedeniyle neredeyse tamamen radikal ve yan ürünlere dönüşmekte, ancak az bir miktarı bozunmadan reaktörden dışarı atılmaktadır. TAPO'nun bozunması ile oluşan radikal ise akış doğrultusu boyunca konsantrasyonunu arttırmaktadır. Hiçbir reaksiyona girmeyen argon gazının mol kesiri ise reaktör içindeki kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak değişmektedir. Şekilde 4-4'de de açıkça görüleceği üzere çok yüksek bir hıza sahip olan TAPO'nun bozunma reaksiyonu nedeniyle reaktör girişinde 2. ve 3. Filamentlerden sonra bileşenlerin mol kesirlerin çok fazla bir değişim gözlenmemektedir. Bu nedenle filament sayısının azaltılmasının polimer kaplama hızına bir etkisi olmayacağı ileri sürülebilir. Yapılan deneyler ile doğrulanan bu varsayım ancak tabloda verilen süreç parametreleri ile geçerli olmakla birlikte, değişik monomer ve başlatıcıların kullanıldığı ve filament sıcaklığının değiştirildiği durumlarda geçerli olmayabilir. Geliştirilen modelin faydası benzeri noktalarda açıkça ortaya çıkmaktadır. Daha önce deneyler sonucunda yapılan ölçümler sonucunda yapılabilen süreç optimizasyonu, bu model sayesinde az sayıda ya da bazı durumlarda deney yapılmaksızın gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle kullanılan kimyasalların oldukça pahalı ve zor temin

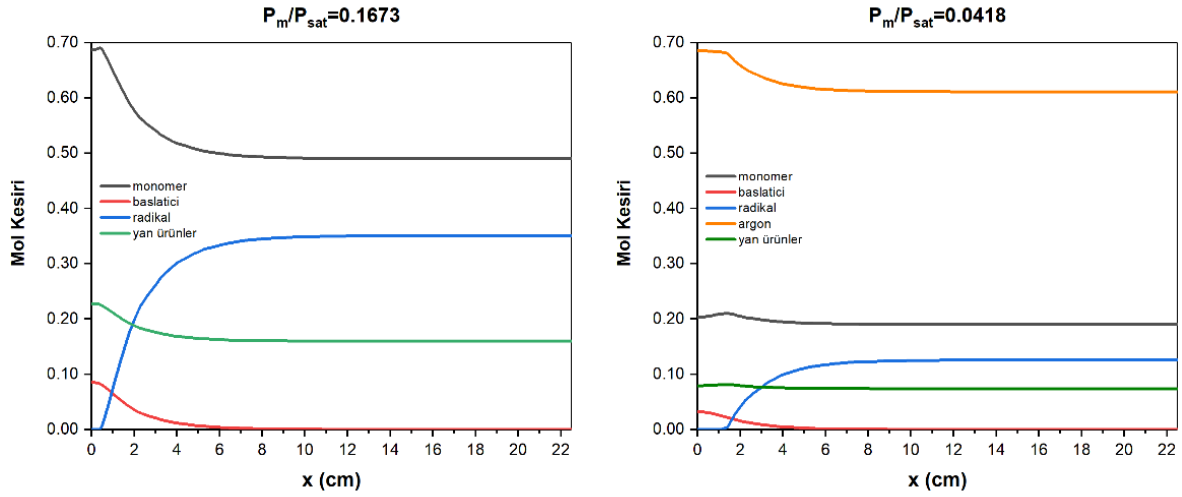
edilebilir olmalarından dolayı zaman ve para kazandıran bu model, az sayıda deney ile istenilen polimer film özelliklere erişilmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 4-4. $P_m/P_{sat}=0.083$ 'de gerçekleştirilen bütül akrilat polimerizasyonu sırasında reaktör içinde (a) monomer, (b) başlatıcı, (c) radikal ve (d) argon mol kesirlerini gösteren model çıktıları.

Şekil 4-5'de ise reaktörün simetri eksenini ve reaktör girişinden çıkışına kadar uzanan doğru boyunca, reaktör tabanından 1.5 cm yükseklikte gaz faz bileşenlerinin mol kesirlerini göstermektedir. Polimerizasyon süreç parametreleri, bileşenlerin akış hızları dışında sabit tutularak monomer, başlatıcı ve argon akış hızları toplam 3.7 sccm akış hızı olacak şekilde ayarlanarak farklı P_m/P_{sat} oranları elde edilmiştir ($P_m/P_{sat}=0.1673$ ve $P_m/P_{sat}=0.0418$). Argon gazına ihtiyaç duyulmayan ($P_m/P_{sat}=0.1673$) durumda reaktör girişinde yüksek olan monomer mol kesiri, kaplama yapılacak alttaşın yerleştirildiği bölgeden önce ($x=6-16$ cm) keskin bir düşüş göstermektedir. Bu düşüşün nedeni reaktör girişindeki ilk 3 filament çevresinde hızlı bir bozunma gösteren TAPO'nun oluşturduğu radikal ve yan ürünlerdir. Reaktör girişinde mol kesiri sıfır olan radikal ise polimer mol kesirinin sabit hale geçtiği uzaklığa kadar artmakta ve

daha sonra reaktör çıkışına kadar sabit kalmaktadır. Simetri eksenini olan ve reaktör girişinden çıkışına kadar uzanan ve bileşenlerin mol kesirlerinin gösterildiği doğrunun reaktör girişindeki 1 mm çapındaki açıklıklara denk gelmemesi nedeniyle ilk 1 cm içinde özellikle monomer mol kesirinde dalgalanma görülmektedir. Benzer şekilde toplam gaz akışını 3.7 sccm'de sabit tutmak için argon gazının kullanıldığı ve P_m/P_{sat} oranının 0.0418 olduğu durumda da argon ve monomer gaz mol kesirlerinde benzer bir dalgalanma gözlenmektedir. Monomerin kütleli akış hızının daha düşük olduğu bu durumda monomer mol kesirinde belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir. Başlatıcı olarak kullanılan TAPO'nun bozunma hızına bağlı olarak argon gazı mol kesirinde bir düşüş, radikal mol kesirinde de artış gözlenmektedir. Her iki durumda da altta sıcaklığı sabit olduğundan, P_m/P_{sat} oranı doğrudan yüzeydeki monomer konsantrasyonuna etki etmek, bu da polimer kaplama hızını belirlemektedir. P_m/P_{sat} oranının 0.1673 olduğu durumda polimer kaplama hızı yaklaşık olarak 48 nm/dk olup, P_m/P_{sat} oranının 0.0418 olduğu durumdaki polimer kaplama hızından (4 nm/dk) yaklaşık 10 kat daha fazladır.

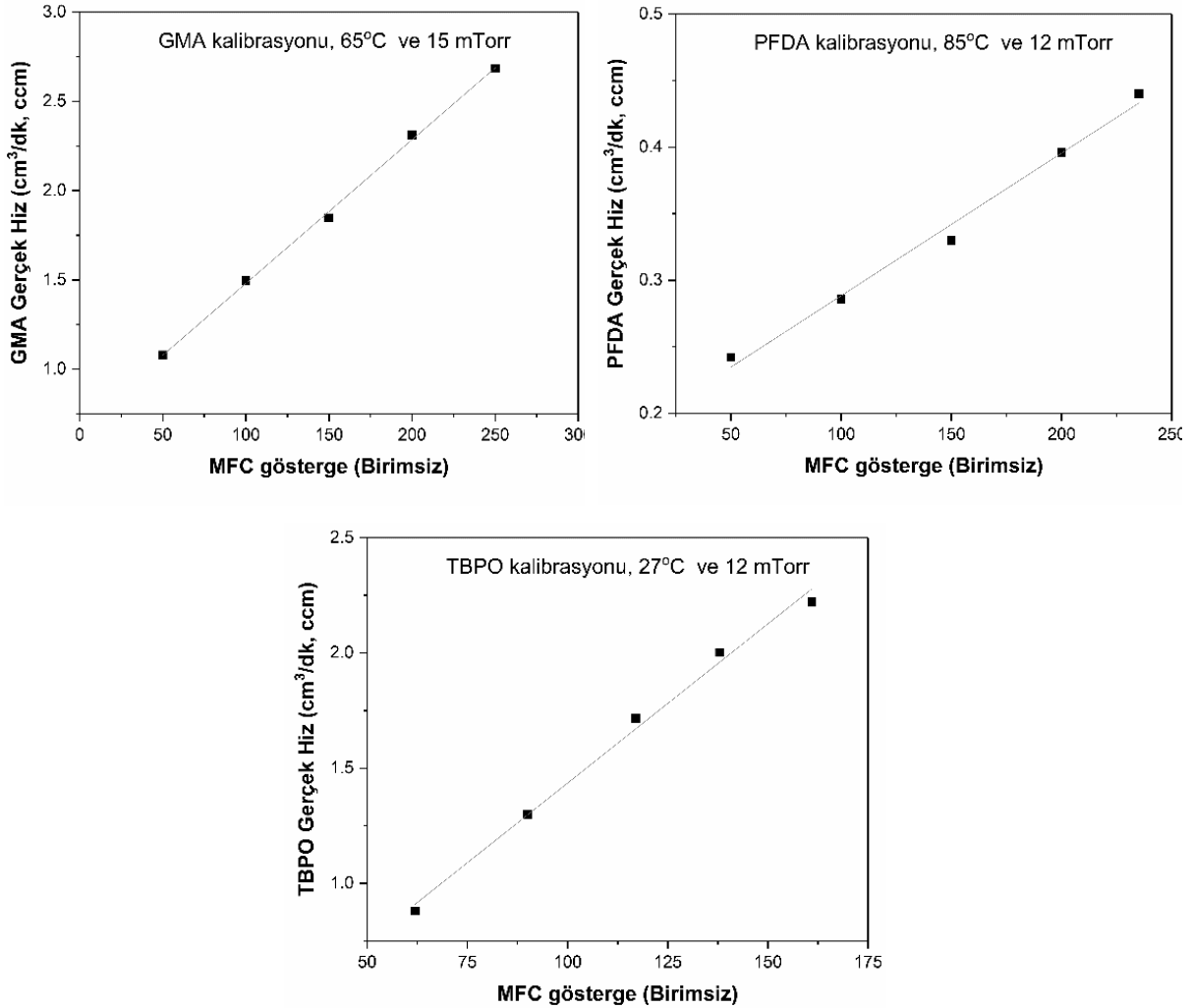


Şekil 4-5. Toplam akış hızının 3.7 sccm olduğu farklı monomer/başlatıcı oranlarının kullanıldığı n-BA polimerizasyonlarında altta yüzeyinden 1.5 cm yukarıda ve simetri eksenini olan orta hat boyunca gaz fazındaki bileşenlerin mol kesirlerinin değişimini gösteren model çıktıları (akış yönü soldan sağa doğrudur).

