MOLEKÜLER KATMAN BİRİKTİRME (MLD) YÖNTEMİYLE ORGANİK – İNORGANİK HİBRİT ALUKON İNCE FİLMLERİN OLUŞUMU

Nergis Nur FİDAN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLEKÜLER KATMAN BİRİKTİRME (MLD) YÖNTEMİYLE ORGANİK – İNORGANİK HİBRİT ALUKON İNCE FİLMLERİN OLUŞUMU

Nergis Nur FİDAN
0000-0003-0534-5035

Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MOLEKÜLER KATMAN BİRİKTİRME (MLD) YÖNTEMİYLE ORGANİK – İNORGANİK HİBRİT ALUKON İNCE FİLMLERİN OLUŞUMU

Nergis Nur FİDAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ

Bu çalışmada MLD (Moleküler Katman Biriktirme) yöntemi ile hibrit alukon ince filmler biriktirilmiştir. Hibrit alukon ince filmler; silisyum tabaka, cam lamel ve cam kumaş yüzeyler üzerinde üretilmiştir. TMA-EG ve TMA-GL olarak farklı prekürsörler kullanılıp, iki farklı alukon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim sırasında birikme oranının takibi için QCM cihazından yararlanılmıştır. Kaplama yapılmış olan yüzeyler üzerinde FT-IR analizi ile yüzey kimyasına bakılmıştır. Silisyum tabaka üzerinde film kalınlığının tespiti amacıyla elipsometre analizi yapılmıştır. Hibrit alukon ince filmin üretimi sırasında kontrolsüz büyüme, oksidasyon ve sızma gibi durumlar ile karşılaşılmış olup çözümler üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alukon, MLD (Moleküler Katman Biriktirme), TMA (Trimetil Alüminyum), EG (Etilen Glikol), GL (Gliserol), Hibrit, İnce Film

2022, viii + 65 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

FORMATION OF ORGANIC – INORGANIC HYBRID ALUCONE THIN FILMS BY MOLECULAR LAYER DEPOSITION METHOD

Nergis Nur FİDAN

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Polymer Materials

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ

In thus study, hybrid alucone thin films were deposited by the MLD (Molecular Layer Deposition) method. Hybrid alucone thin films; ıt is produced on silicon wafer, glass slide and glass fabric surfaces. Two different alucons were produced by using different precursors as TMA-EG and TMA-GL. QCM device was used to monitor the accumulation rate during production. Surface chemistry was examined by FT-IR analysis on coated surfaces. In order to determine the film thickness on the silicon layer, ellipsometry analysis was performed. During the production of hybrid alucone thin film, situations such as uncontrolled growth, oxidation and infiltration were encountered and solutions were produced.

Key words: Alucone, MLD (molecular layer deposition), TMA (Trimethyl Aluminum) EG (Ethylene Glycol), GL (Glycerol), Hybrid, Thin Film

2022, viii + 65 pages.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her sürecinde yol gösterici olan, sabırla beni teşvik eden, olumlu tavrıyla beni cesaretlendiren ve bilgi birikimiyle çalışmama farklı açılardan bakmamı sağlayan, beraber çalışmaktan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen Akyıldız Araştırma Grubu üyesi değerli ekip arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her evresinde yanımda olan, aldığım kararları her zaman destekleyen, aileme özellikle sevgili anneme ve babama teşekkürü borç bilirim. Tez çalışmamı hazırlarken de her aşamada bana yardımcı olan sevgili eşim M. Emre FİDAN'a ve kızım M. İnci FİDAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmamda 218M275 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Nergis Nur FİDAN
…/…/…….

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ viii
EKLER DİZİNİ ix
1. GİRİŞ…… 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 3
2.1. Moleküler Katman Biriktirme Yöntemiyle İnce Film Uygulamaları 3
2.2. Alukon İnce Filmlerin Kullanım Alanları 10
3. MATERYAL ve YÖNTEM 11
3.1. Materyal 11
3.2. Yöntem 11
3.2.1. Moleküler Katman Biriktirme (MLD) Reaktörü ve Proses 11
3.2.2. Moleküler Katman Biriktirme Proses Parametreleri 13
3.2.3. Kuvars Kristal Microbalans (QCM) ile Anlık Film 17
3.2.4. Karakterizasyon 18
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 19
4.1. İlk Denemeler 19
4.2. Etilen Glikol Sıcaklığının Arttırılması 22
4.3. Kontrolsüz Büyüme 24
4.4. Pasivasyon 25
4.5. Kuvars Kristal Microbalansın (QCM) Sisteme Takılması 33
4.5.1. Etilen Glikol Prekürsörü ile Oluşturulan Alukonun QCM Ölçümü 34
4.6. Optimizasyon 37
4.7. Elipsometre Sonuçları 46
5. SONUÇ….. 48
KAYNAKLAR 50
EKLER 53
EK 1 Trimetil Alüminyum (TMA) ve Gliserol (GL) Prekürsörü Kullanılarak Alukonun Üretilmesi 54
EK 2 Gliserol Prekürsörü ile Oluşturulan Alukonun QCM Ölçümü 60
ÖZGEÇMİŞ 65

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
TMA	Trimetil Alüminyum
EG	Etilen Glikol
GL	Gliserol
H_2O	Su
N_2	Azot Gazı
QCM	Kuvars Kristal Mikrobalans
ALD	Atomik Katman Biriktirme
MLD	Moleküler Katman Biriktirme
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Nanobilim uygulama alanları.....	3
Şekil 2.2.	İnce film üretim teknikleri.....	4
Şekil 2.3.	İnce film üretim yöntemleri arasındaki farklar.....	5
Şekil 2.4.	a-ALD ve b-MLD yöntemlerinin döngüleri.....	6
Şekil 2.5.	Alukon üretim mekanizması.....	8
Şekil 3.1.	MLD/ALD viskoz akışlı reaktör.....	12
Şekil 3.2.	Alukon hibrit ince film üretiminde kullanılan parametreler.....	14
Şekil 3.3.	a) Alukon kaplanmış si tabaka b) Temiz si tabaka c) Alukon kaplanmış cam lamel d) Temiz cam lamel.....	16
Şekil 3.4.	Kuvars kristal mikrobalans (QCM) görüntüsü.....	17
Şekil 4.1.	0,3/90/0,1/150 reçetesiyle alukon büyütülen cam lamel substratının FT-IR spektrumu.....	19
Şekil 4.2.	Cam lamel substratı üzerinde üretilen alukonların FT-IR analizi a) 0,3/90/0,1/180 b) 0,3/90/0,1/240.....	20
Şekil 4.3.	200 döngüde üretilen alukonun substrat üzerindeki FT-IR analizi.....	21
Şekil 4.4.	EG 60 ^{o}C 'ye ısıtılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) 0,3/90/0,1/180 b) 0,3/90/0,1/240.....	22
Şekil 4.5.	0.3/90/0.1/240 reçetesine ait alukon üretiminin FT-IR spektrum grafikleri a) 80 ^{o}C b) 100 ^{o}C.....	23
Şekil 4.6.	EG 80 ^{o}C ve reaktör 125 ^{o}C sıcaklığında üretilen alukonun FT-IR analizi grafikleri a) 0,3/120/3/120 b) 0,3/60/1/120.....	24
Şekil 4.7.	0,3/120/0,2/120 reçetesine ait alukon büyümesinin FT-IR spektrum grafikleri a) Silisyum tabaka b) Cam lamel.....	26
Şekil 4.8.	0,5/120/0,5/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun substratlar üzerindeki FT-IR spektrum analizi a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş.....	27
Şekil 4.9.	150 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,2/120/0,5/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrumları grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş.....	28
Şekil 4.10.	90 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,2/120/0,5/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrumları grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel.....	29
Şekil 4.11.	150 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,2/120/0,2/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrumu grafikleri a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş.....	30
Şekil 4.12.	150 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,1/120/0,1/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun üzerindeki FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş.....	31
Şekil 4.13.	150 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,1/120/0,2/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş.....	32
Şekil 4.14.	ALD yönteminin 50 döngüden oluşan QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölümü.....	33
Şekil 4.15.	120 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölümü.....	34

Şekil 4.16. 120 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm..... 35
Şekil 4.17. 80 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm..... 36
Şekil 4.18. 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretimlerinin QCM ölçüm kıyaslaması…… 37
Şekil 4.19. EG 75 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölüm..... 38
Şekil 4.20. EG 80 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölüm..... 38
Şekil 4.21. EG 85 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 7 döngüden oluşan bölüm..... 39
Şekil 4.22. EG 90 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM a) Döngünün tamamı b) 9 döngüden oluşan bölüm..... 40
Şekil 4.23. EG 95 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölüm..... 41
Şekil 4.24. 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçüm kıyaslaması…… 41
Şekil 4.25. EG 95 ºC sıcaklığında 0,01/120/0,05/120 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölüm..... 42
Şekil 4.26. EG 95 ºC sıcaklığında 1 MLD: 1 ALD reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm..... 43
Şekil 4.27. EG 95 ºC sıcaklığında 1 ALD:1 MLD reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 2 döngüden oluşan bölüm..... 44
Şekil 4.28. EG 95 ºC 2 ALD: 1 MLD reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 2 döngüden oluşan bölüm..... 45
Şekil 4.29. EG 95 ºC 3 ALD: 1 MLD reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 1 döngüden oluşan bölüm..... 45
Şekil 4.30. 63 nm film kalınlığına sahip alukon kaplamasının elipsometre sonucu…… 46

TABLOLAR DİZİNİ

		Sayfa
Tablo 2.1.	Metalkonların prekürsörleri ve metal kaynaklarına göre aldıkları isimler.....	9
Tablo 3.1.	MLD yöntemiyle alukon hibrit ince film üretiminde kullanılan reçeteler.....	15
Tablo 3.2.	Atomik katman biriktirme yönteminde kullanılan reçeteler.....	16
Tablo 4.1.	Alukon üretim denemelerinin uygulanma şartları.....	21
Tablo 4.2.	Prekürsör sıcaklığı arttırılarak üretilen alukon denemelerinin uygulanma şartları.....	23
Tablo 4.3.	Pasivasyon yapılarak üretilen alukon hibrit ince filmin uygulama şartları.....	26
Tablo 4.4.	Elipsometre analizindeki numunelerin üretim parametreleri.....	47

EKLER DİZİNİ

		Sayfa
Ek 1.1.	150 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,3/240 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel.....	55
Ek 1.2.	150 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,5/240 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel.....	55
Ek 1.3.	150 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,5/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel.....	56
Ek 1.4.	125 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,2/240 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel.....	56
Ek 1.5.	125 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,5/60 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel.....	57
Ek 1.6.	90 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,5/60 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel.....	58
Ek 1.7.	90 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/60 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel.....	58
Ek 1.8.	Gliserol prekürsörü kullanılarak üretilen alukonun uygulama şartları.....	59
Ek 2.1.	80 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm.....	61
Ek 2.2.	100 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm.....	61
Ek 2.3.	80 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm.....	62
Ek 2.4.	120 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm.....	63
Ek 2.5.	0,3/60/1/120 reçetesine ait TMA/GL prekürsörleri ile üretilen alukonun QCM ölçüm kıyaslaması.....	64

1. GİRİŞ

Nanoyapılı malzemelerin tasarımı üretimi veya geliştirilip yeni nanoyapılı malzemeler oluşturulması nanoteknoloji alanlarındaki gelişmelerin bir sonucudur. Nanoteknoloji günümüzde birçok bilimin alanının bir paydasında yer almaktadır. Örneğin çevre, enerji, ilaç, sağlık, elektronik, tekstil, ulaşım ve uzay gibi alanlarda nanoyapılı malzemeler sıklıkla kullanılmaktadır. İnce film ise, kalınlık olarak nanoboyutlu malzeme katmanıdır. Malzemelerin üzerlerinde ince film olarak kontrollü biriktirilmesi pek çok alanın temelini oluşturmaktadır (Yakar. 2008). İnce film teknolojilerine hem akademik hem de endüstri alanlarında yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu alanda yapılan bilimsel çalışmaların sayısının her geçen gün artış göstermesi ve endüstride yapılan yatırımlar, ince film teknolojisinin ne kadar önemli bir çalışma alanı olduğunu göstermektedir (Sönmezoğlu vd., 2012).

Buhar, sıvı ve katı fazda büyüme yolmak üç ana yöntem ile ince film oluşumları malzemeler üzerlerinde gözlenebilmektedir. Oluşturulan ince filmler ile malzemelerin karakteristik özelliklerinden olan fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin değişmesi sağlanmaktadır.

İnce film biriktirme yöntemleri arasından buhar fazında uygulanan moleküler katman biriktirme (MLD) ve atomik katman biriktirme (ALD) yöntemlerinin diğer yöntemler arasında tercih edilmesinin avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlar arasında düşük sıcaklıklarda yüksek yüzey alanı oluşturup yüksek verimliliğin sağlanmasıdır. Ayrıca malzeme üzerinde oluşan film kalınlığının tekdüze olması büyük avantajlar arasındadır (Byoung H. Lee vd., 2013). Sayılan birçok üstünlükleri dolayısıyla MLD ve ALD teknikleri son yıllarda gelişmeler göstermiş olup sıkça kullanılmaktadır.

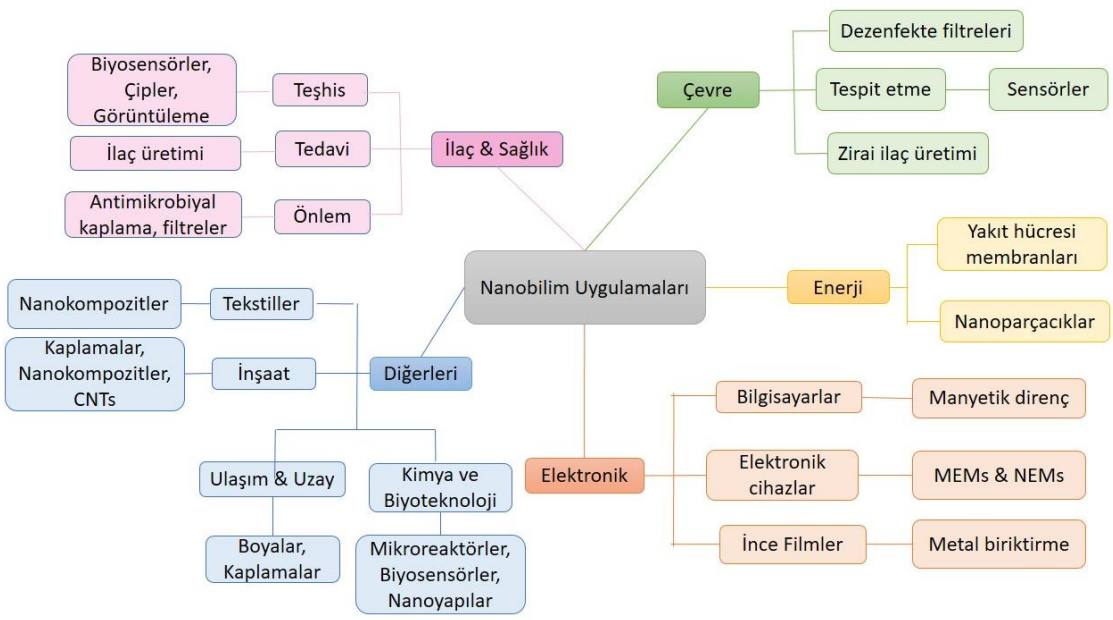
Hibrit kelimesinin anlamı iki malzemenin bir arada kullanılmasıdır. Hibrit terimi kelime anlamını karşılayacak şekilde ince film üretimlerinde görülmektedir. MLD ve ALD yöntemlerinin bir arada kullanılmasına bağlı olarak hibrit ince filmler üretilebilmektedir. Hibrit ince filmlerin kullanım alanları; aşındırıcı, korozyona dayanıklı ve yansıma önleyici kaplamalarda, optoelektronik cihazlarda, manyetik depolama sensörlerinde, esnek elektroniklerde, güneş pili uygulamalarında kullanılır. (Sundberg ve Karppinen

2014). Hibrit ince film üretimleri ile malzeme yüzeylerinde metalkonlar adı verilen ince filmler üretilebilmektedir. Alukon, çinkon, zirkon, titanikon, vanadikon gibi çok çeşitli metalkonlar bulunmaktadır. Kullanılan prekürsörler ve metal kaynaklarındaki farklılıklar ile bu çeşitlilik sağlanabilmektedir (Byoung H. Lee vd., 2013).

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

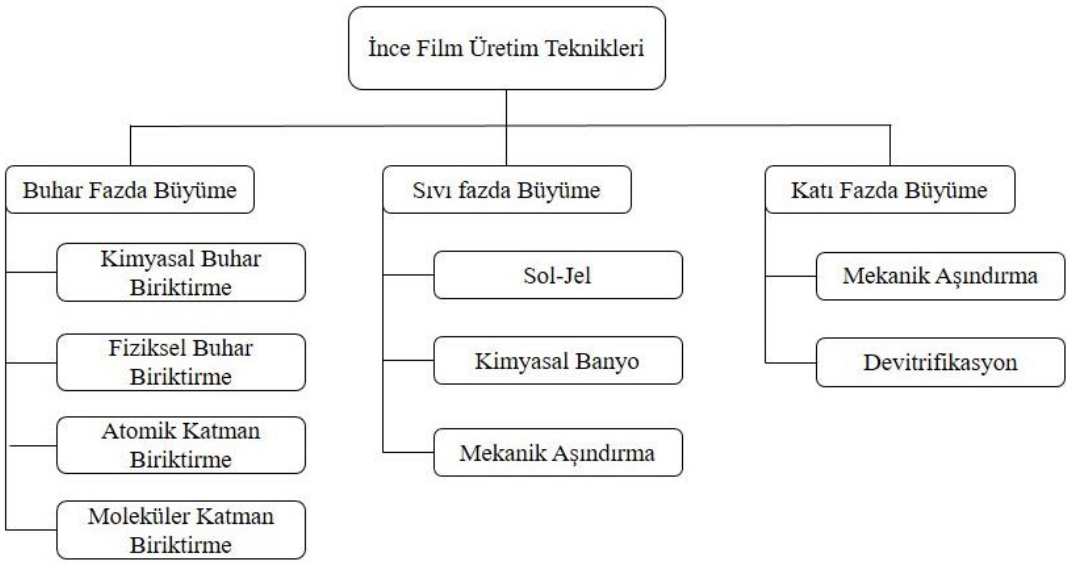
2.1. Moleküler Katman Biriktirme Yöntemiyle İnce Film Uygulamaları

Nanobilim, nanometre ölçütlerinde ortaya çıkan yeni davranışları kuantum kuramı yardımı ile anlamamızı sağlarken, nanoteknolojide ise yeni nanoyapılar tasarlayıp oluşturmak ya da nanoyapılara yeni olağanüstü özellikler kazandırıp ve bu özellikleri yeni işlevlerde kullanılması amaçlanmaktadır (Balzani, 2005). Bir maddeyi nanometre seviyesinde işleyip ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano-ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapılmasını mümkün kılarak teknolojilerin gelişmesi sağlanmaktadır. Bütün bu çalışmalar ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay, sağlık ve kirlilik gibi dünyanın içinde bulunduğu sorunlara çözüm yolları sunabilmektedir (Meng, 2017). Nanobilim ve nanoteknoloji tüm dünyada söz edilen ve günümüz dünyasında birçok alanda umut ışığı olmuştur (Sundberg & Karppinen, 2014). Nanobiliminin uygulama alanlarına baktığımızda Şekil 2.1'de gördüğümüz gibi çevre, enerji, ilaç, sağlık, elektronik, tekstil, inşaat, ulaşım, uzay, kimya ve biyoteknoloji gibi birçok alanın içerisinde yer almaktadır.



Şekil 2.1. Nanobilim uygulama alanları (Anonim A, 2022)

İnce film üretimi ilk olarak 1838 yılında "elektroliz'' yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Sonrasında 1852 yılında Bunsen "kimyasal reaksiyon'', Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma'', Nahrwold ve Kundt "joule ısıtma'' yöntemleri ile ince filmler üretilmeye başlanmıştır. İnce film yöntemlerinin araştırılıp gelişmesi ile vakum cihazları da gelişme göstermiş olup günümüzde kullanılan modern yöntem dediğimiz vakum cihazlarıyla ince film üretimleri yapılmaktadır (Sönmezoğlu vd., 2012). Günümüzde ince film üretim teknikleri Şekil 2.2'de görüldüğü üzere buhar, sıvı ve katı fazda büyüme olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Bu ince film üretim teknikleri arasından en çok kullanılanlar moleküler katman biriktirme (MLD), atomik katman biriktirme, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve Sol-Jel teknikleridir.

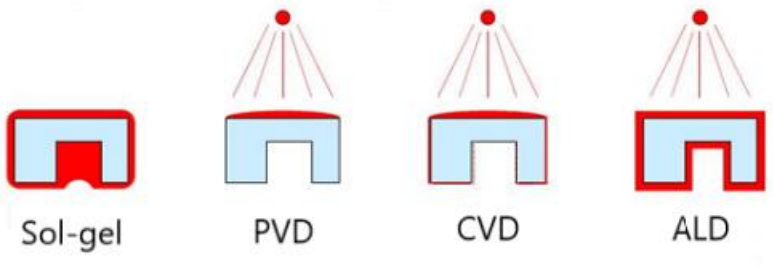


Şekil 2.2. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu vd., 2012)

ALD yöntemine baktığımızda, atomik seviyede kontrollü uyumlu ve yüksek kaliteli nano boyutlu inorganik ince filmler üretme yeteneğine sahiptir (Sundberg & Karppinen, 2014). Oksit, nitrür, metal ve çok çeşitli inorganik malzemelerden ALD yöntemi ile ince film üretilmektedir (Byoung H. Lee vd., 2012). ALD yöntemi sıralı ve kendi kendini sınırlayan yüzey reaksiyonlarından yararlanılan döngüsel buhar fazı biriktirme proseslerinden oluşmaktadır. ALD prosesi, yarı iletken işleme ve manyetik disk sürücü üretimi gibi teknolojik gelişmelere katkı sağlamıştır (George vd., 2009).

MLD yöntemine baktığımızda ALD yöntemiyle çok benzer proses ile yürümektedir. ALD yöntemiyle inorganik polimer filmler üretilirken, organik polimer filmler moleküler düzeyde kontrollü olarak MLD yöntemiyle üretilmektedir (Yoshimura vd., 1991). MLD yönteminde, organik öncüller ile moleküler ölçekte kalınlık ve bileşim kontrollü yüksek kaliteli ince film kaplamalar üretmek için kullanılmaktadır (Sundberg & Karppinen, 2014). Bu şekilde MLD yöntemi kullanılarak üretilen birçok polimerden bazıları polimid, poliamid, poliüredir (Choudhury vd., 2015).

