

Polimer yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesi için odaklanmış iyon demeti ile nanoyapılandırma uygulamaları

Nanostructuring applications for functionalization of polymer surfaces with focused ion beam

Feray BAKAN^{1*}, Meltem SEZEN¹

¹Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Sabancı Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
feraybakan@sabanciuniv.edu, meltemsezen@sabanciuniv.edu

Geliş Tarihi/Received: 03.10.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 14.11.2016

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.04706
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Polimer malzemelerin yapısal özelliklerinin her geçen gün daha da fazla geliştirilmesine bağlı olarak bu malzemelerin günlük hayatımızdaki kullanım alanı hızla yaygınlaşmaktadır. Diğer bir taraftan, nanoteknoloji uygulamalarının bir sonucu olarak, yeni geliştirilen malzemelerin ve yapıların boyutundaki atomik ölçeklere kadar inebilen küçülme, elektron mikroskopisi uygulamalarını bu bilimin ayrılmaz bir parçası haline getirmiştir. Elektron mikroskopisi destekli kontrollü yüzey modifikasyon işlemleri ile malzemenin yüzey özelliklerinin istenilen doğrultuda ayarlanabilmesi, bu malzemelerin belirli bir amaç için kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Bu çalışmada temel olarak, kontrollü elektron ve iyon radyasyonunun farklı polimer malzemelerin yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi, optimizasyonu ve karakterizasyonunda kullanılması hedeflenmiştir. Özellikle, yüzey modifikasyonu işlemleri, gaz enjeksiyon sistemleri (GIS) eklentili FIB-SEM çift demet platformlarında gaz-yardımlı aşındırma yöntemleri uygulanarak yürütülmüştür. Çalışmanın büyük bir bölümü, polimer yüzeylerinin, XeF₂ gazı yardımıyla aşındırılması sonucunda, minimum yüzey morfolojisi ve yüksek yüzey açısı elde edilmesine odaklanmıştır. Çalışmada, FIB-SEM çift demet platformlarında gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu işlemlerinin, malzemelerin yüzey özelliklerindeki yaptıkları değişimler, diğer ileri analiz teknikleri kullanılarak gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: FIB, Odaklanmış elektronlar ve iyonlar ile depolama, Fonksiyonel polimer yüzeyler, Yüzey karakterizasyonu, Nanoyapılandırma, Maskesiz litografi

Abstract

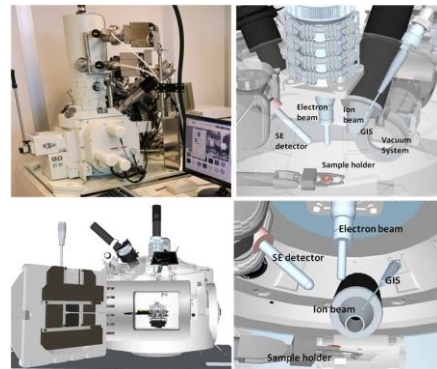
Today's studies cover the use of polymers in a broad range of applications owing to rapid development towards their optimized structural properties. On the other hand, the shrinkage in the dimensions of the novel materials, structures and systems down to atomic scale as an output of nanotechnology has assigned Electron Microscopy as the inseparable part of this field. Controllable surface modification allows tuning of surface properties in intended directions and thus provides the use of the ultimate materials and their systems towards desired and pre-defined concepts. This study mainly focused on investigation, optimization and modification of surface properties of various polymers via the use of electron and ion beam irradiation in a controlled way. In particular, surface modification processes were carried out through gas-assisted etching (GAE) in a FIB-SEM dual-beam instrument equipped with gas injections systems (GIS). The main study concerns XeF₂ assisted etching of polymer surfaces to obtain minimum surface morphology with high surface angles. The alterations in the surface properties provided by surface modification processes performed in FIB-SEM dual-beam platforms were examined using other advanced analysis techniques.

Keywords: FIB, Focused electron/ion beam induced deposition, Functional polymer surfaces, Surface characterization, Nanostructuring, Maskless lithography

