

TEMEL İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİNE BİR BAKIŞ

Erdal KARAKUŞ^{1*}, Mümin Mehmet KOÇ^{1,2}

^{1*}*Department of Physics, Faculty of Arts and Science, Kırklareli University, Kırklareli, Türkiye*

²*Department of Medical Service and Techniques School of Health Service, Kırklareli University, Kırklareli, Türkiye*

Öz

Malzeme bilimi ve teknolojilerinin gelişmesi daha kaliteli, sağlam ve dayanıklı malzemelerin üretilmesine imkân sağlamıştır. Bu gelişmelerin temelinde ince filmlerin yaygın olarak kullanılması ve ince film üretim teknolojilerinin gelişmesi etkili olmuştur. İnce film üretim teknikleri akademik araştırmalarda, teknolojik uygulamalarda ve birçok endüstriyel faaliyette yaygın olarak kullanılmaktadır. Hazırladığımız çalışmamızda temel ince film üretim teknikleri incelenmiş, ince film üretiminde kullanılan her bir temel tekniğin sahip olduğu avantajlar ve dezavantajlar tartışılmış ve ince filmlerin potansiyel uygulama alanlarına değinilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İnce Filmler, Fiziksel Buhar Kaplama, Kimyasal Buhar Kaplama, DC Sıçratma, Elektrodepozisyon

A GLIMPSE TO THE ESSENTIAL THIN FILM PRODUCTION TECHNIQUES

Abstract

Advancements in materials science and technologies enable us to produce more durable, stronger materials of high quality. Developments in thin film technologies play an important role in achieving such an advancement. Thin films are commonly used in research, technological applications, and various industrial activities. In this work, essential thin film production techniques were investigated; the advantages and disadvantages of each essential technique were discussed, and potential industrial and technological applications were mentioned.

Keywords: Thin Films; Physical Vapour Deposition; Chemical Vapour Deposition; DC Sputtering; Electrodeposition

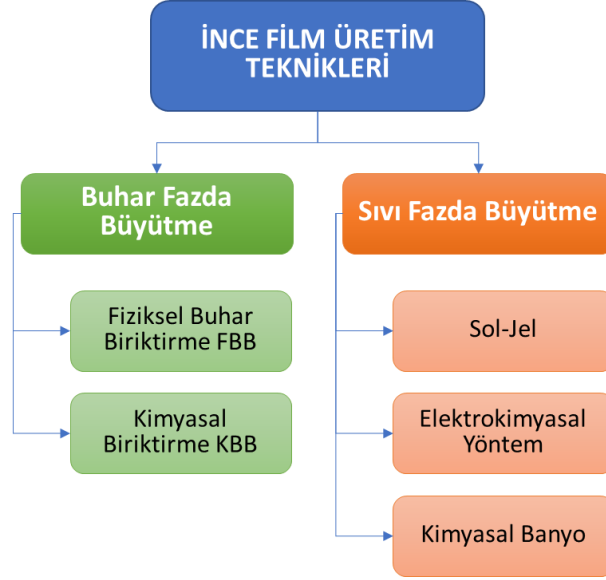
Sorumlu Yazar: Erdal KARAKUŞ, phyerka@hotmail.com

1. GİRİŞ

Malzeme biliminin gelişmesi ve malzeme biliminde aktif olarak kullanılan teknikler günümüz modern teknolojilerinin lokomotifini oluşturmaktadır [1]. Birçok değişik teknik ve yöntem farklı teknolojilerde kendine uygulama alanı bulmaktadır. Bunların içerisinde en önemli uygulamaların başında ince film uygulamaları ve teknolojileri gelmektedir [2,3]. İnce filmler, ekranlardan koruyucu kaplamalara, güneş filmlerinden aydınlatma teknolojilere, katlanabilir elektronik cihazlardan optik ve optoelektronik sektörüne, sensör teknolojilerinden havacılık sanayiine kadar birçok alanda kullanılmaktadır [4,7-12-14]. Farklı uygulamalar ve teknolojiler için farklı ince film tipleri ve teknolojileri geliştirilmektedir. Organik ve polimer ince filmler, daha çok koruma ya da organik elektronik uygulamalarında kullanılırken metalik ince filmlerin uygulama alanları nispetten daha geniştir. İnce filmler günümüz teknolojisinde kullanılan birçok cihazın ve uygulamanın temelini oluşturmaktadırlar. Bu filmler sürtünme, korozyon, sıcaklık gibi dış etkilere karşı kaplandığı yüzeyleri ve malzemeleri korurken aynı zamanda teknolojik uygulamada da kullanılmaktadır [8–11]. İnce filmlerin geçmişi oldukça eskiye dayanmaktadır. Öncelikle, insanlar cam vb. gibi malzemelere renk vermek ve dekoratif amaçlarla ince filmlerden yararlanmışlardır [12]. İnce filmler, önceleri metal temelli tuzların sıvı içerisinde çözülmesi ve yüzeylere daldırma, döndürme, püskürtme vb. basit tekniklerin uygulanması ile kullanılmıştır. Teknolojinin gelişmesi ile farklı tekniklerin geliştirilmesine imkân sağlamıştır[13]. Gelişen tekniklerin temelinde yüksek vakum ortamları altında ince film üretilmesi yatmaktadır [14,15]. Bu yöntemde kaplama yapılan ortam çok temizdir, iyi kalitede film üretilmektedir ve bu tekniklerle üretilen filmlerde kontaminasyon (kirlilik) oldukça düşüktür. Ancak yüksek vakum ortamı bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir; vakum sistemleri oldukça pahalı sistemlerdir ve bu sistemleri verimli bir şekilde işletebilmek yüksek derecede uzmanlık gerektirmektedir. Bu sistemlerin yanı sıra yine sıvı içerisinde kaplama yapılmasına imkân veren elektroliz temelli teknikler de bilimsel araştırmalarda ve endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

Hazırladığımız teknik notta, günümüzde endüstriyel uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda sıklıkla kullanılan temel ince film kaplama teknikleri incelenmiştir. İncelememizde; tekniklerin avantaj ve dezavantajları tartışılmış, tekniklerin temel prensipleri incelenmiş, endüstriyel uygulamalarına da değinilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD



Şekil 1. İnce film üretim teknikleri.

2.1 Buhar fazda Büyütme

2.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme

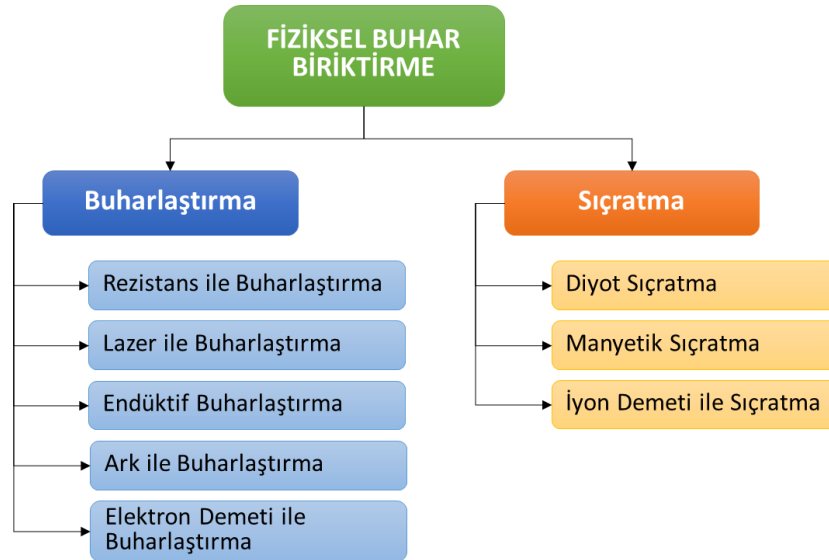
Fiziksel buhar biriktirme (physical vapour deposition) yöntemi en yaygın kullanılan buhar biriktirme yöntemlerindedir. Tarihi 19. Yüzyılın başlarına kadar dayanmaktadır. Bu yöntem genel olarak bilimsel araştırmalarda ya da yüksek teknoloji gerektiren uygulamalarda sıklıkla kullanılmasına rağmen endüstriyel birçok alanda da kendine uygulama alanı bulur. Bu yöntemde temel olarak üretilen ince filmin kaynağı fiziksel yöntemler kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Sıçratma teknikleri de bu yöntemle ilgili teknikler olarak görülmektedir [16]. Bu aşamada genelde termal ve sıçratma temelli kaynaklar kullanılmakla birlikte, alternatif buharlaştırma kaynakları da görülmektedir. Bu yöntemin etkinliğinin artması için yüksek ya da ultra yüksek vakum ortamları tercih edilmektedir. Bunun 2 temel nedeni vardır;