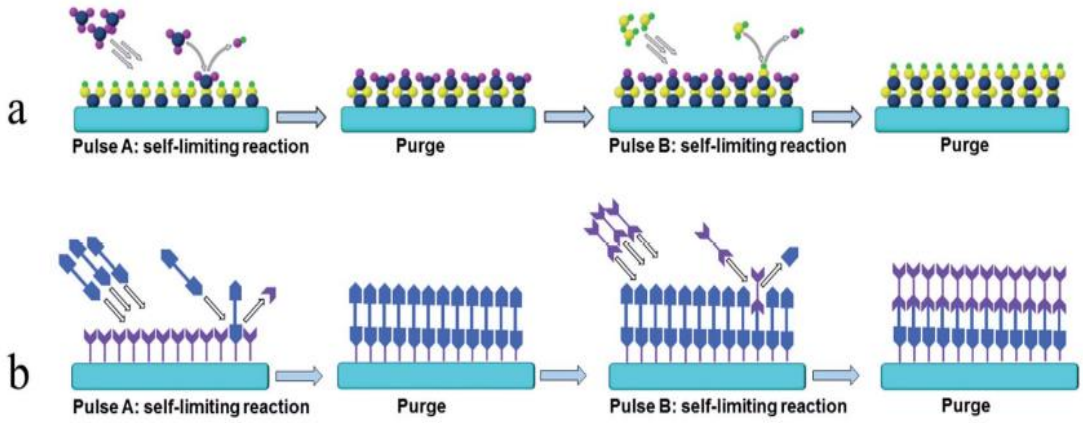
MLD/ALD yöntemlerini PVD, CVD ve Sol-jel yöntemlerinden Şekil 2.3'de görüldüğü gibi kıyasladığımızda birçok üstünlüğü bulunmaktadır. MLD/ALD yöntemlerinin en önemli özellikleri gaz fazlı yaklaşımlarda film kalınlığında tek düzeliğinin sağlanabilmesi, atomik ve moleküler seviyede kontrollü bir film oluşumunun mümkün olmasıdır. Bunun yanında gaz fazlı tekniklerde yüzey alanı maksimum seviyede kullanılabilmekte olup yüksek verimlilik sağlamaktadır (Byoung H. Lee vd., 2013). Benzer özellikleri olmasına rağmen MLD ve ALD yöntemlerinin, CVD yönteminden ayıran farklılıklar vardır. CVD yönteminde prekürsörler reaktör içerisine aynı anda gönderilirken, MLD/ALD yöntemlerinde prekürsörler sıra ile gönderilmektedir. Prekürsörlerin sırayla gönderilmesinin CVD yöntemine göre daha kontrollü bir kaplama imkânını bizlere sunmaktadır. CVD yönteminde kaplama için yüksek sıcaklıklar gerekirken, MLD/ALD yöntemlerinde düşük sıcaklıklarda yüksek kaliteli ince filmler üretilebilmektedir (Oviroh vd., 2019). Sayılan birçok üstünlükleri dolayısıyla MLD ve ALD teknikleri son yıllarda gelişmeler göstermiş olup sıkça kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.3. İnce film üretim yöntemleri arasındaki farklar (Knoops H.C.M. vd., 2014)

MLD ve ALD yöntemleri dört adımdan oluşmaktadır. Dört adım tekrar eden sıralamaya sahiptir ve buna döngü adı verilmektedir. İlk olarak birinci (inorganik) prekürsör reaktöre

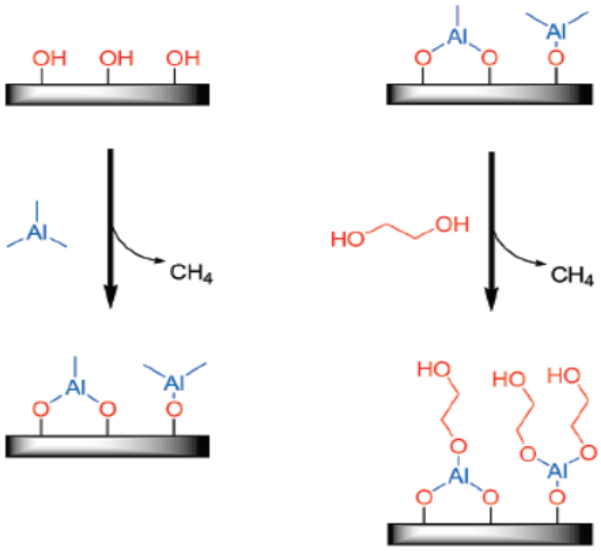
gönderilerek, substrat yüzeyinde reaksiyona girer. İkinci adımda fazla olan prekürsör olması muhtemel yan ürün inert gaz yoluyla reaktörden uzaklaştırılır. Üçüncü adımda, ikinci (organik) prekürsör reaktöre gönderilerek reaksiyona girer. Son adımda ise daha önce olduğu gibi fazla olan prekürsör, olması muhtemel yan ürün inert gaz yoluyla reaktörden uzaklaştırılır. Bu döngü sonunda substrat yüzeyinde tek katmanlı hibrit ince film oluşmuş olur. İstenilen kalınlığa ulaşana kadar döngü tekrarlanır. Kendi kendini sınırlayan büyümeyi sağlamayabilmek için hem prekürsörün gönderildiği süre hem de temizleme adımlarındaki süre yeterince uzun olmalıdır. Aksi takdirde büyüme ideal olmayıp tekdüzelik sağlanamayacaktır(Parsons vd., 2011). MLD ve ALD yöntemleri döngü halinde Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmiştir. Aynı anda birden fazla prekürsör reaktör içerisinde bulunamaz. Nedeni kendi aralarında gerçekleşebilecek farklı reaksiyonların önüne geçilmesidir. Bu yüzden prekürsörler reaktör içerisine sırayla gönderilir. ALD ve MLD diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajı bulunmaktadır. Bu avantajlar arasında en önemli olanı maksimum yüzey alanının kullanılabilmesidir (Ingale vd., 2021).



Şekil 2.4. a-ALD ve b-MLD yöntemlerinin döngüleri (Meng, 2017)

Hibrit kelime anlamı olarak iki malzemenin birleştirilmesidir (Gregorczyk & Knez, 2016). Hibrit terimi günümüzde birçok alanda karşımıza çıkmakla beraber ince film teknolojileri kısmında da görmekteyiz. Buhar fazı biriktirme tekniklerinde organik-inorganik reaktantların bir arada kullanılmasına bağlı hibrit malzemeler üretilebilmektedir (Dameron vd., 2008). Organik ve inorganik reaktantların bir arada

kullanılması MLD ve ALD teknolojilerinin bir araya getirilerek kullanılmasıyla oluşmaktadır. Hibrit ince filmler sadece iki ana malzemelerin karakteristik özelliklerine sahip olmasının yanı sıra tamamen yeni özelliklere de sahip olabilmektedir (Tanskanen vd., 2021). Hibrit malzemeler organik ve inorganik maddeler içermektedir ve çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Gregorczyk & Knez, 2016). Hibrit ince filmlerin kullanım alanlarına baktığımızda; aşındırıcı, korozyona dayanıklı ve yansıma önleyici kaplamalarda, optoelektronik cihazlarda, manyetik depolama sensörlerinde, esnek elektroniklerde, güneş pili uygulamalarında kullanılır. (Sundberg ve Karppinen 2014). İnorganik bileşeni, mekanik, optik, kimyasal ve elektriksel özellikler kazandırırken, organik bileşen ise daha yüksek esneklik, azaltılmış yoğunluk ve daha düşük maliyet sağlayabilmektedir (Byoung H. Lee vd., 2013). Hibrit malzemelerin yapıları (metalkon) M-O-R şeklindedir. Çeşitli metalkonlar bulunmaktadır. M, metal atomunu ifade etmektedir. O, oksijen atomunu ifade etmektedir. R ise küçük organik parçadır. Periyodik tabloya baktığımızda bulunan metaller ile dioller gaz fazında MLD mekanizması ile reaksiyona girdiklerinde hibrit organik-inorganik ince filmleri oluşturmaktadır (Elam vd., 2002). Metal kaynağı olarak kullanılan prekürsörlere örnek verirsek; trimetil alüminyum (TMA), dietil çinko (DEZ) ve titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) dür. Organik parça için ise genellikle organik alkoller ya da karboksilik asitler kullanılmaktadır (Niemelä vd., 2020). Büyütülen metalkonlardan ilki trimetil alüminyum (TMA) ve etilen glikol (EG) ile oluşturulan alukondur. Alukonun büyüme mekanizması Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Alukon üretim mekanizması (George vd., 2009)

Alukon için film büyümesi aşağıdaki 1a ve 1b yarı reaksiyonlarına göre oluşmaktadır. Kullanılan prekürsörler TMA ve etilen glikol (EG, $C_2H_4(OH)_2$) dir (Miller, Foster, Zhang, vd., 2009).

$$AlOH^* + Al(CH_3)_3 \rightarrow AlOAl(CH_3)_2^* + CH_4 \quad (1a)$$

$$AlCH_3^* + C_2H_4(OH)_2 \rightarrow (Al–OCH_2CH_2OH)^* + CH_4 \quad (1b)$$

Kullanılan prekürsörlere göre alukon, çinkon, zirkon, hafnikon, magnesikon, tinkon, indikon, titanikon, vanadikon ve manganesikon olarak isimlendirilmektedir. Aşağıda bulunan Tablo 1.’ de metalkonların inorganik prekürsörleri ve metal oksitlerine göre aldıkları isimler gösterilmiştir. Metalkonların her birinin üretim parametreleri sıcaklık aralıkları doz ve temizlik süreleri farklılık göstermektedir.

Tablo 2.1. Metalkonların prekürsörleri ve metal kaynaklarına göre aldıkları isimler (Byoung H. Lee vd., 2013)

Metalkon	***İnorganik Prekürsör***	***Metal Oksit***
Alukon	Trimetilalüminyum	Al_2O_3
Çinkon	Dietil çinko	ZnO
Zirkon	Zirkonyum tetra-tert-butoksit	ZrO_2
Hafnikon	Tetrakis (dimetilamido) hafniyum	HfO_2
Magnesikon	Bis (etil cyclopentadienyl) magnesyum	MgO
Tinkon	Tetradimetilaminotin	SnO_2
İndikon	Trimetilindiyum	In_2O_3
Titanikon	Tetradimetilaminotitanyum	TiO_2
Vanadikon	Bis (etil cyclopentadienyl) vanadiyum	V_2O_5
Manganesikon	Bis (etil cyclopentadienyl) manganes	MnO

Yapılan çalışmalara bakıldığında; Dameron ve arkadaşları, 175 ^oC ile 85 ^oC arasında alukon büyüme oranlarına bakmıştır. 85^oC de büyümenin döngü başına 4 Å olduğu sıcaklık yükseldikçe döngü başına 0.4 Å kadar düştüğünü bulmuşlardır. Kütle birikimi hakkında bilgi sahibi olunması için QCM, yüzey reaksiyonlarının incelenmesi için FT-IR, kimyasal bileşimini, kalınlığı ve yoğunluğunu belirlemek için ise XRR, XPS ölçümlerinden yararlanmışlardır (Dameron vd., 2008).

Choudhury ve arkadaşları, TMA ve HQ prekürsörleri kullanılarak MLD yöntemiyle alukon elde edilmiştir. QCM cihazı büyüme hakkında bilgi sahibi olunması için kullanılmıştır. QCM ile 150 ^oC'de döngü başına 4.1 Å olarak ölçülmüştür Bu ölçüm XRR ile doğrulanmıştır. Yüzey kimyası ile ilgili bilgi sahibi olunması için FT-IR bakılmıştır (Choudhury vd., 2015).

Van De Kerckhove ve arkadaşları, hibrit organik-inorganik alukon filmleri MLD yöntemiyle üretilmiştir. TMA/EG ve TMA/GL prekürsörleri ile iki farklı alukon üretimi gerçekleştirilmiştir. Alukon filmlerin kırılma indeksi için SE, yoğunluk için XRR ve karbon içeriği için XPS ölçümleri yapılmıştır. Yüzey reaksiyonları için FT-IR analizinden yararlanılmıştır. Büyüme hızının sıcaklığa bağlılığına bakılmış olup sıcaklık arttıkça büyümenin azaldığı görülmüştür. Üretilen hibrit alukon ince filmlerin ortam havasında

yaşlanma davranışları incelenmiştir. Ayrıca alukon filmlerin deiyonize suda aşındırma ve 500 °C'de kalsinasyonları incelenmiştir (Van De Kerckhove vd., 2018).
Miller ve arkadaşları, ürettikleri alukon filmlerin modülü ve sertliğini ölçmüşlerdir. Film stresi ve termal genleşme katsayısı, gofret eğriliği yöntemi kullanılarak belirlenmiş. Alukonların geleneksel polimerlerden daha elastik modüle sahip olduğu ayrıca oldukça kırılgan ve çevresel etkilere eğilimli olduğu görülmüş (Miller, Foster, Jen, vd., 2009).

2.2. Alukon İnce Filmlerin Kullanım Alanları

MLD yöntemiyle nanometre boyutunda kontrollü olarak üretilen iyi yapılandırılmış gözenekli alukon ince filmler, membran uygulamaları ve katalizör kapsüllüme gibi birçok pratik kullanıma sahiptir (Liang vd., 2013). Düşük tüketim, geniş görüntüleme ve organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) olarak bilinen esnek ekranlar son yıllarda oldukça yaygındır. Ancak nem ve oksijen tarafından çok kolay yok edilebildiğinden dolayı yüksek performanslı bariyerlerin kullanılması gereklidir. Kullanım ömrünü arttırmak için kullanılan geleneksel kapsülleme yöntemleri esnek OLED ekranlarla uyumlu değildir. İnce film kapsülleme (TFE) ile oluşturulan bariyerde filmlerdeki kusurlar ve film kalınlığını arttırırken oluşan stres çatlaklara neden olmaktadır. Alukon hibrit ince filmleri OLED cihazlarının üst bariyeri olarak kullanıldığında ise ince film stresini ve filmdeki kusurları azaltarak mekanik özelliklerin iyileştirmiştir (Chen vd., 2019).
ALD/MLD yöntemleri ile oluşturulan alukon ince filmlerin minimum kusur ile düzlemsel olmayan yüzeylerde bile uyumlu ve hassas kaplamalar oluşturması günümüzde gelişmiş olduğunu ve fabrikasyon için elverişli olduğunu göstermektedir (Chen vd., 2021).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Hibrit ince film kaplaması üretmek için 1cm x 1cm silisyum tabaka (Nanografı Nano Tek. Bil. İml. ve Dan. Ltd. Şti.), 2,5 cm x 2,5 cm'lik cam lamel ve 10 cm x 10 cm cam kumaş (Fibermak San. Tic. Lld. Şti.)(200 gr/m^2) substratları kullanılmıştır. Bu cam kumaş ve silisyum tabaka substratları, 10 dakika asetonda sonrasında 5 dakika metanol içerisinde bekletilmiştir. En son deiyonize su içinde çalkalanarak temizleme işlemi yapılmıştır. Temizleme işlemi yapılan substratların üzerlerine alukon ince filmler üretilmiştir. Alukon ince filmler elde etmek için moleküler katman biriktirme (MLD) yönteminde öncü olarak trimetil alüminyum (TMA) (CAS#:75-24-1, Sigma Aldrich), etilen glikol (EG) (CAS#:107-21-1, ISOLAB) kullanılmıştır. Atomik katman biriktirme yönteminde ise öncü olarak trimetil alüminyum (TMA) ve yüksek saflıkta su (H_2O) buharı (SartoriusTM AriumTM Ultra High Purity Water System) kullanılmıştır. İnert gaz olarak N_2 (% 99,999) gazı reaktöre verilmiştir. Silisyum tabaka, cam lamel ve cam kumaş substratlarının yüzeyinde moleküler katman biriktirme (MLD) ve atomik katman biriktirme (ALD) yöntemleri ile ince film oluşturmak için özel üretilmiş viskoz akışlı reaktör kullanılarak üretim yapılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Moleküler Katman Biriktirme (MLD) Reaktörü ve Proses

Alukon hibrit ince film üretiminde Şekil 3.1'de görüntüsü verilen MLD-ALD özel yapım viskoz akış reaktörü kullanılmıştır. MLD ve ALD yöntemleriyle buhar fazında, kalınlık kontrollü ince film malzemeler elde etmek için kullanılmaktadır. Reaktör gaz kaynaklarından (Öncü gazlar, N_2 (inert) gazı), vanalardan, vakum pompasından, numune odasından, termokupllardan, ısıtıcılardan ve kontrol bilgisayarından oluşmaktadır. Reaktör odası, 100 cm uzunluğunda ve 20 cm çapında paslanmaz çelik, kapalı sızdırmaz bir tüpten oluşmaktadır. Reaktörde, Kurt J. Lesker (KJLC) RV224 marka mekanik pompa kullanımıyla 20 mTorr ve altı taban basıncına ulaşabilmektedir. Reaktörde gaz kaynakları olarak 4 adet prekürsör gazları kullanılabilmektedir. Temizleyici gaz olarak azot gazı sisteme verilmektedir.

Kaplama yapılan sırada inert N_2 (% 99,999), kirlilikleri ve nem içeriğini trilyonda 10 parçanın altına düşüren bir entegris marka inert gaz temizleyicisi ile daha da saflaştırıldıktan sonra reaktöre gönderilir. N_2'nin akış hızı, MKS marka mass flow controller, MKS marka PR4000B model kontrol ünitesi ve güç kaynağı ile birlikte kullanılmıştır. Reaktördeki 1 Torr basınç yaklaşık olarak 110 sccm'lik bir akış hızıyla ulaşmaktadır. Reaktörde 5 ısıtma bölgesi bulunmaktadır. Reaktör sıcaklığı Autonics marka sıcaklık kontrolü ile kontrol edilmektedir. Vakum pompası, reaktörde gaz yolunu ve numunenin bulunduğu reaktör odasını işlem boyunca belirli bir vakum basıncı altında tutmaktadır. Bu vakum pompası aynı zamanda atık gazları ve temizleme gazının reaktör odasından uzaklaşmasını sağlamaktadır. Pinomatik vanaların açılması ile prekürsör gazlarının numune yüzeyine ulaşması sağlanmaktadır. Viskoz akışlı MLD/ALD reaktörün görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. MLD/ALD viskoz akışlı reaktör

Alukon hibrit ince filmler elde etmek için MLD yönteminde öncü gaz olarak TMA ve EG kullanıldı. ALD yönteminde öncü gaz olarak TMA ve su (H_2O) buharı kullanıldı. Hibrit ince film üretimini başlatmak için ilk yapılması gereken kontrol panelinde gereken arayüz aracılığıyla sistemin PLC ekranında sıcaklık ve basınç değerleri ayarlamaktır. Kaplama işlemini başlatabilmek için sıcaklık değerlerinin istenilen değerlere ulaşması beklenir. Ekranda istenilen sıcaklık ve basınç değerlerine ulaşıldığında sistem vent edilerek reaktör odası kapağının açılması beklenir. Kapak açıldıktan sonra reaktör numune plakası üzerine

kaplama yapılacak silisyum tabaka, cam lamel ve cam kumaş numuneleri yerleştirilerek reaktör odasına konulur. Numuneler yerleştirildikten sonra reaktör odası kapatılarak ve cihaz vakuma alınır. Basınç ve sıcaklık değerleri istenildiği gibi olduktan sonra proses başlatılır. Proses süresi PLC ekranında verilir. PLC ekranında gösterilen proses süresi dolduktan sonra kaplama işlemi gerçekleşmiş olur ve numuneleri reaktör odasından çıkarmak için sistem tekrardan vent edilir.

3.2.2. Moleküler Katman Biriktirme Proses Parametreleri

Alukon hibrit ince filmlerin üretiminde farklı reaktör sıcaklıkları, farklı prekürsör sıcaklıkları ve farklı döngüler kullanılmıştır. Farklı parametreler kullanılarak (Dameron vd., 2008)'da görüldüğü üzere farklı büyüme oranları oluşturarak faklı kalınlıkların gözlenmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda iki farklı prekürsör ile alukon hibrit ince film üretimi yapılmıştır. Farklı prekürsörlere baktığımızda ilk olarak trimetil alüminyum (TMA) ve etilen glikol (EG) ile alukon hibrit ince filmleri substratların yüzeylerinde üretilmiştir. Ardından trimetil alüminyum (TMA) ve gliserol (GL) kullanılarak alukon hibrit ince filmleri substratların yüzeylerinde üretilmiştir. TMA – GL prekürsörleri ile üretilen alukonun sonuçları EK 1' de verilmiştir. Her bir moleküler katman biriktirme yöntemiyle yapılan alukon hibrit ince film kaplaması üzerine, atomik katman biriktirme yöntemiyle Al_2O_3 kaplaması yapılmıştır. Nedeni MLD yöntemi ile yapılan alukon hibrit ince filmlerin substratların yüzeylerindeyken hava ile okside olmasından dolayı, hava ile kaplamanın temasını keserek üretilen alukon hibrit ince filmleri korunmaktadır. Atomik katman biriktirmede kullanılan prekürsörler trimetil alüminyum (TMA) ve yüksek saflıkta su (H_2O) buharıdır. Çalışma boyunca kullanılan parametreler Şekil 3.2'de verilmiştir.



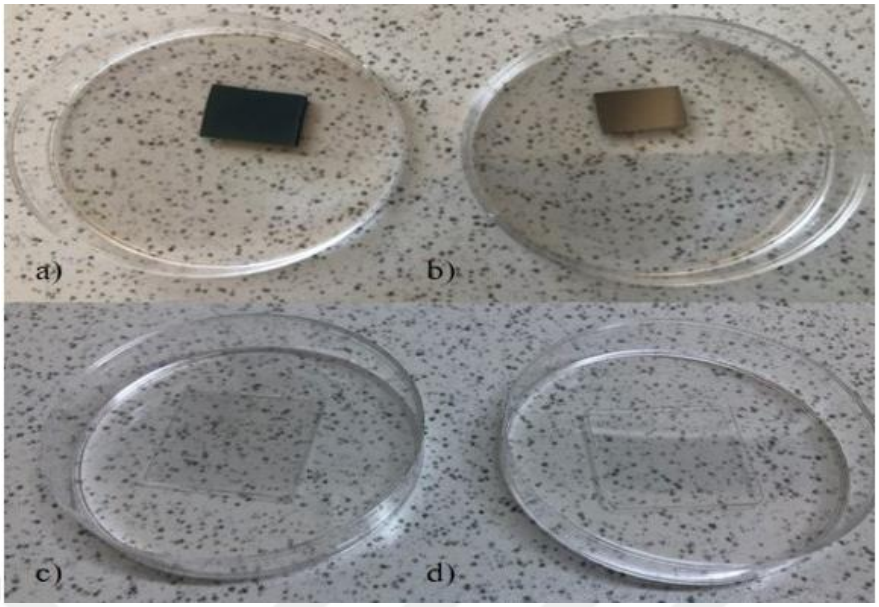
Şekil 3.2. Alukon hibrit ince film üretiminde kullanılan parametreler

Aşağıda verilen Tablo 3.1'de görüldüğü gibi farklı reçetelerde belirlenen saniye kadar TMA gazı inert N_2 gazı ile birlikte reaktör odasına gönderilerek substratların yüzeylerinde reaksiyon oluşması ile kaplama yapılmıştır. 2. Adım olarak yapılan reçeteye göre belirlenen saniye süresinde inert N_2 gazı gönderilerek fazla bulunan prekürsörün ve olası yan ürünlerin uzaklaştırılması sağlanarak temizlik işlemi yapılmıştır. 3. Adımda reçetede belirlenen saniye boyunca EG gazı inert N_2 gazı ile birlikte gönderilerek substratların yüzeyinde kaplama yapılmıştır. Son adım olan 4. Adımda belirlenen saniye boyunca inert N_2 gazı gönderilerek fazla bulunan prekürsörün ve olası yan ürünlerin uzaklaştırılması sağlanarak son temizlik işlemi yapılmıştır. Bu işlemin tamamı 1 döngüdür. Tablo 3.1'de görüldüğü üzere farklı döngülerde MLD işlemi yapılmıştır. Bu işlem sadece TMA ve EG prekürsörleri kullanılarak MLD yöntemiyle alukon hibrit ince film üretiminin yapılmasıdır. Bunun dışında TMA ve GL prekürsörleri yukarıda anlatıldığı metot ile Ek 1.8'de bulunan reçetelere göre MLD işlemi yapılmıştır.

Tablo 3.1. MLD yöntemiyle alukon hibrit ince film üretiminde kullanılan reçeteler

	Sıcaklık(°C)	Döngü	Prekürsör	Reçete (s)	Prekürsör Sıcaklığı(°C)
1	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/150	25
2	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/180	25
3	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	25
4	125	200	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	25
5	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	60
6	125	200	TMA/EG	0,3/90/0,1/180	60
7	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	80
8	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	100
9	125	400	TMA/EG	0,3/120/3/120	80
10	125	400	TMA/EG	0,3/60/1/120	80
11	150	400	TMA/EG	0,3/120/0,2/120	90
12	150	300	TMA/EG	0,5/120/0,5/120	95
13	150	300	TMA/EG	0,2/120/0,5/120	95
14	90	300	TMA/EG	0,2/120/0,5/120	95
15	150	300	TMA/EG	0,2/120/0,2/120	95
16	150	300	TMA/EG	0,1/120/0,1/120	95
17	150	300	TMA/EG	0,1/120/0,1/120	95

MLD yöntemiyle üretilen alukon hibrit ince filmlerinin, substratların yüzeyinde oluşturduğu renk değişimi Şekil 3.3'de verilmiştir. Renk değişimi substratlar arasında sadece silisyum tabakada görülmüştür. Alukon kaplanmış olan silisyum tabaka yüzeyi mavi olmuştur. Cam lamel ve kuvars yüzeylerinde ise renk değişimi gözlenememiştir.