1 Giriş

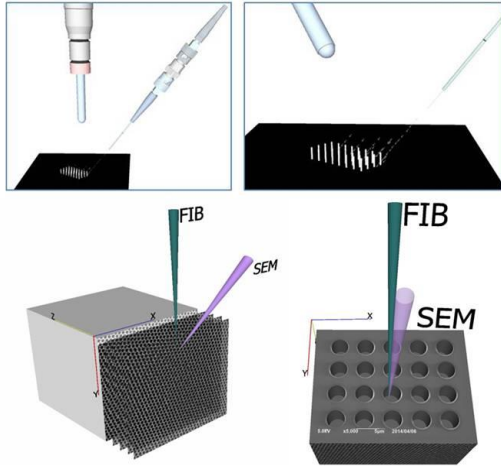
Odaklanmış iyon demeti (FIB), taramalı elektron mikroskopuna (SEM) çok benzer bir sistem olup tek farkı malzeme yüzeyinin elektron demeti yerine, odaklanmış bir iyon demeti ile taranmasıdır [1]-[2]. Elektronlara kıyasla daha ağır olan iyonlar (ticari sistemlerde iyon kaynağı olarak galyum kullanılmaktadır) malzeme yüzeyinin tarama sırasında aşındırılarak öğütülmesini sağlamaktadır. Şekil 1'de görüldüğü gibi "Çift demet platformu" olarak adlandırılan FIB/SEM sistemlerinde, elektron ve iyon kolonları bir arada bulunmaktadır. Bu sayede metalden polimere geniş spektrumdaki malzemelerin görüntülenmesi, bölgesel analizi ve nano-yapılandırılması gibi birçok işlem başarıyla yürütülmektedir [1]-[5]. Bunlara ek olarak, çift demet platformları içerisinde yer alan gaz enjeksiyon sistemleri (GIS), malzeme yüzeyinde elektron veya iyonlar aracılığıyla bölgesel olarak depolama ve dağlama yapılmasına olanak tanımaktadır. FIB tekniklerinin, geleneksel elektron litografisine [6] bir üstünlüğü ise, bütün bu işlem süreçleri için maske kullanımını ortadan kaldırmasıdır (Şekil 2).

Elektron mikroskopisi uygulamalarının kaçınılmaz sonucu olan radyasyon hasarı, malzemelerin içyapılarında fiziksel ve kimyasal bozunmaya ve/veya modifikasyona neden olmaktadır. Özellikle polimerler ve biyolojik malzemeler bu etkiye karşı oldukça hassas bir davranış göstermektedir.



Şekil 1: Bir FIB/SEM çift demet platformu, iç haznesi ve eklentileri [7].

İyonların kullanıldığı sistemlerde (FIB) bu davranış malzemenin kendisinden beklenen bütün özelliklerinin kaybolmasına bile neden olabilmektedir. Bunun nedeni FIB sisteminde kullanılan galyum (Ga^+) iyonlarının, elektronlardan kütlece daha ağır olmaları ve sonuç olarak iyon-malzeme etkileşim derinliği içerisinde hedef malzemenin atomları ile çeşitli etkileşimlere girerek malzemenin orijinal yapısını değiştirmeye çalışmalarıdır. Bahsi geçen bozunma mekanizmaları, özellikle organik malzemeler için çapraz bağlanma, polimer zincirinin kopması, iyon implantasyonu, amorflaşma, sıçratma, malzemenin yeniden depolanması, hacimsel şişme, kütle kaybı ve lokal ısınma olarak listelenebilir.



Şekil 2: FIB-SEM çift demet platformlarında gerçekleştirilen mikro ve nano-yapılandırma işlemleri: depolama ve aşındırma [7].

Ancak, radyasyon hasarının kontrol edilebildiği durumlarda, malzemenin fiziksel ve/veya kimyasal değişimine yönelik bu dezavantajı avantaja çevirmek mümkündür. Özellikle kontrollü yüzey modifikasyon işlemleri ile malzemenin yüzey özelliklerinin istenilen doğrultuda ayarlanabilmesi, bu malzemelerin belirli bir amaç için kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Bu işlemler için elektron mikroskopisinden faydalanıldığı koşullarda hedeflenen ayarlamalar nano-ölçekte sağlanabilmektedir.

Literatürde elektron ve iyon radyasyonunun bazı polimer malzemeler üzerinde yaptığı değişiklikler [3],[8]-[16] ve bu değişimleri olumlu yönde kullanma amaçlı deneysel çalışmalar bulunmaktadır. Bunların arasında, özellikle maskesiz litografi uygulamaları yaygın olarak yer almaktadır. Ancak, bu çalışmanın da temelini oluşturan, malzeme yüzeyinin bir iyon mikroskobu içerisinde bölgesel ve eş zamanlı olarak radyasyon ile dağlama gazına maruz bırakılması, literatür için yeni bir çalışmadır. Daha önce yapılan çalışmalarda, polipropilen (PP) ve polietilen (PE) gibi maddelerin yüzeyleri modifiye edilmiş fakat bunların hiçbirisi mikroskop ortamında yapılmamıştır.

Bu çalışmada çeşitli polimer malzemelerin yüzey özelliklerinin kontrollü olarak değiştirilmesi hedef alınmıştır. Yüzey modifikasyon işlemi, malzemenin SEM/FIB içerisinde doğrudan elektron ve iyonlara maruz bırakılması ve/veya sistem içerisine yerleştirilen gaz enjeksiyon sistemlerinden (GIS) püskürtülen dağlama gazının (XeF_2) elektron ve iyonlar tarafından belirli bir hedef yüzeye yönlendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada nanoyapılandırma teknikleri ile uygulanacak olan yüzey modifikasyonlarından beklenen, malzemeler mikroskopta elektron/iyon radyasyonuna maruz kalırken XeF_2 gazından gelen flor atomlarının numune yüzeyi ile etkileşimi sonucu florinasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak fonksiyonel yüzeylerin geliştirilmesidir. Florinasyon reaksiyonu esnasında, flor atomları organik moleküller içerisindeki karbon atomlarına sıkıca bağlanmaktadır. Bu etkileşim, yeni fonksiyonel özelliklere sahip floro-organik bileşikler oluştururken, gelişmiş hidrofobiklik, yüksek termal ve oksitleyici kararlılık (gün ışığına direnç), moleküller arası zayıf etkileşim ve düşük yüzey enerjisi/yüzey gerilimi gibi moleküler yapıda meydana gelecek kayda değer fiziksel ve kimyasal özellik değişimlerine yol açmaktadır. Bu çalışmada fonksiyonel yüzeylerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde ve orijinal yüzeylere göre oluşan farklılıkların gözlemlenmesinde SEM dışında Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) tekniklerinden yararlanılmıştır.