Literatürde detaylı olarak raporlanan iCVD ile nBA polimerizasyonu çalışmalarında elde edilen sonuçlar (Lau ve Gleason, 2006a, 2006b) ile doğruluğu gösterilen nümerik model, projede üretilen PGMA, PPFDA ve Ancak P(GMA-PFDA) ince filmlerin üretilmesi için optimum süreç parametrelerinin tespitinde kullanılmıştır. Bu polimerler için belirlenen süreç parametreleri aşağıda Tablo 4-3'de verilmiştir.

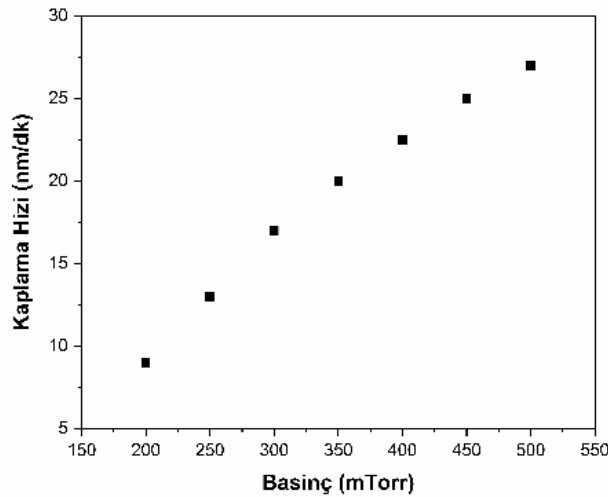
4.3 Kalibrasyon ve Kaplama Koşulları

Yukarıda detaylı bir şekilde açıklanan iCVD süreç modellenmesi çalışmalarının sonucunda, kaplama yapılacak yüzeylerin geometrilerin bağlı olarak polimer ince filmlerin genel olarak monomer ve başlatıcı kütle akışlarının toplamının en fazla 2.5 sccm olması hedeflenmiştir. Böylece monomerin kısmi basıncının saturasyon basıncına oranının 0.7[^]den az olması sağlanarak, kaplama yapılacak alttaş yüzeyinde olası monomer yoğunlaşması probleminin engellenmiştir. iCVD ile PGMA üretiminde P_m/P_{sat} oranının yüksek olduğu durumlarda (>1) çok yüksek polimerizasyon hızlarına (>600 nm/dk) ve yüksek molekül ağırlıklarına (~420,000 gr/mol) ulaşıldığı raporlanmış (Tao, 2012) ancak buna ulaşmak için yüzeyin ıslatılabilirliğinin yüksek olması gerektiği anlaşılmıştır.



Şekil 4-6. Başlatıcı olarak kullanılan TBPO, GMA ve PFDA monomerleri için kalibrasyon grafikleri.

Projede kullanılacak başlatıcı ve monomer(ler) için kullanılacak kütle akış kontrol ünitelerinin (MFC) alt ve üst kütleli akış kontrol limitlerinin belirlenmesi, gerektiğinde buhar basıncının yükseltilmesi için kimyasalların kaç dereceye kadar ısıtılması gerektiğinin belirlenmesi için akış kontrol sisteminin kalibrasyonu yapılmıştır. Başlatıcı olarak terbutil peroksit (TBPO), monomer olarak GMA ve PFDA için elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4-6'da verilmiştir. Monomerler için MKS 1150C tipi, diğer kimyasallar için ise MKS 1479A tipi metal conta akış kontrol ünitelerinin kullanılmıştır. Azot gazı ile yapılan kalibrasyon çalışmaları sonucunda reaktör iç hacmi 5,5 litre olarak tespit edilmiştir. TBPO için oda sıcaklığında en fazla 2.5 cm³/dk olan akış hızı, 50 °C'ye ısıtma ile 30 cm³/dk'ya kadar çıkarılabilir. GMA için, 65 °C'de akış hızı 0.5 ile 15 cm³/dk, PFDA için ise 85 °C'de akış hızı 0.1 ile 4 cm³/dk arasında kontrol edilebilir. Şekil 4-6'da verilen kalibrasyon grafiklerinde MFC göstergesi aralığı 0-2000 arasında değişmekle birlikte projede kullanılan akış değerlerine tekabül eden göstergesi aralıkları ve akış değerleri bilgilendirme amacıyla verilmiştir. GMA, PFDA ve TBPO için akış kalibrasyonları tamamlandıktan sonra homopolimer ve kopolimer üretimi için en uygun süreç parametrelerinin tespiti için literatür verilerine dayanarak sabit filament ve alttaş sıcaklıklarında, monomer ve başlatıcı akış hızları değiştirilerek kaplama hızının basınca göre değişimi belirlendi. Aynı zamanda belirlenen süreç parametrelerinin iCVD simülasyonları sonucunda üretilecek polimer filmin kalınlık dağılımını en aza indirecek şekilde kaplama yapılacak alttaşın reaktör geometrisi içinde en uygun konumu da belirlendi. PGMA, PFDA ve P(GMA-PFDA) için belirlenen en uygun iCVD parametreleri Tablo 4-3'de gösterilmiştir. Şekil 4-7'de ise $T_{\text{alttaş}}=35\text{ °C}$, $T_{\text{filament}}=330\text{ °C}$, $F_{\text{GMA}}=1.5\text{ ccm}$, $F_{\text{TBPO}}=1\text{ ccm}$ parametreleri kullanılarak hazırlanan PGMA film için hızı-basınç grafiği verilmiştir.



Şekil 4-7. PGMA film için kaplama hızının basınca bağlı değişimi ($T_{\text{alttaş}}=35\text{ °C}$, $T_{\text{filament}}=330\text{ °C}$, $F_{\text{GMA}}=1.5\text{ ccm}$, $F_{\text{TBPO}}=1\text{ ccm}$).

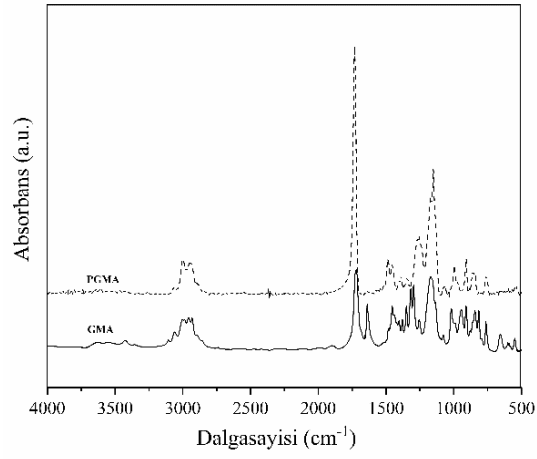
Tablo 4-3. Geliştirilen model tarafından belirlenen ve koruyucu kaplama üretiminde kullanılan iCVD süreç parametreleri.

Polimer	Monomer 1	Monomer 2	Initiator	F _{monomer,1} (ccm)	F _{monomer,2} (ccm)	F _{initiator} (ccm)	P _{total} (mTorr)	T _{sub} (°C)	T _{fil} (°C)
PGMA	GMA	-	TBPO	1.5	-	1.0	500	35	330
PPFDA	-	PFDA	TBPO	-	0.35	0.5	50	35	260
P(GMA-PFDA)-1	GMA	PFDA	TBPO	0.42	0.42	1.2	200	35	300
P(GMA-PFDA)-2	GMA	PFDA	TBPO	0.27	0.42	1.2	200	35	300

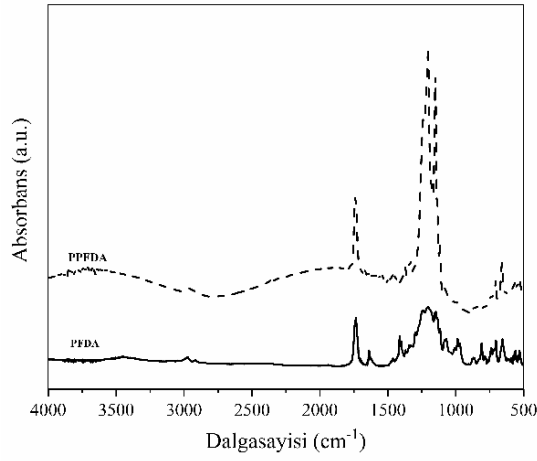
4.4 FTIR Analizi

Polimer filmlerin analizinde rutin olarak kullanılan bir teknik olan FTIR analizi, iCVD ile üretilen PGMA, PFDA ve P(GMA-PFDA) filmlerin analizi içinde kullanıldı. Şekil 4-8'de kullanılan monomerler ve üretilen polimer filmlerin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4-8a'da GMA monomerinin ve tek kristal silisyum üzerine kaplanan PGMA filminin FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlara göre 3000 ve 2950 cm⁻¹ de bulunan pikler sırasıyla C-H simetrik ve asimetrik gerilme piklerini göstermektedir. 1730 cm⁻¹'deki C=O piki beklediği üzere monomer ve polimer spektrumlarında gözlemlenmiştir. Yaklaşık olarak 1500-1350 cm⁻¹ aralığındaki pikler C-H bağına ait olup hem monomer hem de polimer spektrumunda gözlemlenmektedir. Buna ek olarak, epoksi grubuna ait olan pikler 907, 848, 760 cm⁻¹ şeklinde olup monomer ve polimer film spektrumlarında bu pikler açıkça görülmektedir. Epoksi grubunun polimerizasyon sırasında zarar görmediği ve üretilen ince PGMA filminde gerektiğinde fonksiyonlandırma için kullanılabilir. Ancak monomer spektrumunda işaretlenen 1640 cm⁻¹'deki pik C=C bağına ait olup yalnız monomerde gözlemlenmiştir ve bu PGMA ince filmin içeriğinde neredeyse hiç monomer bulunmadığının ve polimerleşmenin C=C bağı üzerinden serbest radikalleşme ile gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Şekil 4-8b'de ise PFDA monomeri ile PPFDA polimer filmlerin FTIR spektrumları verilmiştir. Monomer spektrumunda 3020 cm⁻¹ ve 2980 cm⁻¹ de gözlenen iki spesifik pik C=C çift bağına aittir. Polimerizasyon sonrasında gözlenmeyen bu pikler, polimerleşmenin %100 olduğuna işaret etmektedir. C-H gerilme ve CH₂ titreşmelerine ait olan pikler 2970, 2914 ve 2864 cm⁻¹ de gözlenmektedir. Yine C=C çift bağına ait olan 1637, 1620, 1413, 1401, 995 ve 968 cm⁻¹ pikleri polimer spektrumunda gözlenmemektedir. Asimetrik ve simetrik -CF₂- ve -CF₂-CF₃ pikleri hem monomer hem de polimer spektrumunda gözlenmektedir.