Şekil 3.3. a) Alukon kaplanmış si tabaka b) Temiz si tabaka c) Alukon kaplanmış cam lamel d) Temiz cam lamel

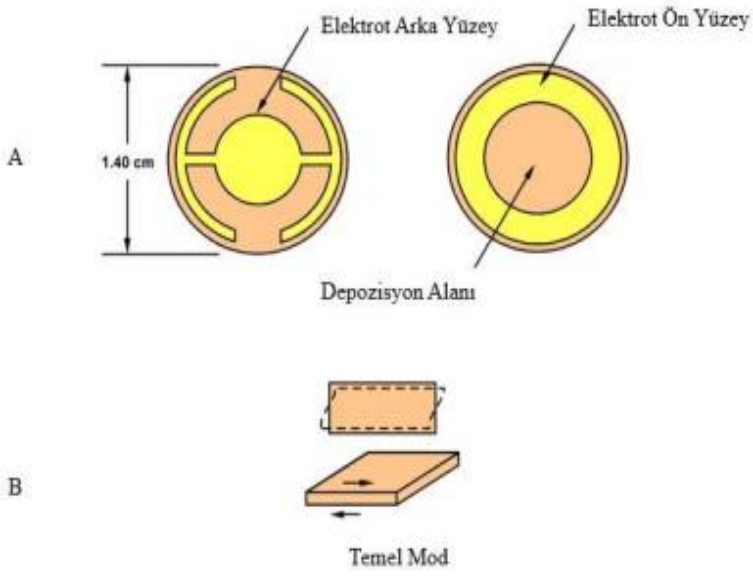
ALD yönteminin reçetesinde belirlenen doz kadar TMA gazı inert N_2 gaz ile birlikte gönderilerek substrat yüzeyinde kaplama yapılmıştır. Ardından reçetede belirlenen süre boyunca inert N_2 gazı gönderilerek temizlik yapılmıştır. Sonrasında reçetede belirlenen doz süresince yüksek saflıkta su (H_2O) buharı ile inert N_2 gazı beraber gönderilerek substratların yüzeyinde kaplama yapılmıştır. Son olarak reçetede belirlenen temizlik süresince reaktör odasına inert N_2 gazı gönderilmiştir. Bu şekilde ALD kaplamasının 1 döngüsü tamamlanmıştır. Toplamda 20 döngü ALD yapılarak kaplama işlemi tamamlanmıştır. ALD yönteminde kullanılan reçeteler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Atomik katman biriktirme yönteminde kullanılan reçeteler

	Sıcaklık(°C)	Döngü	Prekürsör	Reçete (s)	Prekürsör Sıcaklığı(°C)
1	125	20	TMA/H_2O	0,3/45/0,2/45	25
2	125	20	TMA/H_2O	0,3/60/0,2/60	25
3	150	20	TMA/H_2O	0,03/60/0,05/60	25

3.2.3. Kuvars Kristal Microbalans (QCM) ile Anlık Film

Kuvars kristal mikrobalans (QCM), bir kuvars kristal rezonatörünün frekansındaki değişimi ölçerek birim alandaki kütle değişimini ölçmeye yarayan cihazdır. Kuartz kristal microbalans, vakum altında, sıvı ve gaz fazının olduğu ortamlarda kullanılabilmektedir. Vakum ortamında çalışılan ince film biriktirme yöntemi kullanılırken birikme oranının takibi için faydalıdır. (Anonim B, 2022) Kuartz kristal microbalans (QCM)'in çalışma prensibine baktığımızda ise kuartz kristalin sahip olduğu piezoelektrik özellik ve kristal yapısından dolayı, elektrotlar arasına voltaj uygulandığında kristalde kesme gerilimi oluşmaktadır. Rezonans frekansındaki değişim ağırlık birikimine bağlı olarak değişmektedir (Özgüzar, 2017). QCM kristali flanş içerisinde bulunmaktadır. İki girişe sahiptir. Birincisi azot gazı girişidir. İkinci giriş bilgisayara bağlı olan kablodur. QCM kristalinin olduğu kısma azot beslenmesinin sebebi; reaktör içerisinde kuvars kristal yüzeyinde biriken kimyasalların, kuvars kristalin arka yüzeyinde birikmeye engel olmaktır. Arka yüzeyde oluşabilecek kaplamalar ölçümlerde hata oluşturmakta ve kuvars kristalin ömrünü etkilemektedir. Bu çalışmada hibrit ince filmlerin üretimi sırasında birikme oranını takip edebilmek için kullanılmıştır. MLD/ALD reaktörüne takılarak kullanılan bir cihazdır. Kuvars kristal mikrobalansın görüntüsü Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Kuvars kristal mikrobalans (QCM) görüntüsü

Moleküler katman biriktirme (MLD) reaktöründe istenilen reçete girilmiştir. İnert N_2 gazı ve prekürsör vanaları açılarak sıcaklık yükseltilmiştir. Sıcaklık sabit hale gelmesinin ardından reaktör vakum ortamına alınarak yarım saat bekletilmiştir. İnert gaz açıldı ve sıcaklık oynamasının sabitlenmesi beklenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kullanıldığından dolayı frekans ölçümü hassastır bu yüzden frekansın sabitlenmesi için 15 dakika beklenmiştir. Ardından reaktörde 50 döngüden oluşan moleküler katman biriktirme (MLD) yöntemiyle kaplama başlatılmıştır. Kuvars kristal microbalans (QCM) okumasının alındığı programda kayıt başlatılarak depozisyon alanındaki kütle birikimi reaktördeki döngü bitene kadar kaydedilmiştir. Alınan kayıt grafik haline getirilerek büyüme oranının analizi yapılmıştır.

3.2.4. Karakterizasyon

3.2.4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

FT-IR analizleri Bursa Teknik Üniversitesi'nde yer alan Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 ATR eklentili FTIR spektrometresi ile yapılmıştır. Tüm sonuçlar 4000-400 cm^{-1} dalga boyundadır.

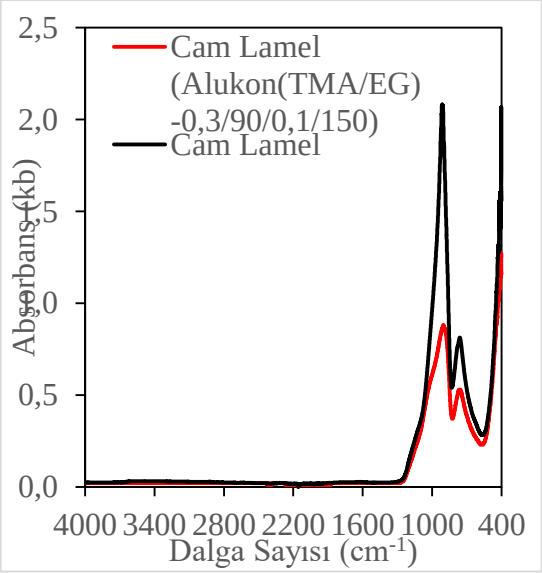
3.2.4.2. Elipsometre Analizi

Silisyum tabaka numuneleri üzerinden, film kalınlıkları ve optik özelliklerinin tespiti için değişken açılı spektroskopik elipsometre (V-VASE, J.A. Woollam Co., Lincoln, NE, ABD) cihazı kullanılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

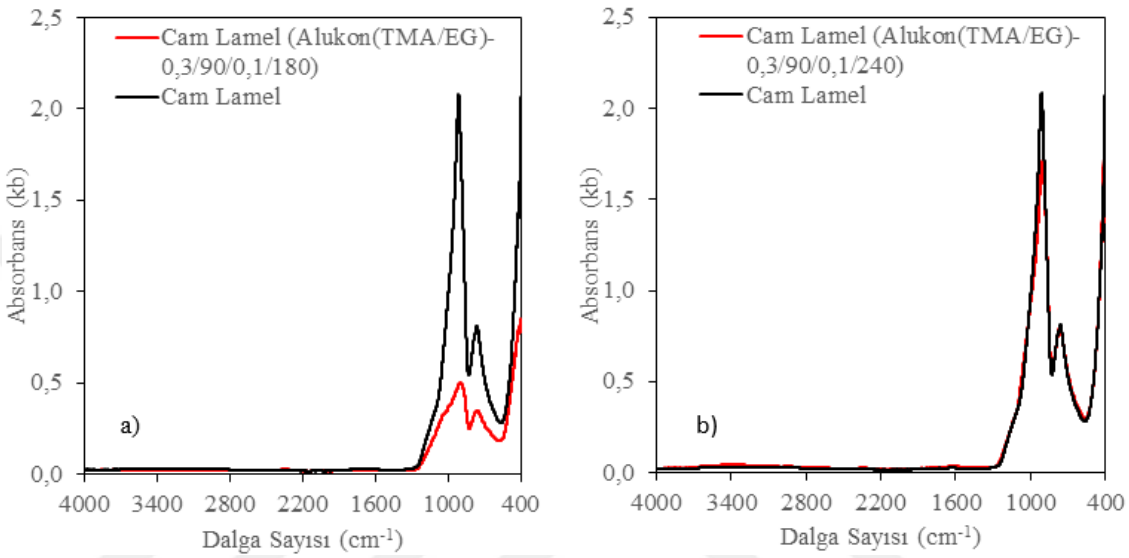
4.1. İlk Denemeler

ALD/MLD reaktörü vasıtasıyla üretilen hibrit kaplanmış cam lamel, silisyum tabaka, kuvars ve cam kumaş numuneleri üzerinde FT-IR ölçümleri ile denemeler yapılmıştır. Bu çalışmada ilk olarak TMA ve EG kullanılmıştır. Farklı birçok reçetelerle birlikte parametreler de değiştirilerek substratlar üzerinde hibrit alukon ince film büyütmesi gerçekleştirilmiştir. Dameron ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya ve diğer çalışmalara bakıldığında reaktör sıcaklığının 85 ^{o}C ile 175 ^{o}C arasında olduğu görülmüş olup başlangıç için ideal değer olarak reaktör sıcaklığının 125 ^{o}C de yapılması gerektiğine karar verilmiştir (Dameron vd., 2008). Etilen glikol (EG) sıcaklığının ise ısıtılmadan yani oda sıcaklığı olan 25 ^{o}C de yapılması kararlaştırılmıştır. Böylelikle ilk olarak 0,3/90/0,1/150 reçetesi belirlenmiştir ve 50 döngüden oluşan MLD yöntemi cam lamel substratının üzerine büyütülmüştür. Ardından MLD yöntemi uygulanan substrat üzerinde FT-IR analizi yapılmıştır. Bu analizde Şekil 4.1'de görüldüğü gibi CH'a karşılık gelen 3000-2800 cm^{-1} gerilmelere ve 3600-3200 cm^{-1} deki OH bandı spektrumlarına rastlanılamamıştır.



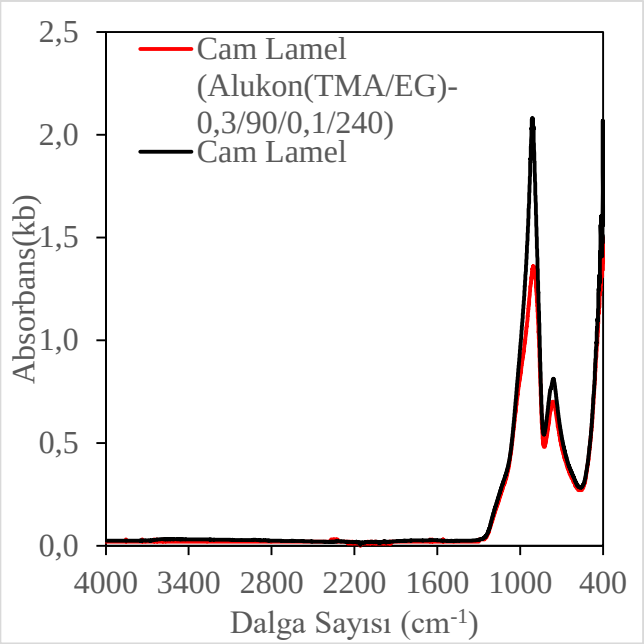
Şekil 4.1. 0,3/90/0,1/150 reçetesiyle alukon büyütülen cam lamel substratının FT-IR spektrumu

Spektrumlara rastlanılamamasından dolayı reçetede etilen glikol (EG) sonrasındaki temizlik süresi arttırılarak 180 ve 240 saniye olarak iki deneme daha yapılmıştır. Bu deneme sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir. CH'a karşılık simetrik ve asimetrik gerilmenin 3000-2800 cm^{-1} titreşimleri ve -OH bandına karşılık 3600−3200 cm^{-1} titreşimlerinde dalga boyları beklenmiştir. Beklenilen dalga boylarında piklere rastlanılamamıştır.



Şekil 4.2. Cam lamel substratı üzerinde üretilen alukonların FT-IR analizi a) 0,3/90/0,1/180 b) 0,3/90/0,1/240

Döngünün yetersiz olduğu düşünülüp 200 döngüde deneme yapılmıştır. FT-IR analizinin sonuçları Şekil 4.3'de verilmiştir. CH'a karşılık simetrik ve asimetrik gerilmenin 3000-2800 cm^{-1} titreşimleri ve -OH bandına karşılık 3600−3200 cm^{-1} titreşimlerinde dalga boylarında beklenilen piklere rastlanılamamıştır.



Şekil 4.3. 200 döngüde üretilen alukonun substrat üzerindeki FT-IR analizi

Yapılan ilk denemelere baktığımızda hiçbir denemeden sonuç alınamamıştır. Yapılan denemelerin hangi şartlarda yapıldığına ait bilgiler aşağıdaki Tablo 4.1'de verilmiştir.

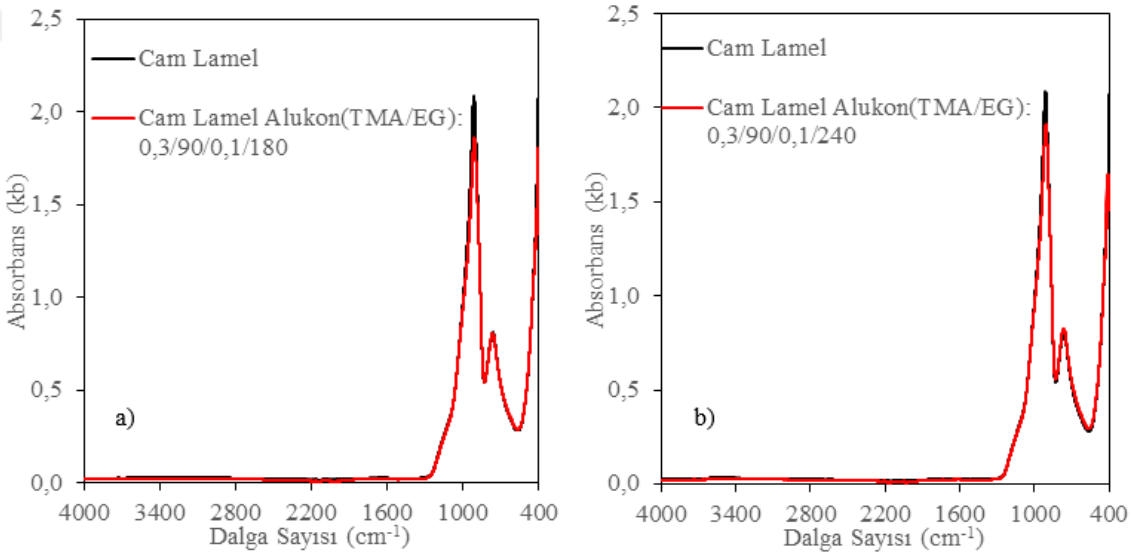
Tablo 4.1. Alukon üretim denemelerinin uygulanma şartları

	Sıcaklık(°C)	Döngü	Prekürsör	Reçete (s)	Prekürsör Sıcaklığı(°C)
1	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/150	25
2	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/180	25
3	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	25
4	125	200	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	25

Yukarıda verilmiş olan FT-IR analizlerinde beklenilen dalga boylarına ulaşılamamasının nedenlerine bakılmıştır. EG prekürsörünün sıcaklığının arttırılarak, EG'ün buharının daha iyi oluşmasını sağlamaktır. Literatürde Ingale ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da EG'ün ısıtıldığına ulaşılmıştır.

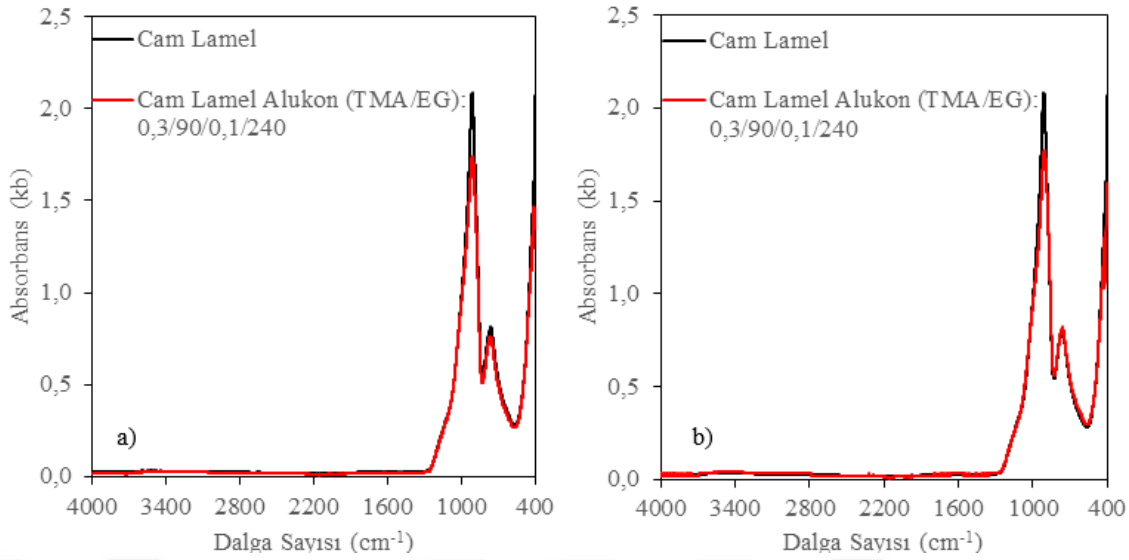
4.2. Etilen Glikol Sıcaklığının Arttırılması

Literatüre dönülüp substratlar üzerinde niçin alukon üretimine dair FT-IR spektrumlarına bakılmıştır. Ingale ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada EG prekürsörünün ısıtıldığı görülmüştür (Ingale vd., 2021). Ardından EG prekürsörünün ısıtılması gerektiğine karar verilmiş olup EG prekürsörü 60^{o}C'ye ısıtılarak iki deneme yapılmıştır. Bu denemelerde de FT-IR analizleri yapılmıştır ve Şekil 4.4'de sonuçlar verilmiştir. CH'a karşılık simetrik ve asimetrik gerilmenin 3000-2800 cm^{-1} titreşimleri ve -OH bandına karşılık 3600−3200 cm^{-1} titreşimlerinde dalga boylarında beklenilen piklere rastlanılamamıştır.



Şekil 4.4. EG 60 ^{o}C'ye ısıtılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) 0,3/90/0,1/180 b) 0,3/90/0,1/240

EG ısıtılmasına bakıldığında sıcaklık derecesinin düşük olduğu düşünüldü. Bunun üzerine 80 ^{o}C ve 100 ^{o}C gibi sıcaklıklarda alukon ince film üretim denemelerine devam edilmiştir. Sıcaklık arttırılması ile üretilen alukon üretimine ait FT-IR grafikleri Şekil 4.5'de verilmiştir. CH'a karşılık simetrik ve asimetrik gerilmenin 3000-2800 cm^{-1} titreşimleri ve -OH bandına karşılık 3600−3200 cm^{-1} titreşimlerinde dalga boyları beklenmektedir. Beklenilen piklere ulaşılamamıştır.



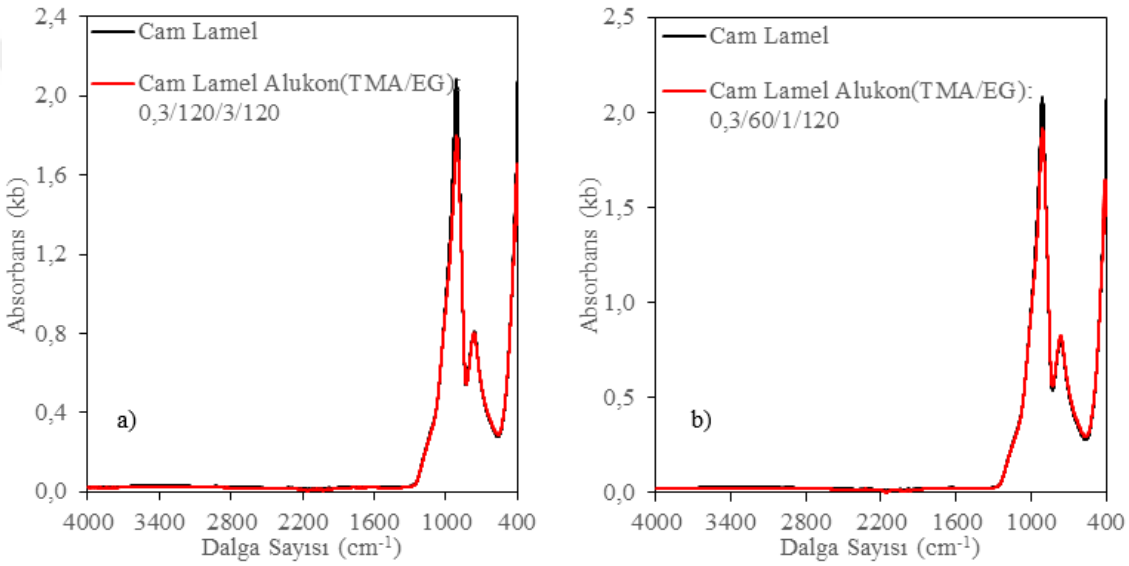
Şekil 4.5. 0,3/90/0,1/240 reçetesine ait alukon üretiminin FT-IR spektrum grafikleri a) 80 ^{o}C b) 100 ^{o}C

Sıcaklık arttırılarak yapılan alukon ince film üretim denemelerinin moleküler katman biriktirme (MLD) reaktöründe hangi şartlarda yapıldığına ait bilgiler aşağıdaki Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Prekürsör sıcaklığı arttırılarak üretilen alukon denemelerinin uygulanma şartları

	Sıcaklık(°C)	Döngü	Prekürsör	Reçete	Prekürsör Sıcaklığı(°C)
5	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	60
6	125	200	TMA/EG	0,3/90/0,1/180	60
7	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	80
8	125	50	TMA/EG	0,3/90/0,1/240	100
9	125	400	TMA/EG	0,3/120/3/120	80
10	125	400	TMA/EG	0,3/60/1/120	80

EG sıcaklığının arttırılarak üretilen alukonların yüzey kimyası ile ilgili bilgi sahibi olmak için FT-IR analizlerine bakılmıştır. Prekürsör sıcaklığının arttırılmasına rağmen FT-IR analizlerinde beklenen dalga boylarının ulaşılamamasının ardından araştırmalar yapılmıştır. EG dozunun düşük olduğu düşünülerek, EG dozu yükseltilerek 0,3/120/3/120 ve 0,3/60/1/120 reçetelerinde yapılmıştır. 400 döngüde reaktör sıcaklığı 125 ºC, EG prekürsörünün sıcaklığı ise 80 ºC de dir. Yapılmış olan denemenin FT-IR analizi Şekil 4.6'da verilmiştir. Beklenen dalga boylarında piklere ulaşılamamıştır. Ayrıca yüksek doz EG sonucunda kontrolsüz büyüme gerçekleşmiş olup reaktörde tozuma görülmüştür.