Bu çalışma elektron ve iyon kolonlarını ve ek sistemleri içeren proses mikroskoplarının sadece yarı iletken, metal ve seramik gibi sert malzemelerde değil, polimer gibi yumuşak malzemeler için de kullanılabilirliğini göstermektedir. Yüzey işlemlerinin kontrollü ve belirlenmiş bölgeler içerisinde yapılması ve aşındırma işlemlerinde gaz takviyesinin kullanılması literatür için özgündür.

2 Yöntem

Bu çalışmada modifiye edilmek üzere üç farklı polimer malzeme seçilmiştir. Bunlar; Polipropilen (PP), Yüksek yoğunluklu Polietilen (HDPE) ve Melinex®-Polyester 'dir. Mikroskop içerisinde şiddetli elektriksel yüklenme etkisi oluşması riskine karşı, belirtilen numunelerin yüzeyleri sıçratma kaplama (sputter coating) yöntemi ile iletken elementlerden (karbon, platin, altın) ince bir tabaka (10-20 nm) ile kaplanmıştır. Daha sonra numuneler, örnek tutuculara yerleştirilip radyasyon/dağlama işlemi için SEM/FIB mikroskobu içine alınmıştır. Farklı doz ve enstrümantal parametrelerle radyasyon/dağlama gibi modifikasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesini takiben, malzemelerde oluşan fonksiyonel yüzeylerin davranışları ve özellikleri farklı ve detaylı analiz metotları kullanılarak incelenmiştir. Elektron ve iyon radyasyonuna ilaveten öncü gazlarla dağlanan malzemelerin yüzeylerinde meydana gelen morfolojik değişiklikler, dual-beam mikroskobunda yer alan elektron kolonu yardımıyla eş zamanlı olarak görüntülenmiştir. Ayrıca, polimer malzemelerin yüzeylerinde meydana gelen, özellikle nano boyutlardaki morfolojik ve topografik değişimler yüksek hassasiyet ve çözünürlük sunan Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) teknikleri ile de incelenmiştir. Çalışmalarda Bruker Multimode AFM sistemi kullanılmış olup, görüntüleme PeakForce QNM® modunda gerçekleştirilmiştir. AFM moduna uygun olarak Bruker RTESPA-300 AFM tipi kullanılmıştır. AFM görüntülerinin işlenmesinde Gwyddion 2.40 ve NanoScope Analysis 1.40 SPM görüntü işleme programları kullanılmıştır.

2.1 Yüksek HDPE malzemelerde yüzey modifikasyonu

Çalışmada öncelikle günlük hayatta sıklıkla kullanılan ve bilim ve teknolojiye çok geniş uygulama alanı olan HDPE malzemelerde detaylı yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Bu çalışmada, HDPE yüzeylerinde oluşturulan $50 \times 50 \mu m^2$ 'lik paternler içerisinde farklı

enstrümental parametreler eşliğinde, dağlama gazı (XeF_2) kullanımının iyon aşındırması üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma, FEI marka NanoLab çift demet platformu ve JEOL marka JIB4601F MultiBeam sistemlerinde gerçekleştirilmiştir.

2.2 Melinex® (polyester) folyolarda yüzey modifikasyonu

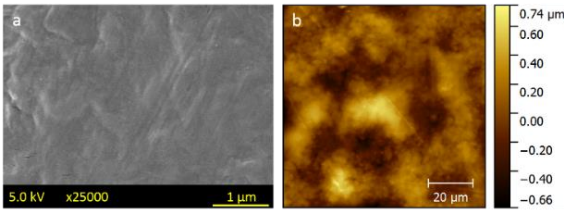
Diğer bir detaylı yüzey modifikasyonu çalışması Melinex®-polyester folyo üzerinde gerçekleştirilmiştir. Biyouyumlu olduğu için özellikle biyoloji ve tıp uygulamalarında sıklıkla kullanılan Melinex filmlerin farklı iyon akımları ve gaz destekli iyon aşındırması sonucu meydana gelen yüzey morfolojisindeki değişimler incelenmiştir. Yüzey aşındırması için iki iyon akımı seçilmiş olup, bu akımlar FIB'de orta akım değerleri olarak sıklıkla kullanılmakta olan 1 nA ve 3 nA'dır. İşlem süreleri olarak 60, 120 ve 480 sn. aşındırma uygulanmıştır. Bu çalışma için TESCAN Marka Lyra 3 FIB-SEM Çift Demet Platformu kullanılmıştır.