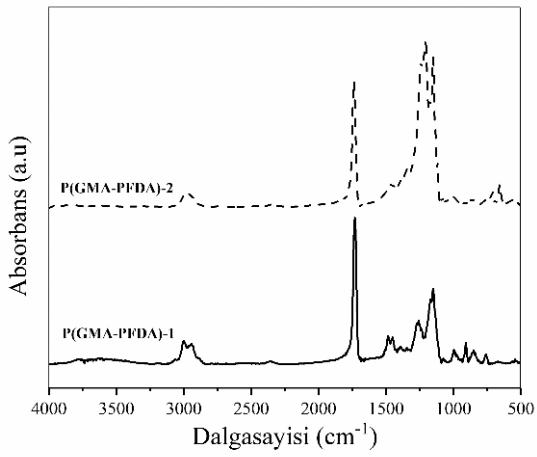
(a)



(b)



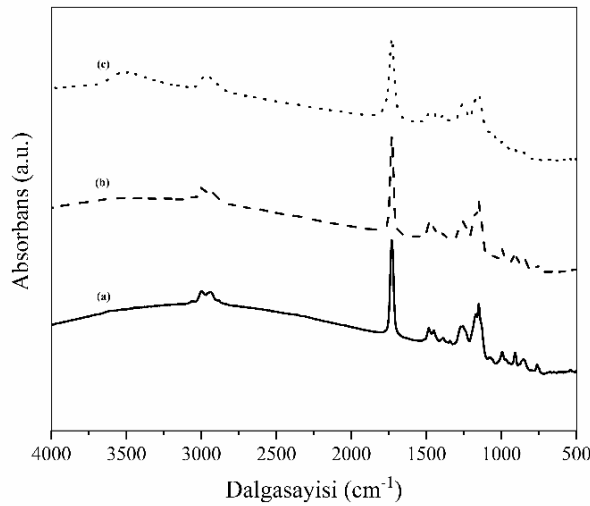
(c)



Şekil 4-8. GMA monomeri ve PGMA polimeri (a), PFDA monomeri ve PPFDA polimeri, ve (c) P(GMA-PFDA) kopolimerlerine ait FTIR spektrumları.

Tablo 4-3'de üretim parametreleri verilen ve farklı kimyasal kompozisyona sahip P(GMA-PFDA)-1 ve P(GMA-PFDA)-2'ye ait FTIR spektrumları Şekil 4-8c'de gösterilmiştir. PGMA'ye benzer şekilde epoksi grubuna ait at 908, 847 ve 760 cm^{-1} pikleri P(GMA-PFDA)-1 için de gözlenmektedir. Ayrıca karakteristik C-H gerilme piki de 3000 cm^{-1} 'de belirgindir. Ancak P(GMA-PFDA)-2'ye spektrumda epoksi piklerinin daha az belirgindir. Karakteristik $-\text{CF}_2-$ ve $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ pikleri 1250 ve 1150 cm^{-1} 'de görülmektedir. Tablo 4-3'de de görüleceği üzere P(GMA-PFDA)-2 kopolimeri P(GMA-PFDA)-1'den daha fazla PFDA içerdiğinden kopolimerlerin FTIR spektrumları, polimerizasyonda kullanılan monomer akış miktarları ile uyusmaktadır.

iCVD ile üretilen PGMA filmler 120 °C'nin üzerinde kendi kendilerine çapraz bağlanma gösterirler. Üretilen homopolimer PGMA ve kopolimer ince filmle, çapraz bağlanma sürecini incelemek üzere değişik sıcaklıklarda 4 saat süreyle ısıtılma maruz bırakıldılar. Şekil 4-9'de 100 ve 200°C'de ısıtılma gören PGMA ince filmlerin FTIR spektrumları verilmiştir. Genelde 220°C'nin üzerine ısıtılan PGMA filmler bozunma belirtileri gösterirken, 200°C'nin altına ısıtılma gören PGMA filmlerin kalınlıklarında en fazla %4 incelmeye gözlenmiştir. Spektrumda 1730 cm^{-1} 'da gözlenen pik C=O karbonil grubuna aittir. Ancak 908, 847 ve 760 cm^{-1} 'da bulunan epoksi grubuna ait karakteristik pikler 200 °C'de ısıtılma sonunda neredeyse tamamen kaybolmakta ve çapraz bağlanma işleminin tamamlandığına işaret etmektedir.

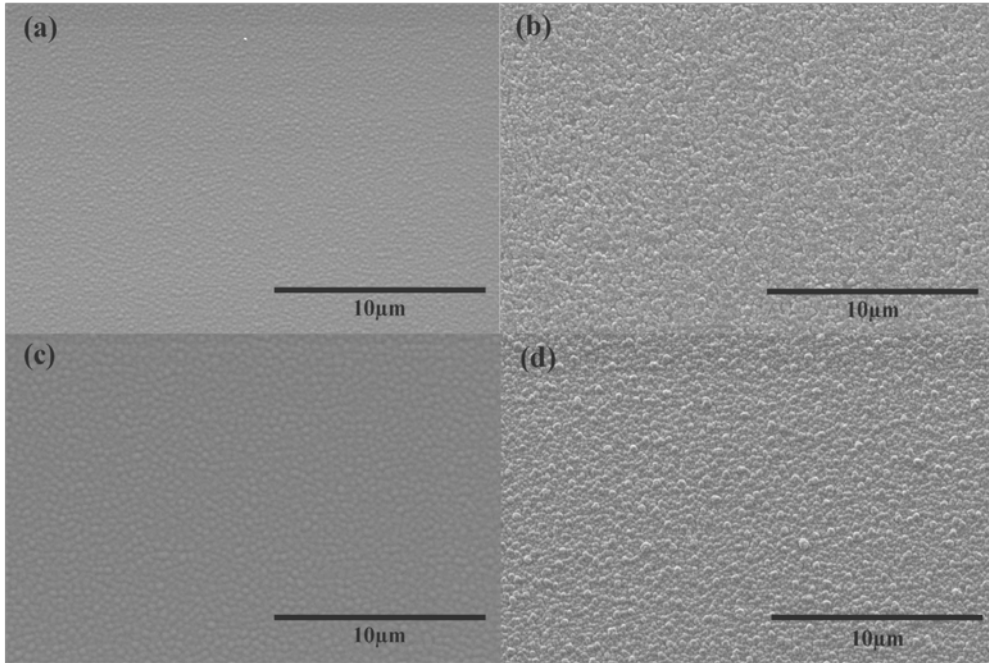


Şekil 4-9. PGMA kaplamaların FTIR spektrumları: (a) ısıtılma öncesinde, (b) 100°C'de ısıtılma sonrasında ve (c) 200°C'de ısıtılma sonrasında.

4.5 SEM Analizi

Koruyucu kaplama olarak üretilen filmlerin yüzey yapılarının tespiti için c-Si ve BK7 cam üzerinde üretilen homopolimer ve kopolimer filmlerin yüzey morfolojileri SEM ile de incelendi. Şekil 4-10'da Tablo 4-3'de üretim koşulları listelenen PGMA, PFDA homopolimerler ile farklı

kompozisyonlara sahip P(GMA-PFDA) filmlerin SEM resimleri verilmiştir. SEM analizleri sonucunda iCVD ile üretilen ince filmlerin alttaşdan bağımsız olarak oldukça düzgün bir şekilde, belirgin çizik veya delikler gözlenmeden alttaş yüzeyini kapladığı görüldü. Şekil 4-10a'da görüleceği üzere PGMA film yüzeyinin, literatürde de raporlandığı gibi, kısmen birbirlerinde dokunan minik kürecikler ile kaplı olduğu görüldü (Mao, 2004). Bu yüzey morfolojisine yüksek filament sıcaklığı nedeniyle yüksek radikal konsantrasyonunun neden olduğu düşünülmektedir. Daha düşük filament sıcaklıklarında yüzey morfolojisinin değiştiği, kıvrımlı çubuk şeklinde yapıların minik küreciklerin yerini aldığı gözlenmiştir (Mao, 2004). Şekil 4-10b'de görülen PPFDA film ise literatürde de raporlandığı gibi süngerimsi bir yüzeye sahiptir (Gupta, 2006). Şekil 4-10c'deki P(GMA-PFDA)-1 kopolimeri, PGMA filme benzer şekilde küreciklere sahipken, boyutlarının PGMA'de gözlenen de daha büyük olduğu da saptanmıştır. P(GMA-PFDA)-2 kopolimeri ise içeriğinde daha fazla PFDA içerdiğinden, PPFDA'ye benzer şekilde süngerimsi ancak daha yoğun ve küreciklerin de gözlendiği bir yüzey morfolojisine sahiptir. Kopolimerlerin yüzeylerinde gözlenen farklılıkların sebebi ise içerdikleri GMA ve PFDA oranlarının farklı olmasıdır.

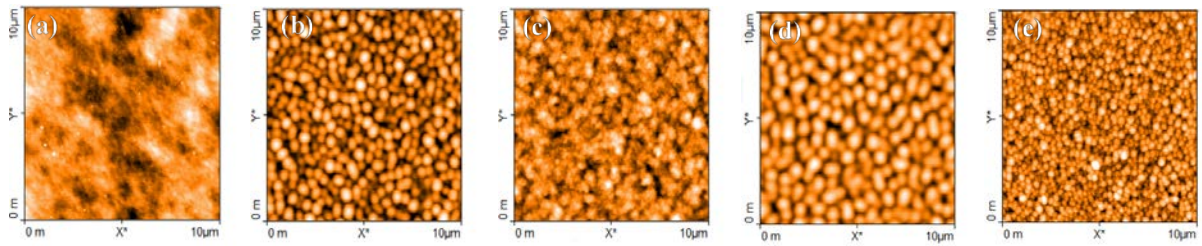


Şekil 4-10. Homopolimer ve kopolimer filmlerin SEM görüntüleri: (a) PGMA, (b) PPFDA, (c) P(GMA-PFDA)-1, ve (d) P(GMA-PFDA)-2.

4.6 Yüzey Pürüzlülüğü

Optik malzemelerin performansını etkileyen en önemli özelliklerden biri de yüzey pürüzlülüğüdür. Yüzeye ulaşan fotonların absorblanması, yansınması ve farklı açılarda saçılmalarına neden olan yüzey pürüzlülüğünün kontrolü için, ayna, prizma ve lens gibi optik

yüzeyler detaylı aşındırma vb. işlemlerden geçerler. Ancak yüzey pürüzlülüğünün azaltılması için uygulanan fiziksel ve kimyasal aşındırma işlemlerinin çoğu, inorganik kaplamalar için geliştirilmiştir. Polimerik kaplamaların için yüzey pürüzlülüğünün üretim sırasında kontrol edilebilmesi önemli bir avantajdır. iCVD ile üretilen polimerik filmlerin oldukça düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olması beklenir. AFM ile yapılan yüzey pürüzlülüğü ölçümleri sonucunda PGMA, PPFDA ve P(GMA-PFDA) filmlerin gerçekten de optik olarak son derece düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu saptanmıştır. Şekil 4-11'de homopolimerlerin, kopolimerlerin ve c-Si alttaşın AFM yüzey görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kullanılan c-Si alttaş için ortalama yüzey pürüzlülüğü, Ra, ve kuadratik ortalama pürüzlülüğü (RMS), Rq değerleri 8.77 Å ve 10.9 Å olarak ölçülmüştür. PGMA film için bu değerler 125.6 Å ve 149.4 Å, PPFDA için ise 180 Å ve 224.8 Å olarak saptanmıştır. PGMA ve PPFDA filmlerin AFM ile ölçülen Ra ve Rq değerleri ile SEM analizi sırasında gözlemlenen yüzey morfolojileri birbirlerini desteklemektedir. Ra ve Rq değerleri, P(GMA-PFDA)-1 film için 131 Å ve 158 Å, ve P(GMA-PFDA)-2 kopolimer film için 233.8 Å, Rq: 289.8 Å olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler optik performansı düşürmemekle beraber, film kalınlığı arttırıldığında Ra ve Rq değerlerinin optik geçirgenliği düşürmeye başladı de tespit edilmiştir. Film kalınlığının 5000 nm üzerine çıktığı durumlarda optik geçirgenlikte %2 civarında bir düşüş olduğu saptanmıştır. Bu neden koruyucu kaplama olarak kullanılacak polimerik filmlerin mümkün olduğunca ince tutulması avantajlı olacaktır.