Şekil 4.6. EG 80 ºC ve reaktör 125 ºC sıcaklığında üretilen alukonun FT-IR analizi grafikleri a) 0,3/120/3/120 b) 0,3/60/1/120

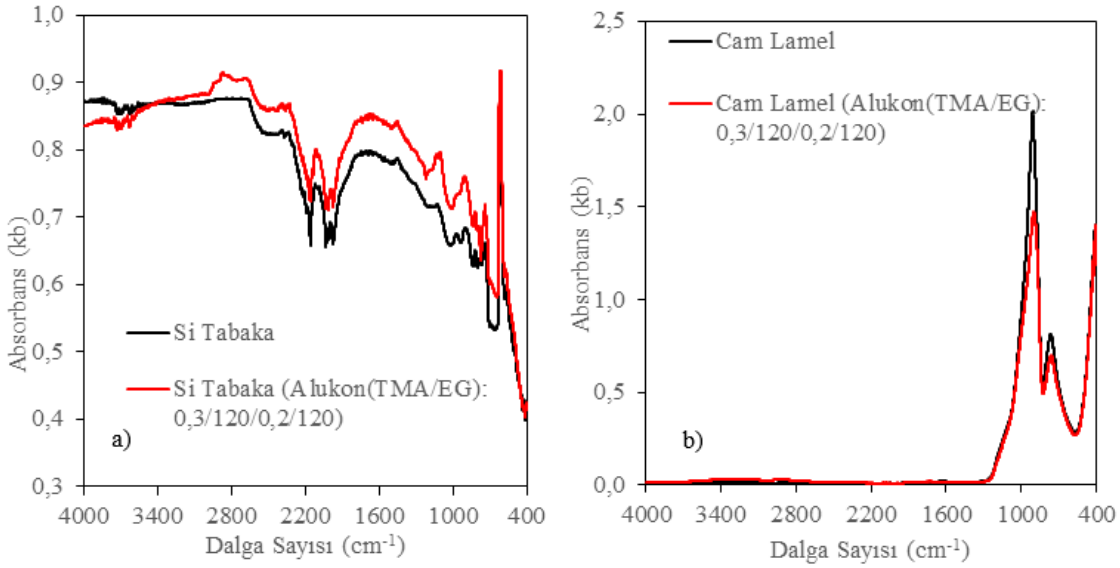
4.3. Kontrolsüz Büyüme

Etilen glikolün (EG) ısıtılarak dozajının arttırılmasının ardından rektörün içerisinde toz görülmeye başlanmıştır. Toz görülmesinin nedenlerine bakıldığında reaktörün içerisindeki reaksiyonun kontrolsüz bir şekilde gerçekleşmesinden ortaya çıkmaktadır. Kontrolsüz reaksiyonun meydana gelmesi ise prekürsörlerin fazla miktarda reaktör odasına dozlanıp ortamda fazla miktarda TMA'ya karşılık EG olmasından kaynaklanmaktadır. Reaktör odasındaki bu fazlalık CVD reaksiyonunun oluşmasına

neden olmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda reaktörün içerisine EG'nin çok fazla doz edildiği anlaşılmıştır. EG'nin doz miktarı düşürülerek tozdan uzaklaşılmaya çalışılmıştır.

4.4. Pasivasyon

Alukonun substrat yüzeylerinde biriktiğinin ancak havayla temas ettiği andan itibaren okside olarak substrat yüzeylerinde yok olduğunun ve bu nedenden dolayı FT-IR analizinde bir sonuç alınamadığı fark edildi. Alukonun hava ile çok reaktif olduğunu Van De Kerckhove ve arkadaşları üretilen alukonları hava ortamında bırakarak belirli sürelerde FT-IR ölçümleri alarak incelemiştir (Van De Kerckhove vd., 2018). Benzer çalışmaları yapan Park ve arkadaşları da alukonun hava ile teması sonucundaki okside olmasının analizi yapılmıştır (Park vd., 2013). Alukonun reaktif olduğu anlaşılması sonrasında moleküler katman biriktirme (MLD) yönteminin ardından cihaz açılmadan üzerine atomik katman biriktirme (ALD) yöntemiyle kaplama oluşturularak alukonun hava ile temasının kesilmesi sağlanmıştır. ALD yönteminde kullanılan reçete 0,3/45/0,2/45 dir. Reaktör sıcaklığı 125 ^{o}C, kullanılan prekürsörler ise trimetil alüminyum (TMA) ve yüksek saflıkta su (H_2O) buharıdır. Bu şartlarda 20 döngülük Al_2O_3 kaplaması yapılmıştır. 20 döngülük Al_2O_3 kaplamasının kalınlığı 2 nm'ye denk gelmektedir. MLD yöntemi kullanıldığında yukarıda belirtilen koşullarda ve reçetede 2 nm'lik Al_2O_3 kaplaması yapılmıştır. Şekil 4.7'de gösterilen silisyum tabaka ve cam lamel substratları üzerine yapılan alukon ince film üretiminde 0,3/120/0,2/120 reçetesi kullanılmış olup reaktör 150 ^{o}C'ye EG prekürsörü ise 90 ^{o}C'ye ısıtılmıştır ve 400 döngüden oluşmaktadır. Üretilen alukonun hava ile temasının kesilmesinin ardından FT-IR analizinde Şekil 4.7.'de görüldüğü üzere ilk alukon spektrumları silisyum tabaka ve cam lamel substratları üzerinde görülmüştür. Şekil 4.7'de bulunan silisyum tabaka substratının FT-IR grafiklerinin spektrumları 905 cm^{-1} Al-O ya ait germe titreşimleri, 1132 ve 1086 cm^{-1} C–C ve C–O ait germe titreşimleri CH_2'ye karşılık 1500-1250 cm^{-1} titreşimleri, 3000–2800 cm^{-1} ise CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ve -OH bandının 3600−3200 cm^{-1} titreşimleri görülmüştür. Cam lamel substratı üzerinde ise CH'a karşılık 3000- 2800 cm^{-1} titreşimleri ve -OH bandı 3600−3200 cm^{-1} de titreşimleri bulunmaktadır.



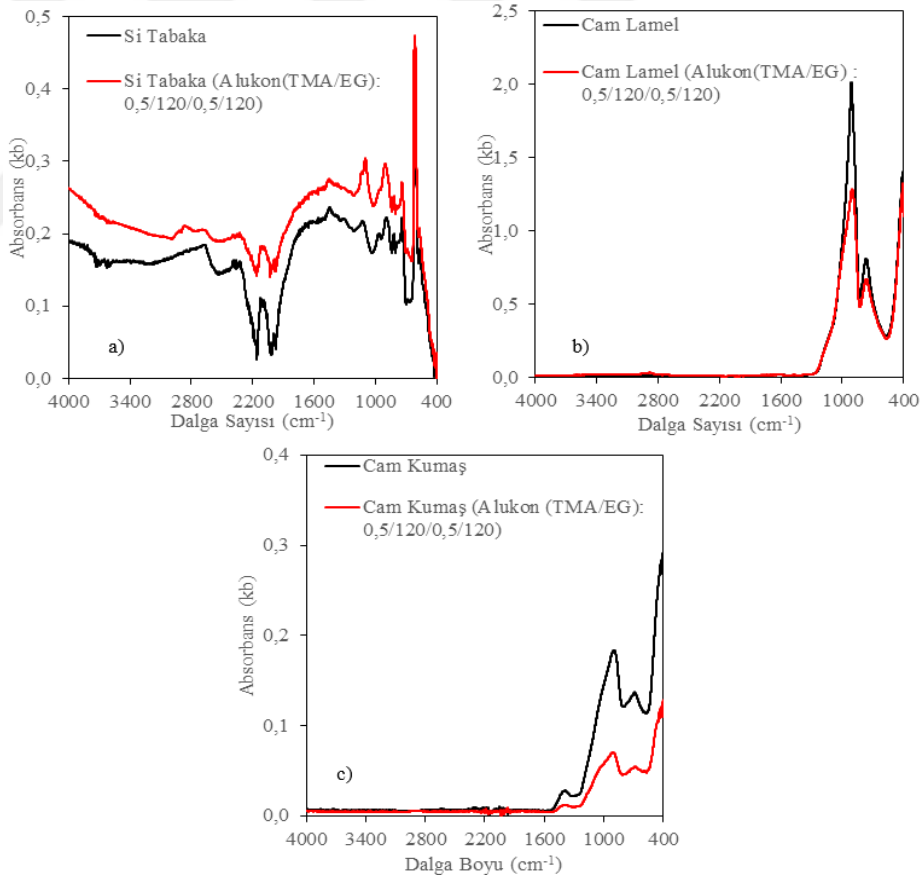
Şekil 4.7. 0,3/120/0,2/120 reçetesine ait alukon büyümesinin FT-IR spektrum grafikleri a) Silisyum tabaka b) Cam lamel

Ulaşılan FT-IR spektrumlarının ardından reçete üzerinde ufak düzeltmeler yapılarak optimum reçeteye ulaşılmaya çalışılmıştır. Bununla ilgili kullanılan reçeteler Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Pasivasyon yapılarak üretilen alukon hibrit ince filmin uygulama şartları

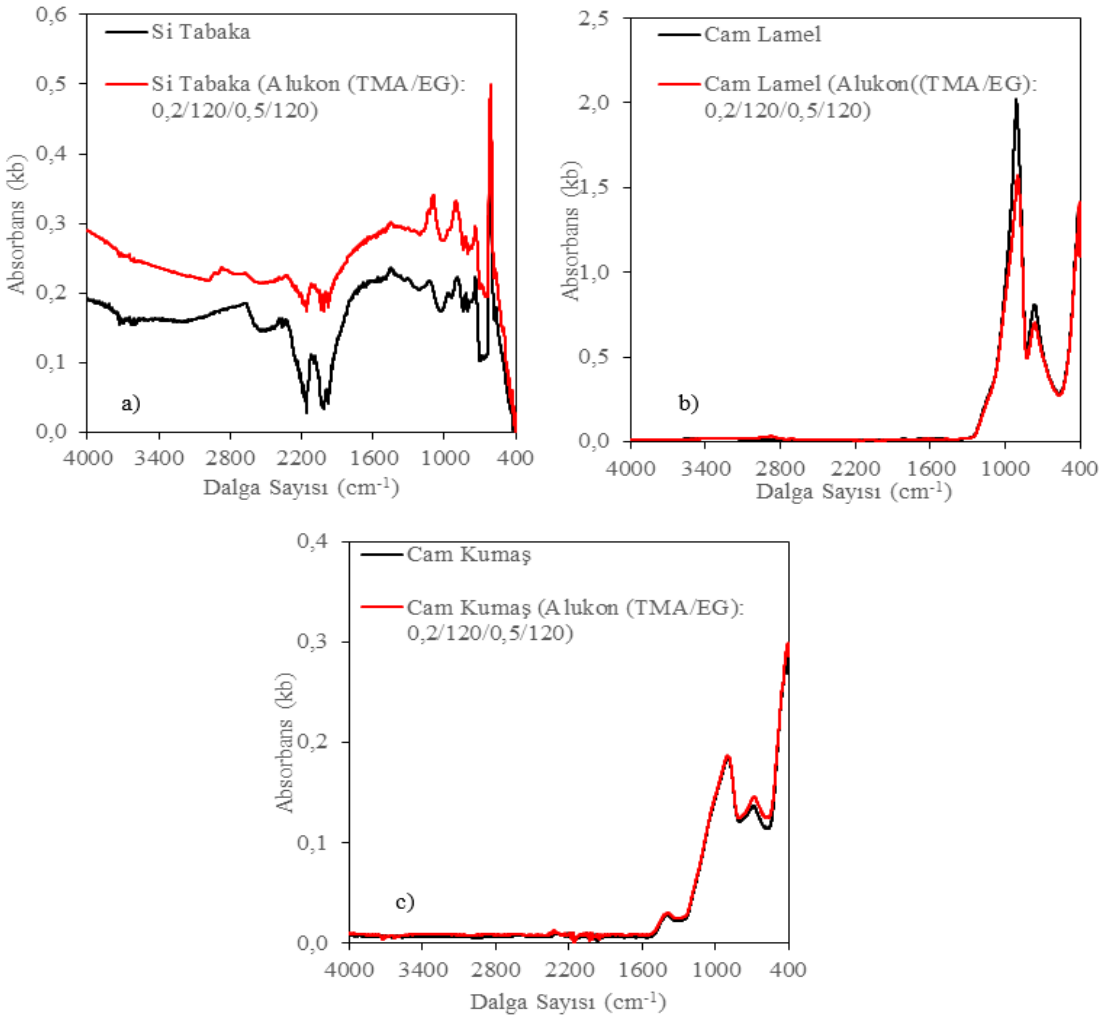
	Sıcaklık(°C)	Döngü	Prekürsör	Reçete (s)	Prekürsör Sıcaklığı(°C)
11	150	400	TMA/EG	0,3/120/0,2/120	90
12	150	300	TMA/EG	0,5/120/0,5/120	95
13	150	300	TMA/EG	0,2/120/0,5/120	95
14	90	300	TMA/EG	0,2/120/0,5/120	95
15	150	300	TMA/EG	0,2/120/0,2/120	95
16	150	300	TMA/EG	0,1/120/0,1/120	95
17	150	300	TMA/EG	0,1/120/0,2/120	95

300 döngüde 0,5/120/0,5/120 reçetesine ait reaktör sıcaklığı 150 ^{o}C ve etilen glikol (EG) prekürsörü 95 ^{o}C de ayarlanarak yapılan alukon üretiminin FT-IR analizleri aşağıda Şekil 4.8'de verilmiştir. Bunun üzerine FT-IR analizindeki spektrumlarına baktığımızda (Park vd., 2013) da gösterildiği gibi silisyum tabaka üzerinde bulunması gereken piklerin hepsini görmekteyiz. Bu pikleri tanımladığımızda 905 cm^{-1} Al-O ya ait germe titreşimleri, 1132 ve 1086 cm^{-1} C–C ve C–O ait germe titreşimleri, CH_2'ye karşılık 1500-1250 cm^{-1} titreşimleri, 3000– 2800 cm^{-1} titreşimleri ise CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ve 3600−3200 cm^{-1} titreşimi –OH bandına ait dir. Cam lamel substratı üzerinde ise daha önce belirtildiği gibi CH_2'ye karşılık 3000-2800 cm^{-1} titreşimleri ve -OH bandı 3600−3200 cm^{-1} nın bulunması gerekmektedir. Şekil 4.8'de yukarıda belirtilen pikler silisyum tabakada ve cam lamel substratlarında görülmüştür. Cam kumaş substratında ise herhangi bir pik değerleri görülememiştir.



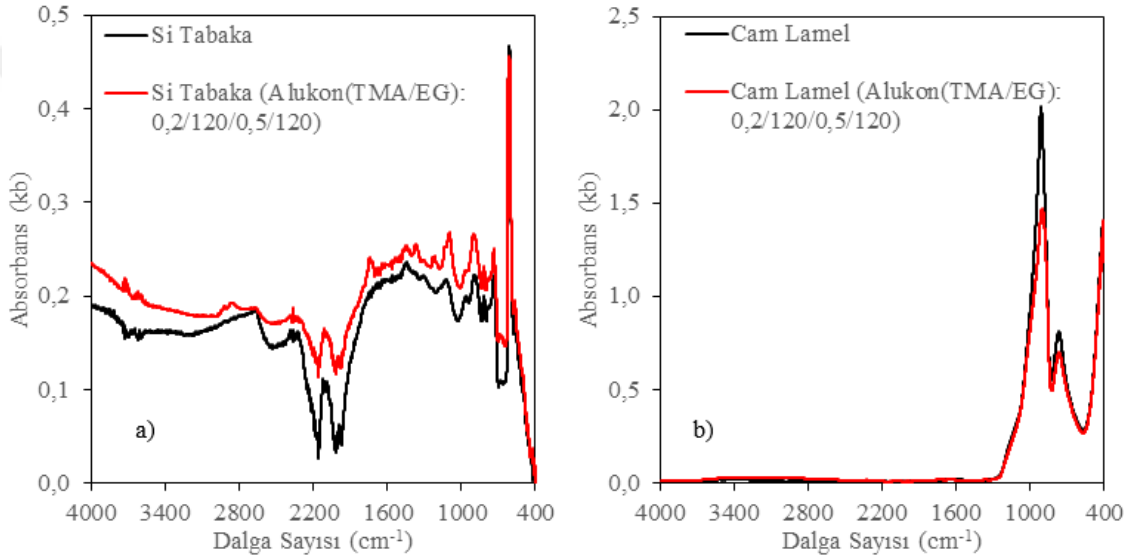
Şekil 4.8. 0,5/120/0,5/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun substratlar üzerindeki FT-IR spektrum analizi a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş

300 döngüde 0,2/120/0,5/120 reçetesine ait reaktör sıcaklığı 150 ºC ve EG prekürsörü 95 ºC'de ayarlanarak yapılan alukon üretiminin FT-IR analizleri aşağıda Şekil 4.9'da verilmiştir. FT-IR analizlerinde silisyum tabaka substratında 905 cm^{-1} Al-O ya ait germe titreşimi, 1132 ve 1086 cm^{-1} C–C ve C–O ait germe titreşimleri, CH_2'ye karşılık 1500-1250 cm^{-1} titreşimleri, 3000– 2800 cm^{-1} titreşimleri ise CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri görülmüştür. 3600−3200 cm^{-1} de bulunan –OH bandı belirgin değildir. Cam lamel substratı üzerinde ise CH_2'ye karşılık 3000-2800 cm^{-1} titreşimi görülmüştür. -OH bandı 3600−3200 cm^{-1} de belirgin değildir.



Şekil 4.9. 150 ºC reaktör sıcaklığında 0,2/120/0,5/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrumları grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş

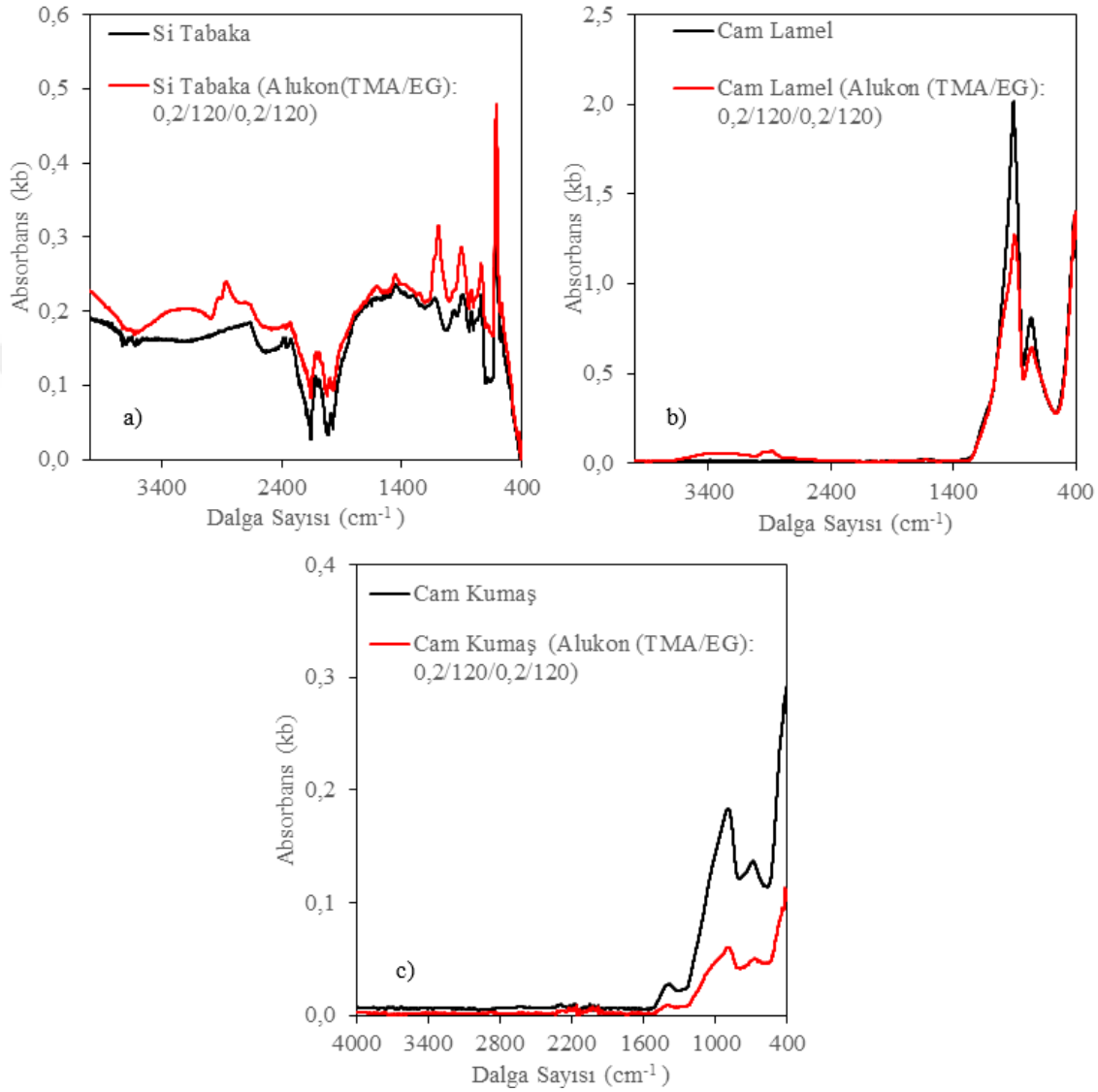
300 döngüde 0,2/120/0,5/120 reçetesinde reaktör sıcaklığı 90 ºC ve EG prekürsörü 95 ºC'ye ayarlanarak yapılan alukon üretiminin FT-IR analizleri aşağıda Şekil 4.10'da verilmiştir. Silisyum tabaka substratında görülen pikler 905 cm^{-1} Al-O ya ait germe titreşimi, 1132 ve 1086 cm^{-1} C–C ve C–O ait germe titreşimleri, CH_2'ye karşılık 1500-1250 cm^{-1} titreşimleri, 3000– 2800 cm^{-1} titreşimleri ise CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. 3600−3200 cm^{-1} titreşiminin ait olduğu –OH bandı belirgin değildir. Cam lamel substratı üzerinde CH_2'ye karşılık 3000-2800 cm^{-1} titreşimi ve -OH bandı 3600−3200 cm^{-1} de düşük şiddette görülmektedir.



Şekil 4.10. 90 ºC reaktör sıcaklığında 0,2/120/0,5/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrumları grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel

0,2/120/0,2/120 reçetesine ait reaktör sıcaklığı 150 ºC ve EG prekürsörü 95 ºC'ye ayarlanarak yapılan 300 döngüden oluşan alukon üretiminin FT-IR analizleri aşağıda Şekil 4.11'de verilmiştir. FT-IR analizlerinde silisyum tabaka substratında görülen pikler 905 cm^{-1} dalga boyunda, Al-O'e ait germe titreşimi; 1132 ve 1086 cm^{-1} dalga boyunda C–C ve C–O ait germe titreşimleri; 1500-1250 cm^{-1} makas, sallama ve büküm modlarında CH_2'ye karşılık titreşim; 3000–2800 cm^{-1} dalga boyunda CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri; 3600−3200 cm^{-1} dalga boyunda –OH bandına ait dir. Cam lamel

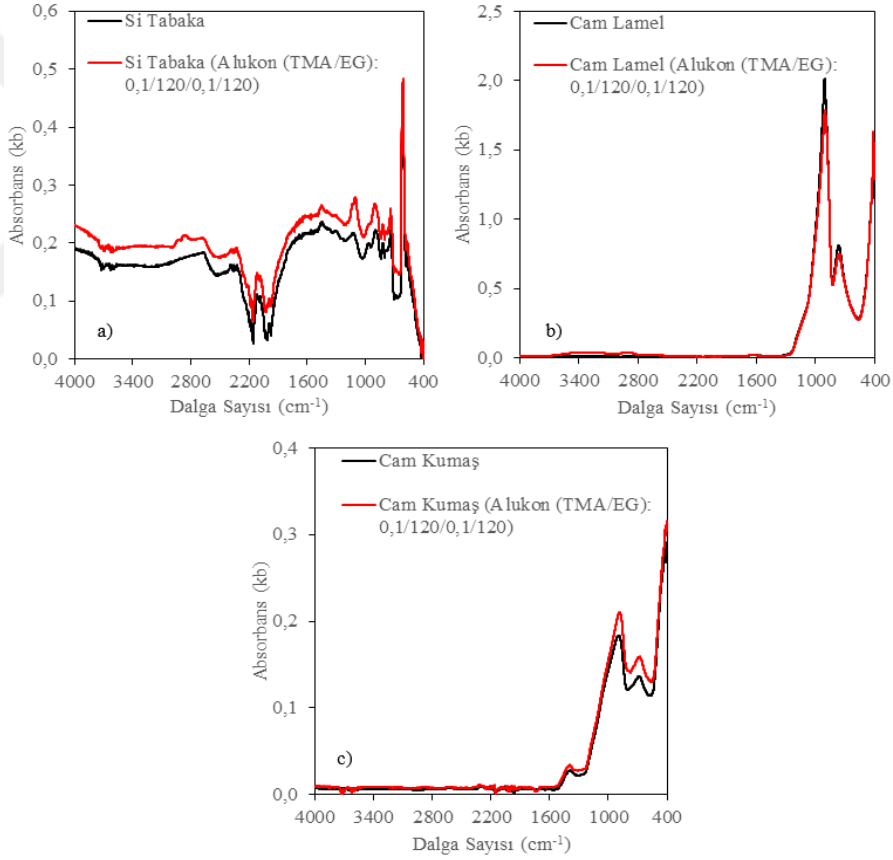
substratı üzerinde CH_2'ye karşılık 3000-2800 cm^{-1} titreşimi ve -OH bandı 3600−3200 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir.



Şekil 4.11. 150 ºC reaktör sıcaklığında 0,2/120/0,2/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrumu grafikleri a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş

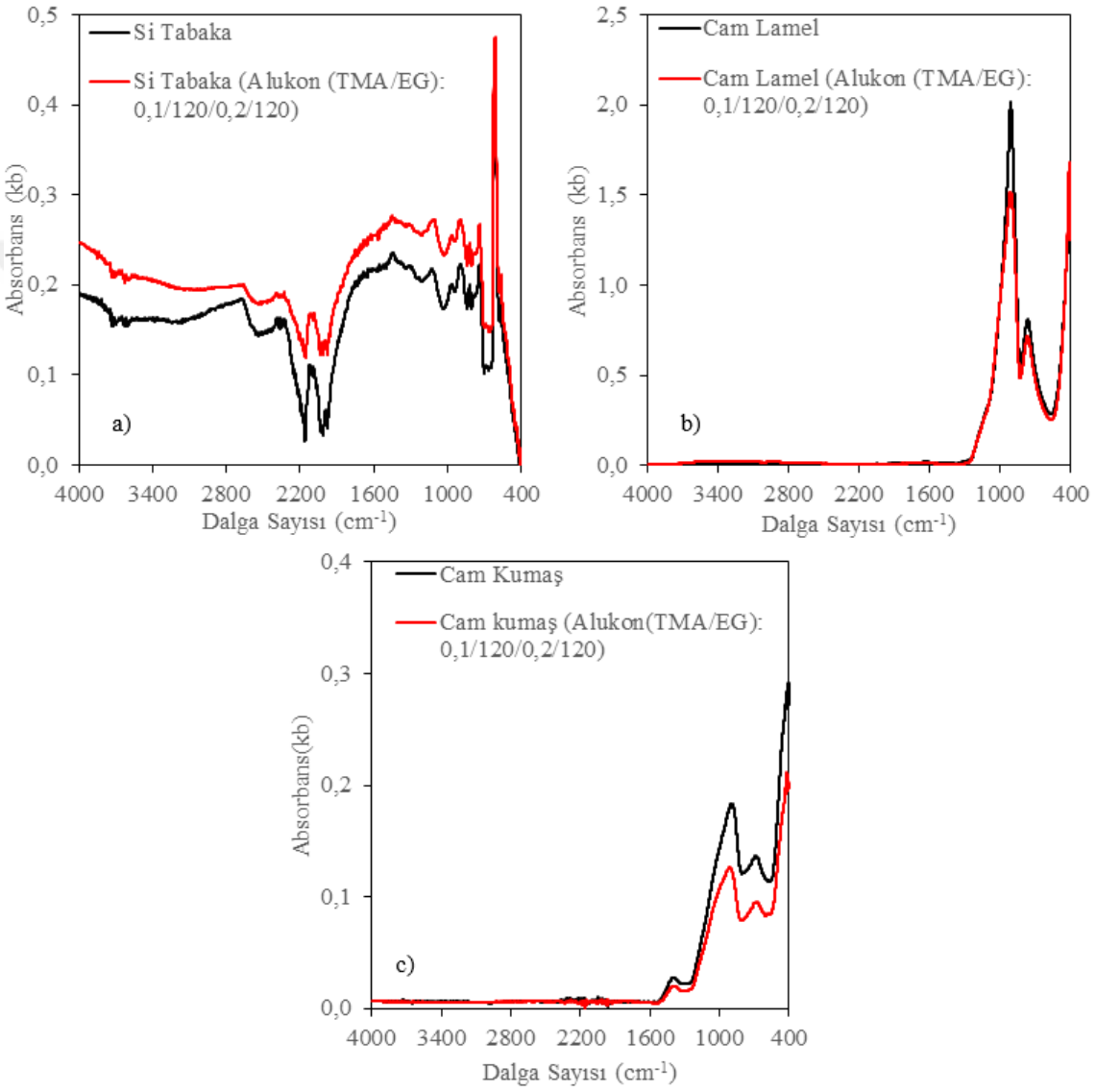
0,2/120/0,2/120 reçetesine ait alukon üretiminin FT-IR sonuçlarındaki silisyum tabaka ve cam lamel substratlarının piklerini diğer FT-IR sonuçları ile kıyasladığımızda Şekil 4.11 grafiklerinde görüldüğü gibi pikler en yüksek şiddette görülmüştür.

Bir önceki denemeye göre dozlar biraz daha azaltılarak 0,1/120/0,1/120 reçetesinde ait reaktör sıcaklığı 150 ºC ve EG prekürsörü 95 ºC'de ayarlanarak yapılan 300 döngüden oluşan alukon üretiminin FT-IR analizleri aşağıda Şekil 4.12.'de verilmiştir. FT-IR analizlerinde silisyum tabaka substratında görülen pikler 905 cm^{-1} Al-O ya ait germe titreşimi, 1132 ve 1086 cm^{-1} C–C ve C–O ait germe titreşimleri, CH_2'ye karşılık 1500-1250 cm^{-1} titreşimleri, 3000– 2800 cm^{-1} titreşimleri ise CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. 3600−3200 cm^{-1} titreşiminin ait olduğu –OH bandı belirgin değildir. Cam lamel substratı üzerinde CH_2'ye karşılık 3000-2800 cm^{-1} titreşimi ve -OH bandı 3600−3200 cm^{-1} de düşük şiddette görülmektedir. Cam kumaş substratında piklere ulaşılamamıştır.



Şekil 4.12. 150 ºC reaktör sıcaklığında 0,1/120/0,1/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun üzerindeki FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş

0,1/120/0,2/120 reçetesinde ait reaktör sıcaklığı 150 ºC ve EG prekürsörü 95 ºC'ye ayarlanarak 300 döngüden oluşan alukon üretiminin FT-IR analizleri aşağıda Şekil 4.13'de verilmiştir. FT-IR analizlerinde silisyum tabaka, cam lamel ve cam kumaş substratların hiç birinde istenilen dalga boylarında piklere rastlanılamamıştır.



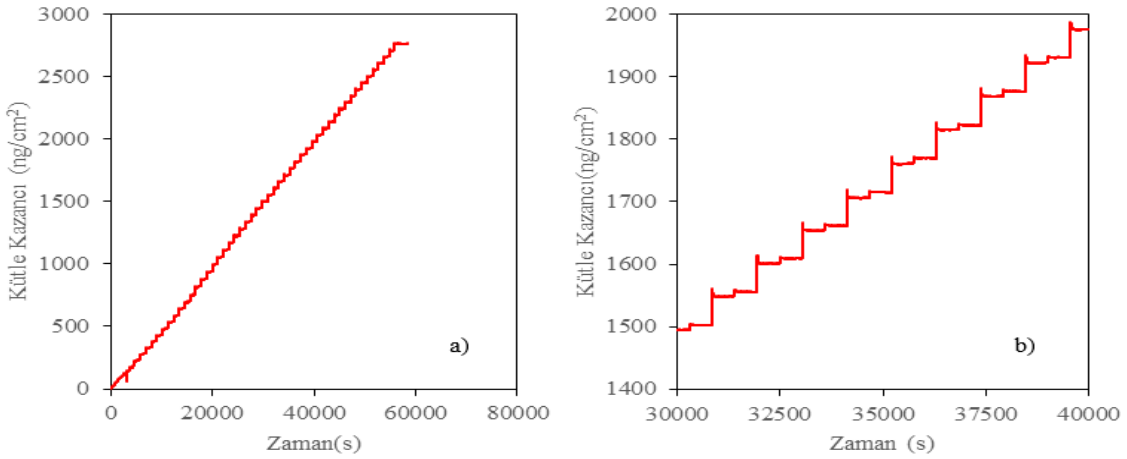
Şekil 4.13. 150 ºC reaktör sıcaklığında 0,1/120/0,2/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel c) Cam kumaş

Numuneler üzerinde elipsometre analizi yapılmış olup elde edilen sonuçlar elipsometre sonuçları bölümünde Tablo 4.4'de verilmiştir.

Etilen glikol (EG) prekürsörünün kullanımındaki buharlaşma ve toz sıkıntılarından dolayı alukon üretiminde farklı prekürsör olarak gliserol (GL) kullanılmıştır. GL prekürsörü ile üretilen alukon sonuçları EK 1'de verilmiştir.

4.5. Kuvars Kristal Microbalansın (QCM) Sisteme Takılması

Kuvars kristal microbalans (QCM) cihazının ölçüm doğruluğunu tespit etmek için atomik katman biriktirme (ALD) yönteminin QCM ölçümüne bakıldı. Bu ölçümün grafiğine bakıldığında Şekil 4.14'de görüldüğü üzere doz anlarındaki artışlar ve istenildiği gibi doğrusal bir grafik görülmektedir. Hibrit alukon ince film kaplamasının QCM ölçümlerinde ulaşılması istenilen grafiktir. Bu ölçüm ile aynı zamanda QCM cihazındaki doğruluk saptanmış oldu.



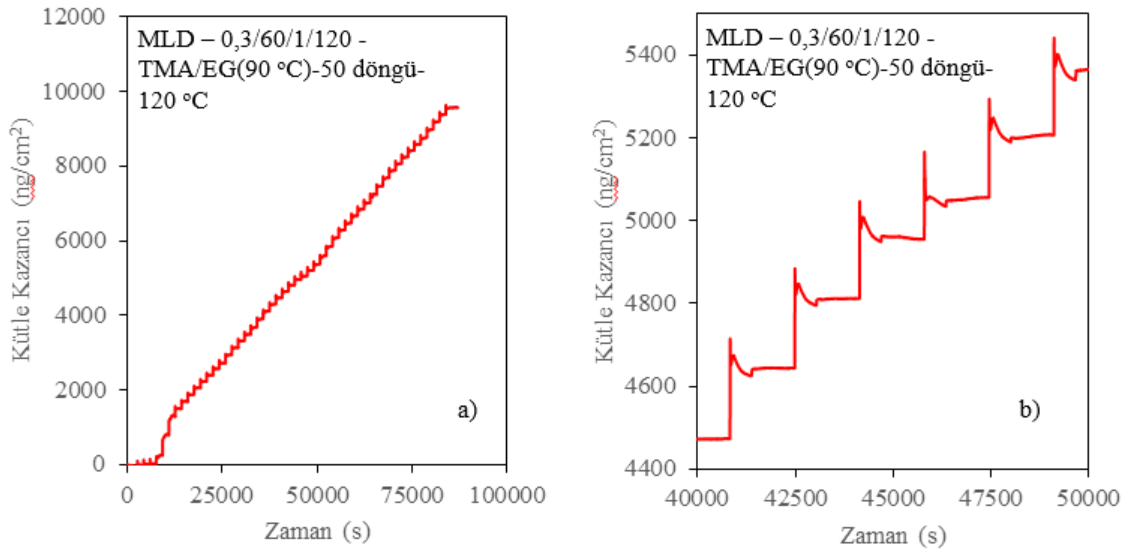
Şekil 4.14. ALD yönteminin 50 döngüden oluşan QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölümü

EG prekürsörü ile üretilen alukonun QCM ölçümlerine bakılmasının ardından, GL prekürsörü ile üretilen alukonun QCM ölçümlerine de bakılarak sonuçları EK 2' de verilmiştir.

4.5.1. Etilen Glikol Prekürsörü ile Oluşturulan Alukonun QCM Ölçümü

Etilen glikol (EG) prekürsörü üretilen alukonların substrat yüzeylerinde nasıl kütle birikimi olduğu hakkında bilgi verebilecek olan kuvars kristal microbalans (QCM) cihazı alınarak reaktöre bağlanmıştır. 50 döngüden oluşan reçeteler girilerek birçok deneme yapılmıştır. Moleküler katman biriktirme yöntemindeki kütle birikimi hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Gliserol (GL) prekürsörü üretilen alukonların QCM ölçümleri EK 2'de yer almaktadır.

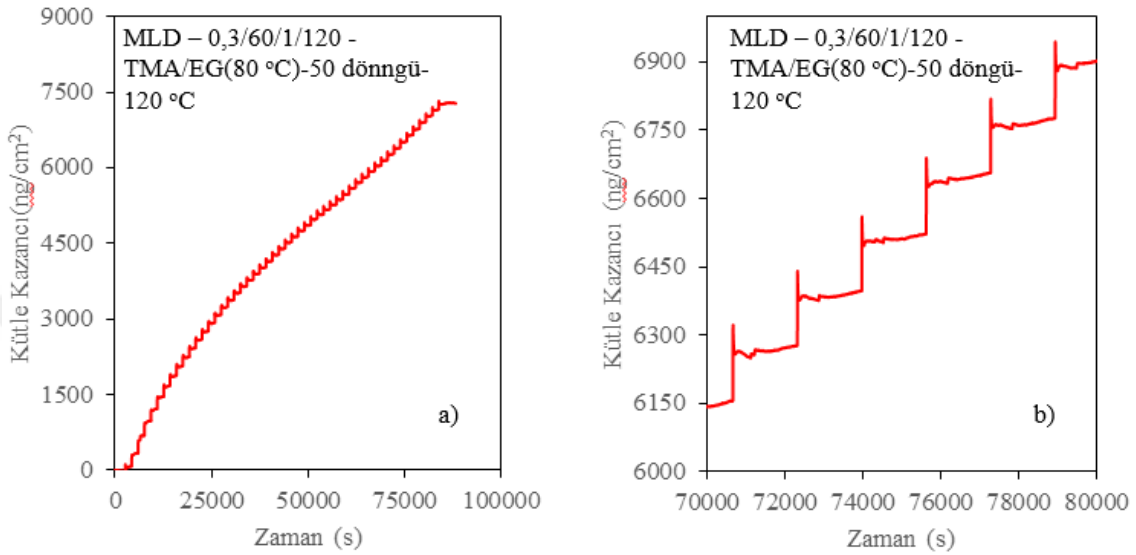
Alukon hibrit ince film üretimi reaktör sıcaklığı 120 ºC'de ve etilen glikol sıcaklığı 90 ºC ayarlanarak, 0,3/60/1/120 reçetesinde 50 döngüden oluşacak şekilde başlatıldı ve QCM ile ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüme göre Şekil 4.15'de görüldüğü gibi toplam kütle artışı 9564,68 ng/cm^2 buna göre döngü başına 191,29 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Şekil 4.15'de görüldüğü üzere doğrusallık sağlanmıştır. Doz artışları da sırasıyla düzenli bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.15. 120 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölümü

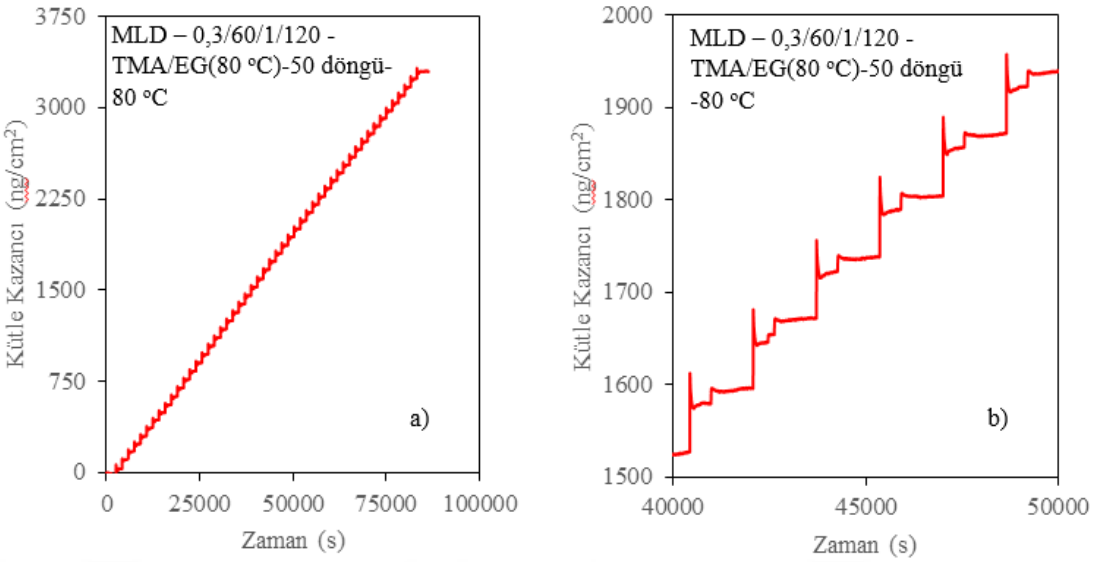
Alukon hibrit ince film üretimi reaktör sıcaklığı 120 ºC'de ve etilen glikol sıcaklığı 80 ºC ayarlanarak, 0,3/60/1/120 reçetesinde 50 döngüden oluşacak şekilde başlatıldı ve QCM

ile ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüme göre Şekil 4.16'da görüldüğü gibi toplam kütle artışı 7284,16 ng/cm^2 buna göre döngü başına 145,68 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Doz artışları ise sırasıyla düzenli bir şekilde görülmektedir. Tam olarak doğrusal bir eğriye ulaşılamamıştır.



Şekil 4.16. 120 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm

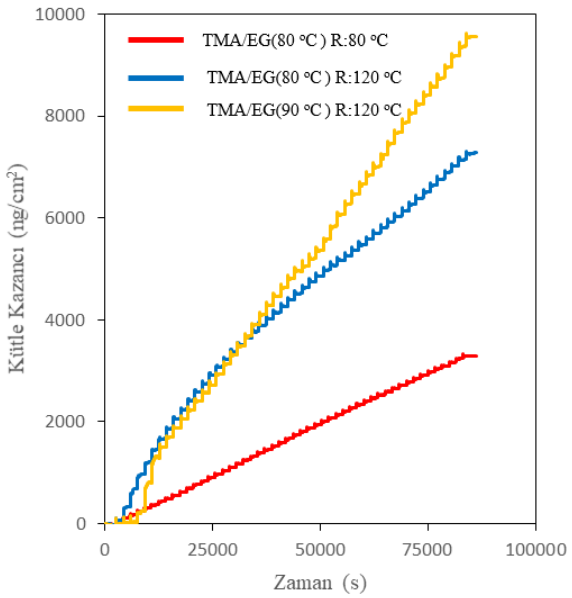
Prekürsör olarak TMA ve EG kullanılarak alukon hibrit ince film üretimi reaktör sıcaklığı 80 ^{o}C'de ve EG sıcaklığı 80 ^{o}C ayarlanarak, 0,3/60/1/120 reçetesinde 50 döngüden oluşacak şekilde başlatılarak, QCM ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüme göre Şekil 4.17'de görüldüğü gibi toplam kütle artışı 3299,87 ng/cm^2 buna göre döngü başına 65,99 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Şekil 4.17'de görüldüğü üzere doğrusallık sağlanmış olup, doz artışları da sırasıyla düzenli bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.17. 80 ^{o}C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm

Yukarıdaki QCM grafiklerinin hepsine bakıldığında en iyi sonucun reaktörün 80 ^{o}C'de, EG prekürsörünün 80 ^{o}C'de olduğu grafikler vermektedir. Eğri istenildiği gibi doğrusal ve prekürsörlerin doz artışları düzenlidir.

0,3/60/1/120 reçetesine ait sıcaklık değişimleri ile oluşturulan QCM ölçümleri Şekil 4.18'de verilmiştir. Döngü başına kütle birikimlerine bakıldığında TMA ve EG prekürsörleri kullanılarak yapılan alukon kaplaması döngü başına sırasıyla 191,29 ng/cm^2; 145,68 ng/cm^2 ve 65,99 ng/cm^2 dir. Şekil 4.18'de alukon üretimlerinin optimumu reaktör sıcaklığının 80 ^{o}C'de, EG prekürsörünün 80 ^{o}C'de uygulanarak oluşan kaplamadır. Bu alukon kaplaması döngü başına 65,99 ng/cm^2 dir ve literatüre en yakın değerdir. Literatürde bulunan kütle birikimi ise 56 ng/cm^2 dir (Dameron vd., 2008).

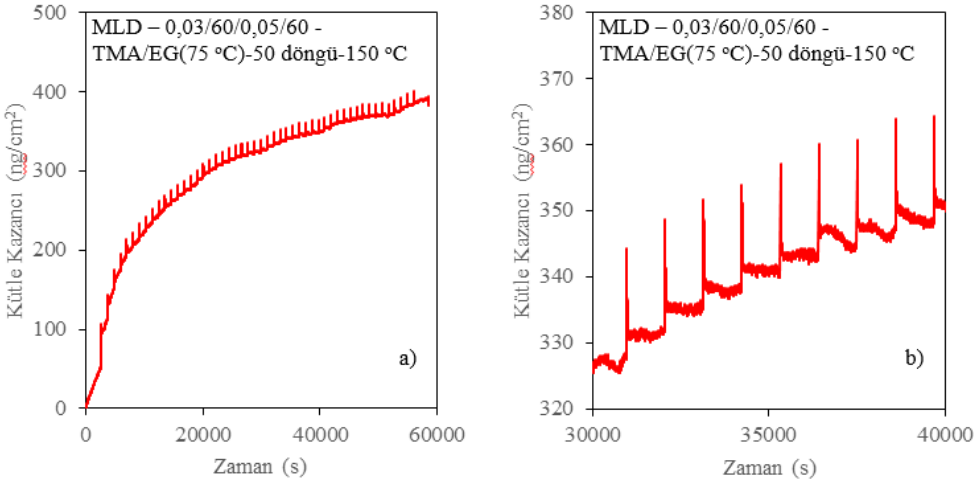


Şekil 4.18. 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretimlerinin QCM ölçüm kıyaslaması

4.6. Optimizasyon

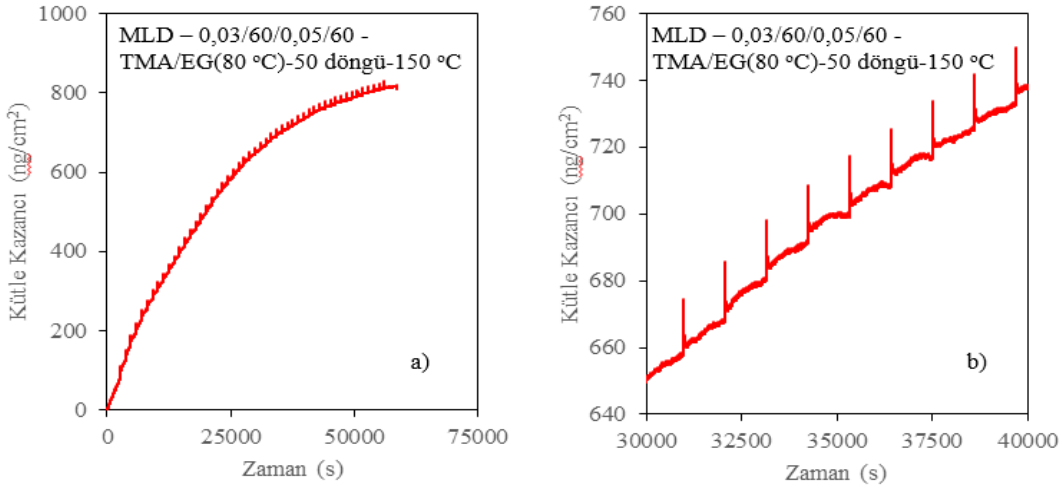
MLD yönteminde kullanılan prekürsörlerin doz miktarlarının ve prekürsör sıcaklığının en uygun değerini bulabilmek için optimizasyon yapılmasına karar verildi. İlk olarak bu doz ayarlaması en güvenilir haliyle ALD yönteminde denenerek öncelikle trimetil alüminyum (TMA) azaltılarak 0,03 doz süresinin uygun olduğu görüldü. Sonrasında suyun (H_2O) 0,05 doz süresinin uygun olduğu görüldü.