2.3 Yığın polipropilen (PP) malzemelerde yüzey modifikasyonu

Endüstrinin birçok alanında kullanılmakta olan yığın polipropilen (pp) malzemeler üzerinde yine benzer çalışmalar yürütülmüş olup, $50 \times 50 \mu\text{m}$ patern içerisinde aynı iyon dozları kullanılarak galyum iyonu ve XeF_2 gaz destekli iyon aşındırması serileri uygulanmıştır. Yürütülen ön denemelerde 1 nA kullanılarak artan dozlar eşliğinde aşındırılan yüzelerde kayda değer bir morfolojik farklılık gözlenmemiştir. Bu nedenle yüzey modifikasyon serileri için 3 nA iyon akımı belirlenmiştir. Bu çalışma için TESCAN Marka Lyra 3 FIB-SEM Çift Demet Platformu kullanılmıştır.

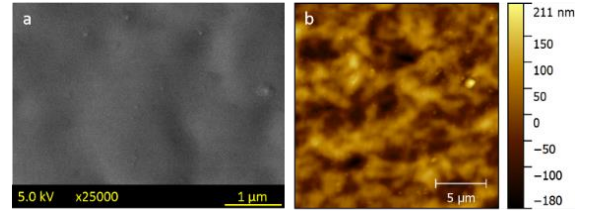
3 Araştırma bulguları

Şekil 3'te herhangi bir işleme tabi tutulmamış HDPE yüzeyine ait SEM ve AFM topografi görüntüleri verilmektedir. AFM incelemesi ile yüzey morfolojisinin daha detaylı ve yüksek çözünürlükte görüntülenmesi hedeflenmiştir. Görüntüler yüzeyin homojenliğini yansıtmaya amaçlı olup, SEM ile AFM birebir aynı bölgeden alınmamıştır. HDPE polimer yüzeyi kendine ait belirli bir topografi ve morfolojiye sahiptir ancak kendi özelliği olarak tekrarlanan belirli bir doku gözlenmemiştir.



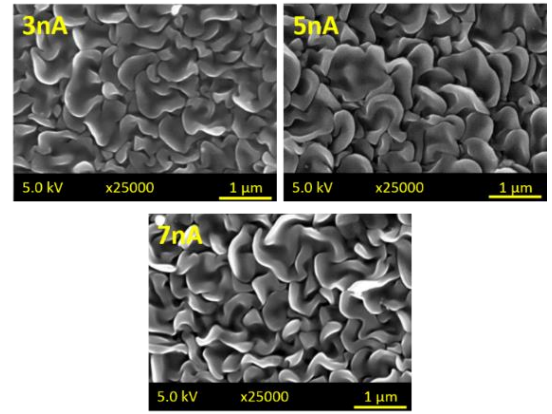
Şekil 3: İşlem görmemiş HDPE yüzeyinden alınan SEM-SE. (a): AFM topografi, (b): görüntüleri.

Bunu takiben, HDPE yüzeylerinde $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ lik paternler içerisinde belirlenen ve sabit tutulan 6.292×10^{17} iyon/cm² galyum iyon dozu için farklı iyon akımlarının etkisi araştırılmıştır. Yalnızca galyum kullanıldığında topografide belirgin bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4).

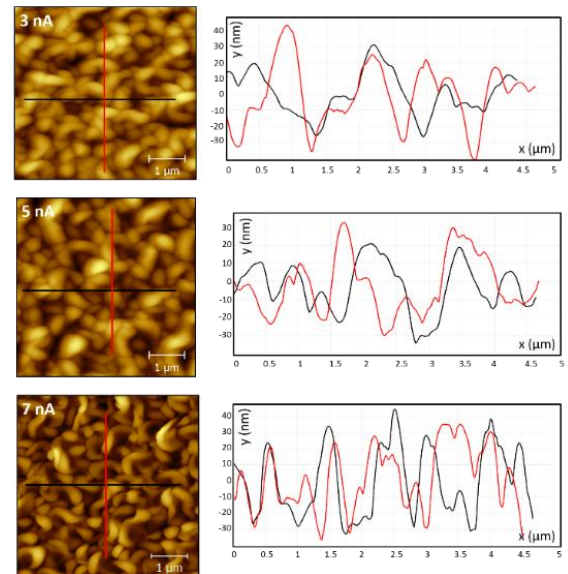


Şekil 4: HDPE yüzeyinde 3 nA iyon akımında Ga iyon aşındırmasına ait HR-SEM. (a): AFM topografi, (b): Görüntüleri.

XeF_2 gazının 3 nA, 5 nA ve 7 nA iyon akımlarında aynı doz için yaptığı topografik değişimler incelenmiş olup ilgili SEM ve AFM görüntüleri Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmektedir. Burada doz sabit tutulup, akım değiştirildiğinden, yalnızca radyasyon ve gaz püskürtme sürelerindeki farklılığın etkisi gözlenmiştir. En düşük akım için proses daha uzun süreceğinden yapılan hesaplamalarda proses süreleri, 3 nA, 5 nA ve 7 nA iyon akımları için sırasıyla 840 s, 504 s ve 360 s olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5: HDPE yüzeyinde 6.292×10^{17} iyon/cm² dozunda 3 nA, 5 nA ve 7 nA iyon akımları kullanılarak XeF_2 gazı destekli iyon aşındırması sonucu elde edilen HR-SEM görüntüleri.