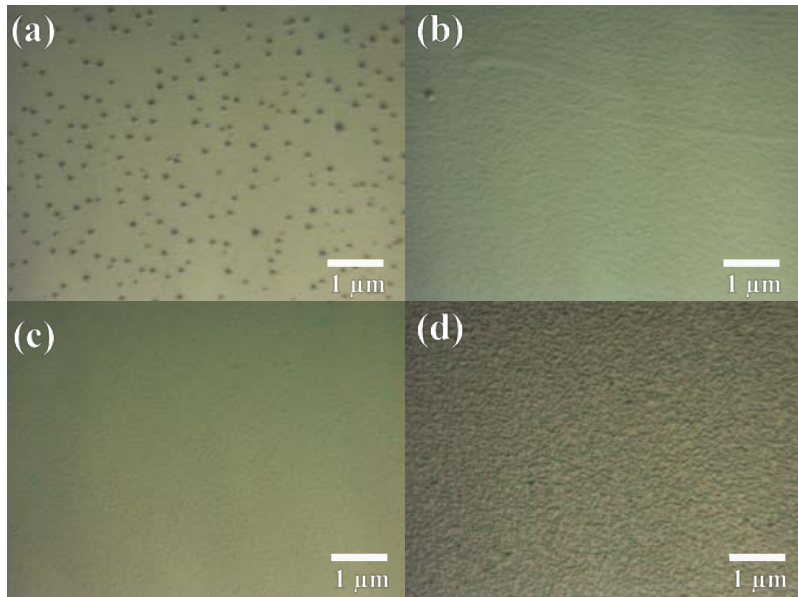


Şekil 4-11. Üretilen homopolimer ve kopolimer filmlerin AFM yüzey görüntüleri: (a) c-Si alttaş, (b) homopolimer PGMA, (c) homopolimer PPFDA, (d) P(GMA-PFDA)-1 kopolimer, ve (e) P(GMA-PFDA)-2 kopolimer kaplama.

4.7 OM ile Yüzey Analizi

Optik mikroskop ile yapılan analiz polimer ince filmlerin yüzeylerindeki çizik, delik vb. hataların saptanması ve yoğunluklarının hesaplanması için oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca optik kaplama yüzeylerin görsel ve optik mikroskop altında incelenmesi de MIL-F-48616 ve MIL-C-48497A standartlarında belirtilen test metotları arasındadır. Projede üretilen PGMA, PPFDA ve P(GMA-PFDA) kaplamaların yüzey özellikleri, polarize optik mikroskop kullanılarak

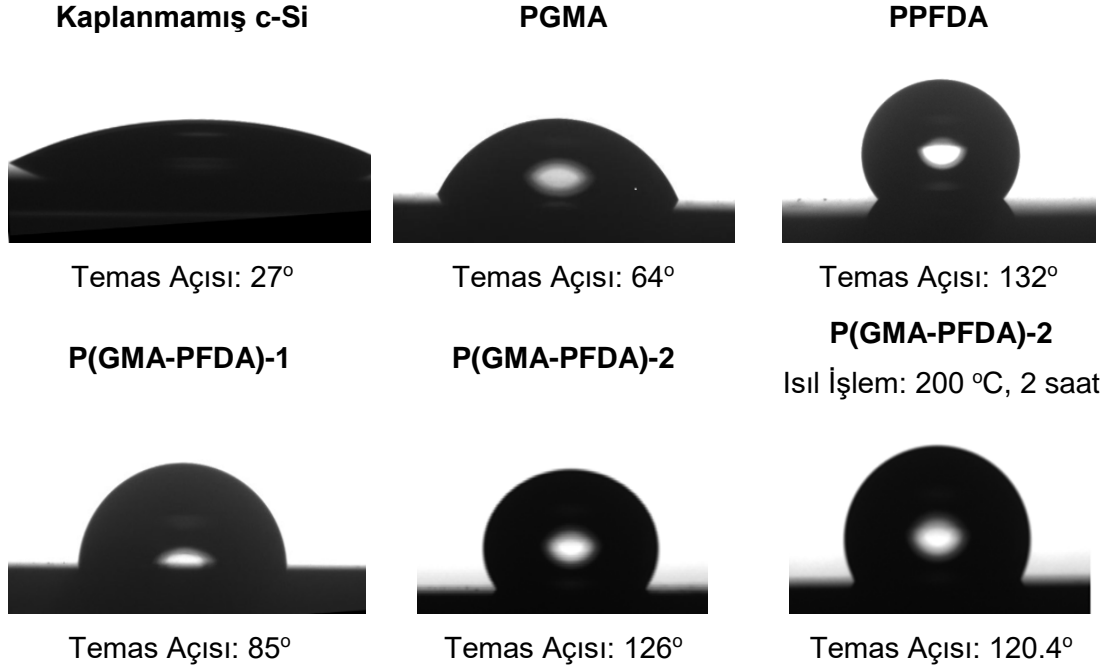
incelendi. Şekil 4-12'de BK7 cam alttaş üzerinde kaplamaların OM ile elde edilen görüntüleri verilmiştir. iCVD ile üretilen kaplamaların hiçbirinde gözle tespit edilebilecek büyüklükte bir yüzey hatası saptanmamıştır. SEM ve AFM analizinde gözlenen yüzey yapısı, OM analizinde de gözlemlendi. Şekil 4-12a'da PGMA film yüzeyinin yaklaşık $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ büyüklüğünde üstten aydınlatmalı OM resmi görülmektedir. PGMA kaplamaların laboratuvar ortamında taşıma sırasında herhangi bir zarar görmediği, yüzeyde mikro- ya da nano-deliklerin bulunmadığı, bununla birlikte SEM ve AFM analizlerinde de görülen kürecikler OM ile de gözlemlendiği tespit edildi. Hidrofobik bir yüzeye sahip olmalarına rağmen PPFDA kaplamaların, PGMA kaplamaların aksine, taşıma sırasında mekanik olarak az da olsa zarar gördüğü OM resimleri yardımıyla tespit edildi. Şekil 4-12b'de PPFDA filmlerin yüzeyinde görülen çizikler polimerizasyon sırasında değil, taşıma sırasında kullanılan cımbız vb. aletlerin neden olduğu mekanik hasarlardır. Laboratuvar ortamındaki havanın temiz tutulması ve taşıma sırasında örneklerin kapalı kutularda tutulması nedeniyle toz benzeri yabancı maddeler kaplama yüzeylerinde gözlemlenmedi. Şekil 4-12c ve Şekil 4-12d'de ise P(GMA-PFDA)-1 kopolimer ve P(GMA-PFDA)-2 kopolimer kaplamalar görülmektedir. Kopolimer içindeki PFDA sayesinde arttırılan hidrofobik özellikler, GMA'den gelen epoksi gruplarının ısı işlem sonucunda açılarak çapraz bağlanmaya neden olmasıyla daha da artan kimyasal ve mekanik dayanıklılık sayesinde kopolimer filmlerde taşıma/saklama sırasında mekanik hasar gözlenmedi. Bununla birlikte P(GMA-PFDA)-2 kopolimer kaplamada yüzey pürüzlülüğü, daha yüksek PFDA oranı nedeniyle, P(GMA-PFDA)-1 kopolimerine göre daha fazla olduğu OM resimlerinde de belirgin şekilde görüldü.



Şekil 4-12. BK7 cam alttaş üzerinde kaplamaların OM resimleri: (a) homopolimer PGMA, (b) homopolimer PPFDA, (c) P(GMA-PFDA)-1 kopolimer ve (d) P(GMA-PFDA)-2 kopolimer.

4.8 Temas Açısı Ölçümleri

Optik malzemelerin yüzeylerin arzulan en önemli özelliklerden biri de yüzey özellikle su ve benzeri sıvılardan etkilenmemesi, kendi kendini temizleyebilmesidir. Bu nedenle malzeme yüzeyinin hidrofobik olması, optik performansın zaman içinde azalmasını engellemesi beklenir. Şekil 4-13'de homopolimer ve kopolimer kaplamaların yüzey temas açılarının hesaplanması için yapılan yüzey ıslatma testleri sırasında çekilen resimler verilmiştir.



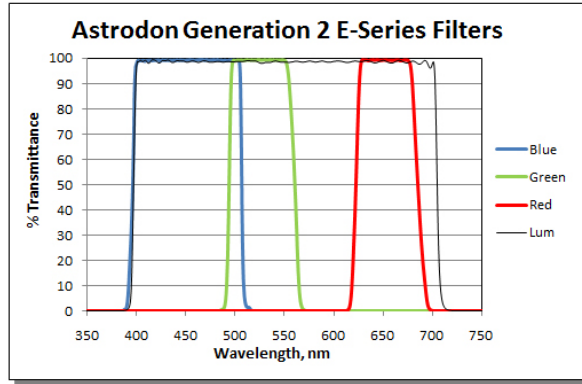
Şekil 4-13. Homopolimer ve kopolimer kaplamalar için c-Si alttaşı üzerinde ölçülen temas açıları.