Yukarıda yapılan optimizasyon MLD yöntemine uygulanarak EG sıcaklığının en doğru değerinin ayarlaması yapıldı. Aşağıdaki Şekil 4.19'da görüldüğü üzere 75 ^oC EG sıcaklığıyla 0,03/60/0,05/60 reçetesinde 50 döngüden oluşan kaplama yapılıp QCM ölçümü yapıldı. Bu ölçüme göre Şekil 4.19'da görüldüğü gibi toplam kütle artışı 388,78 ng/cm^2 buna göre döngü başına 7,77 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Bu kütle birikimin düşük olduğu görüldüğünden dolayı EG sıcaklığı arttırılarak QCM ölçümüne devam edildi.



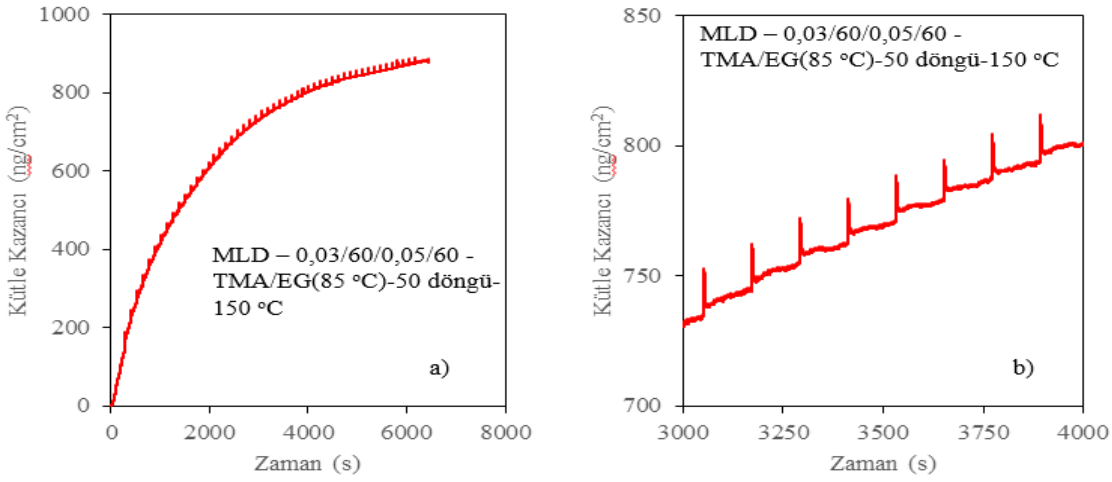
Şekil 4.19. EG 75 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölüm

80 ºC EG sıcaklığıyla 0,03/60/0,05/60 reçetesinde 50 döngüden oluşan kaplama yapılıp QCM ölçümü yapıldı. Bu ölçüme göre Şekil 4.20'de görüldüğü gibi toplam kütle artışı 817,05 ng/cm^2 buna göre döngü başına 16,34 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Bu kütle birikimin 75 ºC'deki sıcaklığa göre yüksek olduğu ve sıcaklık arttırılması ile büyüme oranının arttırıldığı görüldü. EG sıcaklığı arttırılarak QCM ölçümüne devam edildi.



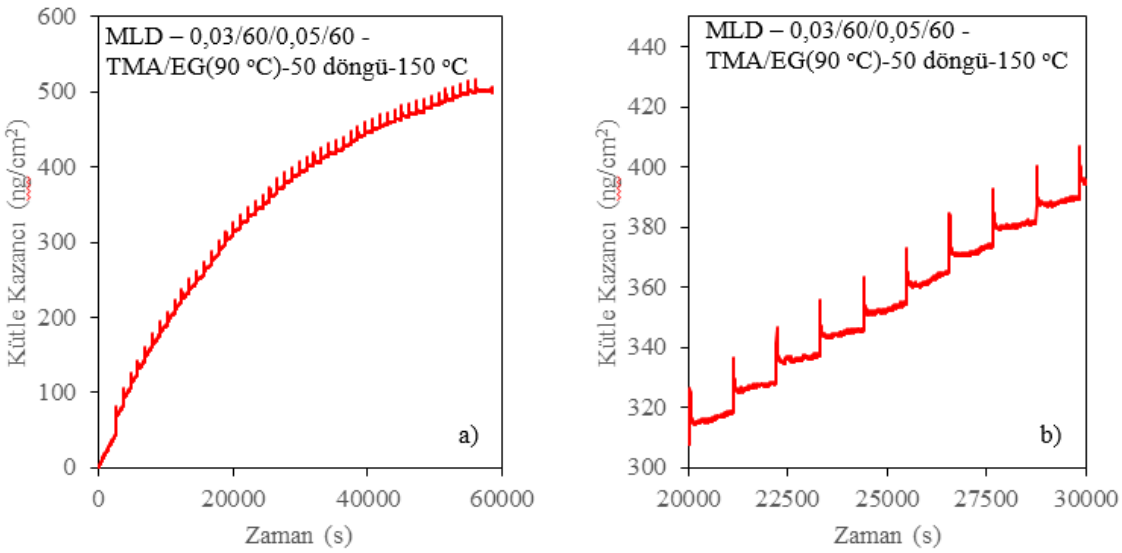
Şekil 4.20. EG 80 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölüm

85 ºC EG sıcaklığıyla 0,03/60/0,05/60 reçetesinde 50 döngüden oluşan kaplama yapılıp QCM ölçümü yapıldı. Bu ölçüme göre Şekil 4.21'de görüldüğü gibi toplam kütle artışı 877,56 ng/cm^2 buna göre döngü başına 17,55 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Kütle birikimi 80 ºC'deki sıcaklığa göre yüksek olduğu ve sıcaklık arttırılması ile büyüme oranının arttırıldığı görüldü. Etilen glikol sıcaklığı arttırılarak QCM ölçümüne devam edildi.



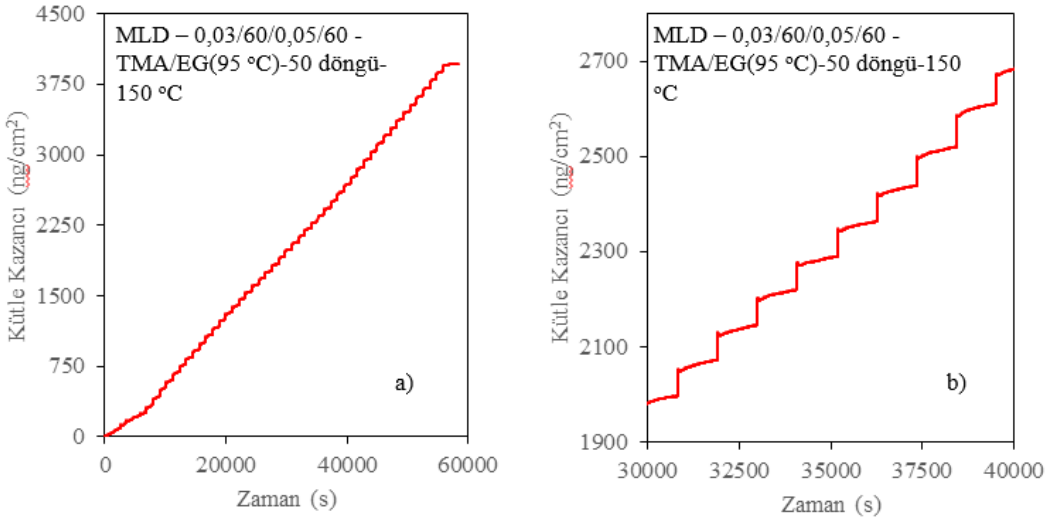
Şekil 4.21. EG 85 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 7 döngüden oluşan bölüm

90 ºC EG sıcaklığıyla 0,03/60/0,05/60 reçetesinde 50 döngüden oluşan kaplama yapılıp QCM ölçümü yapıldı. Bu ölçüme göre Şekil 4.22'de görüldüğü gibi toplam kütle artışı 501,07 ng/cm^2 buna göre döngü başına 10,02 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Bu kütle birikimin 85 ºC'deki sıcaklığa göre düşük olduğu görüldü ancak doğrusal bir eğri olmadığından dolayı EG sıcaklığının arttırılmasına ve QCM ölçümüne devam edildi.



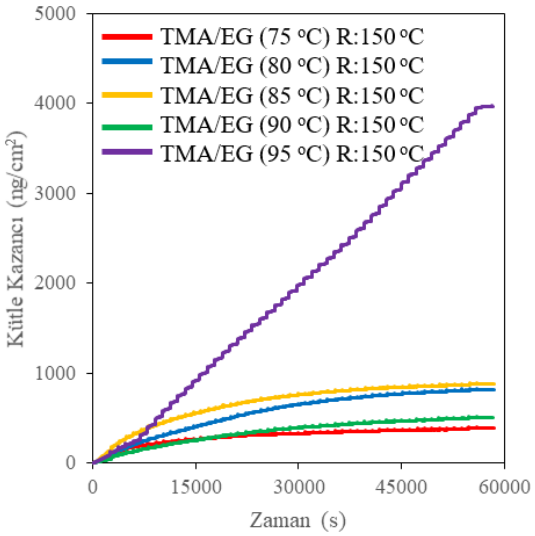
Şekil 4.22. EG 90 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM a) Döngünün tamamı b) 9 döngüden oluşan bölüm

95 ºC EG sıcaklığıyla 0,03/60/0,05/60 reçetesinde 50 döngüden oluşan kaplama yapılıp QCM ölçümü yapıldı. Bu ölçüme göre Şekil 4.23'de görüldüğü gibi toplam kütle artışı 3654 ng/cm^2 buna göre döngü başına 73,08 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Bu kütle birikiminin yukarıdaki 75, 80, 85, 90 ºC sıcaklıklarındaki kütle birikiminden yüksek olduğu ve grafikteki büyüme eğrisinin doğrusal olmasından dolayı 95 ºC EG sıcaklığının yeterli olduğu düşünüldü. Bunun yanındaki diğer bir sorun kontrolsüz büyüme sonucu reaktörde görülen toz problemidir.



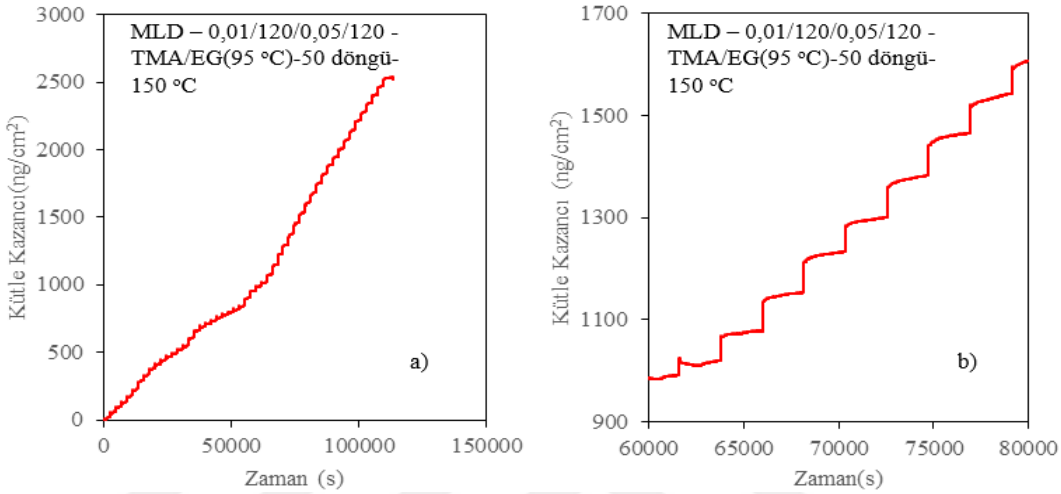
Şekil 4.23. EG 95 ºC sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölüm

Alukonun 150 ºC reaktör sıcaklığında 0,03/60/0,05/60 reçetesiyle yapılan QCM ölçümlerinin grafiklerinin tamamı Şekil 4.24'de verilmiştir. Bu grafikte EG prekürsörünün 95 ºC sıcaklıkta kütle birikiminin optimum değer olduğu ve ideal şekilde elde edildiği görülmüştür.



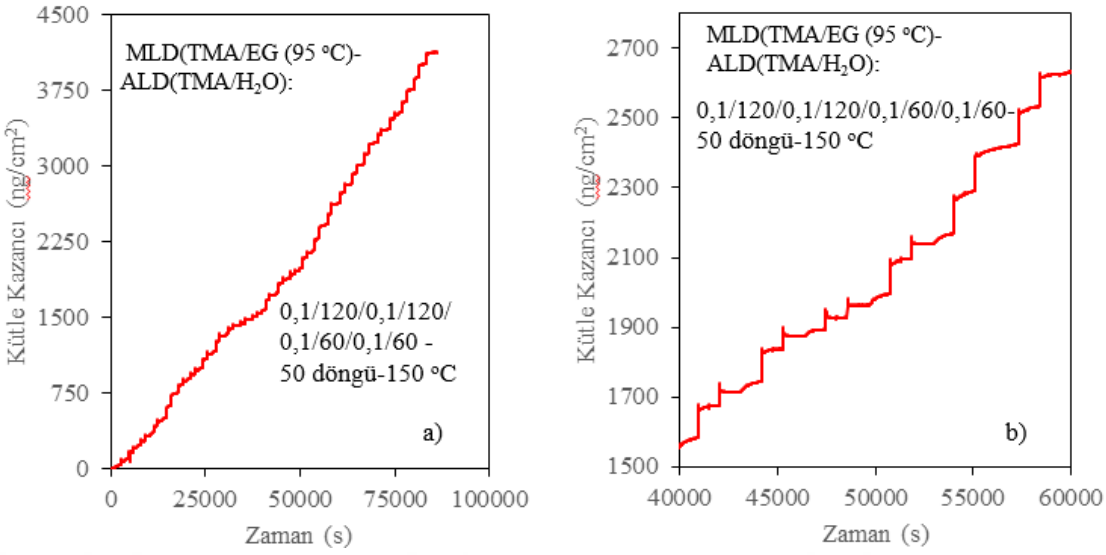
Şekil 4.24. 0,03/60/0,05/60 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçüm kıyaslaması

Reaktörde etilen glikolün 95 ºC sıcaklığında çalışılmasıyla toz problemi ile karşılaşıldı. Tozumayı engellemek için Şekil 4.25'de görüldüğü üzere trimetil alüminyum (TMA) prekürsörünün dozu 0,01 e azaltılarak, temizlik adımındaki süreler 60 saniyeden 120 saniyeye çıkarıldı. Toplam kütle artışı ise 2533,27 ng/cm^2 buna göre döngü başına 50,66 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir.



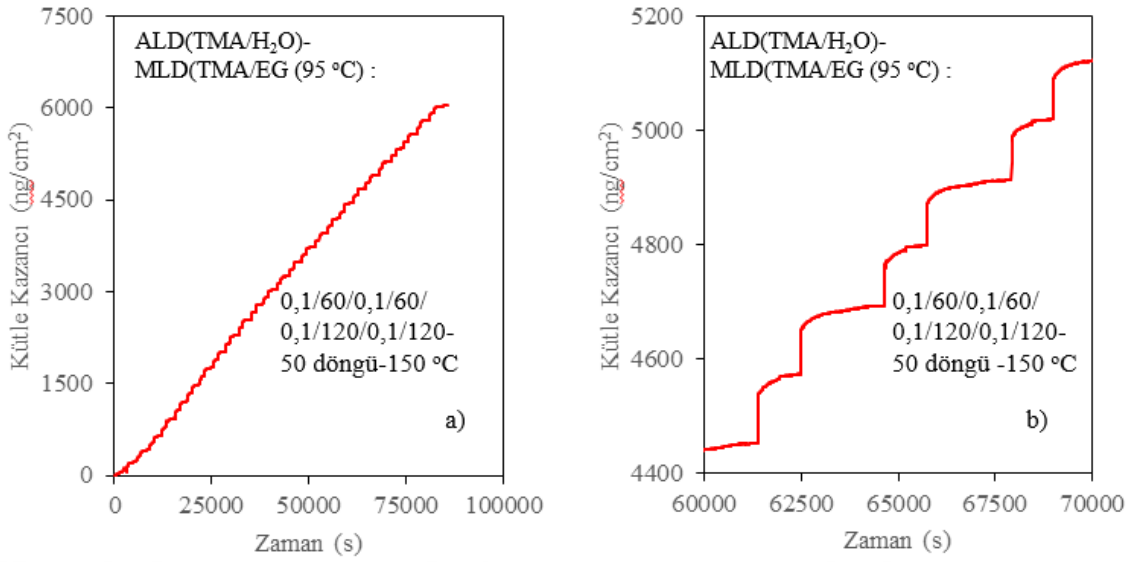
Şekil 4.25. EG 95 ºC sıcaklığında 0,01/120/0,05/120 reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 8 döngüden oluşan bölüm

Yukarıda yapılan değişiklikler tozumanın uzaklaşmasına yardımcı olmayınca, Byoung Hoon Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışma referans alınarak 1 MLD:1 ALD 25 döngüden oluşan kaplama yapılmıştır (Byoung Hoon Lee vd., 2019). 1 MLD (0,1/120/0,1/120) : 1 ALD (0,1/60/0.1/60) olacak şekilde reçete girilerek 25 döngülük bir kaplama başlatıldı. Bunun QCM ölçümü aşağıdaki Şekil 4.26'da verilmiştir. Toplam kütle artışı 4125,94 ng/cm^2 buna göre döngü başına 168,30 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir.



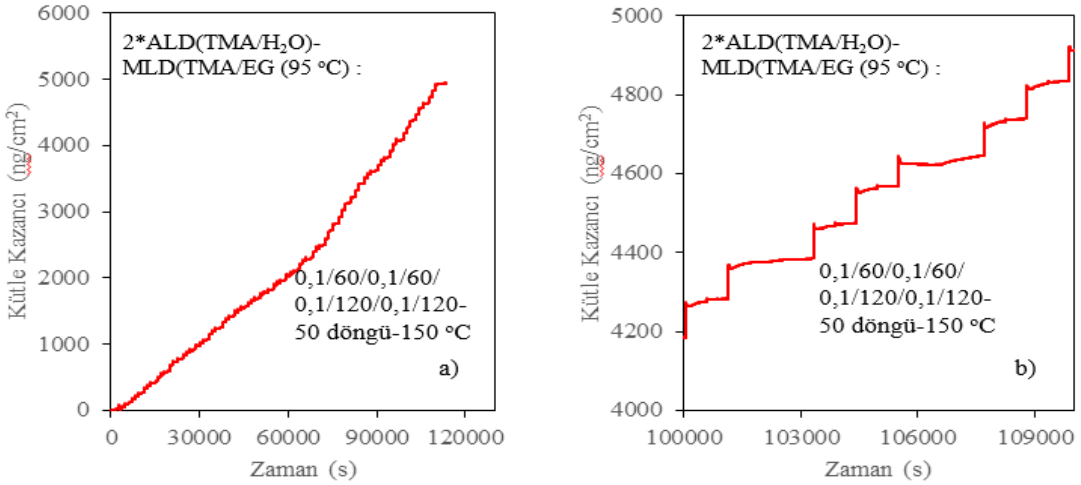
Şekil 4.26. EG 95 °C sıcaklığında 1 MLD: 1 ALD reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm

Ardından 1 ALD: 1 MLD olacak şekilde reçete girilerek 50 döngülük bir kaplama başlatıldı. Bunun QCM ölçümü aşağıdaki Şekil 4.27'de görüldüğü gibi eğri doğrusal olarak gözükmektedir. Toplam kütle artışı 6038,23 ng/cm^2 buna göre döngü başına 230,13 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Bunun yanında toz problemi devam etmektedir.



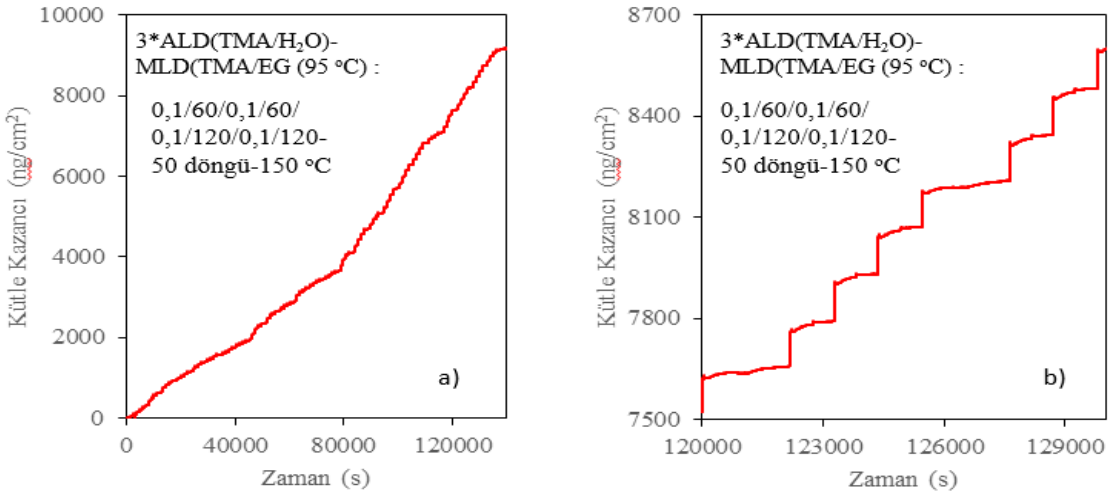
Şekil 4.27. EG 95 °C 1 ALD:1 MLD reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 2 döngüden oluşan bölüm

Toz probleminin devam etmesinden dolayı 2 ALD: 1 MLD olacak şekilde reçete girilerek 2 defa ALD döngüsünün ardından 1 MLD döngüsü oluşturularak 25 döngülük bir kaplama başlatıldı. Bunun QCM ölçümü için Şekil 4.28'e bakıldığında doz artışları görülmektedir. Toplam kütle artışı 4939,83 ng/cm^2 buna göre döngü başına 258,36 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir.



Şekil 4.28. EG 95 °C 2 ALD: 1 MLD reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 2 döngüden oluşan bölüm

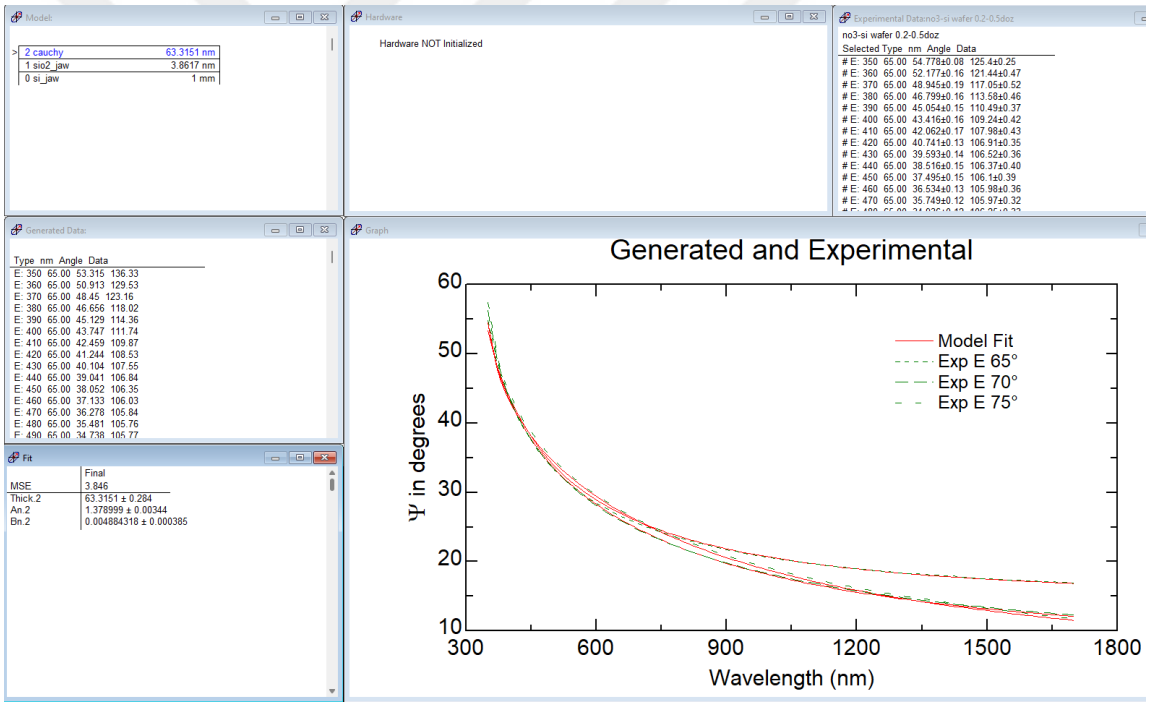
Toz problemi tamamen uzaklaştırılamadığından 3 ALD: 1 MLD olacak şekilde reçete girilerek 25 döngülük bir kaplama başlatıldı. Bunun QCM ölçümü aşağıdaki Şekil 4.29'da verilmiştir. Toplam kütle artışı 9175,18 ng/cm^2 buna göre döngü başına 549,13 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir. Bu sonuçlarda çok iyi eğrilik yakalanamamıştır. Toz en az seviyeye indirilmiştir.