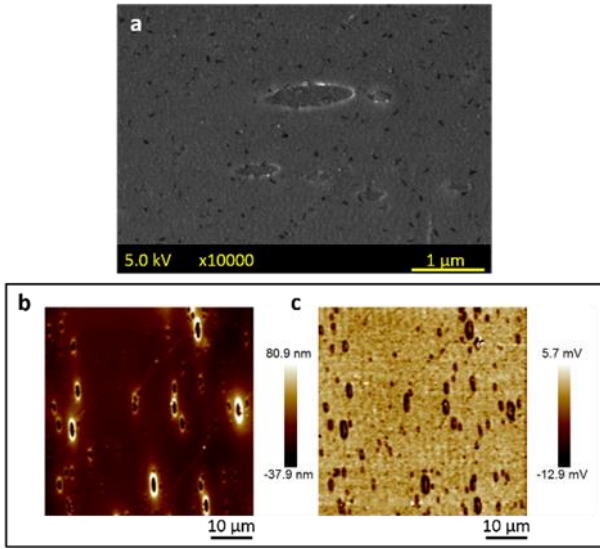
Şekil 6: HDPE yüzeyinde 6.292×10^{17} iyon/cm² dozunda 3 nA, 5 nA ve 7 nA iyon akımları kullanılarak XeF_2 gazı destekli iyon aşındırması sonucu elde edilen AFM topografi görüntüleri ve x ve y yönündeki yüzey profilleri.

Elde edilen sonuçlara göre XeF₂ gazı destekli iyon aşındırması yüzeyde "kurtçuk" tipinde belirgin ve tekrarlayan yapıların oluşumuna sebep olmuştur. Yüzey morfolojisindeki değişimlerin nanometre düzeyinde olduğu yüzey profillerinden görülmektedir. Topografik incelemelere göre yüzey pürüzlülüğünün değişimi Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1: XeF₂ destekli ve desteksiz iyon aşındırması ile elde edilen HDPE yüzey modifikasyonlarına ait pürüzlülük değerleri.

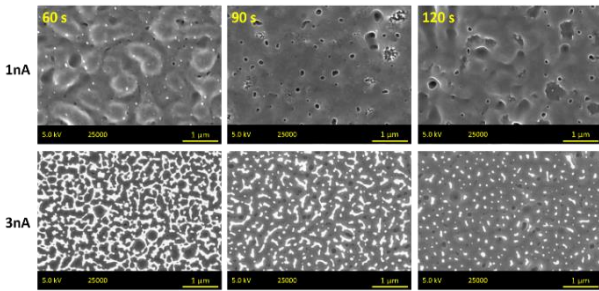
	Ra (nm)	RMS (nm)
3nA	34.5	42.5
5 nA	35.2	43.8
7nA	39.9	50.1

Şekil 7'de herhangi bir işleme tabi tutulmamış Melinex® yüzeyine ait SEM görüntüsü, AFM topografi görüntüsü ile AFM adezyon haritası verilmektedir. Burada yüzeyde mekik şeklinde ve mikron boyutlarında tekrarlayan bir doku gözlenmiştir.



Şekil 7: İşlem görmemiş Melinex® yüzeyine ait (a): SEM görüntüsü, (b): AFM topografi görüntüsü ve (c): AFM adezyon haritası.

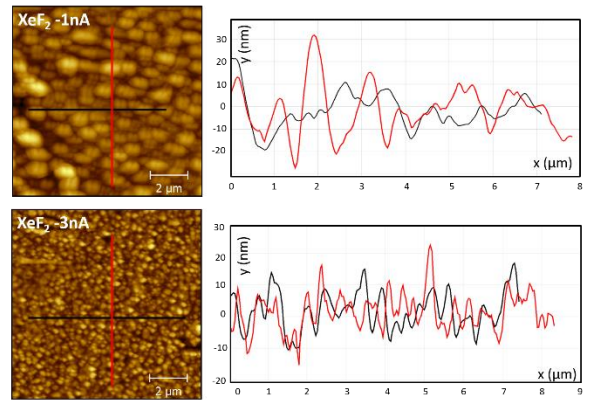
Şekil 8'de Melinex® polyester folyo yüzeyinde XeF₂ destekli iyon aşındırması işlemlerine ait SEM görüntüleri verilmektedir. 3nA akım değerinde yüzeye implante olan Ga miktarının daha fazla olması, yüzey pürüzlülüğünün azalmasına ve dokunun kaybolmasına sebep olmaktadır.