Beklenildiği gibi içerdikleri $-CF_2-$ grupları nedeniyle PPFDA homopolimer ve PFDA içeren kopolimerler, PGMA homopolimerine oranla daha yüksek bir temas açısına sahiptir. Literatürde PFDA'nın da dahil olduğu florlanmış akrilik polimerler, $-CF_3$ ile sonlanmış yan gruplara ve tarak şeklinde yapıları nedeniyle 5.6–7.8 m/Nm arasında değişen oldukça düşük yüzey enerjilerine sahip olduğu belirtilmiştir (Gleason, 2015). iCVD ile üretilen PFDA filmlerin kristal yapılarının alttaşa göre hangi doğrultuda olduğuna ve alttaşın yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak 175°'ye kadar çıkabildiği raporlanmıştır (Gleason, 2015). Benzer şekilde daha yüksek PFDA oranı nedeniyle P(GMA-PFDA)-2 kopolimer kaplama P(GMA-PFDA)-1 kopolimer filme kıyasla çok daha yüksek bir temas açısı göstermektedir. Çapraz bağlama için 2 saat süre ile 200 °C'de uygulanan ısıl işlem, az da olsa temas açısının düşmesine neden olmakla birlikte, yüzeyin hidrofobik yapısı korunmuştur. Yüzey pürüzlülüğünün artmasının, temas açısının artmasına neden olduğu da göz önüne alınırsa, ısıl işlem sonucunda temas açısında görülen azalmanın, yüzey pürüzlülüğünün ısıl işlem sonrasında azalması ile bağlantılı olduğu

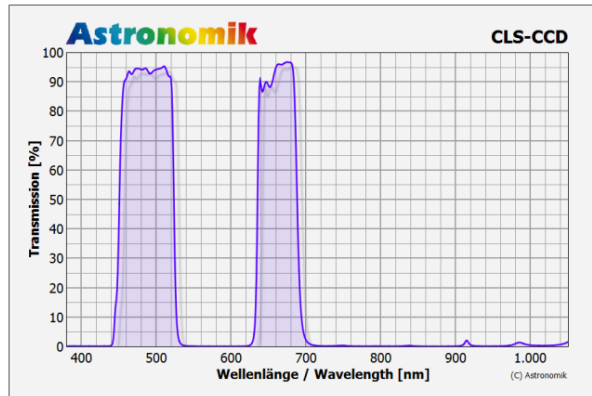
düşünülebilir. Kopolimer filmlerin üretimi sırasında GMA ve PFDA monomerlerinin akış hızları kontrol edilerek kopolimer film kompozisyonu oldukça hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Böylece iCVD ile mekanik ve kimyasal özelliklerin uygulama gereksinimlerine göre ayarlanabilmesi mümkündür.

4.9 Ticari Optik Filtrelere Koruyucu Kaplama Uygulaması

Projenin son döneminde Aselsan firması tarafından gönderilen optik yüzeylere ek olarak, 2 farklı ticari optik ürünün yüzeyleri koruyucu polimerik filmlerle kaplanmış ve filmlerin optik performansa etkisi ölçülmüştür. Optik kaplama ve optik filtre alanında dünyanın önde gelen firmalarından Astrodon ve Astronomik şirketlerinden kırmızı, mavi ve yeşil filtrelerden oluşan Gen 2 RGB filtre seti (31,75 mm çapında) ile ışık kirliliğini önleyici CLS-CCD filtre temin edilmiştir. Bu optik filtrelerin üretici firmalar tarafından sağlanan dalga boyu-optik geçirgenlik grafikleri Şekil 4-14 ve Şekil 4-15'de verilmiştir.

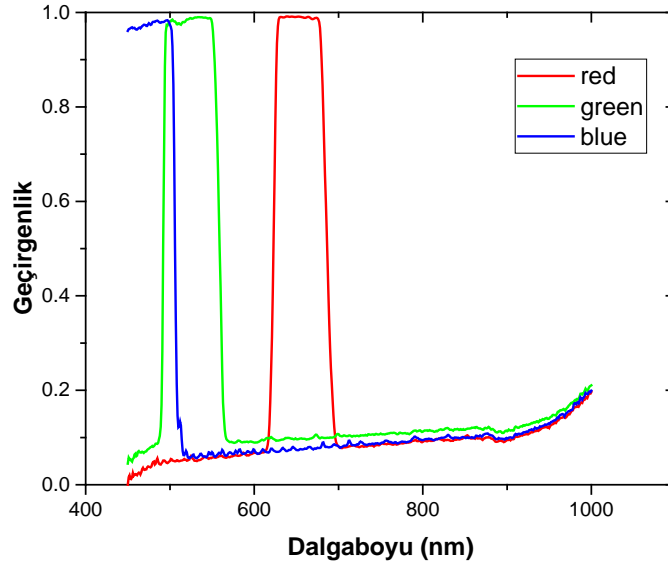


Şekil 4-14. Astrodon Gen 2 RGB filtre seti ve dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği (üretici tarafından ölçülen).



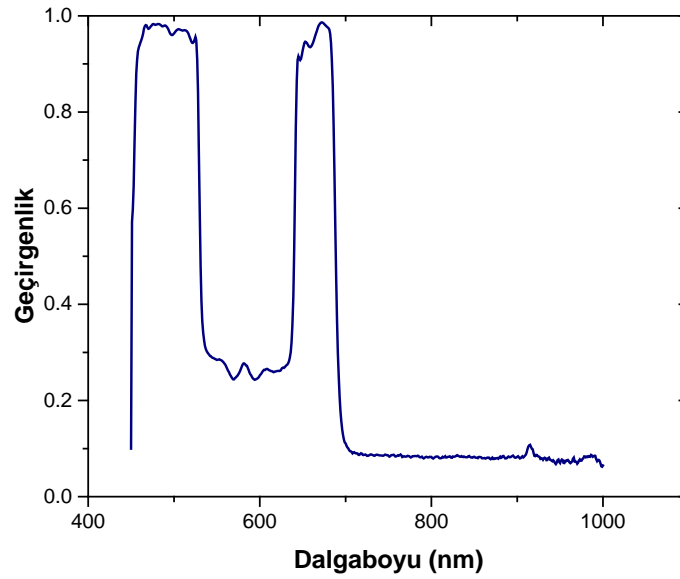
Şekil 4-15. Astronomik CLS-CCD filtre ve dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği (üretici tarafından ölçülen).

İnorganik ince filmlerin magnetron saçtırma yöntemiyle BK7 cam alttaş üzerinde üretilmesiyle elde edilmiş olan çok katmanlı bu optik filtreler EO sistemlerde ve astronomik görüntüleme sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Oldukça yüksek üretim maliyetine (200-500 Euro/cm²) sahip olan bu filtrelerin fiziksel ve kimyasal etkenlerden korunması oldukça önemlidir. Astrodon Gen 2 RGB filtre setinde bulunan “kırmızı”, “yeşil” ve “mavi” filtrelerin ön yüzleri, Tablo 4-3’de verilen süreç koşulları altında, 40 nm kalınlığında P(GMA-PFDA)-2 ile kaplanmıştır. Şekil 4-16’da 500 nm kalınlığında P(GMA-PFDA) polimer ile kaplanan ve 2 saat 200 °C’de ısıl işlem gören Astrodon Gen 2 RGB filtre seti için dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği verilmiştir. Şekil 4-14’de üretici tarafından verilen grafik ile karşılaştırıldığında her bir filtre için % geçirgenlik, FWHM (Full-Width-Half-Max) yani yarı yükseklikte pik genişliği, dalgaboyu gibi önemli değerlerin kaplama sonrası değişmediği görülmüştür. Ancak 450 nm civarında başlayıp 1000 nm’ye kadar artan bir arka plan sinyali de her 3 filtre için de gözlenmiştir. Bu sinyal kaplama yapılmadan önce alınan ölçümlerde de gözlenmiş olup, 31.75 mm çapında olan filtrelerin takılı olduğu toplam 3 mm yüksekliğindeki çelik filtre halkası nedeniyle filtrelerin zeminden 1 mm kadar yüksekte kalmasından kaynaklanmaktadır. Paslanmaz çelikten yapılmış olan ve siyah boya ile kaplı reflektometre yüzeyinden kaynaklanan bu sinyal, yansımayı önleyici boya, kumaş vb. yüzeyler kullanılarak giderilmeye çalışılmış olsa da tamamen önlenememiştir. Ancak kaplama kalınlığı ve kalitesi ile kalınlık ölçümüne ciddi bir etkisi yoktur.



Şekil 4-16. 500 nm kalınlığında P(GMA-PFDA) polimer ile kaplanan Astrodon Gen 2 RGB filtre seti için dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği.

Benzer şekilde Şekil 4-17’de, 500 nm kalınlığında P(GMA-PFDA) polimer ile kaplanan ve 2 saat 200 °C’de ısıl işlem gören Astronomik CLS-CCD filtre için dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği verilmiştir. Şekil 4-17’de verilen optik geçirgenlik grafiği Şekil 4-15’de Astronomik tarafından verilen grafik ile karşılaştırıldığında % geçirgenlik, iki ana pikin konumu, FWHM değerleri, dalga boyları ve genel pik şekilleri bakımından kaplama sonrası değişmediği görülmüştür. Ancak 550 nm ile 620 nm arasında sıfır olması gereken geçirgenlik yaklaşık olarak %20 olarak ölçülmüştür. MProve Vis reflektometre cihazının üreticisi Semiconsoft Inc. şirketi ile yapılan görüşmeler sonucunda, bu sinyalin ölçümü yapılan optik malzemenin alt yüzeyi ile reflektometre yüzeyi arasında boşluk oluşması ve buradan kaynaklanan çoklu yansımadan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Yine Şekil 4-16’de gözlenen arka plan sinyaline benzeyen ve çoklu yansımadan kaynaklanan sinyal geçirgenlik ölçümüne %10 kadar gürültü eklemekle beraber optik performans üzerinde bir etkisi yoktur.



Şekil 4-17. 500 nm kalınlığında P(GMA-PFDA) polimer ile kaplanan Astronomik CLS-CCD optik filtre için dalga boyu-optik geçirgenlik grafiği

4.10 Optik Kaplama Performans Testleri

Proje kapsamında geliştirilen koruyucu optik kaplamaların SEM, AFM, FTIR ve OM ile yapılan karakterizasyonları fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verse de gerçek uygulama koşullarında fiziksel ve kimyasal etmenlere karşı koruyucu kaplama olarak performansları hakkında bilgi vermede yetersiz kalmaktadır. Bu nedenler, optik yüzeyler üzerinde kullanıldığında nasıl bir performans göstereceği, fiziksel ve kimyasal olarak ne derece koruma sağlayacağı sivil ve askeri uygulamalarda rutin olarak kullanılan ve nem, suda şişme, tuzlu su dayanıklılığı, yapışma ve çözünme gibi testleri içeren MIL-F-48616 ve MIL-C-48497A

standartları kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca MIL-F-48616 standardı 50 µm kalınlığına kadar inorganik ince film kaplamaların genel performans ve dayanıklılığının ölçülmesinde kullanılsa da içerdiği protokollerin bir kısmı polimer ince filmler için de uygulanabilir.

Neme dayanım, suda çözünürlük ve şişme testi ve tuzlu su çözünürlüğü testleri önce ve sonrasında yapılan kalınlık ölçümü sonuçları Tablo 4-4'de verilmiştir. Görüleceği gibi test öncesi ve sonrası yapılan kalınlık ölçümleri arasındaki fark, çok küçük olup kullanılan reflektometrenin ölçüm hatası içindedir. Tablo 4-4'de verilen sonuçlar iCVD ile üretilen koruyucu optik kaplamaların bu testleri başarı ile geçtiği göstermektedir.