Şekil 4.29. EG 95 °C 3 ALD: 1 MLD reçetesine ait QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 1 döngüden oluşan bölüm

4.7. Elipsometre Sonuçları

Spektroskopik elipsometre cihazı vasıtası ile ince film kaplamaların kalınlıkları tespit edilmiştir. Kalınlık tespiti için silisyum tabaka numunesi kullanılmıştır. Cihazın çalışma prensibine baktığımızda, matematiksel hesaplamalarla, geniş dalga boyu aralığında numune üzerine gönderilen ışığın belirli bir yüzeyden yansıdıktan sonra polarize olması sonucu ortaya çıkan polarizasyon açısı ile materyalin kırıcılık indisi arasındaki bağlantıyı kurması ile kalınlık oranı hakkında bilgi vermektedir. Tahmini olarak 65 °, 70 °, 75 ° polarizasyon açı değerlerinde numunelerden ölçümler alınmıştır. Elipsometre analizinin sonuçlarından biri Şekil 4.30'da verilmiştir. Bu analizin sonucunda ince film kaplama kalınlığı ve spektroskopik kırılma indisleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur.



Şekil 4.30. 63 nm film kalınlığına sahip alukon kaplamasının elipsometre sonucu

Silisyum tabaka numuneleri üzerinde farklı reçeteler kullanılarak ince filmler üretilmiştir. Bu kullanılan reçeteler Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Farklı parametreler sonucunda çeşitli kalınlıklarda alukon ince filmler oluşmuştur. Literatürdeki çalışmaların film kalınlıklarına bakıldığında döngü başına 0,23; 0,13 ve 0,11 gibi değerler olduğu

görülmüştür (Byoung H. Lee vd., 2013),(Park vd., 2013), (Van De Kerckhove vd., 2018). Reaktör boyutlarındaki farklılıklar alukonun döngü başına kalınlığını etkilemektedir. Bu sebepten dolayı aynı reaktör sıcaklığında farklı kalınlıklar elde edildiği görülmüştür. Ayrıca aynı çalışma olmasına rağmen kalınlık farklılıklarının görülmesinin nedeni alukonun kararsız olmasından dolayı her yapılan kaplamada aynı sonuç elde edilememektedir.

Tablo 4.4. Elipsometre analizindeki numunelerin üretim parametreleri

Sıcaklık (^oC)	Döngü	Prekürsör	Reçete (s)	Prekürsör Sıcaklığı (^oC)	Film Kalınlıkları (nm)	Film Kalınlıkları (nm/döngü)
150	300	TMA/EG	0,5/120/0,5/120	95	54	0,18
150	300	TMA/EG	0,2/120/0,5/120	95	63	0,21
150	300	TMA/EG	0,2/120/0,2/120	95	129	0,43
150	300	TMA/EG	0,1/120/0,1/120	95	42	0,14

Yukarıdaki Tablo 4.4'de belirtilen MLD yönteminde kullanılan parametrelerdir. Bunların dışında silisyum tabaka numunelerinin her birinin en üst katmanında 20 döngü atomik katman biriktirme yöntemiyle oluşturulan ALD kaplaması bulunmaktadır. Bunun nedeni MLD kaplaması hava ile temasta oksitlenmeye çok müsaittir. ALD kaplaması oksitlenmenin engellenmesi sağlanmaktadır. Yapılan ALD kaplamasında kullanılan reçete 0,3/60/0,2/60 ve reaktör sıcaklığı 150 ^oC dir.

5. SONUÇ

Malzemeye istenilen özelliklerin kazandırılması tüm malzemede değişiklik yapılmasını gerektirmediği gibi birçok modifikasyon tekniği ile yeni özellikte malzemeler elde edilebilmektedir. Bu çalışmada; Silisyum tabaka, cam lamel ve cam kumaş numunelerinin yüzeylerine MLD yöntemi vasıtasıyla hibrit alukon ince filmi üretilmiştir. Alukon üretimi TMA-EG prekürsörleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İnce film üretimi sırasında QCM cihazı birikim oranı hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olmuştur. Büyüme oranının doğrusallığı ve döngü başına büyüme miktarları kaplamanın oluştuğunun göstergesidir. Yapılan analizler sonucunda Silisyum tabaka ve cam lamel numunelerinin yüzeyinde hibrit alukon ince filminin üretildiği görülmüştür.

Hibrit alukon ince film üretiminde çeşitli sorunlarla karşılaşılmıştır. İlk yaşanan sorun kontrolsüz büyüme oluşarak reaktörün toza maruz kalmasıdır. Reçetede TMA, EG prekürsör dozlarının ve temizlik sürelerinin yeterli ayarlanması ile durumun üstesinden gelinmiştir. İkinci yaşanan sorun ise alukonun hava ile temas ettiğinde okside olmasıdır. MLD kaplamasının üzerine 2 nm'lik ALD kaplaması oluşturularak okside olma problemi çözülmüştür. Sorunların çözüme kavuşmasının ardından FT-IR analizlerine bakıldığında TMA-EG prekürsörleri ile oluşturulan alukonların verdiği pikler, istenilen dalga boylarında olduğu görülmüştür.

Hibrit alukon ince film kalınlıklarına bakıldığında döngü başına elde edilen kalınlıkların farklılık gösterdiği elipsometre analizinin sonuçlarında görülmüştür. Aynı reaktörde ve aynı reaktör sıcaklığında farklı kalınlıklar elde edilmesinin nedeni alukonun kararsız yapısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca literatürdeki çalışmalarda da farklı kalınlıklar elde edildiği görülmüştür. Aynı kalınlıklar elde edilememesinin nedenleri arasında çalışılan reaktör boyutlarının farklı olmasıdır. Reaktör boyutlarındaki farklılıklar ise doz ve temizlik sürelerinin farklılaşmasına neden olmaktadır. Bu sonuca göre hibrit alukon ince film üretimlerinde çalışma koşulları ve elde edilen kalınlıklar reaktöre özgü olarak değişiklik göstermesi ayrıca alukonun kararsız yapısından dolayı farklı sonuçlar elde edileceği görülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalar ve bulgular vasıtasıyla MLD yönteminin çeşitli yüzeyler üzerinde uygulanabildiği görülmüştür. Yeni nesil materyallerin üretilmesinde araştırmacılara imkân ve kolaylık sağlamaktadır. Çalışmanın daha da geliştirilmesi için birden çok parametre eklenerek sonuçların incelenmesi önemli yeni bir akademik çalışma olabilir.

KAYNAKLAR

Abdulagatov, A. I., Hall, R. A., Sutherland, J. L., Lee, B. H., Cavanagh, A. S., & George, S. M. (2012). Molecular layer deposition of titanicone films using TiCl 4 and ethylene glycol or glycerol: Growth and properties. *Chemistry of Materials*, *24*(15), 2854–2863. https://doi.org/10.1021/cm300162v

Anonim A, https://nano.aku.edu.tr/genel-bilgiler/, (20.05.2022)

Anonim B, http://www.rotalab.com/tr/urunler/elektrokimyasal-cihazlar/elektrokimyasal-kuvars-kristal-mikroterazi-qcm.html, (25.05.2022)

Balzani, V. (2005). Nanoscience and nanotechnology: A personal view of a chemist. *Small*, *1*(3), 278–283. https://doi.org/10.1002/smll.200400010

Chen, G., Weng, Y., Sun, F., Zhou, X., Wu, C., Yan, Q., Guo, T., & Zhang, Y. (2019). Low-temperature atomic layer deposition of Al2O3/alucone nanolaminates for OLED encapsulation. *RSC Advances*, *9*(36), 20884–20891. https://doi.org/10.1039/c9ra02111f

Chen, G., Weng, Y., Zhang, Y., Wu, C., Yan, Q., Guo, T., & Zhou, X. (2021). Fabrication of Al2O3/ alucone Nanolaminates Using ALD/MLD and its Application to OLED Encapsulation. Içinde *International Conference on Display Technology* (C. 2020).

Choudhury, D., Sarkar, S. K., & Mahuli, N. (2015). Molecular layer deposition of alucone films using trimethylaluminum and hydroquinone. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *33*(1), 01A115. https://doi.org/10.1116/1.4900934

Dameron, A. A., Seghete, D., Burton, B. B., Davidson, S. D., Cavanagh, A. S., Bertrand, J. A., & George, S. M. (2008). Molecular layer deposition of alucone polymer films using trimethylaluminum and ethylene glycol. *Chemistry of Materials*, *20*(10), 3315–3326. https://doi.org/10.1021/cm7032977

Elam, J. W., Groner, M. D., & George, S. M. (2002). Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition. *Review of Scientific Instruments*, *73*(8), 2981. https://doi.org/10.1063/1.1490410

George, S. M., Dameron, A. A., & Yoon, B. (2009). Surface chemistry for molecular layer deposition of organic and hybrid organic-inorganic polymers. *Accounts of Chemical Research*, *42*(4), 498–508. https://doi.org/10.1021/ar800105q

George, S. M., Lee, B. H., Yoon, B., Abdulagatov, A. I., & Hall, R. A. (2011). Metalcones: Hybrid organic-inorganic films fabricated using atomic and molecular layer deposition techniques. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *11*(9), 7948–7955. https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5034

Gregorczyk, K., & Knez, M. (2016). Hybrid nanomaterials through molecular and atomic layer deposition: Top down, bottom up, and in-between approaches to new materials. *Progress in Materials Science*, *75*, 1–37. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.004

Ingale, P., Guan, C., Kraehnert, R., Naumann d'Alnoncourt, R., Thomas, A., & Rosowski, F. (2021). Design of an active and stable catalyst for dry reforming of methane via molecular layer deposition. *Catalysis Today*, *362*(December 2019), 47–54. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.050

Knoops H.C.M., Potts S.E., Bol A.A., & Kessels W.M.M. (2014). *Atomic Layer Deposition: Handbook of Crystal Growth* (Nishinga T. & Kuech T. F. (ed.)).

Lee, Byoung H., Yoon, B., Abdulagatov, A. I., Hall, R. A., & George, S. M. (2013). Growth and properties of hybrid organic-inorganic metalcone films using molecular

layer deposition techniques. *Advanced Functional Materials*, *23*(5), 532–546. https://doi.org/10.1002/adfm.201200370

Lee, Byoung H., Yoon, B., Anderson, V. R., & George, S. M. (2012). Alucone alloys with tunable properties using alucone molecular layer deposition and Al 2O 3 atomic layer deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, *116*(5), 3250–3257. https://doi.org/10.1021/jp209003h

Lee, Byoung Hoon, Anderson, V. R., & George, S. M. (2019). Metalcone and Metalcone/Metal Oxide Alloys Grown Using Atomic and Molecular Layer Deposition. *ECS Transactions*, *41*(2), 131–138. https://doi.org/10.1149/1.3633661

Liang, X., Evanko, B. W., Izar, A., King, D. M., Jiang, Y. B., & Weimer, A. W. (2013). Ultrathin highly porous alumina films prepared by alucone ABC molecular layer deposition (MLD). *Microporous and Mesoporous Materials*, *168*, 178–182. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.035

Meng, X. (2017). An overview of molecular layer deposition for organic and organic-inorganic hybrid materials: Mechanisms, growth characteristics, and promising applications. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(35), 18326–18378. https://doi.org/10.1039/c7ta04449f

Miller, D. C., Foster, R. R., Jen, S., Bertrand, J. A., Seghete, D., Yoon, B., Lee, Y., George, S. M., & Dunn, M. L. (2009). Thermomechanical properties of aluminum alkoxide (alucone) films created using molecular layer deposition. *Acta Materialia*, *57*(17), 5083–5092. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.015

Miller, D. C., Foster, R. R., Zhang, Y., Jen, S. H., Bertrand, J. A., Lu, Z., Seghete, D., O'Patchen, J. L., Yang, R., Lee, Y. C., George, S. M., & Dunn, M. L. (2009). The mechanical robustness of atomic-layer- and molecular-layer-deposited coatings on polymer substrates. *Journal of Applied Physics*, *105*(9). https://doi.org/10.1063/1.3124642

Niemelä, J. P., Rohbeck, N., Michler, J., & Utke, I. (2020). Molecular layer deposited alucone thin films from long-chain organic precursors: From brittle to ductile mechanical characteristics. *Dalton Transactions*, *49*(31), 10832–10838. https://doi.org/10.1039/d0dt02210a

Oviroh, P. O., Akbarzadeh, R., Pan, D., Coetzee, R. A. M., & Jen, T. C. (2019). New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. Içinde *Science and Technology of Advanced Materials* (C. 20, Sayı 1, ss. 465–496). Taylor and Francis Ltd. https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694

Özgüzar, H. F. (2017). *Biyomedikal uygulamalara yönelik amin gruplarınca zengin ince filmlerin kararlılıklarının geliştirilmesi: plazma polimerizasyon yöntemi ile n-hekzan alttaş film uygulaması*. TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi.

Padbury, R. P., & Jur, J. S. (2014a). Effect of polymer microstructure on the nucleation behavior of alumina via atomic layer deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, *118*(32), 18805–18813. https://doi.org/10.1021/jp506456y

Padbury, R. P., & Jur, J. S. (2014b). Temperature-dependent infiltration of polymers during sequential exposures to trimethylaluminum. *Langmuir*, *30*(30), 9228–9238. https://doi.org/10.1021/la501679f

Park, M., Oh, S., Kim, H., Jung, D., Choi, D., & Park, J. S. (2013). Gas diffusion barrier characteristics of Al2O 3/alucone films formed using trimethylaluminum, water and ethylene glycol for organic light emitting diode encapsulation. *Thin Solid Films*, *546*, 153–156. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.017

Parsons, G. N., George, S. M., & Knez, M. (2011). Progress and future directions for

atomic layer deposition and ALD-based chemistry. *MRS Bulletin*, *36*(11), 865–871. https://doi.org/10.1557/mrs.2011.238

Sönmezoğlu, S., Koç, M., & Akin, S. (2012). *İnce film üretim teknikleri* (C. 28, Sayı 5).

Sundberg, P., & Karppinen, M. (2014). Organic and inorganic-organic thin film structures by molecular layer deposition: A review. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *5*(1), 1104–1136. https://doi.org/10.3762/bjnano.5.123

Tanskanen, A., Sundberg, P., Nolan, M., & Karppinen, M. (2021). Atomic/molecular layer deposition of Ti-organic thin films from different aromatic alcohol and amine precursors. *Thin Solid Films*, *736*. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138896

Van De Kerckhove, K., Barr, M. K. S., Santinacci, L., Vereecken, P. M., Dendooven, J., & Detavernier, C. (2018). The transformation behaviour of "alucones", deposited by molecular layer deposition, in nanoporous Al2O3 layers. *Dalton Transactions*, *47*(16), 5860–5870. https://doi.org/10.1039/c8dt00723c

Yakar. (2008). *Nanoteknoloji 1 Nanoteknolojinin Temelleri*.

Yoshimura, T., Tatsuura, S., & Sotoyama, W. (1991). Polymer films formed with monolayer growth steps by molecular layer deposition. *Applied Physics Letters*, *59*(4), 482–484. https://doi.org/10.1063/1.105415

EKLER

EK 1 Trimetil Alüminyum (TMA) ve Gliserol (GL) Prekürsörü Kullanılarak Alukonun Üretilmesi

EK 2 Gliserol Prekürsörü ile Oluşturulan Alukonun QCM Ölçümü

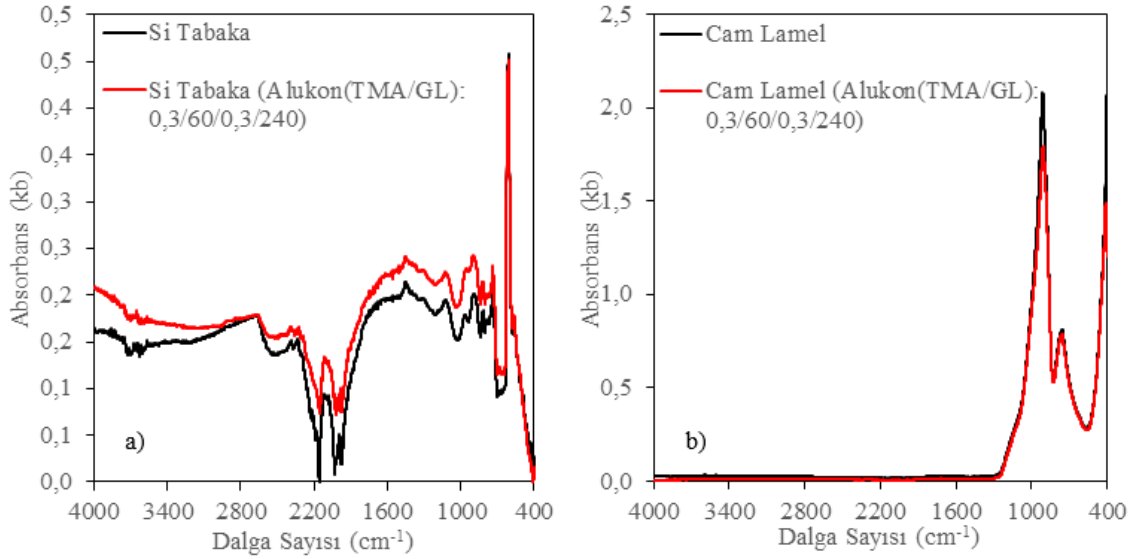
EK 1 Trimetil Alüminyum (TMA) ve Gliserol (GL) Prekürsörü Kullanılarak Alukonun Üretilmesi

TMA ve GL prekürsörleri ile alukon ince film üretimi yapılmıştır. Ancak GL prekürsörünün çalışma koşulları gereği reaktör sıcaklığının yüksek sıcaklıklarda olması ve GL'ün buharlaşması için yüksek sıcaklıklara gerek duyulmasından dolayı buharlaşmasının daha zor olduğu anlaşılmıştır.

TMA ve GL prekürsörleri kullanılarak üretilen alukon denemelerinin FT-IR analizlerinin grafikleri bulunmaktadır. TMA ve GL prekürsörleri ile üretilen alukon üretiminde literatüre bakıldığında Abdulagatov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada GL kabının 120 ^{o}C de ısıtıldığı görülmüştür (Abdulagatov vd., 2012). Reaktörün ise 150 ^{o}C ve GL prekürsörünün 120 ^{o}C olmasına karar verilmiştir. 0,3/60/0,3/240 reçetesinde cam lamel, silisyum tabaka ve kuvars substratları kullanılarak 100 döngü olacak şekilde MLD yöntemiyle hibrit alukon ince film üretimi yapılmıştır. MLD yöntemiyle alukon hibrit ince film üretildikten sonra reaktör kapağı açılmadan ALD yöntemiyle 20 döngüden oluşan pasivasyon yapılmıştır. Yapılan üretimin ardından FT-IR analizi yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

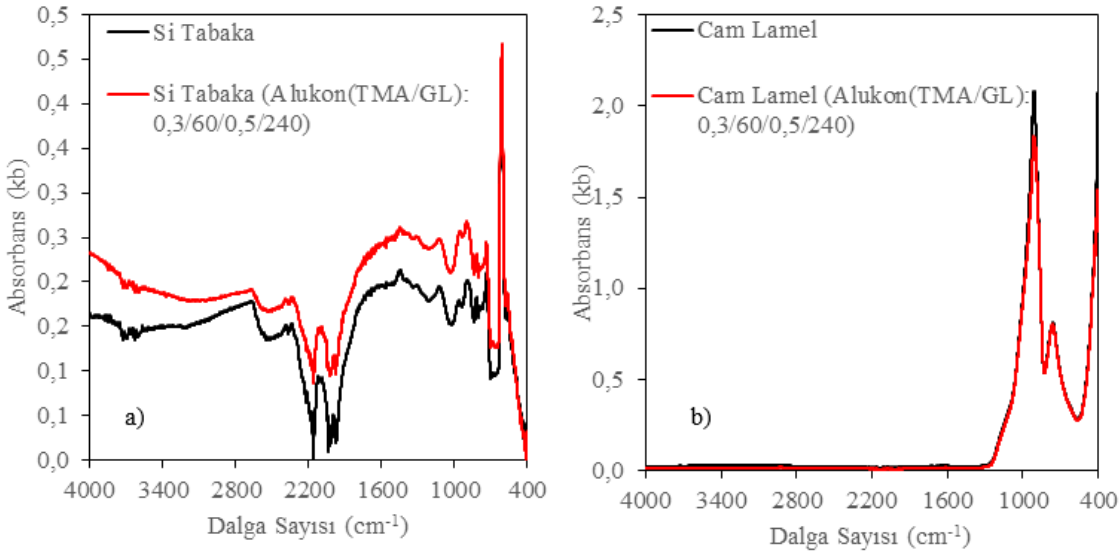
TMA ve GL prekürsörleri ile üretilen alukon FT-IR analizinde görülmesi gereken piklerin dalga boyları 905 cm^{-1} Al-O ya ait germe titreşimi, parmak izi bölgesi olarak belirtilen 1132 ve 1086 cm^{-1} C–C ve C–O ait germe titreşimleri, CH_2'ye karşılık 1500-1250 cm^{-1} titreşimleri, 3000 – 2800 cm^{-1} titreşimleri ise CH_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. 2700 cm^{-1} titreşimi daha ufak ve bir tepe noktasına sahip olmakla beraber CH kombinasyon titreşimi ve 3600−3200 cm^{-1} titreşiminin ait olduğu –OH bandına ait titreşimlerdir (Van De Kerckhove vd., 2018).

Üretilen alukon sonuçları Ek 1.1'de verilmiştir. Ek 1.1' de görülen FT-IR analizlerine bakıldığında silisyum tabaka ve cam lamel ubstratları üzerinde yukarıda belirtilen dalga boylarına ulaşılamamıştır.

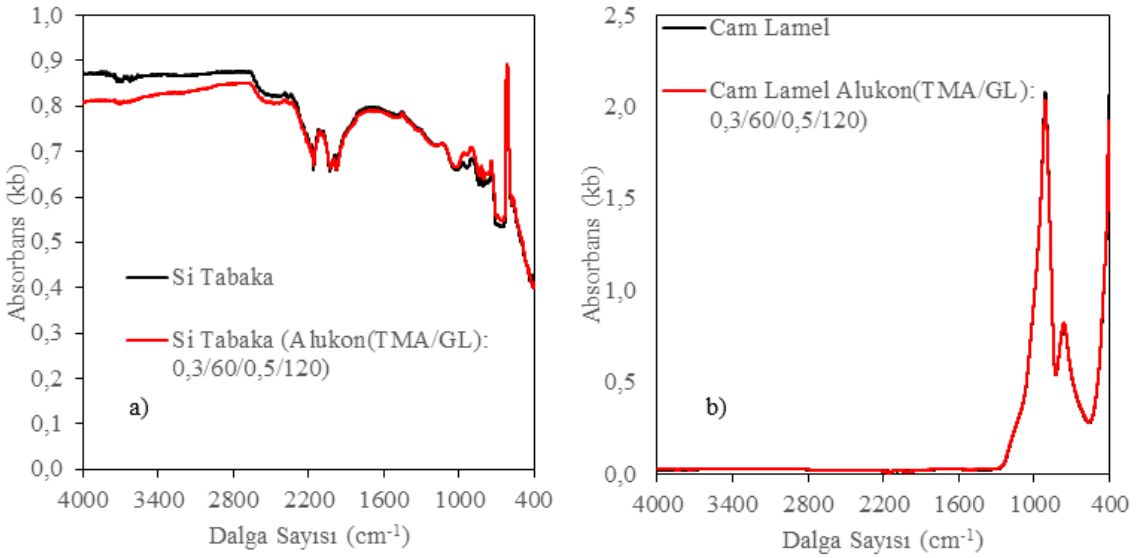


Ek 1.1. 150 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,3/240 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel

Sonrasında prekürsör sıcaklığı ve reaktör sıcaklığı sabit tutularak reçetede değişikliğe gidilmiştir. 0,3/60/0,5/240 ve 0,3/60/0,5/120 reçeteleri denendi. Bu reçetelerin FT-IR sonuçlarına bakıldığında Ek 1.2 ve Ek 1.3'de görüldüğü gibi herhangi bir spektruma ulaşılamamıştır.

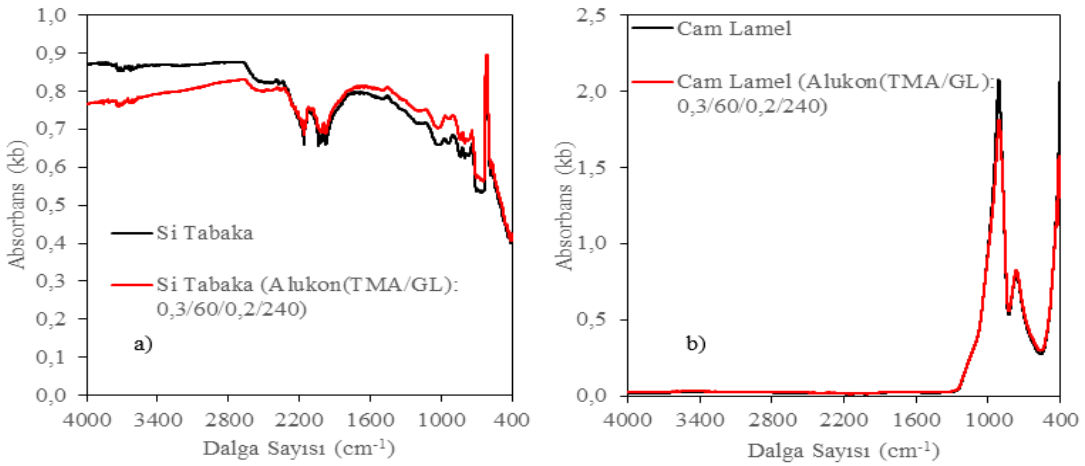


Ek 1.2. 150 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,5/240 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel



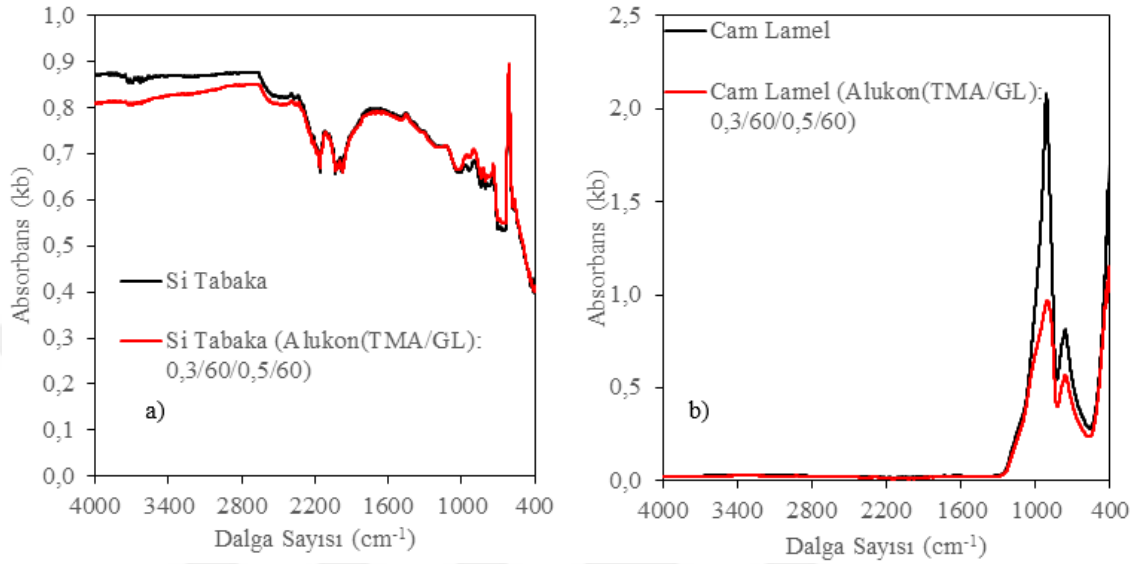
Ek 1.3. 150 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,5/120 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel

Bu olumsuz sonucun ardından reaktör sıcaklığı 125 ºC'ye düşürülerek prekürsör sıcaklığı sabit tutularak 0,3/60/0,2/240 reçetesi denenmiştir. Bu denemenin sonucu Ek 1.4'de verilmiştir



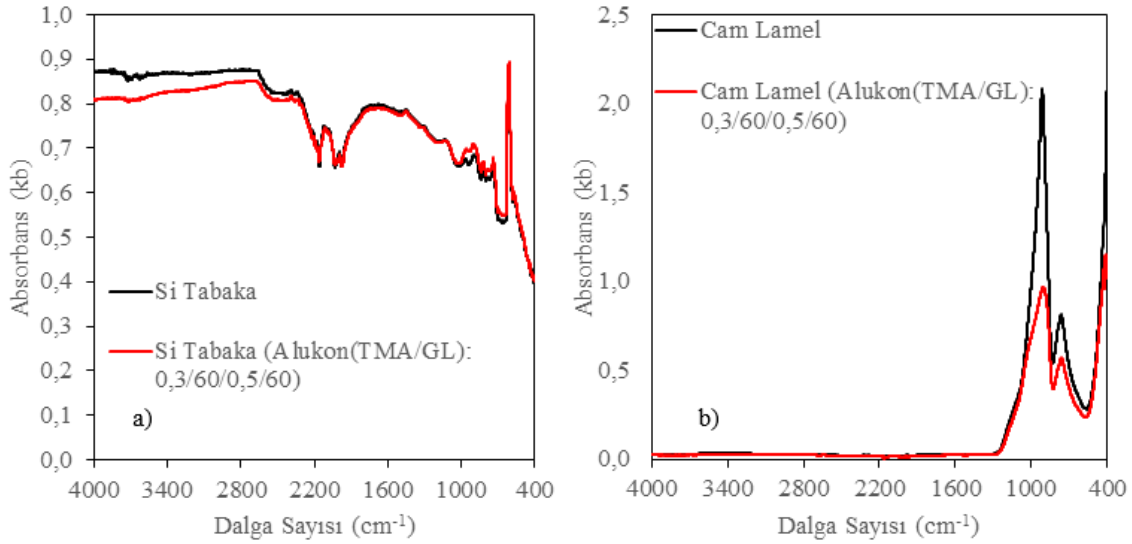
Ek 1.4. 125 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,2/240 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel

FT-IR sonuçlarında alukon spektrumlarının görülememesinden dolayı prekürsör sıcaklığı 125 ºC ye getirilerek reaktör sıcaklığı ise 125 ºC de tutularak 0,3/60/0,5/60 reçetesi için deneme yapılmıştır. Bu denemenin FT-IR sonuçları Ek 1.5'de verilmiştir. Bu FT-IR sonuçlarında da substratların yüzeyinde alukon varlığı görülememiştir.

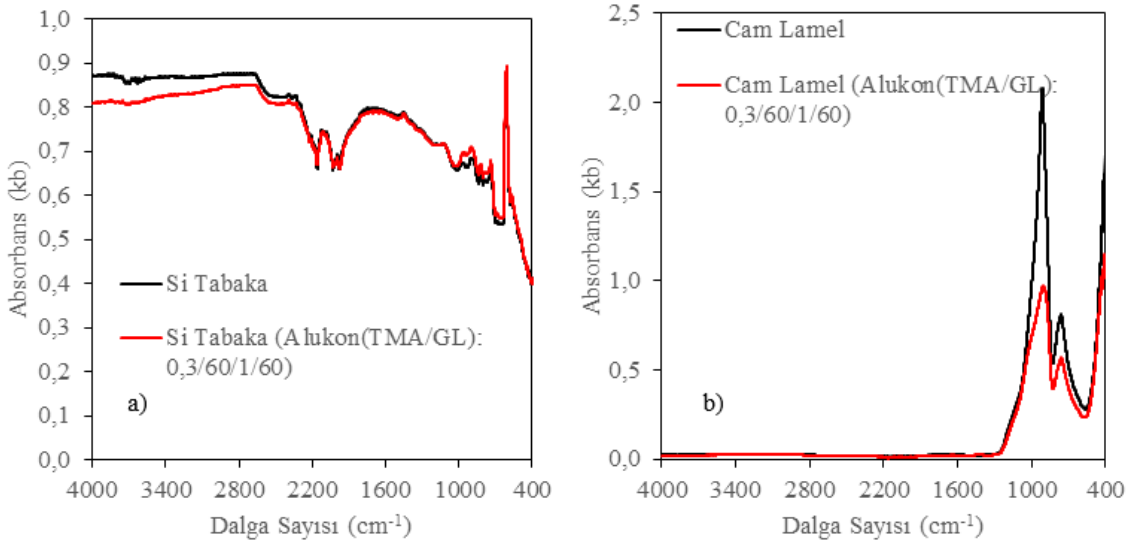


Ek 1.5. 125 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,5/60 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel

Ulaşılan FT-IR sonucundan dolayı reaktör sıcaklığı 90 ºC ye düşürüldü. GL prekürsörünün sıcaklığı ise 160 ºC'ye çıkarılarak 0,3/60/0,5/60 ve 0,3/60/1/60 reçetelerinde moleküler katman biriktirme yöntemi kullanılarak alukon üretimi denenmiştir. Bu reçetelerin FT-IR sonuçları Ek 1.6 ve Ek 1.7'de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere substratlar üzerinde spektrumlara ulaşılamamıştır.



Ek 1.6. 90 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/0,5/60 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel



Ek 1.7. 90 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/60 reçetesi kullanılarak üretilen alukonun FT-IR spektrum grafiği a) Silisyum tabaka b) Cam lamel

TMA-GL prekürsörleri kullanılarak üretilen alukonun hangi şartlar kullanılarak yapıldığına ait bilgiler aşağıdaki Ek 1.8'de verilmiştir.

Ek 1.8. Gliserol prekürsörü kullanılarak üretilen alukonun uygulama şartları

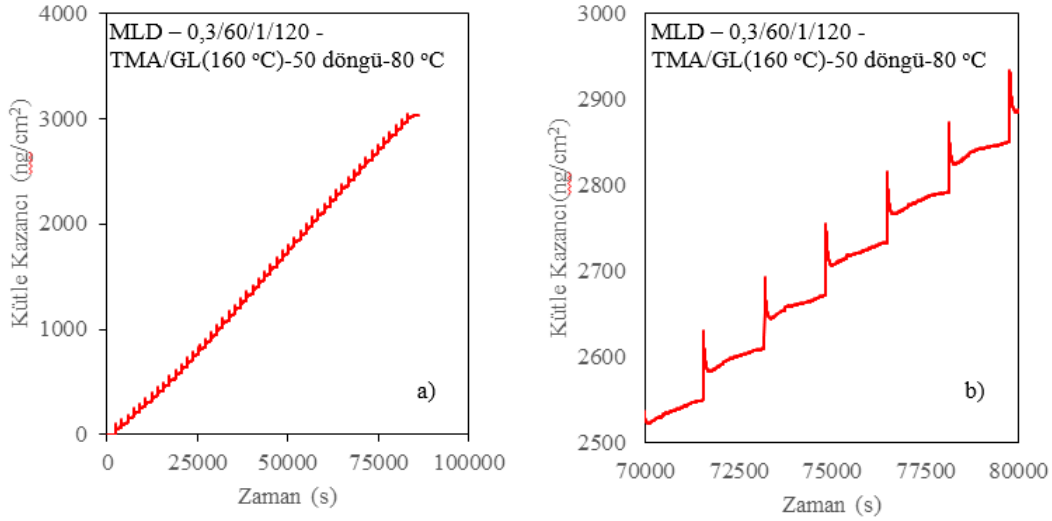
	Sıcaklık(°C)	Döngü	Prekürsör	Reçete (s)	Prekürsör Sıcaklığı(°C)
18	150	100	TMA/GL	0,3/60/0,3/240	120
19	150	100	TMA/GL	0,3/60/0,5/240	120
20	150	100	TMA/GL	0,3/60/0,5/120	120
21	125	100	TMA/GL	0,3/60/0,2/240	120
22	125	100	TMA/GL	0,3/60/0,5/60	125
23	90	100	TMA/GL	0,3/60/0,5/60	160
24	90	100	TMA/GL	0,3/60/1/60	160

EK 2 Gliserol Prekürsörü ile Oluşturulan Alukonun QCM Ölçümü

Gliserol prekürsörü üretilen alukonların substrat yüzeylerinde görülmemesinden dolayı reaktörün içerisinde kütle birikiminin nasıl olduğu hakkında bilgi verebilecek QCM cihazı kullanılmıştır. 50 döngüden oluşan reçeteler girilerek birçok deneme yapılmıştır. ALD/MLD yöntemi sırasında polimerler üzerinde prekürsörlerin dış yüzeyin altına sızabileceği ve dereceli bir organik-inorganik arayüz oluşturarak reaksiyona girebileceği gözlenebilmektedir (Parsons vd., 2011). Yapılan çalışmada TMA prekürsörünün polimer içine emildiği ve daha sonra polimerden desorpsiyon edildiği görülmüştür (Dameron vd., 2008). QCM grafiklerine baktığımızda, TMA prekürsöründen oluşan basınç artışının geri dönmesinin uzun sürdüğü görülmüştür. Bu durum sızma olarak adlandırılmaktadır.

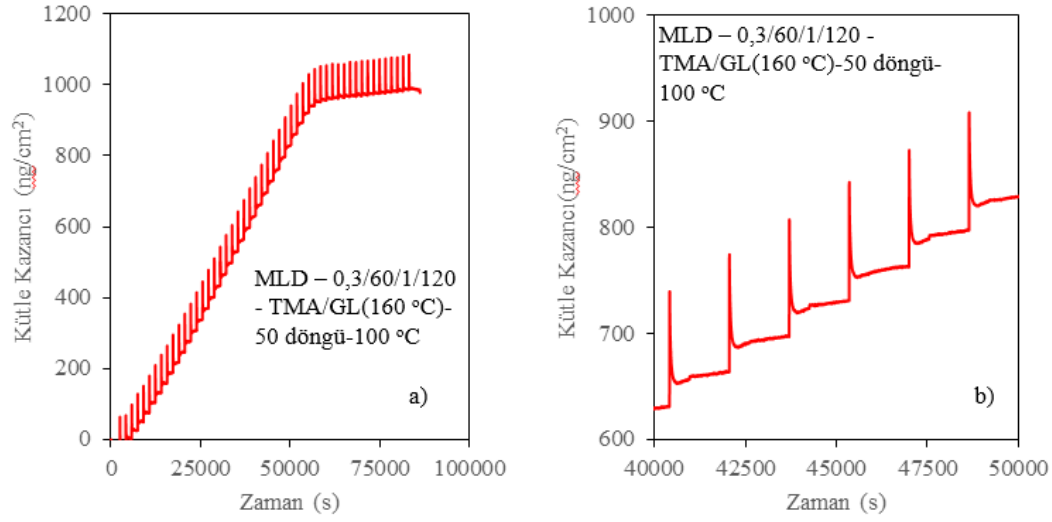
Farklı reaktör sıcaklıkları kullanılarak, TMA prekürsörünün polimer yüzeyine sızması ile ilgili literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Padbury & Jur, 2014b). Düşük camsı geçiş (T_g) sıcaklığına sahip polimerler daha fazla TMA'yı emdiği, yüksek (T_g) sıcaklığına sahip polimerlerin ise daha az TMA'yı emdiği yapılan çalışmalarda saptanmıştır (Padbury & Jur, 2014a). Hibrit organik – inorganik arayüzü polimerin mikro yapısına, preküsörün absorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerine bağlıdır. Proses parametreleri buna göre ayarlanması gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca ALD/MLD yöntemlerinde oluşan hibrit malzeme arayüzü oluşumu, sıralı buhar infiltrasyonunu (SVI), sıralı sızma sentezini (SIS) veya çoklı darbe infiltrasyonunu (MPI) reaksiyonlarını teşvik edebilmektedir (Padbury & Jur, 2014a).

Çalışmada prekürsör olarak trimetil alüminyum (TMA) ve gliserol (GL) kullanılarak alukon hibrit ince film üretiminin reaktör sıcaklığı 80 ºC' gliserol sıcaklığı 160 ºC'de 0,3/60/1/120 reçetesinde 50 döngülük cihaz başlatılarak QCM ölçümü yapılmıştır. Ek 2.1'de bulunan QCM ölçümündeki toplam kütle artışı 3037 ng/cm^2 buna göre döngü başına 60,74 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir.



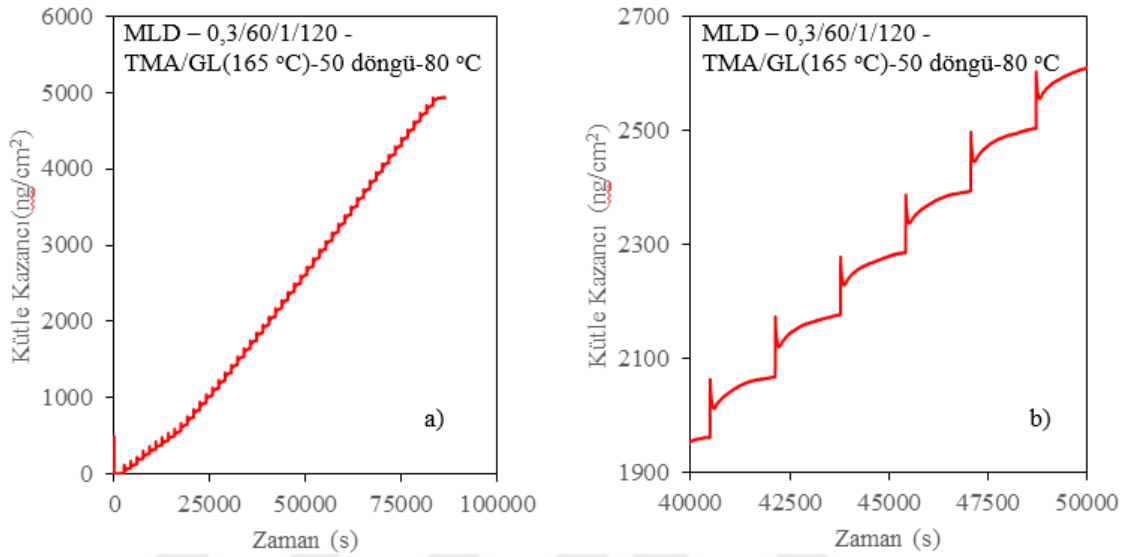
Ek 2.1. 80 °C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm

Alukon hibrit ince film üretimi reaktör sıcaklığı 100 °C ve GL sıcaklığı 160 °C'de 0,3/60/1/120 reçetesinde 50 döngülük kaplama başlatılarak QCM ile ölçüm yapılmıştır. Bu ölçüme göre aşağıdaki Ek 2.2'de görüldüğü gibi toplam kütle artışı 978,96 ng/cm^2 buna göre döngü başına 19,57 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir.



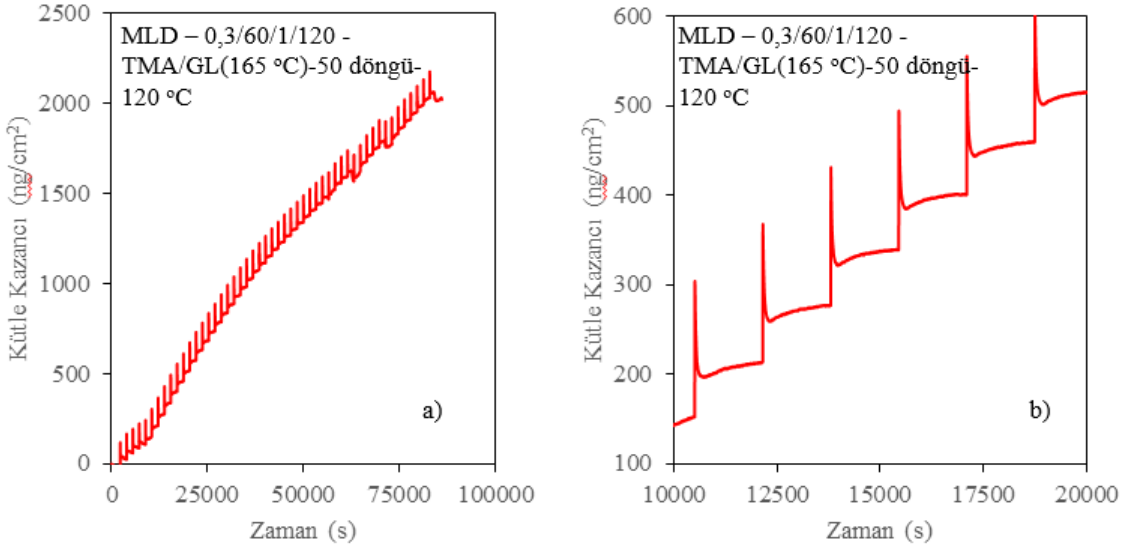
Ek 2.2. 100 °C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm

Alukon hibrit ince film üretimi reaktör sıcaklığı 80 ºC ve gliserol sıcaklığı 165 ºC'de 0,3/60/1/120 reçetesinde 50 döngülük kaplama başlatılarak QCM ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüme göre aşağıdaki Ek 2.3'de görüldüğü gibi toplam kütle artışı 5818,17 ng/cm^2 buna göre döngü başına 108,44 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir.



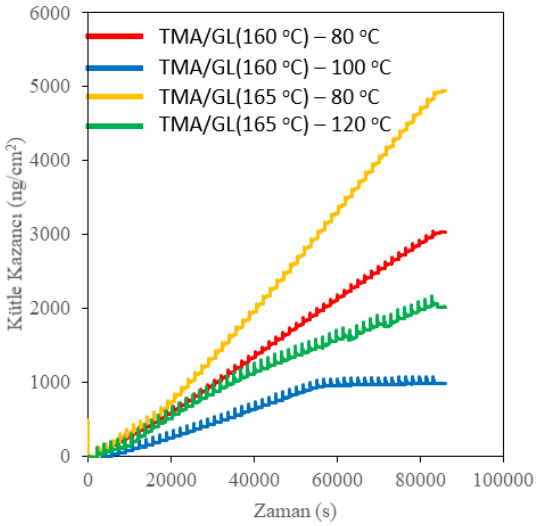
Ek 2.3. 80 ºC reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm

Alukon hibrit ince film üretimi reaktör sıcaklığı 120 ºC ve GL sıcaklığı 165 ºC'de 0,3/60/1/120 reçetesinde 50 döngülük kaplama başlatılarak QCM ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüme göre aşağıdaki Ek 2.4'de görüldüğü gibi toplam kütle artışı 2021,84 ng/cm^2 buna göre döngü başına 61,77 ng/cm^2 kütle birikimi görülmektedir.



Ek 2.4. 120 °C reaktör sıcaklığında 0,3/60/1/120 reçetesine ait alukon üretiminin QCM ölçümü a) Döngünün tamamı b) 5 döngüden oluşan bölüm

Literatürde belirtilen TMA ve GL prekürsörleri kullanarak üretilen alukonun QCM ölçümlerinde döngü başına ortalama kütle kazancı 41.5 ng/cm^2 dır (George vd., 2011). Üretilen alukonun QCM ölçümlerinde döngü başına ortalama kütle kazançları sırasıyla 60,97 ng/cm^2, 19,57 ng/cm^2 108,44 ng/cm^2 ve 61,77 ng/cm^2 dir. Ek 2.5'de bulunan grafikte optimum olarak elde edilen alukon üretim parametresi reaktör sıcaklığının 80 °C ve GL prekürsörünün sıcaklığının 160 °C olduğu üretime aittir.



Ek 2.5. 0,3/60/1/120 reçetesine ait TMA/GL prekürsörleri ile üretilen alukonun QCM ölçüm kıyaslaması