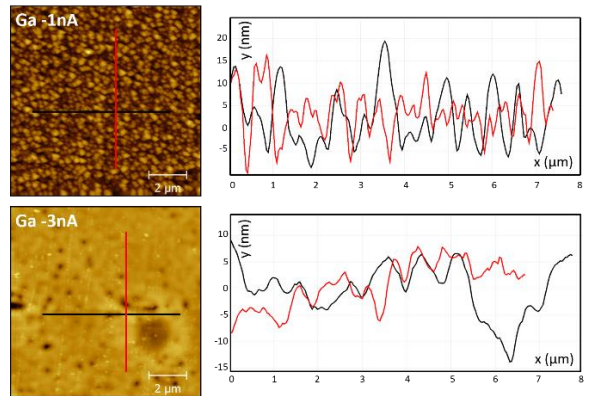
Şekil 8: Melinex® polyester folyo yüzeyinde XeF₂ destekli iyon (Ga+) aşındırması.

Şekil 9 ve Şekil 10'da Melinex® yüzey modifikasyonlarına ait AFM topografi görüntüleri ve yüzey profilleri verilmektedir. Her iki akım değeri için 120 saniye iyon aşındırma işlemi

gerçekleştirilmiştir. Bu incelemeden de görüleceği üzere iyon aşındırma işleminde XeF₂ kullanımı topografide belirgin bir değişime sebep olmuştur. Hem yatay hem de dikey profillerden yüzey modifikasyonlarının nanometre düzeyinde olduğu görülmektedir. Modifikasyon işlemlerinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi ise Tablo 2'de verilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü değerlerinden de anlaşılacağı üzere aşındırmada XeF₂ kullanımı yüzey pürüzlülüğünün artmasına sebep olmuştur. Ga ile birlikte yapıya giren gaz moleküllerinin dışarı çıkma eğiliminde olmaları ve dolayısıyla yüzey alanını artırmalarının buna sebep olduğu düşünülmektedir. Akım değerinin artmasıyla pürüzlülüğünün azalmasının sebebi ise yüzeye implante olan Ga miktarının artmasıyla yapının düzleşmesidir.



Şekil 9: 1nA ve 3nA akım değerlerinde XeF₂ destekli iyon aşındırması ile elde edilen Melinex® yüzey modifikasyonlarına ait AFM topografi görüntüleri ve x ve y yönündeki yüzey profilleri.



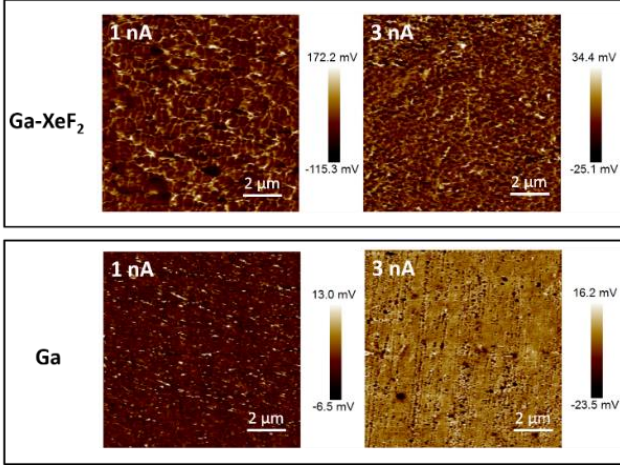
Şekil 10: 1nA ve 3nA akım değerlerinde iyon aşındırması ile elde edilen Melinex® yüzey modifikasyonlarına ait AFM topografi görüntüleri ve x ve y yönündeki yüzey profilleri.

Tablo 2: 1nA ve 3nA akım değerlerinde XeF₂ destekli ve desteksiz iyon aşındırması ile elde edilen Melinex® yüzey modifikasyonlarına ait pürüzlülük değerleri.

		Ra (nm)	RMS (nm)
1nA	Ga	15.9	19.5
	Ga-XeF ₂	20.2	25.8
3nA	Ga	7.49	10.69
	Ga-XeF ₂	19.9	25.2

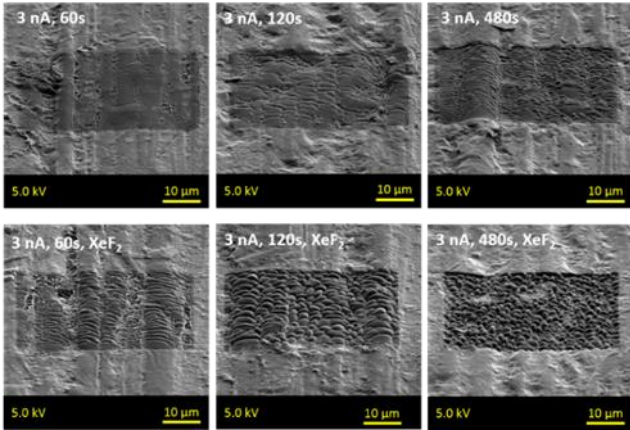
Şekil 11'de Melinex® yüzey modifikasyonlarına ait AFM adezyon haritaları verilmektedir. 1nA akım değerinde XeF₂ destekli iyon aşındırma işleminde adezyon özelliğinin çok yüksek olduğu görülmektedir (287.5 V). 3nA akım değeri için

XeF₂ destekli iyon aşındırma işleminde yüzeye Ga implantasyonu artmakta, bunun sonucu olarak yüzeyin adezyon özelliği azalmaktadır (59.5V). Bu sonuçlar yüzey pürüzlülüğü değerlerini desteklemektedir. Gaz desteksiz iyon aşındırma işleminde ise iyon akımının artmasıyla yüzeyin pürüzlülüğünün azalmasına rağmen adezyon özelliği artmaktadır (1nA için 19.5 V 3nA için 39.7V).