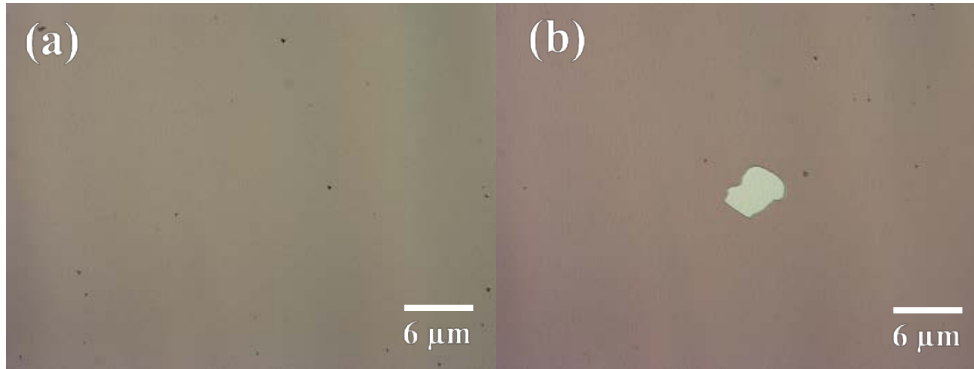
Tablo 4-4. Nem, şişme, suda şişme-çözünürlük, tuzlu suda çözünürlük test sonuçları.

	c-Si alttaş üzerinde kaplama kalınlıkları					
	Nem		Suda şişme- çözünürlük		Tuzlu suda çözünürlük	
	Önce (nm)	Sonra (nm)	Önce (nm)	Sonra (nm)	Önce (nm)	Sonra (nm)
PGMA	1070	1070	876	876	748	750
PPFDA	1200	1200	872	873	1200	1200
P(GMA-PFDA)-1	620	618	661	661	665	664
P(GMA-PFDA)-2	571	572	488	491	499	500

MIL-F-48616 standardında belirtilen yüzeye yapışma testi sırasında P(GMA-PFDA)-1 ve P(GMA-PFDA)-2 kopolimer kaplamaları için test öncesi ve sonrası kalınlık ölçümleri arasında farkı 3 nm'den olarak ölçüldü. Bu fark reflektometrenin ölçüm hatası sınırları içindedir. Optik mikroskop ile test sonrası yapılan incelemede P(GMA-PFDA)-1 kopolimer kaplamanın test sırasında herhangi bir fiziksel zarar görmediği tespit edildi. Ancak, Şekil 4-18'de gösterildiği üzere, P(GMA-PFDA)-2 kopolimer kaplamada 5 µm x 4 µm bir alanın yapışma testi sırasında koparak yüzeyden ayrıldığı görülmüştür. BK7 cam ve c-Si alttaş üzerinde 20'den fazla örneğe uygulanan yapışma testi sonunda sadece tek bir örnekte fiziksel zarar görülmüştür. Her ne kadar P(GMA-PFDA)-2 kopolimerinin daha yüksek PFDA oranı nedeniyle P(GMA-PFDA)-1 kopolimer kaplamayla karşılaştırıldığında mekanik özelliklerinin daha düşük olabileceği akla gelse de sadece tek bir örnekte görülen bu durum P(GMA-PFDA)-2'nin yapışma testinde başarısız olduğunu göstermemektedir. Kaplamada kopan parçanın alanı, örneğin toplam alanına göre MIL-F-48616 standardına göre halen kabul edilebilir bir büyüklüktedir. Özet olarak

kopolimer kaplamaların MIL-F-48616 standardında belirtilen yüzeye yapışma testini başarıyla geçtiği söylenebilir.

Her ne kadar MIL-F-48616 standardı 50 μm kalınlığına kadar inorganik ince film kaplamaların genel performans ve dayanıklılığının ölçülmesinde kullanılsa da organik çözümlerde çözünürlüğü belirlemek için kullanılan test protokolü de polimer kaplamalar için uygulandı. Çapraz bağlanmamış homopolimer PGMA ve PFDA kaplamalar beklenildiği gibi sıralı şekilde trikolretilen, aseton ve etil alkole daldırılarak yapılan testlerde çözündüler ve yüzeyden ayrıldılar. Ancak ısı işlem ile çapraz bağlanan PGMA homopolimer ve kopolimer kaplamalar bu testi de başarıyla geçtiler. Test öncesi ve sonrasında reflektometre ile yapılan film kalınlığı ölçümlerinde bir fark görülmedi.



Şekil 4-18. P(GMA-PFDA)-2 kopolimer kaplamanın yapışma testi öncesi (a) ve sonrası (b) 5x büyütme ile çekilen optik mikroskop resimleri.

5 SONUÇ

EO sistemlerde kullanılan mercek, ayna, prizma vb. optik elemanlar oldukça zorlu ve değişken çalışma şartlarına maruz kaldıklarından, üretim maliyeti oldukça yüksek olan ve tamir imkânı olmayan bu optik malzemelerin fiziksel ve kimyasal etkenlerden korunması büyük önem taşımaktadır. Savunma ve havacılık sektöründe dışa bağımlılığı azaltmayı ve yüksek teknolojiye sahip ürünlerin yerli kaynaklarca geliştirilmesini amaçlayan 'millileştirme' çalışmaları çerçevesinde gece görüş sistemleri, uzaktan algılama, nişangah ve benzeri uygulamalarda kullanılan optik araçların hem yerli imkanlarla üretilmesi hem de performanslarının eşdeğer ithal ürünlerle karşılaştırılabilir olması gerekmektedir.

Bu projede özellikle savunma ve havacılık sektöründe kullanılan EO sistemlerindeki optik yüzeylerin fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı korunması sağlayacak kendi kendini



temizleyebilen süper-hidrofobik polimerik kaplamaların geliştirilmesi ve Kimyasal Buhar Biriktirme tekniği kullanılarak üretilmesi araştırılmıştır.

Proje çerçevesinde yurtiçinde savunma sanayinde faaliyet gösteren şirketlerle beraber çalışılarak EO sistemlerin çalışma koşulları ve bu sistemlerde kullanılan optik malzemeler belirlenmiş, koruyucu kaplamaların performans kriterleri ve performans testlerinin nasıl yapılacağı tespit edilmiştir. Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi kullanılarak üretilebilecek polimerik malzemelerin hangilerinin koruyucu kaplama olarak kullanılabileceği belirlendikten sonra, projenin temel çalışmalarında biri olarak iCVD sürecinin matematiksel modellemesi Comsol Multiphysics ve Matlab yazılımları kullanılarak yapılmış, modelin doğruluğu ve hassasiyeti literatürde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılarak kanıtlanmıştır. Geliştirilen bu model projede kullanılacak polimerik malzemeler kullanılarak mevcut iCVD sistemi üzerinde uygulanmış, böylece az sayıda deney yapılarak, değişik geometriye sahip alttaşlar üzerinde istenen özelliklerde filmlerin üretimi için kullanılması gereken süreç parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen süreç parametreleri kullanılarak homopolimer ve kopolimer ince-filmler c-Si ve BK7 optik cam alttaşlar üzerinde üretilerek karakterizasyonları yapılmış, ayrıca koruyucu kaplama performansları da MIL-F-48616 ve MIL-C-48497A standartları esas alınarak ölçülmüştür.

Koruyucu kaplama olarak seçilen PGMA ve PPFDA homopolimerleri ile iki farklı kompozisyona sahip P(GMA-PPFDA) kopolimerleri için optik alttaşlar üzerinde yapılan modelleme ve simülasyonlar sonucunda 1000 nm'den daha ince kaplamaların optik performansı etkilemediği tespit edilmiştir. Kalınlıkları 500 nm ile 1000 nm arasında değişen PGMA, PPFDA ve P(GMA-PPFDA) kaplamalar c-Si ve BK7 cam alttaşlar üzerinde kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilerek yüzey ve mikroyapı karakterizasyonları yapılmıştır. FTIR analizi sonucunda polimerizasyon reaksiyonun tamamlandığı ve filmlerin yapısında monomer bulunmadığı gözlenmiştir. Ayrıca 200 °C altında gerçekleştirilen ısıl işleme çapraz bağlama sonucunda epoksi halkasının açılmasıyla çapraz bağlanmanın gerçekleştiği, daha yüksek sıcaklıklarda ise polimer filmlerin bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. Elektron mikroskobu ile yapılan yüzey analizi ve AFM ile yapılan yüzey pürüzlülüğü analizinde ise üretilen filmlerin yüzey pürüzlülüğünün, film kalınlığının 1000 nm altında olduğu durumlarda optik performansı (geçirgenliği) etkilemediği bulunmuştur. Üretilen filmlerin alttaş yüzeyini tamamen kapladığı, mikroskobik düzeyde yüzeyde herhangi bir delik, çizik vb. olmadığı da gözlenmiştir. Kompozisyonunda PFDA oranı yüksek olan kopolimer kaplamaların yüzey temas açılarının yüksek olduğu, film kalınlığı ile temas açısının değişmediği ve filmlerin süper hidrofobik özelliğe sahip olduğu temas açısı ölçümleriyle gösterilmiştir.

Filmlerin korucu kaplama olarak performansı MIL-F-48616 ve MIL-C-48497A standartlarında belirtilen neme dayanım, suda şişme ve çözünürlük, tuzlu suda şişme ve çözünürlük, yapışma ve organik sıvılarda çözünürlük testleri ile ölçülmüştür. Özellikle çapraz bağlı P(GMA-PFDA) kopolimer kaplamaların bütün performans testlerini optik performans kaybı olmadan başarıyla geçtiği tespit edilmiştir. Bu testlere ilave olarak ticari optik renk filtrelerine ve seçici geçirgen ışık kirliliği filtrelerine uygulanan 500 nm kalınlığında P(GMA-PFDA) koruyu kaplamalar da MIL-F-48616 ve MIL-C-48497A testlerini başarıyla geçmiş, projede geliştirilen korucuyu kaplamaların gerçek uygulamalarda kullanımın mümkün olduğunu göstermişlerdir.