I-Vakum ortamında basıncın çok düşük olmasından dolayı ortamda bulunan serbest haldeki parçacık sayısı azdır; dolayısıyla termal temelli buharlaşma yöntemleri çok daha düşük sıcaklıklarda ve daha az enerji gerekerek gerçekleşebilmektedir. Bunun temel nedenlerinden biri de parçacık yüzeyine çarpan serbest molekül oranının azalmasıdır. Maddenin yüzeyine daha az molekül çarpması maddenin enerji kaybetmesini engellemektedir. Dolayısıyla ısıtma esnasında

enerji kaybına uğramamaktadır. Atomlar ve moleküller özellikle gaz fazda oldukları ortamda hareket ederken sürekli birbiri ile çarpışırlar. Atomların ya da moleküllerin çarpışmadan hareket edebileceği ortalama rotaya ortalama serbest yol (mean free path) denmektedir. Basıncın yüksek olduğu ortamda atomlarda atomların ya da moleküllerin aldığı ortalama serbest yol kısalmakta, basıncın düşük olduğu özellikle yüksek vakum ortamlarında ortalama serbest yol uzamaktadır. Bu da durum da atomların ya da moleküllerin enerjilerini kaybetmemesine etki etmektedir. Bu durum nanoparçacık ve ince film oluşum sürecinde oldukça etkilidir.

II- Yüksek vakum ve ultra yüksek vakum ortamlarında serbest halde ortamda dolaşan molekül sayısı oldukça azdır. Bu durum, kaplama sırasında bir kirliliğin (kontaminasyon) oluşma ihtimalini minimize etmektedir.

Bahsedilen sistemler endüstride birçok uygulamada kullanılmaktadır; bunlar kısaca yarı iletkenler, mikroelektronikler, tıp, antimikrobiyal malzeme teknolojileri, korozyona ve oksidasyona dayanıklı malzemeler, güneş pilleri ve fotodedektör teknolojileri, aşınma dirençli yüzeyler vb. şeklinde sıralanabilir. Temel fiziksel buharlaştırma teknolojileri ve uygulamaları Şekil-2 de gösterilmektedir.



Şekil 2. Fiziksel buharlaştırma yönteminin kapsamını oluşturan ince film üretim teknikleri

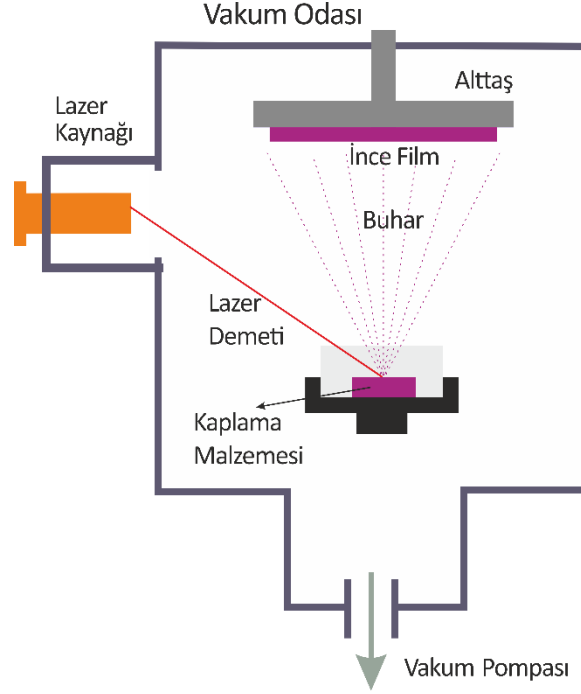
2.1.1.1 Buharlaştırma Temelli Yöntemler

Bu tekniğin temelinde katı, sıvı ve gaz olarak bilinen maddenin temel halleri gibi fiziksel özellikleri göz önünde bulundurulur. Bu teknikte maddeler buhar fazına geçirilerek hedeflenen yüzeye ya da altına (taban malzemesi) uygulanır. Uygulama için malzemeler farklı şekillerde buharlaştırma işlemine tabi tutulur. İnert (soy) gaz olarak argon gazı sıklıkla kullanılır. İnert gazlar oksidasyon, kirlenme ve diğer kimyasal etkileşimleri önler. Bu işlem için aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

2.1.1.1.1. Rezistans ile Buharlaştırma

Buharlaştırılacak madde genelde wolfram (tungsten) ya da alüminyum esaslı seramikten oluşturulmuş paslanmaya ve yüksek sıcaklığa dayanıklı potanın içerisine konur. Potalar rezistansın şekline ve cihazın fiziksel özelliklerine göre farklı tasarımlar gösterebilmektedir. Tasarıma bağlı olarak bazı potalar dar uzun silindirik şekilde iken bazı potalar daha geniş ve yayvan yapıda olabilir. Potalar yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olup kendileri dışarıdan bir ısı uygulandığında erime ya da buharlaşma gibi bir eğilimde bulunmazlar. Bu sebeple kaplama esnasında potanın içerisinde bulunan alüminyum atomları kaplama yapılmak istenen ince filmin yapısına karışmazlar. Bu potanın etrafına ya da alt kısmına rezistanslar yerleştirilir. Bu rezistanslara düşük vakum altında bir akım uygulandığında potanın içerisinde bulunan kaplama işleminde kullanılacak malzeme önce sıvı daha sonra gaz fazına geçerek bir buhar oluşturur. Burada dikkat edilmesi gereken husus, oluşturulan buharlaşmanın düzenli bir şekilde ve sabit akı ile istenen yüzeye ulaşmasıdır. Bu durum kristal kalınlık monitörlerinden (XTM- crystal thickness monitor) takip edilmelidir. Bu monitörler yüzeye ulaşan ve çarpan serbest buhar halindeki molekülleri ölçmeye yardımcı olur. Buharlaşma işlemi sırasında kaplama yapılacak yüzeyin önüne konarak yüzeye çarpan moleküllerin sayısını ya da dakikada yüzeye kaplanabilen kaplama kalınlığının ölçmesine yardımcı olur. Kristal kalınlık monitörlerinde quartz kristaller kullanılır. Bu kristallerin özel bir titreşim frekansı vardır. Bu kristallerin üzerine atom ya da moleküller çarptığında üzerinde bir film oluşturur bu filmin kalınlığına göre kristalin titreşim frekansında bir değişim olur ve bu frekans farkı ile film kalınlığı ya da yüzeye çarpan her bir atom ya da molekül ölçülür. Buharlaştırma işleminde bazı maddeler (alüminyum, çinko vs gibi) hızlı bir şekilde buharlaştığından sürekli bir akı sağlayamaz. Bu nedenle buharlaşma işlemi süresince buharlaşma akısının takip edilmesi önem arz eder.

Dezavantajlar: Genellikle ergime sıcaklığı düşük materyallerde kullanılan bir sistemdir. Lazerin buharlaştırma kontrolü oldukça düşüktür. Sıklıkla buharlaştırılmak istenen materyal ile birlikte malzemenin bulunduğu platformda da buharlaşma görülür. Bu durum istenmeyen maddelerin de buharlaşmasını sağlar ve ince film üzerinde kirliliğe neden olur.



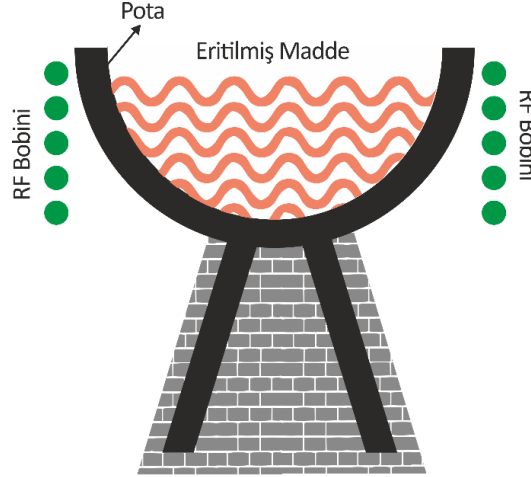
Şekil 4. Lazer ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

2.1.1.1.3. Endüktif Buharlaştırma

Bahsi geçen buharlaştırma yönteminde ısı kaynağı olarak etrafı bobinlerle sarılmış olan bir pota mevcuttur. Soğutma işlemi için bu bobinlerin etrafına sarılmış su boruları kullanılır. Bobinlere uygulanan elektrik akımı sayesinde (indüksiyon akımı, RF akımı) potanın çevresinde bulunan malzemeyi indükler ve malzemenin sıcaklığı artarak buharlaştırma için gereken ısı oluşturulabilir. Böylece kaplanacak malzemenin buharlaşması sağlanır.

Avantajlar: Kullanılan ısıtma sistemi doğrudan malzemeyi ısıttığı için ayrıca potanın ısıtılmasına gerek yoktur.

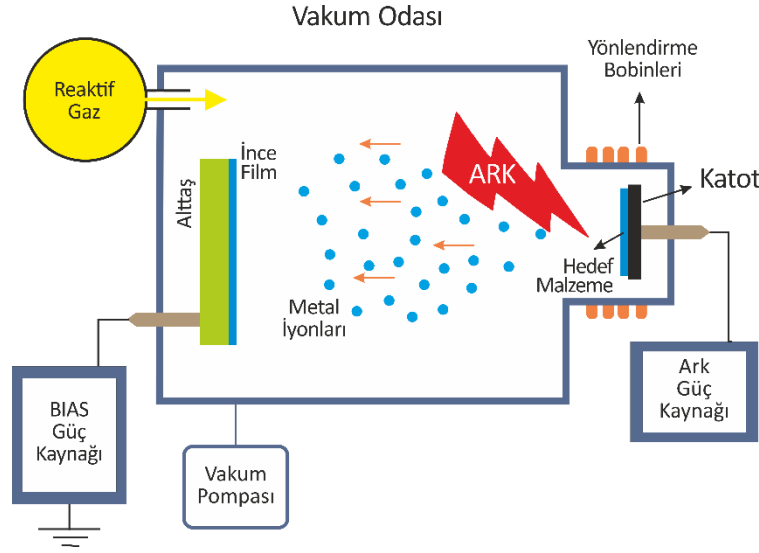
Dezavantajlar: Bu işlemle 2100°C'ye kadar ergime sıcaklığına sahip malzemeler buharlaştırılabilir. Buharlaştırma işlemi sırasında indüksiyondan faydalandığı için ısıtma işleminde kullanılan enerjinin çok küçük bir kısmı indükleme işleminde harcanır. Enerjinin büyük bir kısmı bobinlerde atıl ısıya dönüştüğü için bu yöntemin verimliliği düşüktür. Ayrıca bobinler çok uzun ömürlü değildir. Dolayısıyla bu işlem oldukça yüksek maliyetli olduğu için uygulamada bir dezavantaj teşkil etmektedir.



Şekil 5. İndüksiyon ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

2.1.1.1.4. Ark ile Buharlaştırma

Bu yöntemin temeli güç kaynakları tarafından üretilmiş arklar ile malzeme üretilmesine dayanır [18]. Sistem temel olarak vakum ortamında gerçekleşir. Katoda ve anoda ayrı ayrı güç kaynakları tarafından yüksek akım uygulanır. Akımın uygulandığı anoda kaplanmak istenen malzeme yerleştirilir. Anot ve katot arasında oluşan gerilim sayesinde katot ve anot arasında bir ark oluşur. Bu ark, katottan anoda doğru kopan malzemelerin gönderilmesine imkân verir. Aynı zamanda ortama reaktif bir gazın da verilmesi ile birlikte arkın etkisi artırılabilir. Şekil 5'te gösterilen sisteme 10-50V arasında gerilim uygulanabilir; ancak bu esnada katot yüzeyine 40-300 A gibi çok yüksek oranda akım uygulanır. Ark oluştuğu anda ince film kaynağı olan katot yüzeyinde, sıcaklık 2000-2500°C ye kadar çıkabilir [18].



Şekil 6. Ark ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

Avantajlar: Kaplama işlemi yapıldıktan sonra alttaşlara ya da kaplama yapılan yüzeylere ekstra bir tavlama işlemi yapılmasına gerek yoktur. Çünkü işlem sırasında katottan kopan elektronlar iyonizedir ve bu durum yüksek kalitede film oluşmasına yardımcı olur. Bu işlem sırasında kaplama hızlı olur çünkü malzeme akısı çok yüksektir.

Dezavantajlar: Akımda oluşabilecek kararsızlıklar yüzünden homojen olmayan filmler üretilebilir. Yine üretim esnasında kaplanmak istenen alttaş üzerinde yoğun bölgeler ve damlacıklar oluşabilir. Kararlılık olmamasından dolayı hedeflenen bölgeden farklı bölgelere kaplama yapılabilir.

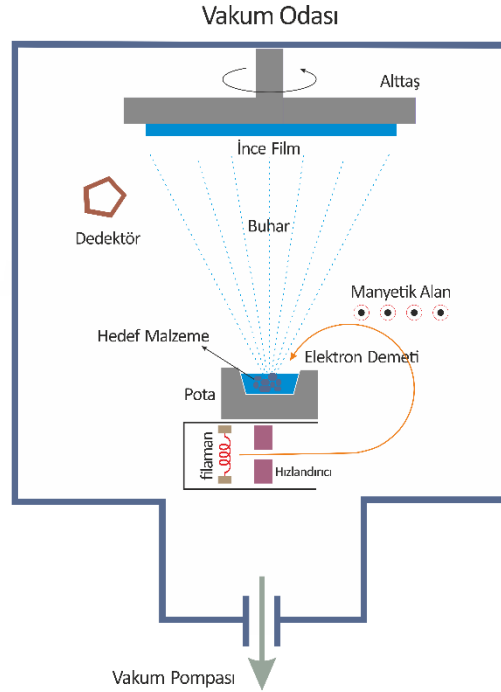
2.1.1.1.5. Elektron Demeti ile Buharlaştırma

Bu yöntemde diğer yöntemlere benzer olarak kaynağın buharlaştırılması prensibine dayanır. Yöntemde elektron demetleri malzemenin buharlaştırılmasından sorumludur. Bu sistem yüksek vakum ya da ultra yüksek vakum gibi ortamlarda tercih edilebilir. Bir elektron kaynağından çıkan elektronlar bir manyetik alan ile yönlendirilerek buharlaştırılmak istenen yüzeye çarptırılır. Çarpan bu elektronlar enerjilerini bu yüzeye bırakır. Elektronlarla bombardıman işlemi hem yüzeyin sıcaklığını artırır, hem de belirli miktardaki malzemenin yüzeyden kazınmasına yardımcı olur. Bu bombardıman işlemi sırasında yüzey sıcaklığı 3000-3500°C ye kadar çıkabilir. Vakum odasına kaplama yapılacak maddelerle birlikte, sistemle reaksiyona girmeyecek soy gazların verilmesi

reaksiyonu hızlandırabilir. Sistemde, genellikle elektron kaynağı olarak filaman ip elektron tabancası kullanılabilir.

Avantajlar: İyi kalitede film oluşturur. İşlem vakum ortamında gerçekleştiği için filmlerde kirlilik oluşmaz.

Dezavantajlar: Yüzey sıcaklığı yüksek seviyelere çıkabilir. Buharlaşma akısının kontrolü kolay değildir. Çok karmaşık sistemler olduğu için pahalı ve bozulmaya yatkındır.



Şekil 7. Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

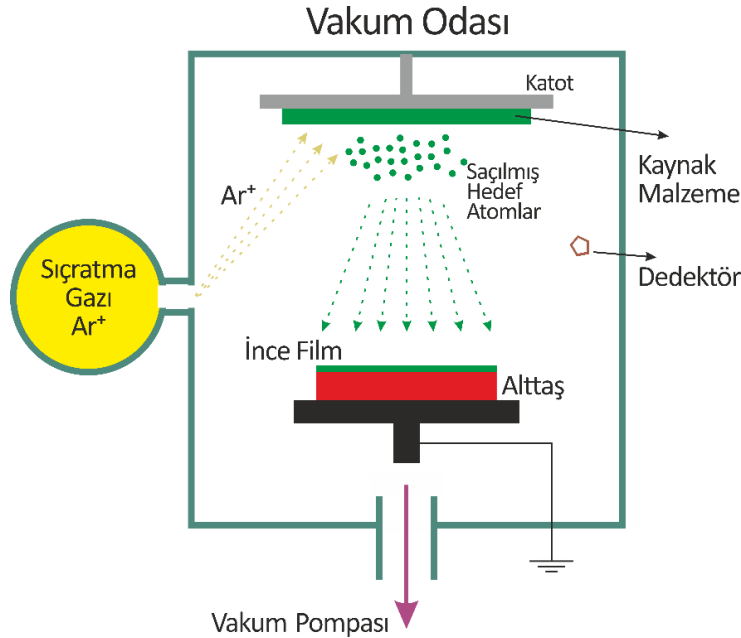
2.1.1.2 Sıçratma Yöntemi

Sıçratma yöntemi temel olarak plazma yardımı ile malzemenin hedeften sökülüp (kazınıp) kaplama yapılacak yüzeye sıçratılması prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemin temel prensipleri yakın zamanda aydınlatılsa da yöntemin kökeni 19. yy. a kadar dayanmaktadır. Grove, bu yöntemi 1852’de doğru akım deşarj tüpünü kullanarak gerçekleştirmiştir [19]. Grove, deşarj tüpü içindeki katodun üzerine yüksek enerjili iyonlar fırlatarak katottan kopan tanecikleri tüpün içinde biriktirmiştir. Günümüzde küçük ölçüde kaplama yapan sistemler olduğu gibi daha büyük boyutlarda kaplamaların yapılmasına imkân veren sistemler de geliştirilmiştir. Bu işlem sırasında hızlandırılmış küçük boyutlardaki plazma veya iyonlar (iyon tabancası) kullanılır. Vakum odasına

argon gazı konularak plazma üretildiğinde, kaplamada kullanılacak kaynak malzeme ile çarpışmak üzere argon iyonları oluşturulur. Argon iyonları gibi yüksek enerjili tanecikler biriktirme malzemesine göre daha yüksek enerji seviyelerine sahiptir. Bu nedenle kaynak malzeme parçalanarak taban malzemesine yapışır. Kaynak malzemenin yüzeyindeki atomlar, bu küçük taneciklerle bombardıman edilerek atomların katı yüzeyinden koparılıp fırlatılması sağlanır. Daha sonra kopan bu atomlar buharlaştırılarak alttaş üzerinde biriktirilir.

Bu nedenle sıçratma yöntemi; iyonize gaz tanecikleri ile bombardıman edildikten sonra kaynak malzemedan düşen atomları kullanarak taban malzemesini kaplama işlemidir.

Sıçratma prosesi günümüzde halen; yüzey aşındırma, yüzey arındırma, ince film kaplama ve yüzeyleri analiz etme işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. İleri teknoloji gerektiren birçok optik ve optoelektronik cihaz, güneş pilleri, fotodedektörler, sensörler, kameralar, görüntüleme cihazları bu yöntem kullanılarak üretilmektedir.



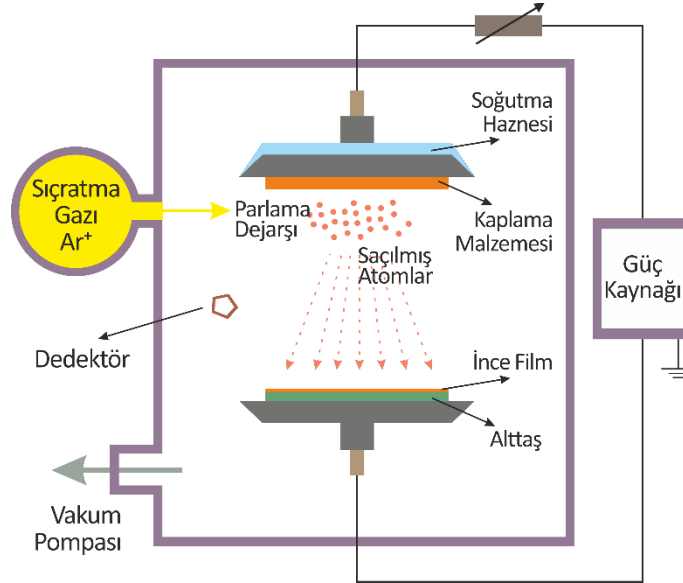
Şekil 8. Sıçratma yönteminin şematik gösterimi

Avantajları: Bu yöntemle sabit buharlaşma hızı ve sabit akı ile kaplama yapılabilir. Kaplama süreci oldukça stabildir. İşlem hem yüksek vakum ortamında hem de ortamda soy gaz varken gerçekleştirildiği için üretilen filmler oldukça temizdir. Kirlilik oldukça azdır.

Dezavantajlar: Enerji kaybı yüksektir. Enerjinin büyük kısmı kaplama için değil, sistemi aktif hale getirmeye yarayan manyetik alan kaynağı için kullanılır. Kaplama hızı oldukça düşüktür. Kaplama işleminden önce yüzeye özel bir işlem uygulamak gerekebilir.

2.1.1.2.1 Diyot Sıçratma

Düzenek kabaca biri anot ve diğeri katot olmak üzere iki düzlemsel plakanın karşılıklı yerleştirilmesiyle oluşturulur. Sistem yüksek vakum ortamında çalıştırılır. Anoda ve katoda yüksek gerilim uygulanır. Bu gerilimi oluşturmak için doğru akım (DC) güç kaynağı kullanılır. Bu gerilim genellikle kilovolt (kV) düzeyindedir. Gerilim uygulandığı esnada ortama argon gibi bir soy gaz verilir. Soy gaz, gerilimin etkisi ile iyonize olmaya başlar. İyonize olan gazlar kapalı sistemin içerisinde hareket eder ve katottan moleküller kopararak anoda yani ince film yapılacak yüzeye doğru molekülleri taşır. Bu esnada plazma ışması/plazma deşarjı denen “glow discharge” olayı gözlenir. Bu işlem sırasında katot çok ısınır. Aşırı ısınmayı önlemek için katot soğuk su sistemi ile soğutulur. Kaplama malzemesi yalıtkan (cam veya silikon monoksit gibi) ise plazma deşarjı oluşturabilmek için radyo frekans (RF) destekli sıçratma sistemleri kullanılır.



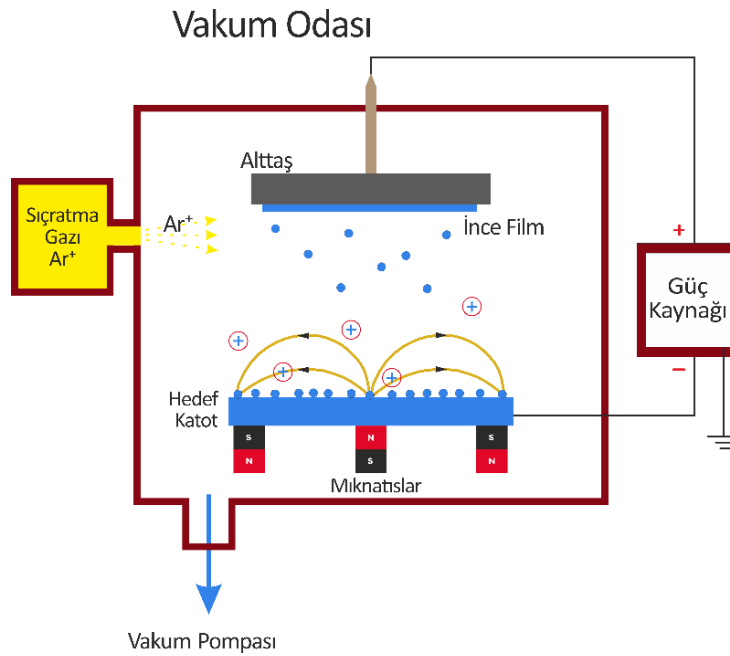
Şekil 9. Diyot sıçratma yönteminin şematik gösterimi

Avantajlar: Kullanımı kolaydır, iyi kalitede film üretilebilir, filmlerde kirlilik minimumdur.

Dezavantajlar: Sıçratma akısı çok düşüktür, ince filmler yüzeye yavaş depolanır. Kaplama yapılacak malzemede aşırı ısınma görülebilir bu da sistemin zarar görmesine neden olabilir.

2.1.1.2.2 Manyetik Sıçratma

Bu yöntem temel olarak diyot sıçratma tekniğine benzer. Diyot sıçratma tekniğinden farklı olarak sıçratma kalitesinin artırılması amacıyla, kaplanacak malzemenin alt kısmına mıknatısların yerleştirilmesi ilkesine dayanır [20]. Mıknatıslar sayesinde iyonize olan moleküller daha hızlı bir şekilde tabana yönlendirilerek kaplamanın kalitesi artırılabilir. Tabanda bulunan mıknatısların birbirine ters olacak şekilde yerleştirilmesiyle, yüzey üzerinde elektriksel alan ve manyetik alan birbirine dik bir şekilde oluşturulur ve yüzey üzerinde halkalar şeklinde bir alan elde edilir. Bu durum yüzeyden sıçrayan ikincil iyonların ve elektronların tuzaklanmasını sağlar. Bu sayede, yüzey üzerinde oluşacak akı kaybı minimize edilerek daha çok molekülün kaplama yapılacak yüzey üzerinde hapsedilmesine yardımcı olur. Böylece, sıçrayarak yüzeyden kaçan iyonlar engellenebilir ve kaplama hızı artırılabilir. Bu sistem sayesinde düşük basınçta ve düşük voltajda kaplama yapılabilir.



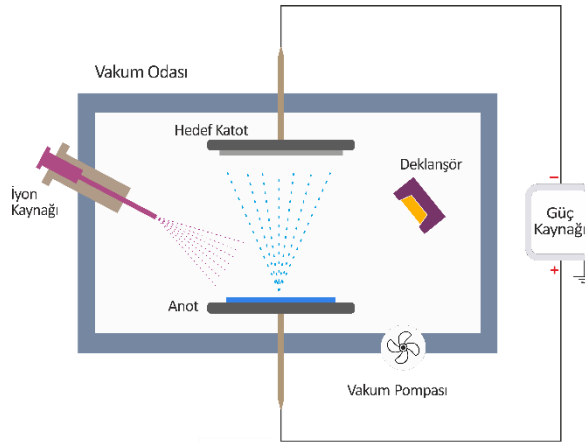
Şekil 10. Manyetik sıçratma yönteminin şematik gösterimi

Avantajlar: Kullanımı kolaydır, iyi kalitede film üretilebilir, filmlerde kirlilik minimum seviyededir, düşük sıcaklıklarda film üretilebilir.

Dezavantajlar: Kaplamada kullanılan hedef malzeme (target) üzerinde deformasyonlar görülebilir.

2.1.1.2.3 İyon Demeti ile Sıçratma

İyon demeti sıçratma tekniği temel olarak kaplama yapılacak malzemenin vakum ortamda iyon bombardımanına tutulması ile gerçekleştirilir. Böylece malzemenin yüzeyinden moleküller, iyonlar vasıtası ile kazınır. Hızlandırılmış yüklü iyonlar, ağır ve hızlı olduklarından yüzey üzerinde bulunan malzemeyi kolaylıkla kazıyabilir. Bu moleküller taban malzemesi üzerine yönlendirilirse yüzey üzerinde bir ince film tabakası oluşturabilir. İyonla kazıma işlemi, kaplama işleminin yanı sıra; geçirimli elektron mikroskobu numunesi hazırlanmasında, yüzey üzerinden kirlerin temizlenmesinde, paslı yüzeylerin paslarından arındırılması gibi farklı işlemlerde tercih edilmektedir.



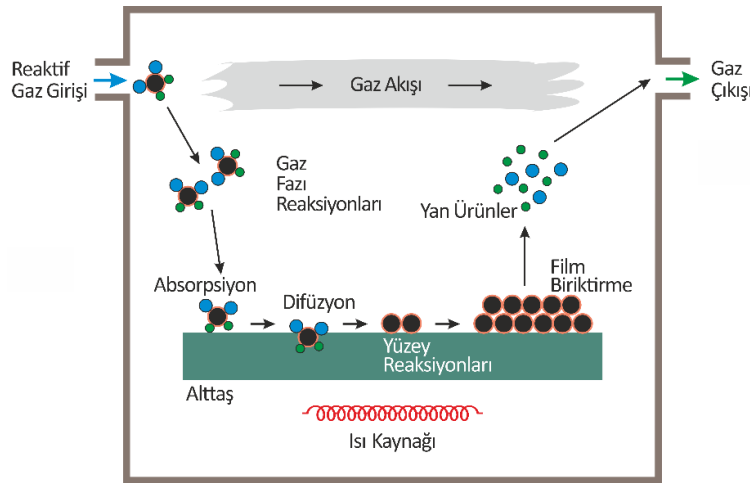
Şekil 11. İyon demeti ile sıçratma yönteminin şematik gösterimi

Avantajları: İyon demeti hassas bir şekilde odaklanabilir. Sıçratma hızı, enerji ve akım yoğunluğu gibi parametreler optimum koşullarda ayarlanabilir. Hem iletken hem de yalıtkan kaynak ya da taban malzemesi kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda iyi yapışma sağlar.

Dezavantajları: Yüksek gaz basınçlarında çalışma gerekliliğinin yanı sıra, iyon demeti çapının (~1 cm) küçük olması biriktirme hızını düşürecek şekilde işlemi etkiler. Ayrıca, büyük yüzey alanına sahip malzemeler üzerine aynı kalınlıkta filmler oluşturulamamaktadır.

2.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme

Kapalı bir ortamda ısı, elektrik akımı ya da yüksek gerilim ile uyarılmış malzeme üzerinden geçirilen reaktif bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan buhar kullanılarak gerçekleştirilen bir ince film üretim tekniğidir [21]. Elde edilen buhar fazındaki malzeme hedeflenen alttaş üzerinde biriktirilir ve ince film oluşum süreci başlar. İşlem sıklıkla yüksek sıcaklık altında gerçekleştirilir. Kimyasal buharlaştırma tekniği genellikle vakum ortamında gerçekleştirilir. Kaplama yapılacak yüzey özel bir işlemle temizlenerek kaplama işlemine hazırlanır. Kimyasal buhar biriktirme işlemi, magnetron sıçratma vb. gibi teknikler ile üretilmesi zor olan silikon dioksit (SiO_2), tungsten karbür (WC), Titanyum Nitrür, Alüminyum oksit ve karbon temelli filmlerin üretilmesinde sıklıkla kullanılır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi; optik ve optoelektronik malzemeler, nano makineler, mikro işlemciler, yarı iletken cihazlar, fotovoltaikler ve güneş pilleri, sensörler, görüntüleme elemanları, havacılık ve otomotiv sektörü gibi değişik alanlarda kullanılabilir.



Şekil 12. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi

Avantajları: Daha yüksek kapasitede birikim oranı sağlar. Daha kalın film tabakalarının üretilmesine imkân verir. Homojen kaplamalar elde edilebilir. Daha düşük basınçlarda gerçekleştirildiği için güvenlidir.

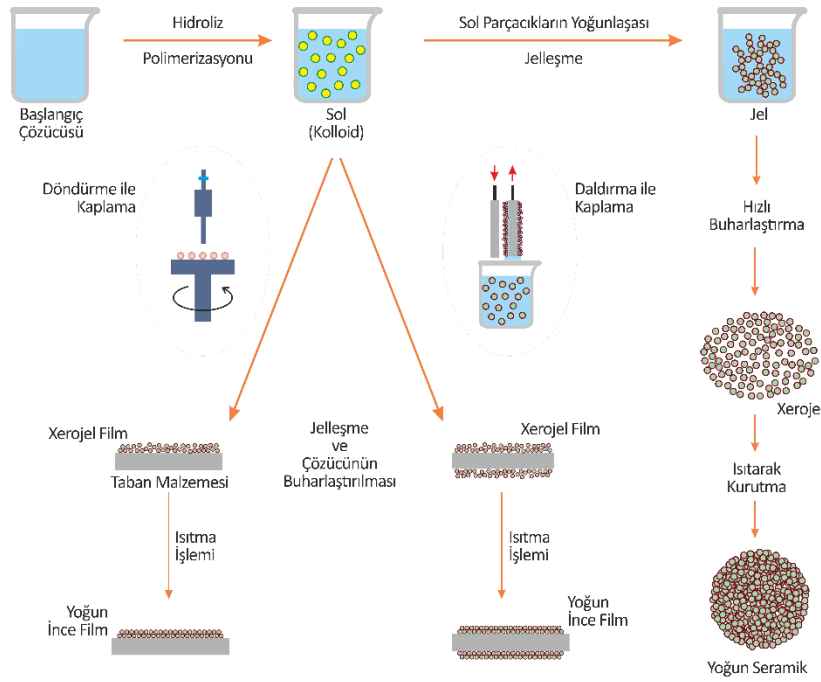
Dezavantajları: Çok yüksek sıcaklıklarda çalışmayı gerektirmektedir, pahalı bir sistemdir.

2.2 Sıvı Fazda Büyütme

Sıvı fazda büyütme teknikleri sol-jel, elektrokimyasal yöntem ve kimyasal banyo olmak üzere 3 gruba ayrılır. Bu teknikler aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

2.2.1. Sol - Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi her ne kadar ince film üretmek için temel yöntemler arasında geçse de yöntemin kendisi direkt olarak ince film üretimde kullanılmamaktadır [22]. Sol-jel yöntemi genelde kaplama yapılacak sıvının üretilmesi sürecine verilen isimdir. Sol (solution-çözelti) ve jel kelimelerinin bir araya gelmesinden oluşur. “Sol” olarak bilinen kolloidal süspansiyon oluşturulur; sıvı malzeme hazırlanırken genelde sıvı içerisinde metal tuzları asit, alkol vb. çözücüler yardımıyla çözülür. Polimerleşme ve jelleşme süreci çözeltideki bileşenlerin kısmen veya tamamen katılaşmasına neden olur. Çözücünün ortam koşullarında buharlaştırılması ile elde edilen jelle “kserojel” (xerogel) denir. Daha sonra kserojel, kaplanmak istenen yüzey üzerine ısıtma işlemi ile kaplanır ve böylece ince film tabakası oluşur. Burada temel mantık, sıvı fazda olan bir maddenin katı faza geçiş yapması ilkesine dayanmaktadır. Bu yüzden sıvı fazdan katı faza geçiş kontrol gerektirmektedir. Eğer bu süreç kontrol edilemezse, sıvı içerisinde çökelmeler başlayabilir. Bu yöntemle polimer temelli malzemelerden iyi kalitede ince film üretmek mümkündür. Film kalitesinin artırılması için başlamadan önce yüzey üzerine özel bir işlem yapılmasına ihtiyaç duyulabilir.



Şekil 13. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi

Avantajlar: Bu yöntem oldukça basit ve ucuzdur. Homojen ve eşit kalınlıkta ince filmler elde edilebilir. Fazla enerjiye ve kompleks sistemlere ihtiyaç duymaz. Gözenekli (porous) filmler kolaylıkla üretilebilir. Kaplanacak yüzeyin şekli çok önemli değildir.

Dezavantajlar: Film kalitesi uygulama tipine göre farklılık göstermekle birlikte, verim düşüklüğü gözlemlenebilir ve kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir. Film kalitesini arttırmak adına filmler üretildikten sonra parlatma, cilalama ya da tavlama işlemi gerektirebilir. Film kalınlığının kontrolü zordur.

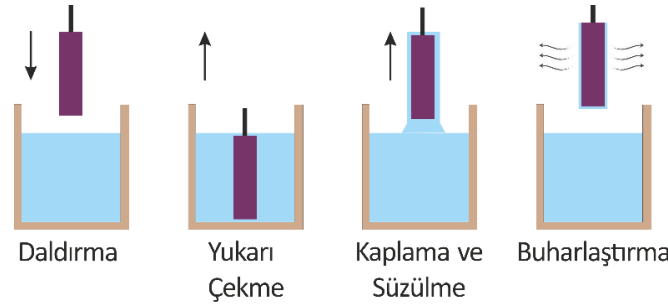
Sol-jel sisteminin uygulanmasında 3 temel teknik kullanılmaktadır; bunlar daldırma yöntemi, döndürme (spin) kaplama yöntemi ve spreyleme yöntemleridir.

2.2.1.1. Daldırma Yöntemi (Dip Coating)

Daldırma yöntemi hızlı bir şekilde düz olmayan yüzeylerin de kaplanmasına imkân veren bir yöntemdir. Elektronik, otomotiv, havacılık, inşaat, enerji ve gıda sektörlerinde sıklıkla kullanılır. Bu yöntemde hazırlanan çözelti içerisine kaplanmak istenen cisim, kontrollü bir hızda daldırılıp yukarı çekilerek çözeltinin bu cismin yüzeyini kaplaması sağlanır. Kaplama işleminin ardından fazla sıvı, malzemenin kenarlarından süzülerek (drenaj) uzaklaşır. Daha sonra sırasıyla

buharlaştırma ya da tavlama işlemleri uygulanabilir. Film kalitesinin artırılması adına tavlama işlemi sıklıkla uygulanmaktadır. Tavlama, özellikle metalik kaplamaların kristal yapısının sağlamlaştırılması amacıyla kaplama yapılan cisim ya da yüzeye dışarıdan ısı uygulanır. Bu işlem genelde fırın vs. gibi bir ortamda gerçekleştirilir. Bu işlemler sonucunda kaplama yapılmak istenen yüzey üzerinde film tabakası oluşur. Daldırma işleminin adımları şu şekildedir:

- a) Daldırma
- b) Yukarı çekme
- c) Süzülme
- d) Buharlaştırma
- e) Tavlama (opsiyonel)



Şekil 14. Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi

Avantajlar: Yöntem oldukça hızlı ve homojen şekilde kaplama yapılmasına imkân verir. Üretilen kaplama eşit kalınlıktadır. Büyük ve düz olmayan yüzeylere başarılı bir şekilde kaplama yapılabilir. Verimliliği yüksek, uygulama maliyeti düşüktür.

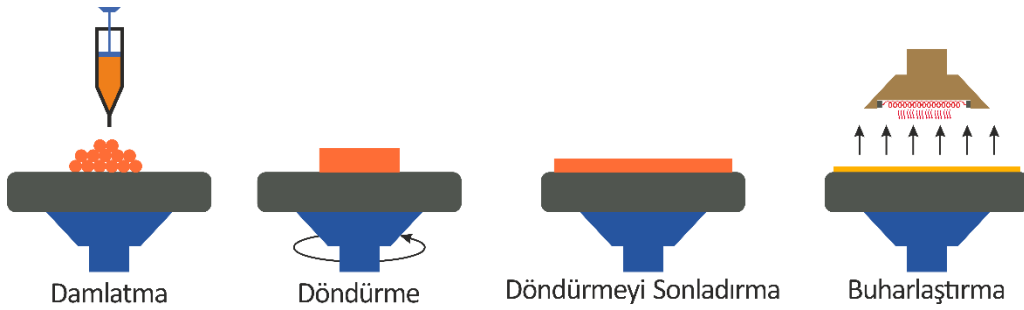
Dezavantajlar: Fazla malzeme gerektirir, süzülme vs. gibi işlemler sırasında malzeme kaybı yaşanabilir. Filmin kalınlığı daldırma hızına bağlı olduğundan kontrol etmek kolay değildir.

2.2.1.2 Döndürme ile Kaplama (Spin Coating)

Spin kaplama işlemi, temel olarak bir yüzeyin döndürülmesi prensibi kullanılarak malzemelerin yüzey üzerine kaplanması işlemidir [23]. Bu sebeple belirli bir hızda döndürülebilecek kadar küçük malzemelerin kaplanması için uygundur. Büyük yüzey alanına sahip malzemelerin bu yöntemle kaplanması pek uygun değildir. Çünkü, büyük cisimler belirli bir hızın üzerinde döndürüldüklerinde hem malzemenin kendisi hem de uygulayıcılar zarar görebilir. Bu süreç şu şekilde uygulanabilir:

- a) Damlatma
- b) Döndürme
- c) Döndürmeyi sonlandırma
- d) Buharlaştırma
- e) Tavlama (opsiyonel)

Damlatma işlemi, temel olarak kaplama sıvısının ya da sol-jel çözeltinin kaplama yapılacak alanın ortasına damlatılması ile gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra, yüzey hızlı bir şekilde döndürülür ve sıvının yüzey üzerine dağılarak ince bir film halinde tüm yüzeye yayılması ve yüzeyi kaplaması sağlanır. Genellikle bu sürecin ardından sıvının buharlaşması beklenir. İstenilen film kalınlığına bağlı olarak baştan itibaren bu döngü tekrar edilebilir. Kaplama işlemi tamamlandığında tavlama işlemi uygulanabilir. Film kalitesinin artırılması adına tavlama işlemi sıklıkla uygulanmaktadır. Tavlama özellikle metalik kaplamaların kristal yapısının sağlamlaştırılması adına kaplama yapılan cisim ya da yüzeye dışarıdan sıcak uygulanır. Bu işlem genelde fırın vb. bir ortamda gerçekleştirilir. Bu işlemler sonucunda kaplama yapılmak istenen yüzey üzerinde film tabakası oluşur. Döndürme hızı, sıvının viskozitesi, damlatılan sıvının hacmi ve kaplanacak yüzeyin alanı film kalınlığının belirlenmesinde önemli parametrelerdir.



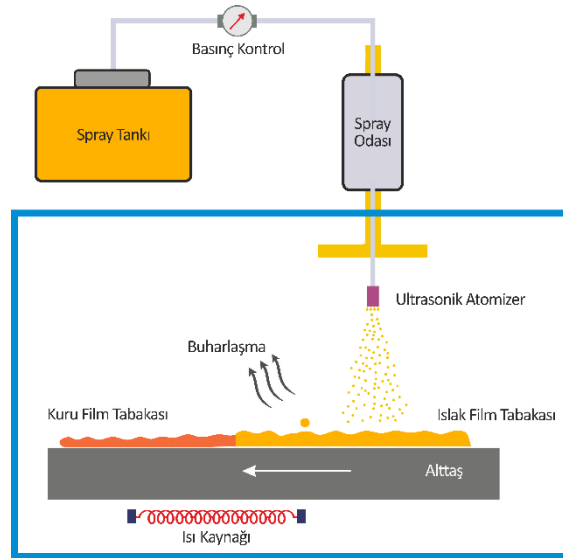
Şekil 15. Döndürme ile kaplama yönteminin şematik gösterimi

Avantajlar: Düşük maliyetlidir. Kaplama oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştirilir ve basit bir yöntemdir.

Dezavantajlar: Film kalitesi çok yüksek değildir. Kalınlık kontrolü düşüktür. Malzemelerin etrafa saçılmasına ve kaplama yapılan ortamın kirlenmesine neden olur.

2.2.1.3 Spreyleme/Püskürtme ile Kaplama

Spreyleme ya da püskürtme yöntemi olarak bilinen yöntem, sıvıların kaplanacak yüzeyin üzerine hava, azot gazı ya da soy gazlar yardımı ile püskürtülmesi esasına dayanır. Elektronik, otomotiv, havacılık, inşaat, enerji ve gıda sektörlerinde sıklıkla kullanılır. Bu yöntem günlük hayatta kullandığımız spreyleyiciler ve püskürtücüler göz önüne alınarak geliştirilmiştir. Oldukça ucuz, hızlı, basit ve kullanışlı bir tekniktir. Sistem vakum ortamına ihtiyaç duymamaktadır ve oldukça ekonomiktir. Püskürtme miktarı doğru ayarlanır ve yeterince sıcak bir yüzeye uygulanırsa hızla ince film elde edilebilir. Kullanılan sıvının viskozitesi, püskürtücünün gücü ve uygulama süresi, ince filmin kalitesinin ve kalınlığının belirlenmesinde etkilidir. Film kalitesinin artırılması adına tavlama işlemi sıklıkla uygulanmaktadır. Tavlama özellikle metalik kaplamaların kristal yapısının sağlamlaştırılması adına kaplama yapılan cisim ya da yüzeye dışarıdan ısı uygulanır. Bu işlem genelde fırın vb. bir ortamda gerçekleştirilir. Bu işlemler sonucunda kaplama yapılmak istenen yüzey üzerinde film tabakası oluşur.



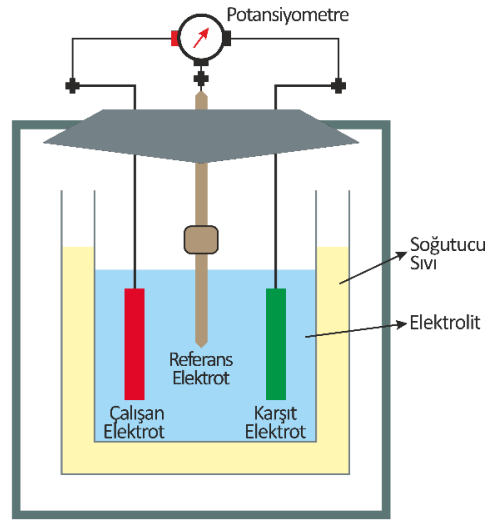
Şekil 16. Spreyleme/püskürtme ile kaplama yönteminin şematik gösterimi

Avantajlar: Basit, hızlı, ekonomik bir yöntemdir. Kompleks sistemlere ve vakum ortamlarına ihtiyaç duymaz. Farklı şekillerdeki yüzeylerin kaplanmasına imkân verir. Otonom sistemler bu işlemi kolaylıkla uygulayabilirler.

Dezavantajlar: Kaplama kalınlığının kontrolü ve optimizasyonu zordur. Elde edilen filmler tavlama gibi işlemler gerektirebilir.