Şekil 11: 1nA ve 3nA akım değerlerinde XeF₂ destekli ve desteksiz iyon aşındırması ile elde edilen Melinex® yüzey modifikasyonlarına ait AFM adezyon haritaları.

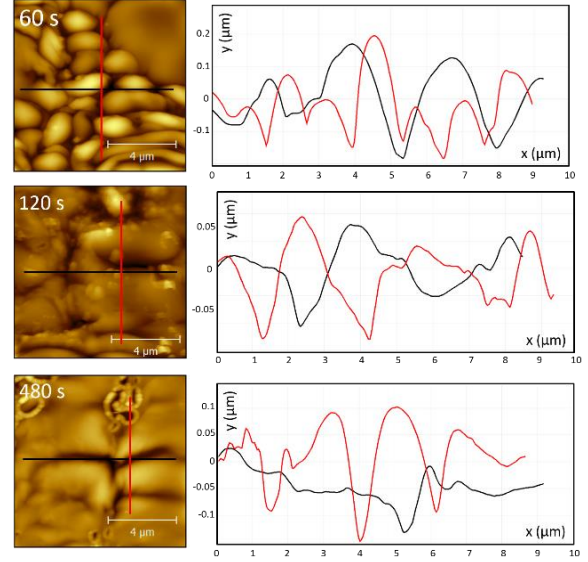
Yığın polipropilen (pp) yüzeyleri üzerinde 50x50 µm² patern alanları içerisinde Ga aşındırması ve XeF₂ destekli aşındırma çalışmalarına ait SEM görüntüleri Şekil 12’de verilmektedir. Ga aşındırmasında artan süreler ile iyon dozu artmış olup, hem modifiye yüzeylerin derinliğinde artış, hem de oluşan nano-yapılarda farklılık olduğu gözlenmiştir. XeF₂ destekli aşındırmada artan süreler ile iyon dozu artmış olup, modifiye yüzeylerin derinliğinde artış gözlenirken, sadece iyon aşındırmasına maruz bırakılmış yüzeylerden farklı olarak nano-tepeciklerin olduğu görülmektedir. Bu yapıların yine gaz girişi ve çıkışı esnasında olduğu düşünülmektedir.



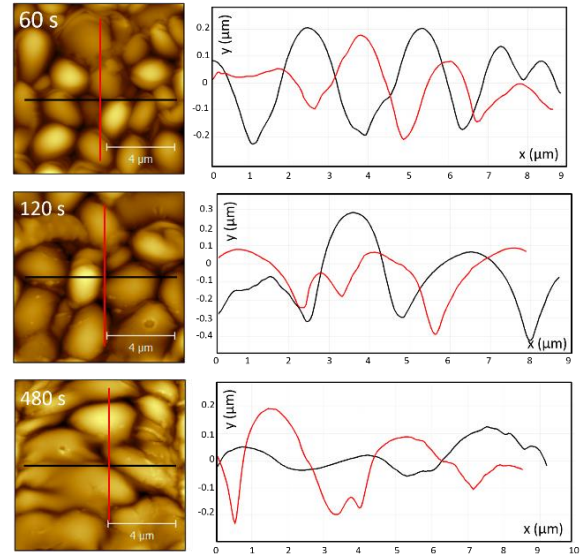
Şekil 12: Yığın PP yüzeylerinde 3 nA iyon akımı ve artan işlem süreleri için 50x50 µm alanlar içerisinde galyum iyon (üst) ve XeF₂ gaz destekli iyon aşındırması çalışması.

Yığın polipropilen yüzey üzerinde iyon (Ga⁺) ve XeF₂ yardımcı iyon aşındırması ile yüzey modifikasyonu sonrası AFM topografi görüntüleri Şekil 13 ve Şekil 14’te verilmektedir. 3nA iyon akımı ile gerçekleştirilmiş yüzey modifikasyonunda XeF₂ kullanımının topografide belirgin bir değişime sebep olduğu görülmektedir. Aşındırma süresinin artması yüzey

pürüzlülüğünde azalmaya sebep olmuştur. Yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 3’te verilmektedir. Ga⁺ yardımcı iyon aşındırması işleminde ise işlem süresinin artmasıyla yüzeydeki Ga⁺ implantasyonu artmakta ve bu da yüzeyde düzleşmeye sebep olmaktadır.



Şekil 13: Yığın pp yüzeyinde iyon (Ga) aşındırması ile yüzey modifikasyonu sonrası AFM topografi görüntüleri x ve y yönündeki yüzey profilleri.



Şekil 14: Yığın pp yüzeyinde XeF₂ destekli iyon (Ga) aşındırması ile yüzey modifikasyonu sonrası AFM topografi görüntüleri ve x ve y yönündeki yüzey profilleri.

Tablo 3: XeF₂ destekli ve desteksiz iyon aşındırması ile elde edilen HDPE yüzey modifikasyonlarına ait pürüzlülük değerleri.

		Ra (nm)	RMS (nm)
60 s	Ga	68.7	88.1
	Ga-XeF ₂	165.2	204.5
120 s	Ga	61.1	82.3
	Ga-XeF ₂	114.2	143.3
480 s	Ga	36.4	51.0
	Ga-XeF ₂	70.5	90.7

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, FIB-SEM çift demet platformlarında üç farklı polimer malzeme yüzeyinin kontrollü elektron ve iyon radyasyonu kullanılarak modifiye edilmesi incelenmiştir. Çalışmada blok şeklinde ve piyasadan kolaylıkla temin edilebilen polietilen, polyester ve polipropilen malzemeler seçilmiştir.

Galyum ve XeF₂ gaz destekli iyon aşındırması çalışmaları her üç polimer için de yürütülmüştür. Aşındırmada gaz kullanımının, her üç polimer için yüzey morfolojilerinde belirgin bir değişime sebep olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin yüzeyde tutunan flor atomlarının yüzeyin yapışma özelliğini değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Aynı koşullarda iyon ve gaz destekli aşındırma işlemlerinde polimerin cinsine bağlı olarak farklı yüzey morfolojileri elde edilmiştir. İşlem görmemiş yüzeyle kıyaslandığında, aynı proses parametrelerinde en belirgin yüzey değişimi HDPE'de gözlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda polimer yüzeylerinde maskesiz litografi kullanımı olarak tanımlanabilecek yüzey modifikasyon işlemlerinin bir FIB-SEM çift demet platformlarında kontrollü olarak yürütülebileceği görülmüştür. Bu da malzeme yüzeyinde belirli bölgelerin aşındırılmasıyla aynı yüzey üzerinde farklı yapışma özelliği gösteren yüzeylerin elde edilmesine olanak tanımaktadır.

5 Kaynaklar

- [1] Giannuzi LA, Stevie FA. *Introduction to Focused ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*. 1st ed. New York, USA, Springer, 2004.
- [2] Orloff J, Utlaut M, Swanson L. *High Resolution Focused Ion Beams*. 1st ed. New York, USA, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
- [3] Mayer J, Giannuzzi LA, Kamino T, Michael J. "TEM sample preparation and FIB-induced damage". *MRS Bulletin*, 32, 400-407, 2007.
- [4] Volkert CA, Minor AM. "Focused Ion Beam microscopy and micromachining". *MRS Bulletin*, 32, 389-399, 2007.
- [5] Sezen M. Nanostructuring and Modification of Conjugated Polymer Based Optoelectronic Device Structures by Focused ion Beam. PhD Thesis, TU Graz, Institute for Electron Microscopy, Graz, Austria, 2009.
- [6] Zheng C. *Micro-Nanofabrication: Technologies and Applications*. 1st ed. Beijing, China, Higher Education Press, 2005.
- [7] Sezen M. *Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences; Focused Ion Beams (FIB): Novel Methodologies and Recent Applications for Multidisciplinary Sciences*. 1st ed. Rijeka, Croatia, InTech, 2016.
- [8] Grubb DT. "Radiation damage and electron microscopy of organic polymers". *Journal of Materials Science*, 9(10), 1715-1736, 1974.
- [9] Knystautas EJ. *Engineering Thin Films and Nanostructures With Ion Beams*. 1st ed. FL, USA, CRC, 2005.
- [10] Svorcik V, Proskova K, Hnatowicz V, Rybka V. "Iodine penetration and doping of ion-modified polyethylene". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 149 (3), 312-318, 1999.
- [11] Chan CM, Koand TM, Hiraoka H. "Polymer surface modification by plasmas and photons". *Surface Science Reports*, 24(1-2), 1-54, 1996.
- [12] Zhu Q, Han CC. "Synthesis and crystallization behaviors of highly fluorinated aromatic polymers". *Polymer*, 48, 3624-3631, 2007.
- [13] Huzzayin A, Boggs S, Ramprasad R. "Computational quantum mechanics-based study of conduction in iodine doped polyethylene". *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Virginia Beach, VA, USA, 18-21 October 2009.
- [14] Sezen M, Bakan F. "Development of functional surfaces on high-density polyethylene (HDPE) via gas-assisted etching (GAE) using Focused ion beams". *Microsc. Microanal*, 21 (6), 1379-1386, 2015.
- [15] Faber E, Vellinga W P, De Hosson J. "FIB-Etching of polymer/metal laminates and its effect on mechanical performance". *Microscopy and Microanalysis*, 20 (6), 1826-1834, 2014.
- [16] Kruse K, Burrell D, Middlebrook C. "Three-dimensional patterning in polymer optical waveguides using focused ion beam milling". *Journal of Micro/Nanolithography MEMS and MOEMS*, 15(3), 034505, 2016.