Projede elde edilen yenilikler ve proje çıktıları kısaca aşağıda özetlenmiştir:

- Proje geliştirilen iCVD sürecini detaylı şekilde tanımayan ısı, kütle ve momentum taşınımı olayları ile birlikte gaz fazda ve alttaş yüzeyindeki kimyasal reaksiyonları da kapsayan nümerik model, bileşenlerin gaz faz ve yüzey konsantrasyonları, polimerizasyon hızını ve polimer film kalınlığını süreç parametrelerine, reaktör ve alttaş geometrisine bağlı olarak yüksek hassasiyette tahmin edebilmektedir. **Literatürde benzer bir çalışma yoktur.** Daha önce bu konuda yapılan tek çalışma, taşınım olaylarını ve polimerizasyon reaksiyonlarını aynı anda modelleyememiştir (Brcka 2009). Bu model sayesinde zaman alıcı ve pahalı bir süreç olan deneysel deneme-yanılma çalışmaları yerine, optimum süreç parametreleri, reaktör ve alttaş geometrisine bağlı olarak hassas bir şekilde belirlenebilmektedir.
- Projede geliştirilen modelin geliştirilmesi sonucunda yukarıda sayılan avantajlarına ek olarak polimerizasyon kinetik verileri de elde edilebilir. Farklı alttaş sıcaklıklarında yapılacak deneysel çalışmalar sonucunda film kalınlığının alttaş yüzeyindeki değişiminin modele veri olarak girilmesiyle, model polimerizasyon reaksiyonlara ait hız sabitlerini (Başlatılma hız sabiti k_i , polimerizasyon hız sabiti k_p , sonlandırma hız sabiti k_t , birincil radikal sonlandırma hız sabiti k_t' , birincil radikal birleşme hız sabiti k_t'') herhangi bir sıcaklık için tahmin edebilecektir. Sadece iCVD ile ilgili çalışmalr açısından değil, genel olarak tüm serbest radikal polimerizasyonu süreçleri için önemli kinetik veri eksikliğinin olduğu göz önüne alındığında geliştirilen modelin önemi daha da anlaşılacaktır. **Literatürde reaksiyon kinetik verilerini tahmin edebilecek benzeri bir model ya da çalışma yoktur.** Kinetik veriler ancak uzun ve pahalı deneysel çalışmalar sonucunda ve kısmen elde edilebilmektedir. Bu konuda çalışmalar



yeni başlamış olup, konu ile ilgili 1 doktora öğrencisi doktora tez çalışmalarına başlamıştır.

- Projede geliştirilen modelin, yukarıda bahsedilen polimerizasyon kinetik verilerinin elde edilebileceği şekilde modifiye edilip, tek başına çalışabilen bir bilgisayar uygulaması haline getirilmesi çalışmaları da başlamıştır. Bu sayede Comsol Multiphysics ve Matlab yazılımlarına gerek kalmadan, GNU lisansı ile kullanılacak bir uygulamanın akademiye kazandırılması amaçlanmaktadır.
- Elektro-Optik yüzeyleri fiziksel ve kimyasal etkenlerden koruyacak koruyucu kaplamaların iCVD ile üretimi (üretim metodu) ve bu kaplamalarda P(GMA-PFDA) kopolimeri ile, benzer floropolimerli organo-silikon polimerlerin kullanımı (ürün geliştirme) konusunda 1 adet patent başvuru hazırlanmış ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Teknoloji Transfer Ofisine (<http://www.atmosfertto.com/>) ilk başvuru yapılmıştır.
- Geliştirilen koruyucu kaplamaların sadece geniş bir spektrumda kullanılmadığı, EO sistemlerde oldukça yaygın olarak kullanılan geniş ve dar bant filtrelerde de uygulanabilir olduğu gösterilmiştir. Seri üretimle dar bant optik filtre üreten yabancı firmalarla iletişime geçilmiş olup, firmalarca gönderilen ve koruyucu kaplama yapılan dar bant filtrelerin testleri halen devam etmektedir.
- Projede yapılan çalışmalar sonucunda P(GMA-PFDA) kopolimer ince filmlerin optik sistemler için koruyucu kaplama olarak kullanılması konusunda 1 makale **Thin Solid Films** dergisine gönderilmiştir. Geliştirilen iCVD modelinin BA, PPFDA ve PGMA ince filmlere uygulanmasını içeren diğer bir makale de **Macromolecules** dergisine gönderilmiştir. Her iki makalede de Tübitak desteği proje numarası ile belirtilmiştir.
- Projeye destek mektubu veren Fotoniks Askeri Elektronik ve Elektro Optik Sis. San Tic. A.Ş. ile proje çıktılarının şirket ürünlerine entegrasyonu konusunda çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca proje ile ilgilenen Aselsan A.Ş. tarafından gönderilen örnek malzemeler projede geliştirilen polimerik malzemeler ile kaplanmış, testlerin yapılması için şirkete gönderilmiştir. Ayrıca Aselsan A.Ş.'nin isteği üzerine şirket ziyaret edilerek proje hakkında bilgilendirme toplantısı yapılmıştır.

- Proje sonunda çıktılarının ticarileştirilmesi konusunda Tübitak 1511 - Öncelikli Alanlar Araştırma Teknoloji Geliştirme ve Yenilik Projeleri Destekleme Programına sanayi ortaklı bir başvuru yapılacaktır.
- Proje süresince 4 bursiyer çalışmış, iCVD süreci, polimer ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu, optik koruyucu kaplamalar konusunda 2 adet yüksek lisans tezi tamamlanmıştır. Projede bursiyer olarak çalışan ve yüksek lisans çalışmasını tamamlayan bir öğrenci, proje çıktısı olan nümerik modelin geliştirilmesi konusunda doktora çalışmalarına başlamıştır.

Sonuç olarak projenin hedeflerine ulaşıldığı ve başarı kriterlerinin fazlasıyla karşılandığı söylenebilir. Ancak projenin çıktılarının değerlendirilmesi konusunda yapılabilecek ek olarak yapılabilecek çalışmalar konusundaki öneriler kısaca özetlenebilir:

- Geliştirilen nümerik model karmaşık taşınım problemlerin 3-boyutlu bir geometride çözülmesi için bazı varsayımlar ile sadeleştirilmiştir. Bu varsayımlar arasında sonuçlara yaptığı etki bakımından en önemli olanlardan biri de Ficks difüzyon matrisi kullanılarak hesaplanan Ficks difüzyon katsayılarıdır. Deneysel çalışmalar sonucunda hesaplanması çok zor olan bu katsayılar belirli bir aralık içerisinde kabul edilerek model çalıştırılmıştır. Ancak bu katsayılar Ab-initio ya da moleküler dinamik prensiplerine dayanan hesaplamalı yöntemler ile daha doğru olarak hesaplanabilir. Literatürde bu konuda birçok çalışma olmasına rağmen iCVD sürecinde kullanılan bileşenler için bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca modelin hassasiyetinin artırılması için yüzeyde adsorplanan bileşenlerin miktarını ölçebilmek amacıyla altaş ile aynı sıcaklıkta tutulan QCM (Quartz Crystal Monitor) cihazının kullanımı faydalı olacaktır.
- EO sistemlerde kullanılan optik yüzeyleri fiziksel ve kimyasal etkenlerden koruyacak polimerik kaplamaların testleri için MIL-F-48616 ve MIL-C-48497A standartlarında detaylandırılan testler kullanılmıştır. Bu yüzeyler için gerektiğinde sadece inorganik kaplamalar kullanıldığı için söz konusu testler metal oksit ya da ince seramik filmler için geliştirilmiştir. Bu uygulama alanı için polimerik kaplamalar daha önce kullanılmamıştır; projedeki çalışmalar bu konuda bir ilk teşkil etmektedir. Bu nedenle polimerik malzemeler için yeni test metodlarının geliştirilmesi özellikle UV ışınları ve EO sistemler kullanılan yüksek lazer ışınımı altına kaplamaların dayanaklıklarının ölçülmesi gereklidir.

- EO sistemlerde oldukça yaygın olarak kullanılan geniş ve dar bant filtreler için geliştirilen polimerik kaplamaların optik performansı etkilemediği Bulgular ve Tartışma bölümünde gösterilmiştir. Ancak bu filtrelerin geometrilerinden dolayı kaplama sonrasında mekanik özelliklerin ölçülmesinde problem yaşanmaktadır. Bu nedenle optik malzemeye zarar vermeden mekanik özelliklerin tespitine imkân veren taramalı nanoiz bırakımı (scanning nanoindentation) tekniğinin kullanılması faydalı olacaktır.
- Projede koruyucu kaplamalar için alttaş yüzey alanı kullanılan iCVD reaktörünün geometrisi ile kısıtlıdır. Ancak askeri ve havacılık uygulamalarında kullanılan optik yüzeyler, özellikle bilgi ekranları, kokpit camları ve kanopiler düşünüldüğünde reaktör hacminin büyütülmesi gerekmektedir. Bu yönde çalışmalar projede geliştirilen model kullanılarak başlatılmalı, çıktılarına göre bu tür yüzeyler için optimum reaktör geometrisi ve çalışma şartlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışma proje çıktıları ile ilgilenen firmalar ile birlikte yapılabilir.

KAYNAKLAR

Alf, M. E., Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Chelawat, H., Ozaydin, G., Petruczok, C. D., Sreenivasan, R.; Tenhaeff, W. E., Trujillo, N. J., Vaddiraju, S., Xu, J., Gleason, K. K. 2010. "Chemical Vapor Deposition of Conformal, Functional, and Responsive Polymer Films", *Advanced Materials*, 22 (18), 1993-2027.

Asatekin, A., Gleason, K.K. 2011." Polymeric Nanopore Membranes for Hydrophobicity-Based Separations by Conformal Initiated Chemical Vapor Deposition", *Nano Lett.*, 11, 677.

Bakker, R., Verlaan, J., Verkerk, A.D., van der Werf, C.H.M., van Dijk, L., Rudolph, H., Rath, J.K., Schropp, R.E.I. 2009." Heat transfer model of an. iCVD reactor", *Thin Solid Films*, 517, 3555.

Baxamusa, S. H., Gleason, K. K. 2009. "Random Copolymer Films with Molecular-Scale Compositional Heterogeneities that Interfere with Protein Adsorption", *Advanced Functional Materials*, 19, 3489–3496.

Baxamusa, S.H., Montero, L., Borros, S., Gleason, K.K. 2010." Self-aligned micropatterns of bifunctional polymer surfaces with independent chemical and topographical contrasts", *Macromol. Rapid Commun.*, 31, 735.

Bose, R. K., Lau, K. K. S. 2009. "Initiated CVD of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels: synthesis, characterization and in vitro biocompatibility", *Chemical Vapor Deposition*, 15, 150-155.

Bose, R. K., Lau, K. K. S. 2010. "Mechanical properties of ultrahigh molecular weight PHEMA hydrogels synthesized using initiated chemical vapor deposition", *Biomacromolecules*, 11, 2116-2122.

Bose, R.K., Heming, A.M., Lau, K.K.S. 2012." Microencapsulation of a crop protection compound by initiated chemical vapor deposition", *Macromol. Rapid Commun.*, 33, 1375.

Brcka, J. 2009. "Model of a filament assisted CVD reactor", *COMSOL Conference*, Boston, MA.

Chan, K., Gleason, K.K. 2006." A mechanistic study of initiated chemical vapor deposition of polymers: Analyses of deposition rate and molecular weight", *Macromolecules*, 39, 3890.

Coclite, A.M., Shi, Y., Gleason, K.K. 2012. “Grafted Crystalline Poly-Perfluoroacrylate Structures for Superhydrophobic and Oleophobic Functional Coatings”, *Adv. Mater.*, 24, 4534.