2.2.2. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal yöntem ya da elektroliz yöntemi endüstride en sık kullanılan ve oldukça kaliteli filmler elde etme imkânı veren bir yöntemdir [24]. Kaplama malzemesi çözelti içerisinde bulunan bir yüzeye kolaylıkla kaplanabilir. Bu yöntem büyük boyutlu ve farklı geometrik şekilli malzemelerin homojen ve hızlı bir şekilde yüksek kalitede ince film ile kaplanmasına imkân verir. Dışarıdan uygulanan akımın ya da voltajın türüne göre “potansiyel kontrollü elektroliz” ve “akım kontrollü elektroliz” olmak üzere farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler kendi içerisinde farklı avantaj ya da dezavantajlara sahiptir. Örneğin; uygulama esnasında farklı potansiyeller için farklı reaksiyon mekanizmaları geliyorsa potansiyel kontrollü elektroliz bu açıdan başarılı bir yöntem olabilir. Uygulanan gerilim, çözelti pH'ı, akım, çözelti hacmi, elektrot tipleri, elektrolit sıvısına katılan madde türleri, elektrolit sıcaklığı gibi etkenler kaplamanın hızını, film kalitesini ve film kalınlığını etkiler. Kısaca sistem, içerisinde tuzlar çözülmüş bir çözeltide iki farklı elektrot yerleştirilerek bu elektrotlara bir potansiyel uygulanması ile çalışır. Elektrotlara gerilim uygulandığında, elektrotlardan birinin üzerinden malzemeler iyon halde kopmaya ve çözeltiye karışmaya başlarken, diğer elektrota da kaplama yapılmak istenen malzeme sabitlenir. Çözeltinin içerisinde karışan iyonlar, elektrik alan etkisi ile diğer elektrota giderek yapışır ve böylece istenilen yüzey üzerinde ince film oluşumu başlatılmış olur. Ayrıca, elektrolit içerisinde serbest halde bulunan iyonlar da bu işlem sırasında karşı elektrota doğru hareket ederek ince filmin içerisine karışabilir.



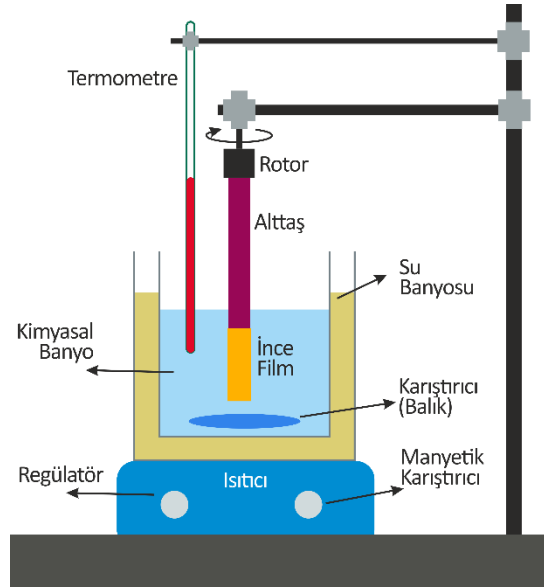
Şekil 17. Elektroliz ile kaplama yönteminin şematik gösterimi

Avantajlar: Düşük maliyetlidir, yüksek saflıkta ince filmler üretilmesine imkân verir, malzeme çeşitliliği fazladır ve farklı materyaller aynı sistem ile kaplanabilir.

Dezavantajlar: İnce film kalınlık kontrolü çok azdır, her malzeme için uygun olmayabilir. Özellikle karbon temelli ve yalıtkan malzemeleri bu yöntem ile kaplamak çok zordur.

2.2.3. Kimyasal Banyo

Kimyasal banyo yöntemi, temel olarak daldırma yöntemine benzer. Bu yöntem daldırma yönteminden farklı olarak kaplama yapılmak istenen malzemenin daldırılan sıvı ile reaksiyona girmesine imkân verir. Kaplama işlemi sırasında çözelti sürekli karıştırılarak çözeltinin homojen bir yapıda kalması sağlanır. Böylece kaplama işlemi sırasında homojen filmler oluşturulur. pH, çözelti sıcaklığı, çözelti yoğunluğu, çözelti hacmi gibi parametreler ince film kalınlığını ve kalitesini etkiler. Elektronik, otomotiv, havacılık, inşaat, enerji ve gıda sektörlerinde sıklıkla kullanılır.



Şekil 18. Kimyasal banyo yönteminin şematik gösterimi

Avantajlar: Ucuz, basit ve pratik bir yöntemdir. Geniş yüzeyleri kaplamak için uygundur. Hızlı bir yöntemdir ve düşük sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilir.

Dezavantajlar: Film kalınlığı kontrol edilemez. İnce filmlerde kirlilik görülebilir ve kaplama homojen olmayabilir.

3. SONUÇ

Yayınımızda, endüstride ve bilimsel araştırmalarda sıklıkla kullanılan temel ince film üretim teknikleri tartışıldı. İnce film üretiminde kullanılan her bir temel tekniğin sahip olduğu avantajlar ve dezavantajlar ortaya konuldu. İnce filmlerin potansiyel uygulama alanlarına değinildi. Çalışmanın, temel ince film yöntemleri hakkında bilgi sahibi olmak isteyen kişiler için uygun olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] W. F. Smith (1986), Principles of Materials Science and Engineering, McGraw Hill Book Co., New York.
- [2] A. Goswami, Thin Film Fundamentals (New Age International, New Delhi, n.d.).
- [3] L. Vossen J and W. Kern (1991), Thin Film Processes II , 1st ed., Academic Press, San Diego.
- [4] S. Zhang and D. Zhao (2013), Aerospace Materials Handbook , 1st ed., CRC Press, Florida.
- [5] P. Louda, J. Achiev. Mater. 24, 50 (2007).
- [6] N. Aslan, M. Ş. Kurt, and M. Mehmet Koç (2022), Opt. Mater. (Amst). 126, 112229.
- [7] F. Yakuphanoglu and W. A. Farooq (2011), Synth. Met. 161, 379.
- [8] N. Aslan, B. Aksakal, B. Dikici, and Z. A. Sinirlioglu (2022), J. Mater. Sci. 57, 16858.
- [9] J. I. Ahuir-Torres (2023), J. Mater. Electron. DEVICES 1, 33.
- [10] J. I. Ahuir-Torres and M. C. Sharp (2022), Lasers Manuf. Mater. Process. 9, 454.
- [11] N. Yamamoto, H. Makino, T. Yamada, Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Ito, A. Ujihara, H. Hokari, H. Morita, and T. Yamamoto (2010), J. Electrochem. Soc. 157, J13.
- [12] S. Niyomsoan, W. Grant, D. L. Olson, and B. Mishra (2002), Thin Solid Films 415, 187.
- [13] H. Frey (2015) in Handb. Thin-Film Technol., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1–3.
- [14] L. Smardz, U. Köbler, and W. Zinn (1991), Vacuum 42, 283.
- [15] C. Shi, Z. Chen, G. Shi, R. Sun, X. Zhan, and X. Shen, (2012), Thin Solid Films 520, 4898.
- [16] K. Reichelt and X. Jiang, (1990), Thin Solid Films 191, 91.
- [17] J. A. Greer (2013), J. Phys. D. Appl. Phys. 47, 034005.



- [18] J. Vyskočil and J. Musil (1990), Surf. Coatings Technol. 43–44, 299.
- [19] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, and R. Bandorf (2010), Vacuum 84, 1354.
- [20] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna (2001), Appl. Surf. Sci. 169–170, 529.
- [21] J. O. Carlsson and P. M. Martin (2010), in Handb. Depos. Technol. Film. Coatings Sci. Appl. Technol., William Andrew Publishing, pp. 314–363.
- [22] D. H. Chen and X. R. He (2011), Mater. Res. Bull. 36, 1369.
- [23] R. G. Larson and T. J. Rehg (1997), in Liq. Film Coat., Springer, Dordrecht, pp. 709–734.
- [24] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, and P. C. Searson, J.(1998), Phys. D. Appl. Phys. 31, 1927.