Coclite, A. M., Shi, Y. J., Gleason K. K. 2012. “Controlling the Degree of Crystallinity and Preferred Crystallographic Orientation in Poly-Perfluorodecylacrylate Thin Films by Initiated Chemical Vapor Deposition”, *Advanced Functional Materials*, 22, 2167–2176.

Coclite, A. M., Howden, R. M., Borrelli, D. C., Petruczuk, C. D., Yang, R., Yagüe, J. L., Ugur, A., Chen, N., Lee, S., Jo, W. J., Liu, A., Wang, X. Gleason, K. K. 2013.” 25th Anniversary Article: CVD Polymers: A New Paradigm for Surface Modification and Device Fabrication”, *Adv. Mater.*, 25, 5392–5423.

Coclite, A. M., Lund, P., Di Mundo, R., Palumbo, F. 2013. “Novel hybrid fluoro-carboxylated copolymers deposited by initiated chemical vapor deposition as protonic membranes”, *Polymer*, 54, 24–30.

Curtiss, C. F., Bird, R. B. 1999. “Multicomponent Diffusion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (7), 2515-2522.

EverySpec, LLC.” MIL-F-48616, Military specification: filter (coatings), infrared interference, general specification for”.

http://everspec.com/MIL-SPECS/MIL-SPECS-MIL-F/MIL-F-48616_9523/

Son erişim tarihi: 24 Mart 2018.

EverySpec, LLC.” MIL-C-48497A, Military specification: coating, single or multilayer, interference: durability requirements for”.

http://everspec.com/MIL-SPECS/MIL-SPECS-MIL-C/MIL-C-48497A_6070/

Son erişim tarihi: 24 Mart 2018

Gleason, K. K. 2015. *CVD Polymers* (1. Basım). Germany. Wiley-Vch

Gupta, M., Gleason, K. K. 2006. “Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate) Thin Films”, *Langmuir*, 22, 10047–10052.

Gupta, M., Gleason, K.K. 2009. “Surface modification of high aspect ratio structures with fluoropolymer coatings using chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, 517, 3547.



Haller, P. D., Frank-Finney, R. J., Gupta, M. 2011. "Vapor-phase free radical polymerization in the presence of an ionic liquid", *Macromolecules*, 44, 2653–2659.

Haller, P.D., Bradley, L.C., Gupta, M. 2013. "Effect of Surface Tension, Viscosity, and Process Conditions on Polymer Morphology Deposited at the Liquid–Vapor Interface", *Langmuir*, 29, 11640.

Im, S.G., Kim, B.-S., Tenhaeff, W.E., Hammond, P.T., Gleason, K.K. 2009. "", *Thin Solid Films*, 517, 3606

Karaman, M., Kooi, S.E., Gleason, K.K. 2008. "Vapor deposition of hybrid organic inorganic dielectric bragg mirrors having rapid and reversibly tunable optical reflectance", *Chem. Mater.*, 20, 2262.

Kolb, H. C. Finn, M. G., Sharpless, K. B. 2001. "Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions", *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004-2021.

Kwong, P., Flowers, C.A., Gupta, M. 2011. "Directed deposition of functional polymers onto porous substrates using metal salt inhibitors", *Langmuir*, 27, 10634.

Laird, E. D., Bose, R. K., Wang, W., Lau, K. K. S., Li, C. Y. 2013. "Carbon Nanotube-Directed Polytetrafluoroethylene Crystal Growth via Initiated Chemical Vapor Deposition", *Macromolecules Rapid Communications*, 34 , 251 – 256.

Lau, K. K. S., Caulfield, J. A., Gleason, K. K. 2000. "Structure and morphology of fluorocarbon films from hot filament chemical vapor deposition", *Chemistry of Materials*, 12, 3032-3037.

Lau, K. K. S., Bico, J., Teo, K. B. K., Chhowalla, M., Amaratunga, G. A. J., Milne, W. I., McKinley, G. H., Gleason, K. K. 2003. "Superhydrophobic carbon nanotube forests", *Nano Letters*, 3, 1701-1705.

Lau, K. K. S., Gleason, K. K. 2006a. "Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of poly(alkyl acrylates): an experimental study", *Macromolecules*, 39, 3688-3694.

Lau, K. K. S., Gleason, K. K. 2006b. "Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of poly(alkyl acrylates): a kinetic model", *Macromolecules*, 39, 3695-3703.

Lau, K. K. S. Gleason, K. K. 2006c. "Particle surface design using an all-dry encapsulation method", *Advanced Materials*, 18, 1972-1977.



Lau, K. K. S., Mao, Y., Pryce Lewis, H. G., Murthy, S. K., Olsen, B. D., Loo, L. S., Gleason, K. K. 2006d. "Polymeric nanocoatings by hot-wire chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 501, 211-215.

Lau, K. K. S., Gleason, K. K. 2007a. "All-Dry Synthesis and Coating of Methacrylic Acid Copolymers for Controlled Release", *Macromolecular Bioscience*, 7, 429–434.

Lau, K. K. S., Gleason, K. K. 2007b. "Particle functionalization and encapsulation by initiated chemical vapor deposition (iCVD)", *Surface and Coatings Technology*, 201 (22–23), 9189-9194.

Lau, K. K. S. Gleason, K. K. 2007c. "All-dry synthesis and coating of methacrylic acid copolymers for controlled release", *Macromolecular Bioscience*, 7, 429-434.

Lau, K. K. S., Gleason, K. K. 2008. "Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of copolymer thin films", *Thin Solid Films* 2008, 516, 678-680.

Lewis, H. G., Caulfield, J. A., Gleason, K. K. 2001. "Perfluorooctane Sulfonyl Fluoride as an Initiator in Hot-Filament Chemical Vapor Deposition of Fluorocarbon Thin Films", 17 , 7652 – 7655 .

Limb, S. J., Labelle, C. B., Gleason, K. K., Edell, D. J., Gleason, E. F. 1996. "Growth of fluorocarbon polymer thin films with high CF₂ fractions and low dangling bond concentrations by thermal chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters*, 68, 2810–2812.

Martin, T. P., Chan, K., Gleason, K. K. 2008. "Combinatorial initiated chemical vapor deposition (iCVD) for polymer thin film discovery", *Thin Solid Films*, 516 (5), 681-683.

Mao, Y., Gleason, K.K. 2004. "Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Poly(glycidyl methacrylate) Thin Films Using tert-Butyl Peroxide as an Initiator", *Langmuir*, 20, 2484.

Mao, Y., Felix, N. M., Nguyen, P. T., Ober, C. K., Gleason, K. K. 2004a. "Towards all-dry lithography: Electron-beam patternable poly(glycidyl methacrylate) thin films from hot filament chemical vapor deposition", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22 , 2473 – 2478 .

McGuire, G. E. 1998. *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook: For Very Large-Scale Integration (VLSI) and Ultra Large Scale Integration (ULSI)*, Noyes Publications.

Ozaydin-Ince, G., Gleason, K. K. 2009. "Transition between kinetic and mass transfer regimes



in the initiated chemical vapor deposition from ethylene glycol diacrylate”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 27 (5), 1135-1143.

Parker, T.C., Baechle, D., Demaree, J.D. 2011. “Polymeric barrier coatings via initiated chemical vapor deposition”, *Surf. Coat. Technol.*, 206, 1680.

Petruzok, C.D., Chen, N., Gleason K.K. 2014. “Closed Batch Initiated Chemical Vapor Deposition of Ultrathin, Functional, and Conformal Polymer Films”, *Langmuir*, 30, 4830

Raghunathan, V., Yagüe, J. L., Xu, J., Michel, J., Gleason, K. K., Kimerling, L. C. 2012. “Co-polymer clad design for high performance athermal photonic circuits”, *Optics Express*, 20, 20808–20813.

Spee, D.A., Bakker, R., van der Werf, C.H.M., van Steenberg, M.J., Rath, J.K., Schropp, R.E.I. 2011. “Polymer layers by initiated chemical vapor deposition for thin film gas barrier encapsulation”, *Thin Solid Films*, 519, 4479.

Tao, R., Anthamatten, M. 2012. “Condensation and Polymerization of Supersaturated Monomer Vapor”, *Langmuir*, 28, 16580.

Tenhaeff, W. E., Gleason, K. K. 2007. “Initiated Chemical Vapor Deposition of Alternating Copolymers of Styrene and Maleic Anhydride”, *Langmuir*, 23 (12), 6624-6630.

Tenhaeff, W. E., Gleason, K. K. 2008. “Initiated and Oxidative Chemical Vapor Deposition of Polymeric Thin Films: iCVD and oCVD”, *Advanced Functional Materials*, 18 (7), 979-992.

Yoo, Y., You, J.B., Choi, W., Im, S.G. 2013. “A stacked polymer film for robust superhydrophobic fabrics”, *Polym. Chem.*, 4, 1664

Yoshida, S., Kobayashi, T., Kumano, M., Esashi, M. 2012. “Conformal coating of poly-glycidyl methacrylate as lithographic polymer via initiated chemical vapor deposition”, *Journal of micro/nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 11, 023001–023001.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. ÖZGENÇ EBİL
Proje No:	114M233
Proje Başlığı:	Elektro-Optik Sistemler İçin Koruyucu Nano Kaplamaların Geliştirilmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2014 - 01/11/2017
Onaylanan Bütçe:	377265.0
Harcanan Bütçe:	333486.1
Öz:	<p>EO sistemlerde kullanılan mercek, ayna, prizma vb. optik elemanlar oldukça zorlu ve değişken çalışma şartlarına maruz kaldıklarından, üretim maliyeti oldukça yüksek olan ve tamir imkânı olmayan bu optik malzemelerin fiziksel ve kimyasal etkenlerden korunması büyük önem taşımaktadır.</p> <p>Bu projede özellikle savunma ve havacılık sektöründe kullanılan EO sistemlerindeki optik yüzeylerin fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı korunması sağlayacak kendi kendini temizleyebilen süper-hidrofobik kaplamaların geliştirilmesi ve Kimyasal Buhar Biriktirme tekniği kullanılarak üretilmesi araştırılmıştır.</p> <p>Filmlerin korucu kaplama olarak performansı MIL-F-48616 standardında belirtilen neme dayanım, suda şişme ve çözünürlük, tuzlu suda şişme ve çözünürlük, yapışma ve organik sıvılarda çözünürlük testleri ile ölçülmüştür. Özellikle çapraz bağlı P(GMA-PFDA) kopolimer kaplamaların bütün performans testlerini optik performans kaybı olmadan başarıyla geçtiği tespit edilmiştir. Bu testlere ilave olarak ticari optik renk filtrelerine ve seçici geçirgen ışık kirliliği filtrelerine uygulanan 500 nm kalınlığında P(GMA-PFDA) koruyucu kaplamaların da MIL-F-48616 testlerini başarıyla geçmiş, projede geliştirilen korucuyu kaplamaların gerçek uygulamalarda kullanımın mümkün olduğunu göstermişlerdir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Optik kaplama, polimer ince film, kimyasal buhar biriktirme
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır