



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

121183

DOKTORA TEZİ

**MODİFİYE POLİİMİDLER VE UYGULAMALARI**

**Hüseyin DELİGÖZ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**Danışman  
Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU**

**İkinci Danışman  
Yard.Doç.Dr. Tuncer YALÇINYUVA**


**ARALIK 2002**

121183


İSTANBUL

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**


Bu çalışma 27.12.2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.




Prof. Dr. Saadet Pabuccuoglu  
(Danışman İ.Ü.)




Prof. Dr. M. Ali Gürkaynak  
(İ.Ü.)



Prof. Dr. Tuncer Erciyes  
(İ.T.Ü.)



Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım  
(Y.T.Ü.)



Doç. Dr. Ahmet Kaşgöz  
(İ.Ü.)

## ÖNSÖZ

Yoğun geçen tez çalışmalarında, her zaman bilgi, birikim ve deneyimleriyle bana destek olan danışmanım Sayın Prof.Dr. Saadet Pabuccuoğlu'na sonsuz şükranlarımı sunarım. İkinci danışmanım Sayın Yard.Doç.Dr. Tuncer Yalçınıyuva'ya tez çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu her türlü destek ve yardım için en içten teşekkürlerimi sunarım. Tezimin gerçekleştirilmesi sırasında, bilimsel yorumlarından fazlaca yararlandığım, emekli hocamız Sayın Prof.Dr. Murat Orbay'a teşekkür etmeyi de bir borç bilirim.

Tez izleme komitesinde bulunan ve çalışmanın başlangıcında yorumlarıyla bizlere destek veren ancak yakalandığı hastalık nedeniyle aramızdan ayrılan çok sevgili hocamız Sayın Prof.Dr. Abdülkadir Kuyulu'yu rahmetle anarım. Tez izleme komitesinde bulunarak, bu çalışmanın hazırlanmasında emeği geçen Sayın hocalarım, Prof.Dr. Tunçer Erciyes ve Doç.Dr. Ahmet Kaşgöz'e en içten şükranlarımı sunarım.

Çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için gerekli olan kimyasal maddeleri temin eden POLİYA A.Ş. Genel Müdürü Sayın İsmet Çakar'a göstermiş olduğu yakın ilgi ve işbirliği için en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Elektiksel analizlerin gerçekleştirilmesinde, içten ve özverili yardımını görmüş olduğum, İ.Ü.Fizik bölüm öğretim üyelerinden Sayın Yard.Doç.Dr. Saffettin Yıldırım'a ve Siemens Sanayii ve Ticaret A.Ş'nin, Laboratuvar Müdürü Fizik Mühendisi Sayın Serhat Ergüven ve laboratuvar çalışanlarına teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

FTIR analizlerinin gerçekleştirilmesi sırasında yardımını gördüğüm, Mustafa Nevzat İlaç Sanayii A.Ş. Laboratuvar Müdürü Sayın Dr. İrfan Ünlüsayın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışma arkadaşlarım, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nın tüm elemanlarına da en içten şükranlarımı sunarım.

En müstesna teşekkürlerim ise, bu çalışmanın gerçekleşmesi esnasında her türlü yardım, destek ve özveriyi gösteren sevgili eşim Gülhan Deligöz ve biricik kızım Fatmanur Deligöz için olacaktır.

Hüseyin DELİGÖZ  
Aralık-2002

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	V
TABLO LİSTESİ	IX
KISALTMA LİSTESİ	X
TÜRKÇE ÖZET	XI
YABANCI DİLDE ÖZET	XII

1	Giriş	1
1.1	Heteroaromatik Polimerler	3
1.2.	Poliimidler	5
1.2.1.	Poliimid Üretim Yöntemleri	7
1.2.1.1.	Alifatik Diamin Bileşikleri ve Aromatik Tetrakarboksilik Asit Bileşiklerinden Poliimid Eldesi	7
1.2.1.2.	Aromatik Diamin Bileşiği ile Aromatik Dianhidrit Bileşiklerinden Poli(Amik Asit) (PAA) Oluşumu Üzerinden Poliimid Eldesi	8
1.2.1.2.1.	Aprotik Polar Çözücüde PAA oluşumu	9
1.2.1.2.2.	PAA Oluşumunda Yan Reaksiyonlar ve Etkileyen Diğer Faktörler	11
1.2.1.2.3.	PAA'ların Siklizasyonu	13
1.2.1.2.3.1.	PAA'ların Isıl Siklizasyonu	13
1.2.1.2.3.2.	PAA'ların Kimyasal Siklizasyon	13
1.2.1.3.	Aromatik Diamin Bileşiği ve Aromatik Dianhidrit Bileşiğinden Isıl Çözelti İmidizasyonu ile İki Kademeli Poliimid Eldesi	14
1.2.1.4.	Aromatik Dianhidrit Bileşiği ve Aromatik Diamin Bileşiğinden Tek Kademeli Yüksek Sıcaklık Çözelti Polimerizasyonu ile Poliimid Eldesi	14
1.2.1.5.	Aromatik Tetrakarboksilik Asit Diester Bileşikleri ve Aromatik Diamin Bileşiklerinden Poliimid Eldesi	15
1.2.1.6.	Aromatik Dianhidrit Bileşiklerinin Aromatik/Alifatik Dizosiyanat Bileşikleriyle Reaksiyonu İle Tek Kademedeki Poliimid Eldesi	16
1.2.2.	Poliimidlerin Kullanım Alanları	17
1.2.3.	Poliimid Filmlerin Elektriksel Özellikleri	19
1.2.3.1.	Polarizasyon ve Dielektrik Sabiti	20
1.2.4.	Modifiye Poliimidler	22

1.2.4.1.	Poli(Amid-İmid)	23
1.2.4.2.	Poli(Ester-İmid)	23
1.2.4.3.	Poli(Üretan-İmid)	24
1.2.4.3.1	Poliüretanların Hazırlanması	26
1.2.4.3.2.	Poliüretan Oluşumunda Meydana Gelebilecek Temel Reaksiyonlar	27
1.2.4.4.	Poli(İmid-siloksan)	28
1.2.4.5.	Poli(Eter-İmid)	29
1.2.4.6.	Florlanmış Poliimidlerin Sentezi	29
1.2.4.7.	Silisyum İçeren Poli(Üretan-İmid) Yapısındaki Modifiye Poliimidler	30
1.2.5.	Poliimid filmler ve Yüzey Örtü Maddelerine Uygulanan Isıl İşlemler (Curing)	31
1.2.5.1.	Alt Tabaka Hazırlama	32
1.2.5.2.	Yapışma Arttırıcılar	32
1.2.5.3.	Çözelti Kaplama	32
1.2.5.4.	Kurutma	33
1.2.5.5.	Sertleştirme	33
1.2.5.6.	Film Hazırlama	34
<b>2</b>	<b>Malzeme ve Yöntem</b>	<b>35</b>
2.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
2.2	Deneysel Yöntemler	36
2.2.1	Modifiye Poliimidlerin Hazırlanması	36
2.2.1.1.	İzosiyanat Uç Gruplu Si-Üretan Ön Bileşiğinin (İ-ÖB) Hazırlanması	36
2.2.1.1.1.	İ-ÖB'nin Saflandırılması	36
2.2.1.2.	İmidleşme Reaksiyonu ile Modifiye Poliimidin Hazırlanması	37
2.2.1.2.1.	İmidleşme Reaksiyonu Sonunda Elde Edilen Ürünün Saflandırılması	37
2.2.1.2.2.	Doğrudan Yöntemle Modifiye Poliimid Film Eldesi	37
2.2.1.3.	Diamin Bileşikleriyle Reaksiyonla Diamin Uç Gruplu Si-Üretan Ön Bileşiklerin (A-ÖB) Hazırlanması	37
2.2.1.3.1	A-ÖB'nin Saflandırılması	38
2.2.1.4.	A-ÖB'den Modifiye Poli(mik asit) Çözeltilerinin Hazırlanması	38
2.2.1.4.1.	Modifiye Poli(amik asit) Yapısındaki Reaksiyon Karışımının Saflandırılması	38

2.2.1.5.	Modifiye Poliimid Filmlerin Hazırlanması	39
2.2.1.6.	Klasik Poliimidlerin, Poli(Amik Asit) Üzerinden Hazırlanması	39
2.2.1.6.1.	Klasik Poliimid Filmlerin Hazırlanması	39
2.2.1.7.	Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimid Filmlerin Hazırlanması	40
2.2.1.7.1.	Poli(amik asit) Yapısındaki Reaksiyon Karışımının İzosiyanat Bileşikleriyle Reaksiyonu	40
2.2.1.7.2.	Poli(amik asit) Çözeltilerinden Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimid Filmlerin Hazırlanması	40
2.3.	Kullanılan Cihaz ve Analiz Yöntemleri	44
2.3.1.	Fourier Transform Infrared (FTIR)Spektroskopisi	44
2.3.2.	TGA/DTA Sistemi	44
2.3.3.	Filmlerin Elektriksel Özellikleri	44
2.3.3.1.	Alternatif Akım (AC) ve Doğru Akım (DC) Ölçümleri	44
2.3.3.2.	Dielektrik Dayanımı Tayini	46
2.3.3.3.	Nem Absorbsiyonu	46
2.3.4.	Filmlerin Fiziksel Özellikleri	46
2.3.4.1.	Sertlik Tayini	46
2.3.4.2.	Yapışabilirlik Testi	46
2.3.5.	Çözücüye Karşı Dayanım	47
2.3.6.	İzosiyanat Tayini	47
2.3.7.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	47
2.4.	Modifiye Poliimid ve Filmlerin hazırlanmasına ait denemeler	48
2.4.1.	İzosiyanat Uç gruplu Si-ürretan Ön Bileşiğin(İ-ÖB) Hazırlanmasına Ait Denemeler	48
2.4.2.	Doğrudan Yöntemle Modifiye Poliimid Hazırlanmasına Ait Denemeler	49
2.4.3.	Diamin Uç Gruplu Silisyum-üretan Ön Bileşiklerinin (A-ÖB) Hazırlanmasına Ait Denemeler	50
2.4.4.	Modifiye Poli(amik asit) Çözeltileri hazırlanmasına Ait Denemeler	51
2.4.5.	Klasik Yapıdaki Poliimidlerin Hazırlanmasına Ait Denemeler	54
2.4.5.1.	Klasik Poli(AmikAsit) Çözeltilerinin Hazırlanmasına Ait Denemeler	54
2.4.6.	Çapraz Bağlanmış ModifiyePoliimid Film Eldesine Ait Denemeler	56
2.4.6.1.	Poli(amik asit) ile İzosiyanat Bileşiklerinin Reaksiyonu	56
2.4.6.2.	Poli(amik asit)-İzosiyanat Bileşiklerinin Reaksiyon Ürünlerinden Film Hazırlanması	60

<b>3</b>	<b>Bulgular</b>	<b>61</b>
3.1	FTIR Spektrumları	72
3.2	Isıl Kararlılıklar	80
3.3	Elektriksel Özellikler	88
3.3.1.	Filmlerin AC Özellikleri	88
3.3.2.	Filmlerin DC Özellikleri	96
3.3.3.	Filmlerin Dielektrik Dayanımları	100
3.4.	Çözünürlük Özellikleri	102
3.5.	Nem Absorblama Özellikleri	104
3.6.	Filmlerin Fiziksel Özellikleri	106
<b>4</b>	<b>Tartışma ve Sonuç</b>	<b>108</b>
<b>5</b>	<b>Kaynaklar</b>	<b>116</b>
<b>6</b>	<b>Özgeçmiş</b>	<b>125</b>

## Şekil Listesi

Şekil 1.1.:	Kondenzasyon ve katılma poliimidleri	5
Şekil 1.2.:	Alifatik diamin bileşikleri ve aromatik tetrakarboksilik asit bileşiklerinden poliimid eldesi	7
Şekil 1.3.:	Aromatik diamin bileşiği ve aromatik dianhidrit bileşiklerinden poli(amik asit) (PAA) oluşumu üzerinden poliimid eldesi	8
Şekil 1.4.:	Poliimid oluşumu reaksiyon mekanizması	9
Şekil 1.5.:	Aromatik dianhidrit bileşikleri ve aromatik/alifatik dizosiyanat bileşiklerinden tek kademede poliimid eldesi	16
Şekil 1.6.:	Elektronik polarizasyon	21
Şekil 1.7.:	Atomik polarizasyon	21
Şekil 1.8.:	Araya polar bir madde konulduğu zaman polarizasyon	21
Şekil 1.9.:	İzosiyanat bileşiklerinin başlıca reaksiyonları	27
Şekil 2.1.:	Modifiye poliimid eldesi basamakları	41
Şekil 2.2.:	Doğrudan yöntemle modifiye poliimid üretimine ait reaksiyonlar	42
Şekil 2.3.:	PAA oluşumuyla modifiye poliimid üretimine ait reaksiyonlar	43
Şekil 2.4.:	Filmlerin AC ve DC özelliklerinin İncelenmesi	45
Şekil 3.1.:	Farklı izosiyanat bileşikleri kullanılarak elde edilen Deneme 1, Deneme 2 ve Deneme 3 ürünü bileşikleri FTIR spektrumları	74
Şekil 3.2.:	Deneme 1 ürünü İ-ÖB'nin ve bundan doğrudan yöntemle hazırlanan Deneme 5 ürünü modifiye poliimid filmin FTIR spektrumları	75
Şekil 3.3.:	Ön bileşiklerin, poli(amik asit)'in ve ısıtma işlemi sonucunda elde edilen modifiye poliimid filmin FTIR spektrumları	76
Şekil 3.4.:	PAA üzerinden ısıtma imidizasyonla hazırlanan klasik poliimid filmlerin FTIR spektrumları	77
Şekil 3.5.:	Klasik PAA ve bu ara bileşikten ısıtma imidizasyon işlemi sonucunda hazırlanan modifiye poliimid filmin FTIR spektrumları	78
Şekil 3.6.:	PMDA ve DDS'den hazırlanan poli(amik asit)'in farklı yapılarıdaki izosiyanat bileşikleriyle olan reaksiyonundan elde edilen Deneme 29-32 ürünleri çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin FTIR spektrumları	79
Şekil 3.7.:	İ-ÖB ve A-ÖB'lerin TGA eğrileri	82
Şekil 3.8.:	Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlerin TGA eğrileri	82
Şekil 3.9.:	PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin TGA eğrileri	83
Şekil 3.10.:	PAA üzerinden TDI ve MDI kullanılarak hazırlanan filmlerin TGA eğrileri	83



Şekil 3.11.:	Hazırlanan klasik poliimid filmlerin TGA eğrileri	84
Şekil 3.12.:	PMDA ve DDE'den hazırlanan PAA'nın izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanmasıyla oluşan filmlerin TGA eğrileri	85
Şekil 3.13.:	PMDA ve DDS'den hazırlanan PAA'nın izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanmasıyla oluşan filmlerin TGA eğrileri	85
Şekil 3.14.:	BTDA ve DDE'den hazırlanan PAA'nın izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanmasıyla oluşan filmlerin TGA eğrileri	86
Şekil 3.15.:	BTDA ve DDS'den hazırlanan PAA'nın izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanmasıyla oluşan filmlerin TGA eğrileri	86
Şekil 3.16.:	Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmin frekans-kapasite eğrisi	90
Şekil 3.17.:	PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin frekans-kapasite eğrileri	90
Şekil 1821.:	PAA üzerinden hazırlanan klasik poliimid filmlerin frekans-kapasite eğrileri	91
Şekil 3.19.:	MDI esaslı PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlere ait frekans- kapasite eğrileri	92
Şekil 3.20.:	TDI esaslı PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlere ait kapasite-frekans eğrileri	92
Şekil 3.21.:	Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmin frekans- dielektrik sabit eğrisi	93
Şekil 3.22.:	PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin frekans- dielektrik sabiti eğrileri	93
Şekil 3.23.:	PAA üzerinden hazırlanan klasik modifiye poliimid filmlerin frekans- dielektrik sabiti eğrileri	94
Şekil 3.24.:	MDI esaslı PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin frekans-dielektrik sabiti eğrileri	95
Şekil 3.25.:	TDI esaslı PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin frekans-dielektrik sabiti eğrileri	95
Şekil 3.26.:	Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmin gerilim-akım (I-V)eğrisi	97
Şekil 3.27.:	PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin gerilim-akım (I-V) eğrileri	97

- Şekil 3.28.: Klasik poliimid filmlere ait gerilim-akım (I-V) eğrileri 98
- Şekil 3.29.: MDI'nın PAA ile reaksiyonundan hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin gerilim-akım (I-V) eğrileri 99
- Şekil 3.30.: TDI'nın PAA ile reaksiyonundan hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin gerilim-akım (I-V) eğrileri 99



## Tablo Listesi

Tablo 1.1.:	Poliimidlerin bazı özellikleri	6
Tablo 1.2.:	30°C’de amik asit oluşumuna çeşitli çözücülerin etkisi	10
Tablo 1.3.:	İmid ve ilişkili bileşiklerin IR absorpsiyon bantları	12
Tablo 3.1.:	İ-ÖB’lerin hazırlanması	64
Tablo 3.2.:	Doğrudan yöntemle modifiye poliimidlerin hazırlanması	65
Tablo 3.3.:	A-ÖB’lerin hazırlanması	67
Tablo 3.4.:	Modifiye poli(amik asit) çözeltilerinin hazırlanması	68
Tablo 3.5.:	Klasik poliimidlerin hazırlanması	70
Tablo 3.6.:	Çapraz Bağlanmış Modifiye poliimidlerin hazırlanması	71
Tablo 3.7.:	Hazırlanan filmlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları	87
Tablo 3.8.:	Hazırlanan filmlerin değişik frekanslardaki dielektrik sabitleri ve dielektrik dayanımları	101
Tablo 3.9.:	Hazırlanan filmlerin çözünürlük özellikleri ve nem absorblama değerleri	105
Tablo 3.10.:	Hazırlanan filmlerin fiziksel özellikleri	107

## KISALTMA LİSTESİ

### Kısaltma

DSiD  
TDI  
MDI  
HMDI  
PMDA  
BTDA  
PAA  
FTIR  
TGA  
SEM  
T<sub>m</sub>  
T<sub>g</sub>  
DMAc  
DMF  
NMP  
DMSO  
TMU  
THF  
DDE  
DDS  
ODCD  
ILD  
AC  
DC  
PEI  
Si-TI  
İ-ÖB  
A-ÖB  
I-V

### Açık Adı

Difenilsilandiol  
Toluen diizosiyanat  
Difenilmetan diizosiyanat  
Hekzametilen diizosiyanat  
Piomellitik dianhidrit  
Benzofenontetrakarboksilik dianhidrit  
Poli(amik asit)  
Fourier Infrared Spektroskopisi  
Termogravimetrik Analiz  
Taramalı Elektron Mikroskopu  
Kristal erime sıcaklığı  
Camsı geçiş sıcaklığı  
Dimetilasetamid  
Dimetilformamid  
N-metil 2-pirolidon  
Dimetilsülfoksit  
Tetrametilüre  
Tetrahidrofuran  
Diaminodifenileter  
Diaminodifenilsülfon  
Ortodiklorobenzen  
Ara tabaka yalıtkanı  
Alternatif akım  
Doğru akım  
Poli(eter-imid)  
Silisyum tetraizosiyanat  
İzosiyanat uç gruplu silisyum-üretan ön bileşiği  
Diamin uç gruplu silisyum-üretan ön bileşiği  
Akım-Gerilim

## Özet

### Modifiye Poliimidler ve Uygulamaları

Bu çalışmada, ilk defa silisyum içeren poli(üretan-imid) yapısında modifiye polimerlerin sentezi iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca poli(amid-imid) yapısında çapraz bağlanmış polimerler hazırlanmıştır. Bu polimerlerden ara tabaka yalıtkanı olarak kullanılabilen elektriksel özelliklere sahip filmler hazırlanmıştır.

Silisyum içeren poli(üretan-imid) yapısında modifiye polimerlerin hazırlanmasında kullanılan, birinci yöntem, izosiyanat uç gruplu Si-üretan ön bileşiğinin (İ-ÖB) tetrakarboksilik dianhidrit bileşiği ile doğrudan reaksiyonudur. İkinci yöntem ise diamin uç gruplu Si-üretan ön bileşiğinin (A-ÖB) tetrakarboksilik dianhidrit bileşiği ile reaksiyonundan hazırlanan poli(amik asit) (PAA) ara ürünün ısıtım imidizasyonudur. Ayrıca PAA'nın değişik izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanması ile poli(amid-imid) yapısında polimerler de hazırlanmıştır. Modifiye poliimidlerin özelliklerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla, PAA'nın ısıtım imidizasyonu sonucunda klasik poliimidler elde edilmiştir. Hazırlanan tüm polimerlerden aplikatör ile cam plakalar üzerine filmler çekilmiştir. Bu filmler, FTIR, TG analizleri ve AC/DC ölçümleri gerçekleştirilerek karakterize edilmiştir. Ayrıca, filmlerin, dielektrik dayanımları, çözünürlük özellikleri, nem absorpsiyonları ve diğer fiziksel özellikleri (sertlik, yapışma v.b.) incelenmiştir.

PAA üzerinden hazırlanan silisyum içeren modifiye poliimid filmlerde, elektriksel özelliklerin klasik filmlere göre daha üstün olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan tüm filmlerin yüksek gerilimler altında dahi kararlılıklarını korudukları görülmüştür. Ayrıca polimer omurgası üzerindeki silisyum varlığının, nem absorpsiyon değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Hazırlanan tüm filmlerin, üstün çözücü dayanımları, iyi yapışabilirlik ve sertlik özellikleri nedeniyle koruyucu yüzey örtü maddesi olarak da kullanılabilenliği tespit edilmiştir.

## Summary

### Modified Polyimides and Their Applications

In this study, for the first time, the syntheses of modified polyimides in the form of silicon containing poly(urethane-imide) have been carried out by two different methods. In addition, cross-linked poly(amide-imide)'s have been prepared. Modified polyimide films with excellent electrical properties, that can be used as Interlayer Dielectric (ILD) have been prepared.

The first method used in preparation of modified polyimides is the direct reaction of Si-urethane prepolymer having isocyanate end groups (I-ÖB) with tetracarboxylic dianhydride compounds. The second method is the thermal imidization of PAA intermediate that are prepared by the reaction of Si-urethane prepolymer having diamine end groups (A-ÖB) with tetracarboxylic dianhydride compounds. In addition, poly(amide-imide)'s have been synthesized by crosslinking of PAA with different isocyanate compounds. Conventional polyimides have been prepared by the thermal imidization of PAA intermediate in order to compare properties of modified polyimides with conventional ones. Films have been prepared on glass plates by doctor blade for all types of obtained polymers. These films have been characterized by FTIR, TG analyses and AC/DC measurements. Moreover, dielectric strength, solubility, moisture uptake, hardness and adhesion properties of the films have been investigated.

We found that silicon containing modified polyimide films, prepared by the thermal imidization of PAA intermediate, have superior electrical properties than conventional polyimide films have. It is observed that all prepared films have high electrical stabilities even under high voltages. We also found that the presence of silicon the polymer backbone decreases moisture uptake. These modified polyimide films can be used as protective coating due to their excellent solvent resistance, adhesion and hardness properties.

## 1. Giriş

Son yıllarda üstün özellikler gösteren polimerlere olan ihtiyacın artması nedeniyle nitelikli, üstün özelliklere sahip polimerik malzemelerin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmıştır. İleri teknoloji malzemeleri kapsamındaki bu tip polimerler arasında poliimidler, yüksek sıcaklıktaki kararlılıkları, üstün mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle, özellikle yarı iletken malzeme uygulamalarında ara tabaka yalıtkanı olarak, metal ve kompozitlerin yapıştırılmalarında yapıştırıcı ve kaplama olarak, kompozit malzemelerde polimer matrisi olarak, sivil ve askeri amaçlı olarak kullanılan elektronik malzemeler ve kara taşıtlarının üretiminde ve son yıllarda da özellikle seçimli gaz geçirgenliği nedeniyle membran sanayiinde kullanılmaktadır [1-4].

Polimidler yukarıda belirtilen üstün özelliklerine rağmen, özellikle yüksek camı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve erime noktasına ( $T_m$ ) sahip olmaları, yaygın olarak kullanılan çözücülerde çözünmemeleri nedeniyle polimerin işlenmesinde güçlükler ortaya çıkmakta, bu ise teknik sorunlara neden olabilmektedir. Bu teknik sorunları ortadan kaldırmak için, mükemmel ısı dayanım ve elektriksel özellikleri değiştirmeksizin, ya poliimid omurgası üzerine esnek gruplar içeren yapıların yerleştirilmesi ya da bu polimerlerin kopolimerlerinin hazırlanması gerçekleştirilmiştir ve bu konuda birçok çalışma yayınlanmıştır [5-25].

Çalışmamızda, son 15 yıl için yaptığımız kaynak araştırmaları sırasında da rastlanılmayan, silisyum içeren poli(üretan-imid) yapısında modifiye poliimidler hazırlanmıştır. Bu tür bir modifiye poliimidlerin hazırlanması, polimer iskeletinde bulunan üretan gruplarının ve silisyum miktarının hazırlanan filmin yapılaşma özelliklerini arttıracığı ve aynı zamanda polimer zincirindeki silisyum varlığının da dielektrik ve nem absorplama özellikleri iyileştireceği düşünülmüş ve gerçekleştirilmiştir. Ayrıca poliimidlerin bu üstün özelliklerini koruyarak, yüzey örtü maddesi olarak kullanılacak nitelikte çözünebilir yeni tip modifiye poliimidlerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle difenilsilandiol (DSiD) ve üç farklı diizosiyanat bileşiği, toluen diizosiyanat (TDI), difenil metan diizosiyanat (MDI) ve heksametilen diizosiyanat (HMDI) kullanılarak izosiyanat uç gruplu silisyum-üretan ön bileşiği hazırlanmış, takiben bu ön bileşik kullanılarak iki ayrı yöntemle modifiye poliimidler hazırlanmış ve film olarak uygulanmıştır. Birinci yöntemde, bu ön bileşiğin, ekivalen miktardaki iki ayrı aromatik tetrakarboksilik dianhidrit bileşikleri olan, piromellitik dianhidrit (PMDA) ve benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA) ile reaksiyonuyla, doğrudan yöntemle modifiye poliimidler sentezlenmiştir. İkinci yöntemde ise bu ön bileşiğin önce, diamine bileşiğiyle reaksiyonundan diamin uç gruplu silisyum-üretan ön bileşiği hazırlanmıştır. Bu ön bileşikler ekivalen miktarda iki ayrı aromatik tetrakarboksilik dianhidrit bileşiğiyle (PMDA ve BTDA) reaksiyona sokularak poli(amik asit)(PAA)

elde edilmiş ve bunlardan ısı ile imidizasyonla yeni modifiye poliimidler hazırlanmıştır. Elde edilen modifiye poliimid veya poli(amik asit) çözeltilerinden filmler hazırlanmıştır.

Ayrıca karşılaştırma amacıyla, dört ayrı yapıda klasik (konvansiyonel) poliimid, PAA kademesi üzerinden ısı ile işlem sonucunda hazırlanmıştır. Yine karşılaştırma amacıyla hazırlanan çapraz bağlanmış poli(amid-imid) yapısındaki polimerler ise, bu dört farklı yapıdaki klasik PAA çözeltilerinin kullanılarak değişik izosiyanat bileşikleriyle reaksiyonunu takiben ısı ile işlem sonucunda hazırlanmıştır. Elde edilen tüm ara ürünlerin, modifiye poliimidlerin ve karşılaştırma ürünlerinin FTIR spektroskopisi ile yapıları aydınlatılmış ve TGA ile ısı kararlılıkları incelenmiştir. Filmlerin ise yapışabilirlikleri, sertlikleri, elektriksel özellikleri (dielektrik dayanımı, dielektrik sabiti), çözünürlükleri ve nem absorpsiyon değerleri belirlenerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca filmlerden bazılarının SEM analizleri ile filmlerin yüzeylerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.





## 1.1. Heteroaromatik Polimerler

1950'li yılların başlarında, özellikle uzay ve askeri alanlardaki uygulamalarda ısıya dayanıklı, 200°C ve üzerindeki sıcaklıklarda özelliklerini koruyabilen, yüksek sıcaklığa dayanıklı polimerlere duyulan yoğun istek üzerine, bu polimerler üzerinde birçok araştırma yapılmış ve bu araştırmaların bir kaçı ticari önem kazanmıştır [1]. 1988 yılında bu polimerlerin pazar payı yaklaşık 2,3 milyar \$ olmuş ve geçen yüzyılın sonunda ise pazar payı yaklaşık 2 katına yükselmiştir [1].

Yüksek sıcaklığa dayanıklı polimerlerin arasında poliimidler bu pazar payının yaklaşık % 25'lik bir kısmına sahiptir[1]. Bu polimerler başlıca film ve kaplama olmak üzere ve son yıllarda da yapıştırıcı, yalıtkan, yüzey örtü maddesi ve membran olarak sıklıkla kullanılmaktadır[1-4].

Mekanik ve fiziksel özelliklerin mükemmel kombinasyonu, kimyasal inertlik ve yüksek sıcaklıktaki performansları nedeniyle çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır[1,4]. Başlıca;

- Elektronik ve mikroelektronik malzemeler (elektronik devreleri, esnek kablolar ve yalıtkanlar vb.)
- Kimyasal prosesler ve enerji jeneratörleri için kullanılan boruların yüzey örtü kaplamalarında.
- Jet motoru parçaları (fan bıçakları)
- Nükleer reaktör komponentleri (yalıtım ve yapısal parçalar)
- Ateşe dayanıklı malzemeler (koruyucu giysiler)
- Otomotiv sanayiinde (düğmeler ve elektrikli parçalar)
- Tıbbi Cihazlar (protezler, bio-implantlar ve diş malzemeleri)

Ticari olarak en çok bilinen yüksek sıcaklığa dayanıklı polimerleri olarak; poliimid, poli (arilen eter), poli(fenilen sülfid), poli(amid imid), poli benzimidazol, poli amid, siyanat reçineleri ve organik florlu polimerler gösterilebilirler.

Heterosiklik polimerlerin üretimi, adım (kondenzasyon) polimerlerinin genel kimyasını içerir. Genellikle adım reaksiyonları basit bir reaksiyon olmayıp, çok basamaklı polikondenzasyon prosesi, tersinir olmayan son siklizasyon basamağı tarafından takip edilir. Aromatik ve heterosiklik yapıların birbirine doğrudan bağlanması polimer yapısında, çok sert zincire, yüksek sıcaklıklarda iyi mekaniksel özelliklere, yüksek kristal erime noktası ( $T_m$ ) ve yüksek camı geçiş sıcaklıklarına ( $T_g$ ) na neden olur. Aynı zamanda, zincirin aromatik yapısının yüksek bağlanma enerjisi

dolayısıyla, polimerin kimyasal maddelere de dayanıklı olmasına neden olur. Heterosiklik makromolekülün az veya çok simetrik yapısına bağlı olarak, kristal yapıya veya amorf polimerleri elde etmek mümkündür. Fakat polimerlerin yüksek kristal erime noktasına ( $T_m$ ) ve camsı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) sahip olması nedeniyle kullanımlarını sınırlamaktadır. Heterosiklik grupların, polimer omurgasına eklenmesiyle, mekanik özellikler, işlenebilirlik,  $T_g$ , kristalinite ve ısı kararlılık özelliklerini iyileştirirler. [4]

Eğer bir polimer örneği film, yüzey örtü maddesi veya membran olarak kullanılacaksa, ya siklize olmuş yüksek molekül ağırlıklı heterosiklik yapıdakileri çözültüde tutacak özel bir çözücü bulunmalı ya da yüksek molekül ağırlıklı çözünebilir ön polimerler (precursor) kullanılmalıdır. Bu ön polimer, çözücünün ayrılmasından sonra katı halde ısı siklizasyona uğratılır.

Eğer polimer yapıştırıcı, laminat veya yüzey örtü maddesi olarak kullanılacaksa, iki yöntem uygulanabilir. Birinci yöntemde aromatik ve heterosiklikler arasında ya esnek bağlar ya da hacimli yan grup taşıyan özel, termoplastik yapıda bir polimerin, ikinci yöntemde ise ısı işlem süreci süresince molekül ağırlığındaki artışa bağlı olarak, düşük molekül ağırlıklı heterosiklik polimerlerin sentezi gerçekleştirilir.

Heterosiklik polimerler ve kopolimerler ise ;

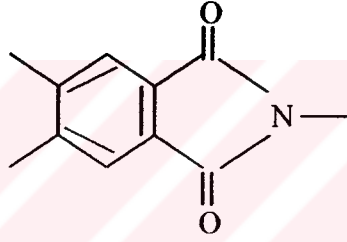
1. Polikinolinler
2. Polibenzimidazoller, Polibenzazoksazoller ve Polibenzotiyazoller
3. Poliimidler

şeklinde başlıca üç ana grup altında sınıflandırılabilirler.

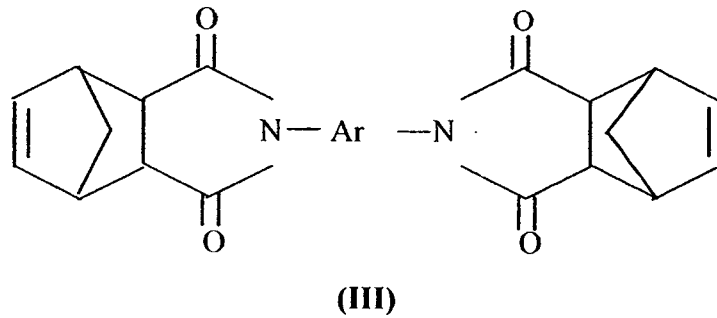
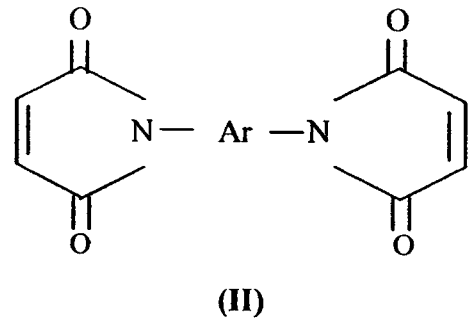
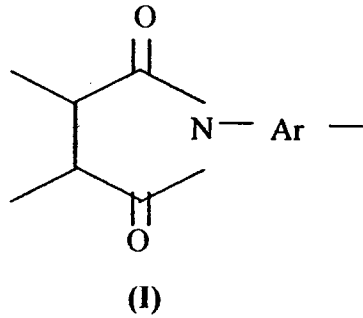
## 1.2. POLİİMİDLER

Poliimidler ilk defa 1908 yılında Bogert ve Renshaw tarafından hazırlanmıştır[5]. Günümüzde geniş ölçüde kullanılmaktadırlar ve ısıya dayanıklı polimerler sınıfının en eski üyesidir [1-25]. Yüksek ısı kararlılıkları, çok iyi mekanik ve boyutsal kararlılıkları, mükemmel dielektriksel özellikleri, düşük nem absorpsiyonu, ateş ve radyasyon dayanımı nedeniyle kullanımları hızla gelişerek ve ileri teknoloji malzemeleri arasında önemli bir yer tutmaktadır [26]. Elektronik, elektriksel yalıtkan malzeme, membran, yapıştırıcı ve kaplama, elyaf ve uzay gibi çeşitli endüstrilerde kullanılırlar.

Poliimidler, polimer omurgası üzerindeki ftalimid yapısının varlığıyla karakterize edilebilirler.



Başlıca 2 tip poliimid üretilmektedir. 1) kondenzasyon poliimidleri, zincirsel polimerler (I) 2) katılma poliimidleri başlıca bismaleimid (II) ve bisnadimid (III)



Şekil 1.1.: Kondenzasyon ve katılma poliimidleri.

Poliimidler zincirsel yapıya sahip olmakla birlikte termoplastikler gibi davranmazlar. Poliimid zincirleri aromatik zincirlerle birlikte heterosiklik gruplarında içermektedir ve sonuç olarak bu gruplar arasındaki çoklu bağlar dolayısıyla, polimerler yüksek ısı kararlılıkları ile karakterize edilirler. Poliimidler mekanik özelliklerini ve ısı kararlılıklarını yaklaşık 500-550°C ye kadar korurlar. Poliimidlerin ısı kararlılıkları ana omurga zinciri üzerindeki gruplara bağlı olup eğer ana polimer zinciri üzerindeki imid grupları ile birlikte daha az dayanıklı gruplar yer alırsa polimerin ısı kararlılığı düşer fakat daha çözünebilir ve işlenebilir hale gelir. Poliimidlere ait bazı özellikler aşağıdaki Tablo 1'de verilmiştir [1,2].

Tablo 1.1.: Poliimidlerin bazı özellikleri

Yoğunluk (g/dL)	1,41-1,47	
Kırılma İndisi	1,70-1,80	
Çözünürlük	Derişik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'te çözünmez veya dumanlı HNO <sub>3</sub> 'te bozunur.	
Kristalinite	Genellikle Kristallenebilir.	
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	280-385	
% Uzama	70	25 °C
	60	300 °C
	120	500 °C
Gerilim Dayanımı (Mpa)	172	25 °C
	69	300 °C
	28	500 °C
Dielektrik Sabiti, (1kHz)	3,1-3,7	23 °C
	2,8-3,2	200 °C
Dielektrik Dayanımı, V/µm	180-270	23 °C
	180-230	200 °C

Konvensiyonel kondenzasyon poliimidleri, diamin ve dianhidrit bileşiklerinden tek kademe çözelti polimerizasyonu veya çözelti polimerizasyonu ve katı halde ısı işlemi içeren, 2 basamaklı bir prosesi içeren reaksiyonlar ile elde edilir. Günümüzde, özellikle mikroelektronik ve opto elektronik sanayii uygulamalarında kullanılan ince film poliimidler, poliamik asit (PAA) ara ürünü çözeltilisinden hazırlanırlar [27].

## 1.2.1. Poliimidlerin Üretim Yöntemleri

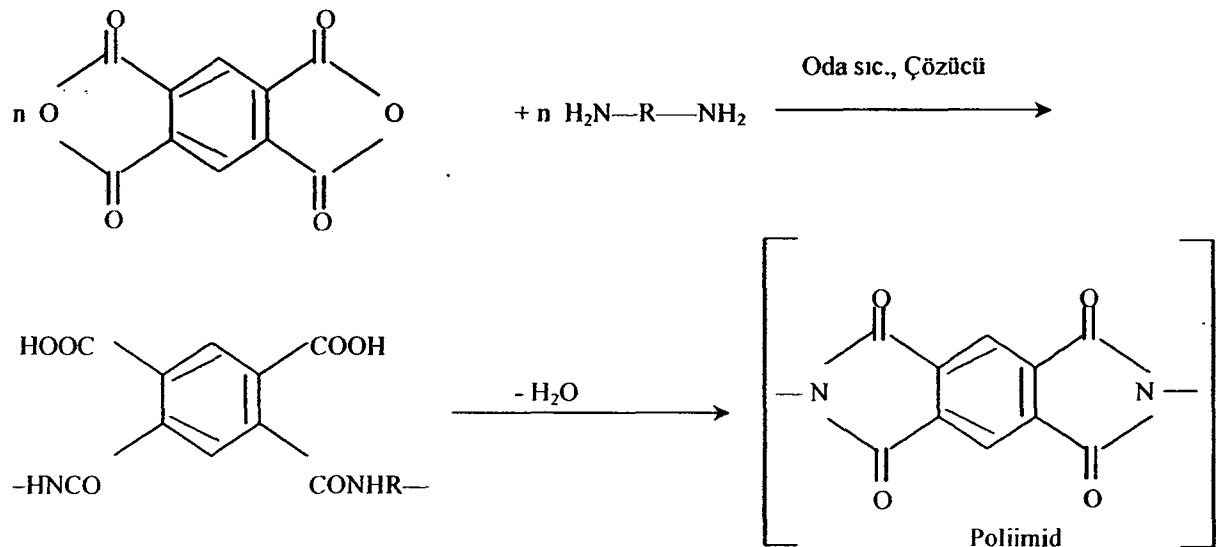
Poliimidler aşağıda belirtildiği şekilde şu yöntemlere göre üretilmektedir.

### 1.2.1.1. Alifatik Diamin Bileşikleri ve Aromatik Tetrakarboksilik Asit Bileşiklerinden Poliimid Eldesi

Edward ve Robinson poliimid sentezindeki ilk çalışmalarında [28], tetrakarboksilik asitler ve bunların ester türevlerini kullanmıştır. Karboksilik asitler diamin bileşikleriyle, tuzları meydana getirmek üzere reaksiyona sokulur. Bu tuzlar 200°C üzerindeki sıcaklıklarda, poliimidleri oluşturmak üzere ısı olarak imidleştirilirler. PMDA ve aromatik diamin esaslı yüksek molekül ağırlıklı PAA ara ürünlerinden kolay işlenemeyen (çözünürlük özellikleri kötü) poliimid hazırlanabilir, aynı monomerleri kullanarak daha kolay işlenebilir poliimid hazırlamak içinse tek kademeli çözelti veya eriyik polimerizasyonu tercih edilir.

Eriyik polimerizasyonunda, ilk ısıtma kademesinde yüksek eriyik viskoziteli olmaması ve yüksek molekül ağırlığına sahip PAA ara ürünlerin hazırlanması nedeniyle tetrakarboksilik asitlerin kullanımı avantajlıdır. Diğer bir avantajıda onların kararlılıkları ve saflandırılma kolaylığıdır.

Klasik olarak, alifatik poliimidler, bir diamin bileşiği tuzu ve bir tetrakarboksilik asit tuzunun eritişi ile hazırlanabilir veya bir diamin bileşiği ile bir diasit diester bileşiğinden hazırlanırlar [24,29].



Şekil 1.2.: Alifatik diamin bileşikleri ve aromatik tetrakarboksilik dianhidrit bileşiklerinden poliimid eldesi.

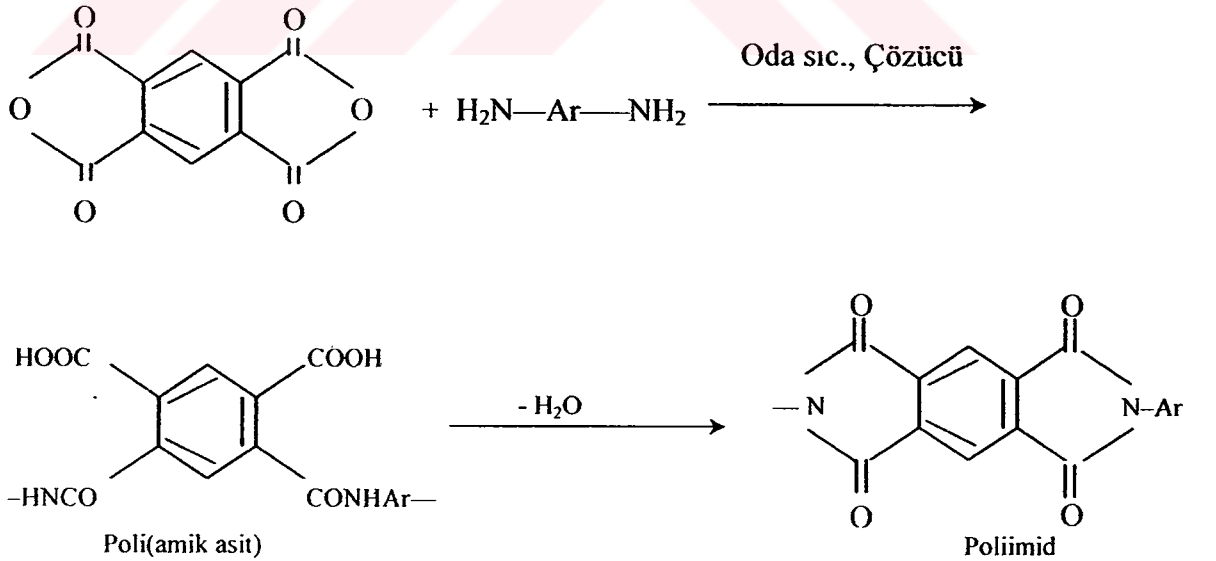
110-138°C'de reaksiyondan sonra düşük molekül ağırlıklı ürün, poliimid üretimi için 250-300°C'ye ısıtılır. Bu yöntem, polimerizasyon şartları boyunca eriyik halde kalmaları gereken ve özellikle, erime noktaları yeterince düşük poliimidleri için sınırlıdır.

### 1.2.1.2. Aromatik Diamin Bileşiği ile Aromatik Dianhidrit Bileşiklerinden Poli(amik asit) (PAA) Oluşumu Üzerinden Poliimid Eldesi

Poliimid üretimi için kullanılan en yaygın yöntem olup bir aromatik tetrakarbonsilik dianhidrit bileşiği ile aromatik diamin bileşiğinin iki aşamalı kondenzasyon reaksiyonudur [1-4,6,10,13,14,16,20-24,30-53].

Birinci kademede, çözünebilir bir ara ürün olan PAA oluşumu gerçekleştirilir ve ikinci kademede ise PAA ısıtıcı veya su çekici reaktifler kullanılarak halka kapanması yoluyla kimyasal imidizasyon işlemi sonucunda poliimide dönüştürülür

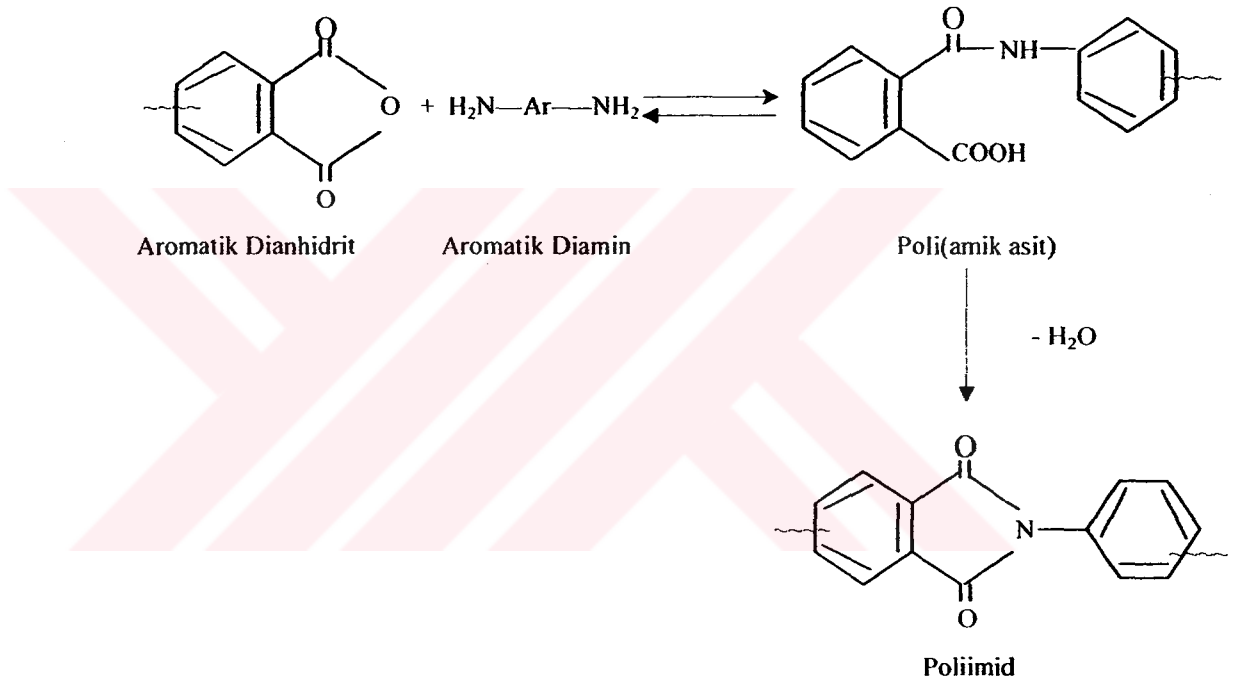
Bu yöntemin avantajı, meydana gelen ara ürün PAA'nın çözülebilir olması ve kolaylıkla işlenebilir olduğu için PAA formunda uygulanması ve uygulandığı yerde ısıtıcı işlemle imidleştirilebilmesidir.



Şekil 1.3.: Aromatik diamin bileşiği ve aromatik dianhidrit bileşiklerinden poli(amik asit) (PAA) oluşumu üzerinden poliimid eldesi.

### 1.2.1.2.1. Aprotik Polar Çözücüde PAA Oluşumu

Aslında basit gibi görünen bu proses, bir çok temel reaksiyonla ilgilidir. Diamin ve dianhidrit bileşikleri arasındaki reaksiyonun ilk kademesinde, aromatik diamin bileşiğinin, tetrakarboxilik dianhidrit bileşikleriyle, dimetil asetamid (DMAc), dimetil formamid (DMF), N-metil pirolidon (NMP), dimetil sülfoksit (DMSO) gibi polar aprotik bir çözücü içerisinde düşük sıcaklıkta (10-35°C) polikondenzasyon reaksiyonundan hızlı bir şekilde PAA elde edilir. Reaksiyon mekanizması incelenecek olursa, amin grubunun, anhidrit grubunun karbonil karbonu üzerine nükleofilik etki mekanizmasını içermektedir. Takiben, halkanın açılması ve amik asit gruplarının oluşumu meydana gelmektedir.



Şekil 1.4.: Poliimid oluşumu reaksiyon mekanizması.

Çoğu zaman geri yöndeki reaksiyon hızı daha fazla olduğu için tek yönlü bir reaksiyon olarak gözlenir. Bu yüzden reaksiyon şartları ayarlanırken, ileri yöndeki reaksiyonun lehine olacak şekilde ayarlanmalıdır. Aminlerin açılma reaksiyonu eksotermik bir reaksiyondur ve düşük sıcaklıklarda çalışmak denge lehinedir. Bir dipolar çözücü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda, ileri yöndeki reaksiyon, 2. dereceden bir reaksiyon ve geri yöndeki reaksiyon ise 1. dereceden bir reaksiyondur. Sonuç olarak, yüksek monomer konsantrasyonları, daha yüksek molekül ağırlıklı PAA elde edilmesi lehinedir.

Bilindiği üzere ortamdaki suyun PAA üzerinde hidrolizleyerek bozunduruca bir etkisi vardır. Ortamda bulunan su büyüyen zincirin veya başlangıç monomerinin anhidrit özelliğinin hidrolizlenerek kaybolmasına neden olur. Gerçekte, katı durumdaki dianhidrit bileşiğinin çözülmüş olana göre, neme karşı daha az duyarlı olması nedeniyle, daha yüksek molekül ağırlıklı PAA elde etmek için, dianhidrit bileşiğinin katı durumda ilave edilmesi gerekmektedir. Reaksiyon sıcaklığı genellikle oda sıcaklığı civarındadır (10-35°C). Yüksek sıcaklıklar, su çıkışıyla birlikte, imidizasyona, dolayısıyla düşük molekül ağırlıklı poliimidin çökmesine yani zincir büyümesinin durmasına neden olur.

Dianhidrit bileşikleri diamin bileşikleriyle reaksiyona girdiklerinde ortamın viskozitesi, kullanılan çözücünün yapısına bağlı olup DMSO içindeki viskozite>DMAC içindeki viskozite>DMF içindeki viskozite şeklinde değişir

PAA oluşumunda kullanılan çözücüler önemli bir rol oynamaktadır. En yaygın olarak kullanılan dipolar aprotik amid çözücüler, DMF, DMAC, NMP ve TMU (tetrametil üre) dir. Sülfoksit bileşiği olarak da, dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılabilir ancak düşük ısı kararlılığı ve imidizasyon süresince çözücünün uzaklaştırılma güçlüğü nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu çözücülerin önemli bir özelliği de bazik olmalarıdır. Başlangıç maddelerinden aromatik diamin zayıf baz, dianhidrit bileşiği ise nonprotiktir. Meydana gelen amik asit ise asittir. Kuvvetli asit-baz etkileşimi (amik asit ve amid çözücü arasında), reaksiyonun eksotermik olmasının ana kaynağıdır ve en önemli sürükleyici güçlerden biridir. Yüksek polarite ve yüksek bazikliğe sahip çözücülerde reaksiyon hızının daha yüksek olması beklenmektedir. Bununla birlikte, m-kresol gibi asidik karakterli çözücülerde reaksiyon hızı, DMAC'e göre daha yüksektir, bu da asitler tarafından katalizlenen aminin açılasyon reaksiyonunu gösterir. THF gibi düşük bazik çözücüler ise, kuvvetli bir asit olan amik asit oluştuktan sonra, bir katalizör gibi davranmaktadır.

Tablo 1.2: 30°C'de amik asit oluşumuna çeşitli çözücülerin etkisi.

Anhidrit	Amin	Çözücü	K <sub>1</sub> (l/mol.s)	K <sub>2</sub> (l/mol.s)
Ftalik	Anilin	DMAC	0,0850	—
"	"	Asetonitril	0,00102	3363
"	"	THF	0,000387	7,17
"	"	m-kresol	0,685	7,34



### 1.2.1.2.2. PAA Oluşumunda Yan Reaksiyonlar ve Etkileyen Diğer Faktörler

Yukarıda da belirtildiği üzere PAA oluşumu, monomerlerin reaktivitesi ve kullanılan çözücünün yapısına bağlıdır. Ana reaksiyonun beraberinde bir çok önemli yan reaksiyon meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar, düşük monomer reaktivitesi veya düşük monomer konsantrasyonu nedeniyle göreceli olarak yavaş meydana gelen diaminin açilasyonu reaksiyonlarıdır.

PAA çözeltideyken küçük bir miktar anhidrit grubu her zaman denge konsantrasyonunda bulunur. Bu miktar küçük de olsa, oluşan PAA'nın hidrolitik bozunmasında önemli bir yer tutmaktadır. Suyun bulunması durumunda ise anhidrit grubu ortodikarboksilik asit grupları oluşturmak üzere hidrolizlenir.

Monomerler veya çözücüler safsızlık olarak su içermesine rağmen, amik asit gruplarının imidizasyonu ile meydana gelen suya da dikkat etmek gerekmektedir. İmidizasyon hızına, dolayısıyla su oluşum hızına rağmen, ılımlı sıcaklıklarda düşük ve uzun süreli depolamalarda, molekül ağırlığında bir düşüşe neden olmaktadır. Trost ve Kesse adlı bilim adamları, PMDA ve DDE arasındaki reaksiyonu 35°C'de, % 11'lik katı madde içeriği ile DMAc çözücü içerisinde incelemişler ve 21 gün sonra amik asit'in % 20'sinin imide çevrildiği bildirilmiştir. Tekabül eden su çıkışı ise çözeltideki suyun % 0,19'una eşittir. Bu sebeple uzun süreli depolamalar gerekli ise bir sonraki işleme kadar özelliklerini koruması amacıyla, poli(amik asit) çözeltisi soğukta saklanmalıdır[2].

Monomerlerin ilave sırası da molekül ağırlığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Molekül ağırlığındaki değişimin, başlangıçta oluşan PAA'in molekül ağırlığını etkileyen ana etken olduğunu gösterilmiştir [54]. Tipik bir polimerizasyonda, kısmen çözünmez bir dianhidrit bileşiği olan PMDA, yüksek konsantrasyonda PAA çözeltisi hazırlamak üzere, diamine çözeltisi üzerine katılmış veya çamur şeklinde ilave edilmiştir. Bu şartlar altında, reaksiyon yavaş olarak ilerler ve dianhidrit bileşiğinin katı fazı ile diamine çözeltisinin ara yüzeyinde meydana gelen polimerizasyon ile reaksiyon ilerler.

Diamine ve dianhidrit bileşiklerinden hazırlanan PAA oluşum reaksiyonu eksotermik bir reaksiyon ve eğer reaksiyon karışımı ısıtılırsa, reaksiyon reaktanların lehine döner ve bu dönüşüm yüksek miktarda anhidrit ve amino gruplarıyla dolayısıyla daha yüksek molekül ağırlığı ile sonuçlanır.

Katı fazda meydana gelen kimyasal değişimlerin derecesini tayin etmek için gerekli analitik yöntemler sınırlıdır. En sık kullanılan yöntem ise FTIR'dır. İmidizasyonun kalitatif ve kantitatif analizi için bazı absorpsiyon bantları yararlıdır. 5 halkalı aromatik imidlerin, niceliği için bazı karakteristik absorpsiyon bantları kullanılmaktadır. En kuvvetli absorpsiyon bandı  $1720\text{ cm}^{-1}$  (C=O simetrik gerilim) meydana gelir. Bununla birlikte bu bant  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O)'deki kuvvetli karboksilik asit tepesini örter. Bu sebeple daha yararlı imid absorpsiyon bantları  $1780\text{ cm}^{-1}$  (C=O) asimetrik gerilim) ve  $1380\text{ cm}^{-1}$  (C-N gerilimi) ve  $725\text{ cm}^{-1}$  de ki bantlardır. (C=O bükülmesi). Anhidritlerin absorpsiyonu  $1780\text{ cm}^{-1}$  ve  $1720\text{ cm}^{-1}$ civarında olur. Karboksilik asit grupları,  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O) ve  $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (OH) ve amid bantları,  $1660\text{ cm}^{-1}$  (C=O amid I),  $1550\text{ cm}^{-1}$  (C-NH, amid II) ve  $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ (NH) bantları, sıklıkla geniş bir pik gözlenir.

Tablo1.3: İmid ve ilişkili bileşiklerin IR absorpsiyon bantları.

Bileşikler	Absorpsiyon Bantları ( $\text{cm}^{-1}$ )	Şiddet	Orijin
Aromatik İmidler	1780 1720 1380 725	kuvvetli çok kuvvetli kuvvetli kuvvetli	C=O asimetrik gerilmesi C=O simetrik gerilmesi C-N gerilmesi C=O eğilmesi
Amik asitler	2900-3200 1710 1660 (amid I) 1550 (amid II)	orta kuvvetli kuvvetli orta	- COOH ve - NH <sub>2</sub> C=O (COOH) C=O (CONH) C-NH
Anhidritler	1820 1780 720	orta kuvvetli kuvvetli	C=O C=O C=O
Aminler	≈3200	Zayıf	NH <sub>2</sub> simetrik ve asimetrik yapı

### 1.2.1.2.3. PAA' ların Siklizasyonu

Poli (amik asit)'lerin siklizasyonu ısı ile işlemle veya kimyasal olarak başlıca iki şekilde gerçekleştirilir.

#### 1.2.1.2.3.1. Isıl Siklizasyon

Bu siklizasyon reaksiyonu [1-4,6,18,20-22,32,35,39,41-43,45,46,52,55-73], genellikle düşük katı madde içeren(% 15-25) PAA çözeltisinden, cam plaka üzerine, aplikatörle belirli mikron kalınlığında film hazırlandıktan veya elyaf halinde çekilmesinden sonra plakanın veya elyafın vakum altında veya inert atmosferde 250-400°C'ye ısıtılarak halka kapanması şeklinde gerçekleşir. Genel olarak çözücü 100-150°C'de uzaklaşır ve takiben polimer 300-350°C'ye ısıtılır ve ısı ile siklizasyonla tekabül eden poliimid yapısına dönüşür.

Değişik şekillerde uygulanabilen PAA kurutulmuş özel ısıtma çevrimlerine tabi tutulur. Eğer PAA film olarak uygulanmışsa, filmin rengini fazla koyulaştırmamak için genellikle, düşük sıcaklıkta uzun süreli olarak fırınlanmakta [59](örneğin 160°C'de 10 saat) veya en çok kullanılan ısı ile işlem olarak 100°C'de 1 saat, 200°C'de 1 saat ve 300°C'de 1 saat olacak şekilde ısıtılmaktadır. Ayrıca siklizasyon hızını arttırmak amacıyla ortama tersiyer aminler katılmaktadır[2]. Örneğin, PMDA ve diaminodifenil eter (DDE) reaksiyonuyla elde edilen PAA'nın 161°C'de ısı ile siklizasyon hızı tersiyer aminlerin ilavesiyle arttırılmaktadır[2].

#### 1.2.1.2.3.2. Kimyasal Siklizasyon

PAA kimyasal yöntemlerle de dehidrate edilebilir. Piridin ve trialkilamin gibi organik bazların varlığında, bir anhidritin kullanımını içeren pek çok araştırma yapılmıştır[16,19,46,47,51-52,73-75]. Dehidratasyon asetik anhidrit ve trietil amin kullanılarak yapılırsa, sadece imid yapısı elde edilir fakat trietilamin yerine piridin kullanılırsa imid ve isoimid yapısında karışım oluşur. Tersiyer aminler burada da katalitik rol oynar. Bu siklizasyon yöntemi enerji gereksinimi açısından ısı ile imidizasyona oranla avantajlı olmasına rağmen, son üründe poliimide dönüşümün düşük olması ve izoimid yapılarının bulunmasının ürünün ısı ve mekanik özelliklerini düşürmesi nedeniyle ticari olarak fazla kullanılmamaktadır.

Poliimidlerin imidizasyon karışımlarında çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle, imidizasyon prosesi esnasında, bir noktada çökme olur ve imidizasyon tamamlanamaz. Dolayısıyla imidizasyon derecesi polimerin çözünürlüğüne bağlıdır. Çözünürlüğü yüksek olan polimerler çözültide daha uzun süre kalırlar ve imidizasyon dereceleri daha yüksek olur. Çözünür polimidlerde imidizasyon derecesi % 95' in üzerinde olmasına rağmen kısa bir süre için 300°C'de ısıtılarak uygulanarak kalan amik asit ve izoimid grupları uzaklaştırılır.

### **1.2.1.3. Aromatik Diamin Bileşiği ve Aromatik Dianhidrit Bileşiğinden Isıl Çözelti İmidizasyonu ile İki Kademeli Poliimid Eldesi**

Isıl çözelti imidizasyonu, iki aşamalı sentez yöntemlerinden olmakla birlikte, tek fark imidizasyonun tek kapta (one-pot) gerçekleştirilmesi bakımından ısıtma ve kimyasal imidizasyon işlemlerinden farklılık göstermesidir [18,25,31,38,44,47,60,53,76-83]. Bu yöntemle, imidizasyon prosesi süresince çözültide kalabilen, zincirsel, termoplastik, tamamen imidleşmiş çözünebilir poliimidler elde edilebilmektedir. Sentezin birinci aşaması olan PAA sentezi diğer yöntemlerden farklı değildir, sadece çözücü sistemi olarak NMP, DMAc, DMF gibi polar aprotik çözücüler yanında ortodiklorobenzen (ODCB) ve toluen gibi azeotrop yapıcı çözücüler ilave edilmektedir. Kullanılan ikili çözücü sisteminde azeotrop yapıcı oranı % 15-20'dir. Sentezin ikinci aşaması olan imidizasyonda aynı kapta, sıcaklık 140-190°C'ye yükseltilerek ve bu sıcaklıkta 24 saat tutularak gerçekleştirilmektedir. İmidizasyon reaksiyonu sonucunda açığa çıkan su, azeotrop yapıcı vasıtasıyla taşınmakta ve bir Dean-Stark parçası yardımıyla toplanmaktadır. Reaksiyon bitiminde elde edilen poliimid, çözelti halinde kullanılabilir gibi, çözültiden metanolde çöktürülerek, vakum etüvünde kurutularak da kullanılabilir.

### **1.2.1.4. Aromatik Dianhidrit Bileşiği ve Aromatik Diamin Bileşiğinden Tek Kademeli Yüksek Sıcaklık Çözelti Polimerizasyonu ile Poliimid Eldesi**

Bu tür poliimidler yukarıda belirtilen yöntemle hazırlanabileceği gibi tek aşamalı yöntemle de hazırlanabilmektedir

Organik çözücülerde çözünebilir poliimid, iki aşamalı olarak hazırlanabileceği gibi tek aşamalı yöntemle de hazırlanabilmektedir[84]. Bu süreçte, monomerlerin stokiometrik bir karışımı, yüksek kaynayan bir çözücünde ısıtılır veya imidizasyon sıcaklığının başlıca geliştiği 140-250°C sıcaklık aralığında bir çözücüler karışımında ısıtılır. Yaygın olarak kullanılan çözücüler nitrobenzen,  $\alpha$ -kloronaftalen, m-kresol ve diğer fenollerdir. Dipolar aprotik amid çözücülere ek olarak toluen, sıklıkla

kondenzasyon suyunu ortamdan uzaklaştırmak için yardımcı çözücü olarak kullanılır. Polimerizasyon boyunca, çözücü azeotrop oluşturarak devamlı ortamdan ayrılır. Bu proseste yüksek molekül ağırlıklı PAA hazırlamak gerekli değildir. İmidizasyon amik asit ara ürünü üzerinden devam eder. Fakat polimerizasyon boyunca herhangi bir anda, amik asit gruplarının konsantrasyonu son derece düşüktür çünkü amik asit grupları yüksek sıcaklıklarda kararsızdır ve hızlıca imidleşirler veya amin anhidrite dönüşür. Diamin, dianhidrit ve çözücünden ibaret karışım ısıtıldığında 30-100°C aralığında bir viskoz çözelti oluşur. Bu ürünün kompozisyonu başlıca PAA'dır. Bu kademede, klorlanmış aromatik hidrokarbon gibi polar olmayan çözücülerde genellikle faz ayrılması görülür. Bununla birlikte sıcaklığın 100-160°C'ye çıkarılması ve oluşan suyun kuvvetlice uzaklaştırılması ile reaksiyon karışımı birden homojen hale geçer. Bu kademede, ürün başlıca amino ve o-dikarboksi son grup içeren düşük molekül ağırlıklı poliimiddir. Takiben, son gruplar arasında reaksiyonla daha yavaş polikondenzasyon oluşur. Geraschesko ve arkadaşları nitrobenzen içerisinde, çözünebilir poliimid hazırlamak için kademeli polikondenzasyon yöntemini incelemişlerdir. Bu çalışmada bazik, aprotik amid çözücünde hız daha yavaş, m-kresol asidik çözüsünde ise daha hızlıdır. Genel olarak imidizasyon reaksiyonunun asitler tarafından katalizlendiği görülmüştür. Ayrıca alkali metal ve karboksilik asit çinko tuzları ve organofosfor bileşiklerinin tuzları, poliimidlerin tek kademeli polikondenzasyonunda etkili katalizörlerdir. Bu şartlar altında, zincir büyümesi ve imidizasyon aynı zamanda olmaktadır. İmidizasyon reaksiyonundan çıkan su çözeltiden destillenerek uzaklaştırılır.

Tek aşamalı sentez yöntemi özellikle reaktivitesi düşük dianhidrit ve diamin bileşiklerin polimerizasyonunda yararlı olmaktadır.

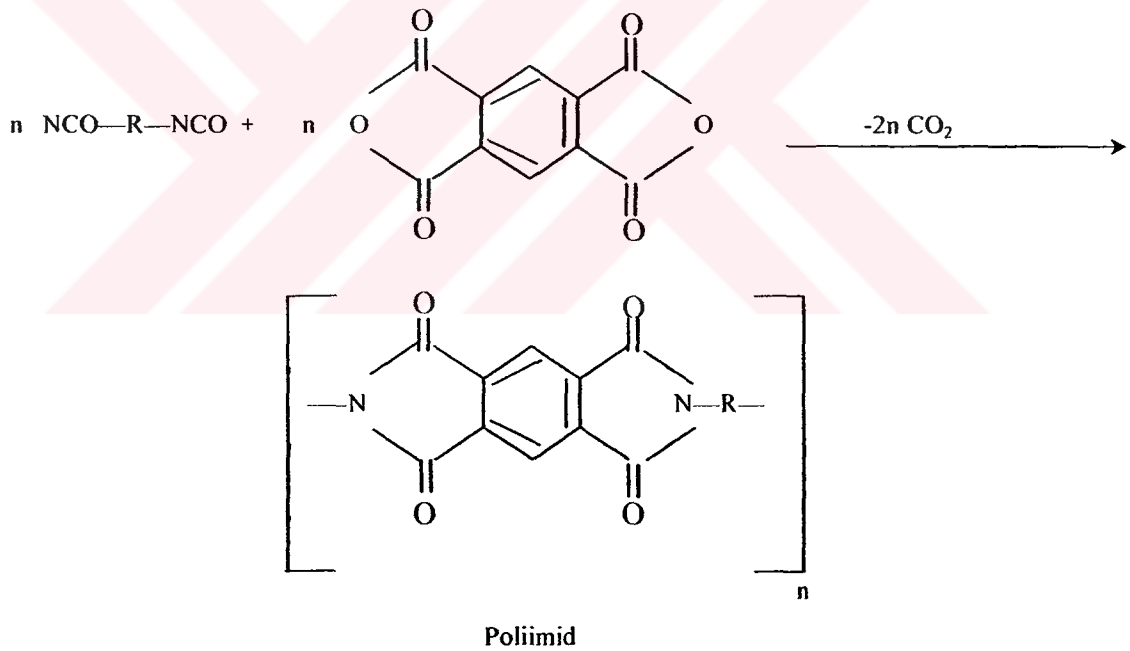
#### **1.2.1.5. Aromatik Tetrakarboksilik Asit Diester Bileşikleri ve Aromatik Diamin Bileşiklerinden Poliimid Eldesi**

Aromatik dianhidrit bileşikleri, metanol gibi alkollerle düşük sıcaklıklarda veya onun kaynama sıcaklığında reaksiyona sokulursa, tetrakarboksilik asit diesterleri oluşur. PAA'lar çözeltide kararsızdır ve onların raf ömrü soğukta depolanmadıkça sınırlıdır. PAA esterleri örneğin çöktürmeyle birlikte bozunmadan elde edilebilir ve ılımlı sıcaklıklarda uzun süreli olarak depolanabilmektedir. Bu kararlılık özellikle makul ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek açısından mikroelektronik gibi alanlarda özellikle yüksek oranda istenir. Ek olarak, ester türevleri yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünebilir. PAA esterlerinin poliimide dönüşümü ısı olarak ilerler fakat düşük bir hızda ve genellikle 200°C'den daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulur.

### 1.2.1.6. Aromatik Dianhidrit Bileşiklerinin Aromatik/Alifatik Dizosiyanat Bileşikleriyle Reaksiyonu ile Tek Kademedeki Poliimid Eldesi

Aromatik poliimidlerin sentezinde kullanılan diğer bir önemli yöntem ise, izosiyanat bileşiğiyle, aromatik tetrakarboksilik asit anhidriti bileşiğinin çözeltide, CO<sub>2</sub> çıkışı ile meydana gelen reaksiyonuna dayanmaktadır.

Aromatik poliimidlerin sentezinde, diamin bileşiği yerine aromatik/alifatik diizosiyanat bileşiğini kullanmak, imid gruplarının oluşumunun daha düşük sıcaklıkta meydana gelmesine, dolayısıyla polimerizasyon reaksiyonunun daha ılımlı şartlar altında gerçekleşmesine neden olur [7,12,30,36,37,60,85-90]. Ayrıca reaksiyon sisteminden polimerizasyon reaksiyonu boyunca, kolaylıkla, kabarcık şeklinde gözlenebilen CO<sub>2</sub> gazı açığa çıkar.



Şekil 5.: Aromatik dianhidrit bileşikleri ve aromatik/alifatik diizosiyanat bileşiklerinden tek kademedeki poliimid eldesi.

Diamin bileşiklerinin yerine diizosiyanat bileşiklerini kullanılmasının en büyük avantajı, imidizasyonun tek basamakta ve düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi, dezavantajı ise izosiyanat gruplarının neme karşı olan aşırı hassasiyeti ve dolayısıyla yan reaksiyonların meydana gelmesidir. Bu dezavantaj izosiyanat gruplarının bloke edilmesiyle önlenbilir[61].

Ftalik anhidrit, aromatik izosiyanat bileşiği ile hemen reaksiyona girer. Hurd ve Prapas, ftalik anhidrit ve fenil izosiyanatın sadece 180°Cde uzun süreli reaksiyonu sonucu N- fenilftalimid hazırlamışlardır [91]. Polar olmayan çözücülerde yüksek sıcaklık gerekirken, dipolar çözücülerde ılımlı sıcaklıklarda reaksiyon ilerler. Su, alkol ve amin gibi pratik bileşikler katalizör rolü oynamaktadır. Mayers, PMDA ve difenil metan diizosiyanat'tan (MDI) DMF çözücü içerisinde düşük molekül ağırlıklı poliimid elde etmiştir [90]. Carleton ve arkadaşları yüksek molekül ağırlığına sahip olan poliimidleri DMAc ve DMSO çözücü içerisinde hazırlamışlardır [92]. Alvino ve Edelman ise, PMDA ve MDI arasındaki reaksiyonu dipolar çözücüde tersiyer amin bileşikleri varlığında incelemiştir [37]. Ghatge ve Malik ise BTDA ve çeşitli aromatik diizosiyanat bileşiklerinden çözünebilir poliimidler hazırlamışlardır [87]. Benzer sonuçlar Khune [93] Kiliç ve arkadaşları tarafından desteklenmiştir [94]. Bu araştırmacılara göre, izosiyanatlar önce su ile aminleri oluştururlar takiben anhidrit bileşiği ile reaksiyonu ile su meydana gelir. Suyun katalitik fonksiyonu, dipolar amid çözücüde artırılır. Alkol veya fenol, üretanları oluşturmak üzere izosiyanat bileşikleriyle reaksiyona girer, diğer taraftan üretan anhidrit bileşiği ile imidi oluşturur. Onder ve arkadaşları, dianhidrit ve diizosiyanat polimerizasyonunun dipolar çözücüde alkali metal alkoksit ve fenoksid tarafından katalizlendiğini bildirmiştir [95,96]. Yüksek molekül ağırlıklı poliimid ve poliamidler bu tip katalizörler ile hazırlanırlar. Yüksek molekül ağırlıklı poli(eterimid)'ler, bis eter anhidrit ve diizosiyanat bileşiklerinden eriyik polimerizasyonla veya polar olmayan aromatik çözücülerde yüksek sıcaklık çözelti polimerizasyonu ile sentez edilirler. Polar çözücü yokluğunda ise reaksiyon hızı tamamen yavaştır.

### 1.2.2. Poliimidlerin Kullanım Alanları

Poliimidler, elektronik endüstrisinden verniğe, laminatlama reçinelerinden, kalıplama tozlarına ve yapıştırıcılara kadar geniş bir dağılım gösteren uygulama alanına sahiptirler.

Poliimidlerin entegre devre teknolojisinde (integrated circuit) kullanımı son yıllarda büyük ilgi çekmekte ve bu konu üzerinde birçok araştırma yapılmaktadır [2]. Poliimid filmler dayanıklılıkları, düşük iletkenlikleri ve kolay işlenmeleri dolayısıyla, entegre devre teknolojisinde özellikle nitrit veya silisyum dioksit tabakaların yerini alması bakımından en büyük adaydır.

Polimer tabakası silisyum dioksit veya nitrit'e göre daha geçirgen olmasına rağmen daha kalın bir yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilir. Poliimidler, yüksek ısı kararlılık, iyi kimyasal dayanım, düşük nem absorpsiyonu, yüksek mekanik özellikler ve düşük ısı genişleme katsayısı (CTE) nedeniyle mikroelektronik sanayiinde çok önemli bir yer tutmaktadır [32]. Y.T.Chern ve H.C.Shiue , yeni bir tip diamantan bazlı poliimid hazırlamış ve bundan hazırlanan filmlerin düşük nem absorpsiyonu ve dielektrik özellikleri nedeniyle özellikle mikroelektronik sanayiinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir [97].

Poliimid filmler içinde en çok bilinenleri, DuPont firmasının Kapton Film ve H-filmleridir. Bu filmler kapasitörler, transformerler ve kablo kaplamaları olarak kullanılabilirler. Bu filmler, polyester filmlerle karşılaştırılabilir dielektrik dayanımları ile dikkat çekerler. Bu filmler özellikle yüksek sıcaklık altında yüksek dielektrik dayanımı gerektiren uygulamalarda mükemmel bir seçenektir.

Henüz tam olarak ticari öneme sahip olmamasına rağmen birçok tür' poliimid elyaf haline dönüştürülmekte ve aleve dayanıklı giysiler ve ısıya dayanıklı kompozitler gibi değişik ileri teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır [1-4]. Elyafı tipik olarak PAA çözeltisinden yaş çekme yöntemiyle hazırlanır ve takiben ısı veya kimyasal dehidrosiklizasyonla poliimidlere dönüştürülürler.

Poliimidlerin bir başka kullanım alanı da ters osmoz membranlardır [1-4]. Polimer örneğin metoksi grubu gibi polar gruplarla süstitüe edilirse[1-4], meydana gelen polimer hidrolitik ve bakteri ataklarına karşı mükemmel kararlılık gösterir. Son 20 yıl içinde, gaz ayırma proseslerinde, polimerik membranların gelişimi büyük ilgi çekmiş ve araştırma çalışmalarının bir çoğu, membran yapısı ve bileşiminin (seçimliliği ve geçirgenliği arttırmak için) modifikasyonu üzerinde yoğunlanmıştır. Özellikle son 10 yıl içinde yapı ve/veya kimyasal karakterlerin değiştirilmesi için, polimerin modifikasyonu üzerinde geniş ölçüde çalışılmaktadır [6,23,71,82,98-101]. Polimerler içinde özellikle poliimidler diğer camsı polimerlere göre, yüksek seçimliliği ve yüksek gaz geçirgenliği nedeniyle en çok ilgi çeken polimerlerdir. İki farklı matriksten oluşan (organik/inorganik) kompozit membranlar, geçirgenlik karakterini geliştirmektedir. Bazı katkıların ilavesinin polimerik membran üzerine etkisi incelenmiş ve gaz geçirgenliğinin, dolgu maddesi içeriğinin artmasıyla azaldığını bildirmiştir [2].

Laminatlama Vernikleri; tipik olarak monomerlerin veya düşük molekül ağırlıklı polimerlerin DMF, DMAc, NMP gibi polar çözücülerde çözümlerinden oluşur. Çözeltiler % 60-90 civarında katı içerebilir. Laminasyon ve olgunlaştırma işlemi yüksek basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilir.



Kablo kaplama için kullanılan kaplama amaçlı laminatlama verniklerinde kullanılan ise, aynı çözücülerde PAA çözeltilerinden yapılırlar. Kaplamaların içeriği %25-30 katı olacak şekildedir.

Poliimid yapıştırıcılar basınç ve sıcaklık altında olgunlaştırılırlar ve alüminyum, titanyum ve çelik yüzeylere iyice bağlanırlar. Yapıştırıcılar için reçineler % 10-20 uçucu madde içeriğine sahip bir çözelti olarak satılırlar. Genellikle, reçinenin ve uçucu maddenin ısı genişlemesini düzeltmek amacıyla metal tozları reçineye eklenirler.

### 1.2.3. Poliimid Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Poliimidlerin kullanım alanlarından en önemlilerden birisi mikroelektronik endüstrisi ve her türlü ileri elektronik malzemelerdir. Son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalar özellikle poliimidlerin dielektrik özelliklerin iyileştirilmesi yönündedir [102-113].

Poliimid filmler, özellikle düşük relatif dielektrik sabitleri, yüksek dielektrik dayanımları, düşük ısı genleşme katsayıları, yüksek ısı kararlılıkları ve mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle elektrik ve mikroelektronik endüstrisinde en çok kullanılan filmlerdir. Saf (klasik) poliimidlerin dielektrik sabitleri 3,1-3,5 arasında ve %nem absorpsiyonu değerleri ise %1,4-3,5 arasında değişmektedir[114].

Günümüzde yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda, ara tabaka yalıtkanı (ILD) olarak kullanılacak bu filmlerin dielektrik sabitini 3'ün altına düşürmeye çalışılmaktadır. Araştırmacıların elektriksel yalıtkanlık özelliklerini iyileştirmek (dielektrik sabitini düşürmek) için en çok kullandığı yöntemler ise ;

1. Flor gruplarının polimer omurgasına yerleştirilmesi ile polaritenin düşürülmesi ve flor gruplarının hidrofobik özelliklerini kullanarak filmin %nem absorblama özelliğinin düşürülmesi,
2. Hacimli gruplar veya kopolimerlerle poliimid omurgasının modifiye edilmesi, ve moleküler düzenliliğin bozulması ile serbest hacmin artırılması ve polaritenin düşürülmesi,

Yüksek nem absorpsiyon değerleri, özellikle filmlerin dielektrik özelliklerini kötüleştirir (suyun dielektrik sabiti 80) ve cihazın metal kısımlarında korozyona neden olması ve cihazın bozulması nedeniyle mikroelektronik sanayii için istenilmeyen bir özelliktir.

Hazırlanan modifiye poliimid filmlerde en büyük problemlerden biri olan yapışma özelliklerini iyileştirmek ve hidrofob yapısını kullanarak nem absorpsiyonunu azaltmak amacıyla polimer omurgasına silisyum yerleştirilmesi önerilmektedir. Siloksan ve silisyumun hidrofobik özellikleri nedeni ile nem absorpsiyonunu düşürdükleri tespit edilmiştir [114].

Yapılan çalışmalardan önemli olan kısımları özetleyecek olursak, filmin kalınlığı ne kadar küçük olursa (ince film <1 mikron ve çok ince film <100 Angstrom) o filme ait dielektrik sabitide o denli küçük olur. İnce filmlerin bu önemli özelliğine rağmen bu filmlerle çalışmanın bazı sıkıntıları ve zorlukları mevcuttur. Bunlar; filmin yüzeyinde bulunabilecek küçük boşlukların (pinhole) meydana gelebilmesi ve ölçüm alınamayışı, filmlerin kalınlığının güvenilir bir şekilde ölçülebilmesi veya interferometre gibi özel cihazlara ihtiyaç duyulması ve hazırlanan filmlerin elektrodla kaplanması sırasında filmin yüzeyinin buruşması gibi problemleri vardır.

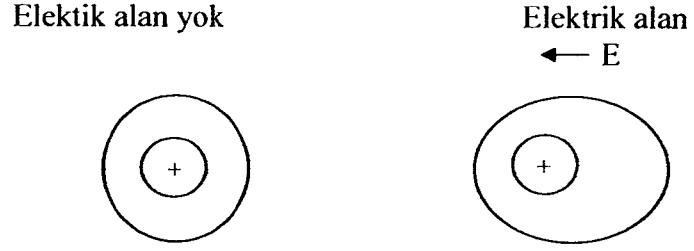
### 1.2.3.1. Polarizasyon ve Dielektrik Sabiti

Polimerik katı veya çözeltilerde, elektriksel özellikler ancak yapı içindeki polarizasyonla açıklanmaktadır. Maddeyi eğer bir elektrik alanına yerleştirecek olursak iki tür polarizasyon ortaya çıkmaktadır [115,116]. Bunlar:

1) Distorsiyon (İndüklenmiş) Polarizasyonu: atomik ve elektronik polarizasyonun toplamından meydana gelmektedir. Atomik polarizasyon, uygulanan elektrik alanın etkisine bağlı olarak, moleküllerdeki atom çekirdeklerinin birbirine göre yer değiştirmesi ile meydana gelir. Elektronik polarizasyon ise, atomdaki elektron bulutunun çekirdeğe göre yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Elektronik polarizasyon atomik polarizasyona göre çok daha büyüktür.

2) Yönlenme polarizasyonu: Kalıcı dipollere sahip moleküllerde gözlenir. Sisteme bir elektrik alan uygulandığında, dipoller alana paralel olarak yönlenmeye çalışırlar. Polar bir maddenin toplam polarizasyonu, yönlenme ve distorsiyon polarizasyonlarının toplamına eşittir. Bu nedenle polar maddelerin dielektrik sabitleri polar olmayanlara göre daha yüksektir. Bu amaçla elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi için polaritenin düşürülmesine çalışılmaktadır.

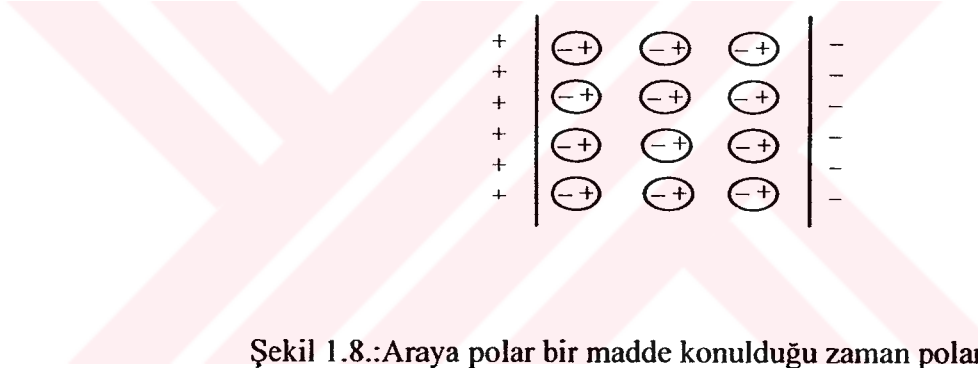
Polarizasyon mekanizmaları aşağıdaki şekilde gibidir.



Şekil 1.6.:Elektronik polarizasyon



Şekil 1.7.:Atomik polarizasyon



Şekil 1.8.:Araya polar bir madde konulduğu zaman polarizasyon

Yukarıda şekilde verilen, levhaların arasına polar ve iletken olmayan bir malzeme yerleştirir ve dışarıdan da bir elektrik alan uygularsak, levhaların yüzeyindeki yüklerden ileri gelen elektrik alan, moleküllerdeki simetriyi bozarak, negatif yükleri bir yöne pozitif yükleri ise diğer bir yöne çeker. Böyle moleküllere polarize olmuş moleküller denir.

Polar madde ile doldurulmuş bir kondansatöre alternatif akım (AC) uygulanırsa, alanın yönü değişikçe moleküllerin hem distorsiyonu hem de yönlenmesi değişecektir. Maddeyi polarize eden alanın frekansı yeterince düşük olduğunda, tüm polarizasyon tipleri bu alan ile dengeye ulaşacak kadar hızlı bir değişim gösterirler. Frekansın yükselmesinden ise en fazla etkilenen yönlenme polarizasyonudur. Frekans yükseldikçe, yönlenme polarizasyonunun toplam polarizasyona olan katkısı gittikçe azalır. Bunun sebebi, dipollerin yüksek frekansa bağlı olarak yönlenmeye yetecek hıza ulaşamayarak hareketsiz olarak kalmalarından kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, frekansın yükselmesi ile dielektrik sabiti (permittivity) düşer.

Dengeye ulaşmada gözlenen bu gecikmeye dispersiyon veya polimerler için relaksasyon denir. Bu gecikme sonunda, polarizasyon ile maddeye uygulanan elektrik alan arasında bir faz kayması ortaya çıkar. Dielektrik malzemede enerji absorpsiyonu ile sonuçlanan bu durum, dielectric loss (kayıp) olarak tanımlanmıştır.

Bir dielektrik malzeme, hareket edebilen yükler taşıdığı için, uygulanan elektrik alana karşı bir reaksiyon verirler. Polarizasyon, frekansa, sıcaklık ve uygulanan alan kuvvetine göre değişmektedir.

#### 1.2.4. Modifiye Poliimidler

Aromatik poliimidlerin yukarıda belirtilen üstün özelliklerine rağmen, bilinen organik çözücülerde çözünmemeleri, yüksek camsı geçiş sıcaklığına ve erime noktasına sahip olmaları gibi nedenlerden dolayı birçok alanlardaki kullanımları sınırlı kalmıştır. Bunun sonucu olarak, poliimidlerin sahip oldukları bu üstün özellikleri değiştirmeksizin, işlenebilirlik ve çözünürlüklerini iyileştirmek için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunun için iki yöntem sıkça kullanılmaktadır[6,7,19-20,23,42-44,45-47,52,66,67,73,74,117-125]:

1) Polimer yapısında esneklik sağlayıcı gruplar (fenil, sülfon, eter karbonil) veya hacimli yan grupların (alkilen, anisil vb.) yer almasını sağlamak[6,11,18-20, 23,25,31,34,35, 42-47,52, 66, 70,73,74,88, 100,125-128]

Bu modifikasyon reaksiyonlarında, ya hacimli grup içeren bir aromatik diamin bileşiğinin sentezi ve takiben değişik tetrakarboksilik anhidritleri ile reaksiyonu ya da hacimli grup içeren bir aromatik tetrakarboksilik anhidrit bileşiğinin sentezi ve değişik diaminlerle reaksiyonu ile modifiye poliimidler elde edilebilmektedir.

2) Poli(amid-imid), poli(eter-imid), poli(ester-imid), poli(imid-silisyum-üretan), poli(üretan- imid) yapısındaki kopolimerlerin üretilmesi.

Sözkonusu kopolimerlerin elde edilmesindeki başlıca amaç, ürünlerin çözünürlük, elektriksel özellikler, nem dayanımı ve yapışma özelliklerinin iyileştirilmesidir.

### 1.2.4.1. Poli(Amid-İmid)

Poliimid omurgası üzerine, amid bağlarının yerleştirilmesiyle, polimer daha çözünebilir ve kaplanabilir bir hale gelir [4]. Bu özellikle birlikte, ısıl kararlılıkta düşme gözlenir. Elde edilen son ürün özellikle laminatlama reçineleri ve kablo kaplamalarında kullanılır. Bu tür modifiye poliimidleri elde etmek için, uzun zincirli alifatik diaminlerin trikarboksilik asitlerle eritilmesiyle düşük molekül ağırlıklı amid-imid polimerleri hazırlanır. Poli(amid-imid)ler önceki yöntemlere benzer şekilde hazırlanabilirler [6,8,30,70,74-76-80,82,116,126,129-133]. Öncelikle diamin bileşiği fazlasının, diasit klorür bileşiğiyle reaksiyonuyla düşük molekül ağırlıklı amin uç gruplu poliamid eldesi ve takiben piromellitik dianhidritle, polar aprotik çözücü içerisindeki reaksiyonuyla poli(amid-(amik asit) hazırlanır. Bu reaksiyon piromellitik dianhidritin, çözücü içerisinde diamin ve diasit klorürün reaksiyon karışımına homojen bir şekilde ilave edilmesiyle de gerçekleştirilebilir. Böyle değişik reaksiyon karışımları poli[amid-(amik asit)] film haline kolaylıkla getirilebilirler ve daha sonra poli(amid-imid) haline dönüştürürler [22]. Poli(amid-imid) hazırlamak için verilen 3. yöntem de; trimellitik anhidrit asit halojenür ve asit esteri gibi türevlerinin diamin bileşiğiyle reaksiyonunu içermektedir[60].

D.J.Liaw ve B.Y.Liaw, hacimli adamantil grubu içeren poli(amid-imid) yapısında polimerlerin sentezi ve karakterizasyonunu bildirirken [98], Barikani ve Ateî ise değişik yapıdaki diizosiyanat bileşiklerinin doğrudan trimellitik anhidrit (TMA) ile reaksiyonu ile poli(amid-imid) yapısında modifiye polimerler hazırlamışlardır[60].

### 1.2.4.2. Poli(Ester-İmid)

Poli(ester-imid) (PEI) yüksek ısıl dayanımlı ısıl mühendislik plastiğidir. PEI' lar organik çözücüler, kimyasal korozyon ve alevlenmeye karşı dayanıklıdır. Ayrıca işlenmek üzere kolayca adapte edilebilirler. L.H.Pern, Poli(eter-imid)'lerin ısıl bozunma mekanizmasını incelemiştir [134].

Poli(ester-imid)ler trimellitik anhidrit'ten türeyen bis (ester anhidrit)in bir aromatik diamin bileşiğiyle hazırlanabilirler [128, 133]. Reaksiyon başlangıçta amid-asit ara ürünü verir, takiben poli(ester-imid)'e dönüşüm sağlanır.

### 1.2.4.3. Poli (Üretan-İmid)

Poli(üretan-imid) hazırlamak için birçok yöntem mevcuttur [135-145]. Bu yöntemler;

- 1) İzosiyanat uç gruplu poliüretan ön polimerin, asit dianhidrit bileşiğiyle olan reaksiyonu,
- 2) Diğer bir modifikasyon yöntemi ise, asit dianhidrit bileşiğinin aminoetanolla reaksiyonuyla, hidroksil uç gruplu imid yapısındaki monomerin eldesi, takiben izosiyanat uç gruplu poliüretan ön bileşiğiyle reaksiyonu,
- 3) İzosiyanat uç gruplu poliüretan ön bileşiğinin aromatik dianhidrit ve aromatik diaminlerle reaksiyonu,
- 4) İzosiyanat uç gruplu ön bileşik ile diamin uç gruplu ön bileşiğinin reaksiyonu şeklindedir.

Poli(üretan-imid) yapısında modifiye polimerleri hazırlamak için kullanılan yöntemler incelendiğinde, öncelikle izosiyanat uç gruplu poliüretan ön polimerlerin hazırlandığı görülecektir. Bu sebeple, özellikle poliüretan yapısında polimerlerin hazırlanması için gerekli bilgiler bu kısımda verilecektir.

Sandajarevic ve arkadaşları, gerçekte çok katı olan poliimidin, esnekliğini arttırmak amacıyla, değişik oranlarda sert segmentler içeren imid ve üretan grublarının etkisini incelemişlerdir [36]. Üretan modifiye polimerleri, farklı -NCO uç gruplu üretan temelli polieter ön polimerlerin PMDA ile, DMF çözücüsü içindeki reaksiyonuyla hazırlamışlardır. Zuo ve Takeichi ise, poliüretanların ısı kararlılığını arttırmak amacıyla, poliüretan yapısına yüksek oranda ısı kararlılığına sahip heterosiklik grupların kimyasal modifikasyonu amacıyla bir çalışma yapmışlardır [58]. Bu çalışmada öncelikle, poliester poliöl ve diizosiyanat reaksiyonuyla öncelikle poliüretan ön polimeri hazırlanmış, takiben izosiyanat uç grupları, fenolle aktif uç gruplar ile kapatılmıştır. Diğer taraftan, PMDA ve DDE den oligo (amik asit) hazırlanmıştır. Bu poliüretan ön polimer ve poli (amik asit)/oligo (amik asit) oda sıcaklığında değişik oranlarda karıştırılmıştır. Yüzeye dökülen filmler farklı sıcaklıklarda ısı işleme tabii tutularak, değişik özelliklerde poli(üretan-imid) yapısında filmler hazırlanmıştır.

Nair ve arkadaşları, heterosiklik grupların (imid, oksazolidon, triazin vb.) zincir modifikasyonu ile poliüretanların ısıl kararlılıklarını arttırmak için bir çalışma gerçekleştirmiştir [59]. 1.kademede imid-üretan bileşiği hazırlamak, kontrolsüz CO<sub>2</sub> çıkışı ile birlikte yürür ve bu yöntemde direkt imidizasyon işlemi izosiyanatların trimerizasyonu ve amid oluşumu gibi bazı yan reaksiyonlara sebep olabilmektedir. Çalışmada film oluşumu için çeşitli basamaklar bulunmaktadır.

1-İzosiyanat uç gruplu ön bileşik ve diol bileşiğinden izosiyanat uç gruplu ön polimer hazırlamak

2-Bu izosiyanat uç gruplu ön bileşiğin, (izosiyanat/amin ekivalen oranı 1/2 olacak şekilde), diamin bileşiğiyle reaksiyonu ile poliüretan-diamin ön bileşiği hazırlamak

3-Poliüretan-diamin ön bileşiğinin stokiometrik oranda, dianhidrit bileşiğiyle reaksiyonu ile PAA hazırlamak.

4-PAA çözeltisinin cam yüzeye uygulanması ve ısıl işlemle modifiye poliimid film eldesidir[59].

Masiulanis ve arkadaşları, poliüretan-imid elastomerlerin mekanik, ısıl ve elektriksel özelliklerini incelemiştir. Hidroksil uç gruplu poliüretan ön polimerin, izosiyanat uç gruplu ön polimerlerle reaksiyonuyla, modifiye poliimidlerin hazırlanabileceğini bildirmişlerdir [135,136].

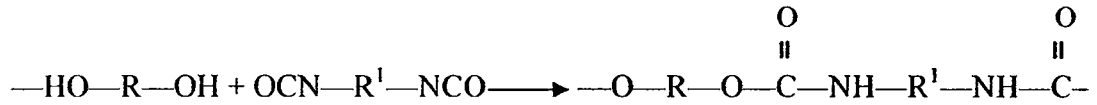
Jeon ve Tak ise, izosiyanat uç gruplu ön poliüretan ile, dianhidrit uç gruplu ön poliimidin doğrudan reaksiyonuyla poliüretan-imid kopolimerlerini hazırlamışlardır [137]. Bu çalışmada reaksiyon farklı olarak, p-kislen azeotrop oluşturma vasıtası varlığında tek kademedeki gerçekleştirilmiştir.

Gnarajan ve arkadaşları ise aromatik ikincil amin bloke edilmiş olan poliüretan ön polimer kullanarak poliüretan-imid sentezini bildirmişlerdir. Poliüretan ön polimer polieterglükol ve 2,4/2,6 TDI reaksiyonu ve takiben N-metil anilin ile uç grupların kapatılması ile hazırlanmıştır. Takiben poliüretan ön polimer PMDA ile CO<sub>2</sub> çıkışı bitene kadar reaksiyona devam edilir. N-metil anilin bloke poliüretan ön polimerinin, daha düşük sıcaklık ve sürede daha yüksek molekül ağırlıklı poliüretan-imid kopolimerini verdiği bildirilmiştir. Ayrıca tetriamin bileşiklerinin reaksiyonu katalizlerken, organo kalay bileşiklerinin inhibe ettiği tespit edilmiştir[138].

Lin ve arkadaşları ise iki basamaklı prosesle modifiye poliimid hazırlamışlardır. Önce diizosiyanat bileşiğinin fazlasını kullanarak,  $-NCO$  uç gruplu poliüretan ön polimer hazırlamış takiben aromatik dianhidrit bileşiğinin hızlıca eklenmesi ve katalizör olarak trietilamin ilavesi ile 2 saat içinde poliüretan-imid yapısında modifiye polimerler hazırlamışlardır [139].

#### 1.2.4.3.1. Poliüretanların Hazırlanması

Poliüretanları hazırlamak için birçok yöntem mevcut olup en yaygın olarak kullanılan yöntem, di veya polifonksiyonel hidroksil bileşiklerinin di veya polifonksiyonel izosiyanat bileşikleriyle olan reaksiyonudur. Sadece difonksiyonel reaktanlar kullanıldığında, lineer poliüretan hazırlanabilir ve aşağıdaki gibi gösterilir.



Hidroksil veya izosiyanat bileşiklerinin fonksiyonallitesi 3 veya daha fazla olursa, dallanmış ve çapraz bağlı poliüretan oluşur.

Poliüretanları hazırlamak için kullanılan başlıca hammaddeler, diizosiyanatlar ve poliizosiyanatlar ile dihidroksi ve polihidroksi bileşiklerinden hazırlanmıştır.

En çok kullanılan diizosiyanat bileşikleri toluen diizosiyanat (TDI), 4,4-Difenil metan diizosiyanat (MDI) bileşikleridir. TDI, 2,4 ve 2,6 izomerlerinin ağırlıkça 80/20 karışımı halindedir. 4 pozisyonundaki  $-NCO$  grupları, 2 pozisyonundaki  $-NCO$  gruplarına göre, oda sıcaklığında 8 kat daha fazla reaktiviteye sahiptirler. Orto  $-NCO$  gruplarının reaktivitesi  $100^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtmakla artar.

Alifatik izosiyanat bileşiği olarak, ilk kullanılan ticari diizosiyanat bileşiği 1,6-Hekzametilen diizosiyanat (HMDI) olup, renksiz bir sıvıdır ve 10 mmHg'da  $127^{\circ}\text{C}$ 'de kaynar.



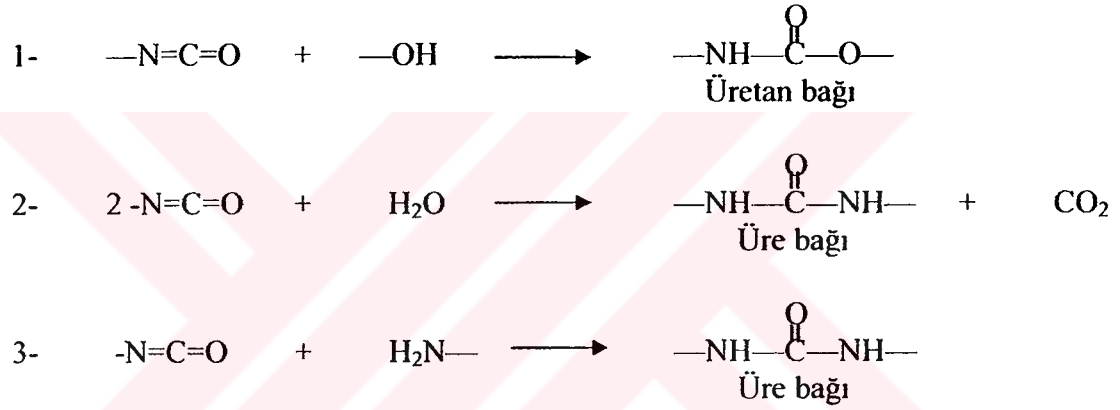
Hekzametilendiizosiyanat  
(HMDI)



HMDI, TDI veya MDI'dan daha az reaktiftir. Fakat metal katalizörleri varlığında (kalay, bizmut, kurşun gibi) alifatik izosiyanat gruplarının aktivitesi, TDI'daki grupların aktivitesine eşit ya da daha yüksektir.

#### 1.2.4.3.2. Poliüretan Oluşumunda Meydana Gelebilecek Temel Reaksiyonlar

Poliüretanların oluşumundaki en önemli 2 reaksiyon, izosiyanat ve hidroksil içeren bileşikler arasında ve izosiyanat bileşikleri ile su arasındadır. Poliüretan reaksiyonları, bir diizosiyanat bileşiği ve aktif hidrojen içeren bir bileşiğin reaksiyonunu içermektedir. Temel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Şekil 1.9.: İzosiyanat bileşiklerinin başlıca reaksiyonları.

Allofonatlar, aromatik diizosiyanat dimerlerinin, alkollerle reaksiyonu ile oluşabilir. Bu reaksiyon yavaştır ancak trietil amin gibi bir bazik katalizör kullanılarak hızı 100 kat artırılabilir.

Bu reaksiyonlar, hızları ve son ürünlerin özellikleri bakımından farklılık gösterirler. Önemli husus, bu proseste izosiyanat bileşiklerinin su ile reaksiyona girerek CO<sub>2</sub> açığa çıkarmalarıdır. Bu durum, köpük üretiminde faydalı olabilir ancak köpük dışındaki ürünlerin işlenmesi ve depolanmasında ise probleme yol açar.

Üretan ve üretan-üre polimerlerin hazırlanmasında, katalizör çok önemli bir rol oynamaktadır. Katalizörler, sadece reaksiyon hızını etkilemekle kalmayıp, aynı zamanda zincir uzaması, büyümesi ve çapraz bağlanma olaylarından da sorumludur. Yani polimerin nihai özelliklerini de etkiler. Kullanılan katalizörler, tetraaminler ve özellikle kalaylı bileşiklerdir. Tetraaminler, hem izosiyanat-hidroksil hem de izosiyanat-su reaksiyonlarını katalizler.

#### 1.2.4.4. Poli(İmid-Siloksan)

Poli(imid-siloksan) sentezinde başlıca 2 yöntem kullanılmaktadır[6,71,86,146-152]. Bunlar,

1) Siloksan bağı içeren bir dianhidrit bileşiğinin izosiyanat bileşikleriyle olan reaksiyonu,

2) Dimetil siloksan yapısını içeren diaminlerin (diamin polisiloksan), değişik dianhidrit bileşikleriyle olan reaksiyonudur.

Farklı yapıdaki dianhidrit bileşiklerinin, diaminler ve dimetil siloksan bileşikleriyle reaksiyonundan, özellikle gaz geçirgenlikleri, ısı ve oksijene karşı dayanıklılığı, iyi yapışma ve mükemmel elektrik özellikleri nedeniyle uzay çalışmalarını ve yarı iletken elektronik parçalarda kullanılacak ürünler elde edilebilmektedir.

Ghatge ve Yadhav polimerlerin ısı kararlılıklarını arttırmak amacıyla, polimer omurgasına Si-C bağı yerleştiren bir çalışma gerçekleştirmişlerdir[85]. Bu çalışmada farklı yapılarda silisyum içeren izosiyanat bileşikleri hazırlanmış ve bu bileşiğin ekivalent miktarda dianhidrit bileşikleriyle olan reaksiyonu ile modifiye poliimid yapısında bileşiklerin hazırlandığı bildirilmiştir.

Barikani ve Ateş ise, 1,4-fenilen diizosiyanat veya 1,5 naftalen diizosiyanatın ile PMDA veya BTDA ile reaksiyonundan ile Si-C bağı içeren değişik yapıda modifiye poliimid hazırlamışlardır [60]. Aynı araştırmacılara ait diğer bir çalışmada [7,12 ] ise, Curtious yeniden düzenleme tekniği ile farklı yapıda diizosiyanat bileşikleri hazırlanarak, 3 ayrı dianhidrit bileşiği ile reaksiyonundan ile ısı kararlılığına sahip, modifiye poliimid sentezi ve karakterizasyonu gösterilmiştir.

Hao ve arkadaşları, silikon içeren farklı molekül ağırlığındaki poli bismaleimid oligomerlerin sentezi ve ısı işlem görmüş reçinelerin dayanıklılığı hakkında bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [147].

C.Joly ve arkadaşları, sol-gel reaksiyon tekniğini kullanarak poliimid-silika kompozit membran üzerine bir çalışma yapmışlar ve bu reaksiyonda çok küçük boyutlu inorganik materyalleri bir polimer matris içinde sentezlemişlerdir[32]. Organik parça ve silika tanecikleri arasındaki etkileşimi ve bu iki malzeme arasında boşluk olup olmamasının kontrol edilebileceğini bildirmişlerdir.

#### 1.2.4.5. Poli(Eter-İmid)

Hısa ve arkadaşları, 2,6-bis[3,4-dikarboksifenoksi]naftalen dianhidrit ve aromatik diamine bileşiklerinden şeffaf, esnek ve dayanıklı PEI yapısında filmler hazırlamışlardır [21].

Poli(eter-imid)ler, bir bis(eter anhidrit ile bir diamine bileşiğinin reaksiyonundan elde edilebilmektedir [21,23,44,81,123,124,148].

#### 1.2.4.6. Florlanmış Poliimidlerin Sentezi

Poliimidler ısı kararlılıkları, mekanik dayanımları ve elektriksel yalıtkan olmaları nedeniyle uzay çalışmaları ve elektronik alanında geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu alanlarda, aynı zamanda düşük geçirgenliğe sahip elektrik devrelerinin cevap zamanını düşürmek için, şeffaf poliimidlere ihtiyaç duyulmaktadır. Opto elektronik parçalar, görülebilir ışık alanında daha yüksek dalga boylarında şeffaf ve kontrol edilebilir kırılma indisine sahip poliimidlere ihtiyaç duymaktadır [2].

Ichiko ve arkadaşları, düşük dielektrik sabiti elde etmek için florlanmış bir alkoksijen zinciri içeren yeni bir tip poliimid hazırlamışlardır [153]. Bu çalışmada 4 ayrı florlanmış alkoksijen grupları içeren diamine bileşikleri hazırlanmıştır. 25°C'de, NMP içerisinde PMDA ile reaksiyonu ile PAA hazırlanarak cam yüzeye kaplanmıştır. 100°C'de, 1 saat; 200°C'de, 1 saat; 300°C'de, 1 saat fırınlanarak poliimid filmler hazırlanmıştır. 1 KHz frekansta, dielektrik sabiti artan flor içeriğine bağlı olarak azalmıştır. Ölçülen en düşük dielektrik sabiti 2,6'dır. Aynı zamanda flor içeriği ile birlikte düşük su tutuculuğu özelliğinin de sergilediği görülmüştür. Bununla birlikte yüksek ısı kararlılığına sahiptir. T<sub>g</sub> 189°C'dir ve polimerde 455°C'de % 10 ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Flor gruplarının yapıya katılması dielektrik sabitini iyileştirir ancak, bununla birlikte ısı kararlılığında düşürür.

#### 1.2.4.7. Silisyum İçeren Poli(Üretan-İmid) Yapısındaki Modifiye Poliimidler

Çalışmamızda, son 15 yıl içinde kaynak araştırmalarında rastlamadığımız, silisyum içeren modifiye poli(üretan-imid) polimerleri başlıca iki yÖnteme göre hazırlanmıştır:

- 1) İzosiyanat bileşiği ile silandiol bileşiğinin (molar oran:2/1) reaksiyonu ile izosiyanat uç gruplu silisyum-üretan ön bileşiğinin hazırlanması ve doğrudan tetrakarboksilik dianhidrit bileşikleriyle reaksiyonuyla, modifiye poliimid yapısında polimerlerin sentezi,
- 2) İzosiyanat bileşiği ile silandiol bileşiğinin (molar oran:2/1) reaksiyonu ile izosiyanat uç gruplu silisyum-üretan ön bileşiğinin hazırlanması, takiben aromatik diamin bileşiğiyle (molar oran:1/2) reaksiyonundan, diamin uç gruplu ön bileşiklerin hazırlanması ve son olarak ekivalent miktarda tetrakarboksilik dianhidrit bileşikleriyle olan reaksiyonundan, modifiye poliimid yapısında polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

### 1.2.5. Poliimid filmler ve Yüzey Örtü Maddelerine Uygulanan Isıl İşlemler

İlk ticari poliimid film, 1960'ların sonunda DuPont firması tarafından hazırlanmıştır. Poliimidlerin en yaygın kullanımı, elektronik endüstrisinde ve temel olarak film veya yüzey örtü maddesi uygulamalarıdır. Elektronik endüstrisinde, poliimid yüzey örtü maddeleri bağlantı ve paketleme uygulamaları, entegre devrelerde gerilim tamponları ve ara tabaka yalıtkanları (ILD) olarak kullanılmaktadır.

Yüzey örtü maddeleri, poliimid çözeltisinin, alt tabaka üzerine uygulanması ve orada işlem (curing) görmesi şeklinde hazırlanırlar. Bu tür yüzey örtü maddeleri genellikle ara tabaka dielektrikleri ve gerilim tamponları olarak sıklıkla kullanılırlar. Serbest (Free standing) filmler ise ara ürünlerin bir yüzeye dökülmesi ve kuruma, kısmi imidizasyon veya cure işlemi tamamlandıktan sonra filmin yüzeyden ayrılması ile hazırlanır. Isıl işlem şartları, sonuç poliimid film ve yüzey örtü maddelerinin özellikleri ve morfolojik özelliklerin gelişmesinde önemli rol oynamaktadır.

Dianhidrit ve diamine bileşiğinden, aromatik poliimid sentezi, tek kademe veya iki kademe gerçekleştirilebilir. Klasik (iki kademe metot), tetrakarboksilik anhidrit ve diamine bileşiği üzerine NMP gibi polar aprotik bir çözücü içerisinde, 15-75°C'de çözünebilir bir PAA oluşturmak üzere ilave edilirler. PAA'ya 300°C ve üstü sıcaklıklarda ısıl işlemle ya da kimyasal dehidrate edici ajanlarla, siklohidrate (imidize) edilirler. Bu yüzden çözünemez poliimid, film veya yüzey örtü maddeleri genellikle PAA dan hazırlanır. Organik çözücülerde çözünebilir poliimidler, dianhidrit ve diamine bileşiğinden, 180-200°C'de yüksek kaynama noktalı bir organik çözücüde karıştırılarak tek kademeli metot kullanılarak hazırlanabilir. Bu metotta PAA oluşumu ve poliimide imidizasyon kendiliğinden meydana gelir.

Isıl işlem yöntemiyle yüzey örtü maddelerinin hazırlaması 6 kademe gerçekleştirilir.

1. Alt tabakanın hazırlaması
2. Yapışma artırıcılarının uygulanması
3. Alt tabaka üzerine ara ürün çözeltisinin (precursor) kaplanması
4. Çözücü uzaklaşması, yüzey örtü maddesi kuruması
5. Yüzey örtü maddesinin şekillendirilmesi
6. Kalan çözücü uzaklaşması ve ara ürünün poliimide dönüşümünün tamamlanması için yüzey örtü maddesinin ısıl işleme tabi tutulması

Filmler, 4/5 veya 6. basamaklardan herhangi bir zaman sonra alt tabakadan ayrılma ile hazırlanabilir. Bütün prosesler temiz oda şartlarında gerçekleştirilmelidir. Uniform yüzey örtü maddeleri hazırlamak için 20-25 °C kontrollü sıcaklık artışı ve %40-50 arası relatif nem yeterlidir. Su poliimidler için plastikleştirici rolü oynar ve polimer morfolojisini etkileyebilir. Yukarıda verilen kademeler ve poliimidlerin yüzey örtü

maddesi olarak mikroelektronik endüstrisinde uygulamaları hakkında çalışmalar, Thompson ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir[154,155].

**1.2.5.1. Alt Tabaka Hazırlama:** Alt tabaka hazırlama, uniform yüzey örtü maddesi ve yüzey örtü maddesi ile alt tabaka arasında iyi yapışmanın sağlanması açısından önemlidir. Herhangi bir kirletici (organik/anorganik) veya alt tabaka yüzeyindeki partiküller, yüzey örtü maddesinin yüzeye iyi yapışmasını engeller. Bu sebeple, alt tabaka yüzeyi iyice temizlenmeli ve kurutulmalıdır.

**1.2.5.2. Yapışma Arttırıcılar:** Bu malzemeler, poliimid ara ürünü ve alt tabaka arasında bağlama ajanı gibi davranarak iki yüzey arası yapışmayı sağlamaktadır. Eğer yüzey örtü maddesi, serbest film olarak yüzeyden kaldırılacaksa yapışma arttırıcılar kullanılmamalıdır. Yapışma arttırıcılar, ya ara ürün çözeltisine incorporated (built-in yapışma) veya ayrı bir proses kademesi olarak eklenebilir. (built-in yapışma) genellikle iki katagoriden birine girerler.

**1.2.5.3. Çözelti Kaplama:** Bu kademenin amacı, homojen, gözeneksiz polimerik yüzey örtü maddesinin alt tabaka yüzeyine yerleştirilmesidir. Ara ürün çözeltiler standart birkaç yöntemle alt tabaka yüzeyine kaplanabilir. Bunlar döndürerek kaplama, aplikatör bıçağı ile kaplama, spray kaplama. İşlem görmüş yüzey örtü maddesi veya filmin morfolojisi, kullanılan çözücü ve çözelti kaplama tekniği tarafından etkilenebilir.

**1. Döndürerek Kaplama:** Döndürerek kaplama tekniği, poliimid ara ürünün silikon plaka (wafer) üzerine kaplanmasında en çok kullanılan yöntemdir. Döndürerek kaplama, önceden belirlenmiş miktar ara ürün çözeltisinin alt tabaka üzerine dağıtılmasını, hızlandırılarak istenilen dönüş hızında ve takiben belli bir süre için sabit dönüş hızında dönmeyi içerir. Ara ürün çözeltisi, yüzeye ya döndürmeden önce çözeltinin alt tabaka yüzeye yüzdürülmesi (statik) ya da küçük bir miktar çözeltinin yavaşça dönen alt tabakanın merkezine, bırakılması ile uygulanabilir.(dinamik dispense). Alt tabaka üzerinde kalan çözelti, çözücünün buharlaştırılması ile kurutulur. Filmin veya yüzey örtü maddesinin, kalınlık, homojenlik ve morfolojisi (çözücü kompozisyonu, polimer kompozisyonu, çözelti konsantrasyonu (viskozite), dönme hızı, süresi ve çevre şartları (sıcaklık, relatif nem) ile kontrol edilebilir. Eğer dönme hızı yüksekse, yüzey örtü maddesinin kalınlığı düşüktür. Sabit dönme hızında ise, yüzey örtü maddesinin kalınlığı, çözelti kontrasyonu yani viskozitesi ile artar.

**2. Aplikatör bıçak kaplama (Dökme):** ASTM D 823'e göre laboratuvarında örnekleri hazırlamak için sıklıkla kullanılan teknik aplikatör bıçak kaplama tekniğidir. Kaplama elle veya bir motor vasıtasıyla sabit hızda hareket ettirilen aplikatör bıçağının alt tabaka yüzeyi üzerinde itilmesiyle gerçekleştirilir. Bıçaklar sabit veya ayarlanabilir olup, istenilen kalınlıkta yüzey örtü maddesi hazırlanabilmektedir. Kalınlık, homojenlik ve morfolojik değişkenleri, çözücü kompozisyonu, polimer kompozisyonu, viskozite, aplikatör bıçağı ve çevre şartları kontrol eder. Motor vasıtasıyla çözeltinin alt tabaka üzerine çekilmesi, elle gerçekleştirilen çekme işlemine göre daha homojen kalınlık verdiği için tercih edilir.

Bu tez kapsamında hazırlanan modifiye ve klasik poliimid filmlerin hepsi, aplikatör bıçak kaplama tekniği ile hazırlanmıştır.

#### 1.2.5.4.Kurutma

Bir sonraki adım, kurutmadır. Kurutma adımı, kalan çözücünün yüzey örtü maddesinden uzaklaştırılması ve yüzey örtü maddesinin alt tabakaya yapışmasını artırır. Kurutma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklar, çatlama ve/veya delaminasyon problemlerine öncülük eder. Doğru kurutmayı gerçekleştirmek için aşağıdaki değişkenler gözönünde bulundurulmalıdır. Çözücü kompozisyonu, buhar basıncı ve kaynama noktası, polimer kompozisyonu ve molekül ağırlığı, çözelti konsantrasyonu (viskozite), polimer/çözücü karışımı  $T_g$ 'si, precursor sistem bileşenlerinin ısı kararlılığı, süre, sıcaklık, kurutma hızı ve çevre şartları.

Polimer/çözücü karışımının camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), efektif camsı geçiş sıcaklığı olarak belirtilir. Tamamen cure edilen poliimide ait olan  $T_g$ 'den daha düşüktür ve kalan çözücü konsantrasyonu ve imidizasyon derecesine bağlı olarak değişir. Konvansiyonel poliimidler için tipik kurutma şartları, 80-135°C aralığında 30 dakika fırında ve 60-120°C aralığında 3-6 dakika hot plate üzerinde gerçekleştirilir. Özellikle IR fırınlarda çalışılıyorsa, poliimid filmin IR radyasyon absorblayacağı ve filmin yüzeyinde ayarlanan sıcaklıktan daha yüksek sıcaklık olabileceği dikkate alınmalı ve yüzey örtü maddesinin aşırı ısıtılmasını önlemek üzere gerekli ayarlamalar yapılmalıdır.

Kurutma hızı çözücünün buharlaşma hızına bağlı olarak tespit edilir. Eğer yüzey örtü maddesi çok hızlı ısıtılacak olursa, buharlaşan çözücü ve su molekülleri, yüzey örtü maddesinin yüzeyine çıkmak için gerekli zamanı bulamayacak ve bu da kabarcıklanmaya neden olacaktır. Hot plate üzerinde ısıtmada, yüzey örtü maddesinin altından ısı uygulandığı için, alt tabakadan yüzey örtü maddesine aşırı ısı farklanma olmasını engellemek için, ısıtma dikkatlice kontrol edilmelidir. Bu özellikle lineer ısı genişleme katsayıları (CTE) deki farkların çatlama ve delaminasyona neden olduğu çok tabakalı cihazlarda önemlidir.

### 1.2.5.5. Sertleştirme

Yüzey örtü maddesi prosesinde son basamak sertleştirme işlemidir ve son ısıtmaya (post bake) tekabül eder. İşlem şartları, işlem edilmiş yüzey örtü maddesinin morfolojisi dolayısıyla ürün özellikleri üzerinde kritik bir rol oynar. Sertleştirme adımı, kalmış olabilecek çözücünün uzaklaştırılması ve ara ürünün tamamen poliimide dönüşümünün tamamlanmasını içerir. Poliimidin cure edilmesini etkileyen değişkenler; polimer kompozisyonu, molekül ağırlığı,  $T_g$ 'si, süre, sıcaklık ve poliimidin ısıl kararlılığıdır.

Kademeli ısıl işlem, çözücü uzaklaştırmak, ara ürünün poliimide tamamen dönüşümü ve ısıl gerilim genleşmelerini minimize etmek için genellikle kullanılır. İlk basamak, çözücünün kaynama noktasının biraz altındaki bir sıcaklıkta yaklaşık 30 dakika ve 300-450°C lerde 30-60 dakika hava veya azot akımı altında gerçekleştirilir. Çözücü kaybı ve su veya alkol kaybı ile ara ürünün poliimide dönüşümü, yüzey örtü maddelerinde ağırlık kaybına dolayısıyla yüzey örtü maddesinin kalınlığının azalmasına neden olur.

### 1.2.5.6. Film Hazırlama

Filmler, kurutma veya ısıl işlem adımlarından herhangi bir süre sonra alt tabakadan ayrılarak hazırlanabilirler. Film hazırlamada en etkin tekniklerden olan döndürerek kaplama, ara ürün çözeltinin herhangi bir yapışma arttırıcı olmaksızın silikon levha (wafer) üzerine kaplanarak, ısıl işleminden sonra, yüzey örtü maddesinin waferin köşelerinden keskin bir bıçakla kesilerek ayrılabilir sonra sulu HF'de 15 dak. veya daha az bir süre bırakılarak, filmin alt tabakadan ayrılarak yüzmesi sağlanır. Denemeler, poliimid filmin özelliklerinin, HF banyo içinde 15 dakika bekletmekle herhangi bir değişikliğe uğramadığını göstermiştir.



## 2.Malzeme ve Yöntem

### 2.1.Kimyasal Maddeler

Denemelerde kullanılan **difenil silandiol (DSiD)**, C.A.Buckhard'ın yöntemine göre, Fluka ürünü difenil klorosilan'dan hazırlanmış olup saflandırılarak kullanılmıştır [156] (e.n:147-148°C). **2,4/ 2,6 - toluendiizosiyanat (TDI)**, **heksametilen diizosiyanat (HMDI)**, **difenilmetan diizosiyanat (MDI)** ise sentez saflıkta Merck ürünüdür. Reaksiyonlarda çözücü olarak ve izosiyanat tayininde kullanılan **toluen** ise sentez saflıkta Carlo-Erba ürünü olup moleküler elek 5 Å üzerinde bekletilip kurutulularak kullanılmıştır.

İmidleşme reaksiyonlarında dianhidrit bileşiği olarak kullanılan **piromellitik dianhidrit (PMDA)**, Merck ürünü olup, 110°C'de, 5 saat vakum etüvünde kurutulduktan sonra kullanılmıştır (e.n:284-287°C). **Benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA)** sentez saflıkta, Merck ürünü olarak kullanılmıştır. Diamin bileşiği olarak kullanılan **diaminodifenil eter (DDE)** ve **diaminodifenil sülfon (DDS)** ise sentez saflıkta Merck ürünüdür. Çözücü olarak kullanılan **n-metil 2-pirolidon (NMP)** ve **dimetil asetamid (DMAc)** ise Merck ürünü olup, CaH<sub>2</sub> üzerinden vakum altında destillenerek saflandırılmış ve moleküler elek 5 Å üzerinde bekletilerek kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Saflandırma işlemlerinde kullanılan **petrol eteri**, Riedel-de Haen ürünü, **metanol** ise Atabay ürünüdür.

Ayrıca çapraz bağlanmış modifiye PAA'ların hazırlanmasında kullanılan, **silisyum tetraizosiyanat (Si-TI)** ise sentez saflıkta Merck ürünü olarak kullanılmışlardır.

## 2.2. Deneysel Yöntemler

### 2.2.1. Modifiye Poliimidlerin Hazırlanması

#### 2.2.1.1. İzosiyanat Uç Gruplu Silisyum-Üretan Ön Bileşiğinin (İ-ÖB), Hazırlanması

İ-ÖB'nin hazırlanması için gerekli reaksiyon şartları bir seri ön deneme yapılarak saptanmıştır. İ-ÖB, üç farklı yapıdaki diizosiyanat bileşiği (TDI, HMDI, MDI) ve difenilsilandiol bileşiğinin reaksiyonundan aşağıda belirtilen şartlarda gerçekleştirilerek ürünler hazırlanmıştır.

Reaksiyonlar, diol/diizosiyanat bileşikleri molar oranı 1/2 olacak şekilde, azot gazı giriş-çıkış borusu, CaCl<sub>2</sub> kurutucu tüpü, geri soğutucu, manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı banyo donanımlı, 500 ml hacminde, 5 boyunlu, şilifli-kapaklı cam reaktörde, çözücülü ortamda, azot gazı akımı altında 80°C'de 9 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon süresince belirli zaman aralıklarında alınan örneklerde izosiyanat miktarı tayini ile, reaksiyon takip edilmiştir.

#### 2.2.1.1.1. İ-ÖB'nin Saflandırılması

İ-ÖB'nin saflandırılmasında, reaksiyon karışımı, öncelikle alttaki katı maddeden dekantasyonla ayrılmış, takiben ürün üstteki toluen fazından, petrol eteri ile çöktürülmüş ve vakum süzme sisteminde süzülerek, 50°C'de, 4 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Ürünler, kullanılan diizosiyanat bileşiğine bağlı olarak açık veya koyu sarı renkli toz halindedir ve daha sonraki kademedeki kullanılmak üzere azot atmosferi altında saklanmıştır.

### 2.2.1.2. İmidleşme Reaksiyonu ile Modifiye Poliimidin Hazırlanması

Reaksiyonlar, gaz girişi, termometre, geri soğutucu, ısıtıcı banyo ve manyetik karıştırıcı donanımlı 30 ml hacimli ve 3 boyunlu kapaklı cam reaktörde , azot gazı akımı altında gerçekleştirilmiştir. İ-ÖB'nin tetrakarboksilik dianhidrit bileşikleriyle, çözücülü ortamdaki reaksiyonu, sırasıyla 0°C'de 30 dakika, 40°C'de 2,5 saat ve 90°C'de 2 saat takiben son olarak reaksiyon sıcaklığı 130°C'a yükseltilerek bu sıcaklıkta 20 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda, koyu kırmızı renkli reaksiyon çözeltisi elde edilmiştir.

#### 2.2.1.2.1. İmidleşme Reaksiyonu Sonunda Elde Edilen Ürünün Saflandırılması

Modifiye poliimid, elde edilen reaksiyon karışımına su ilave edilmesi ile çöktürülmüş, filtrasyonu takiben çökelti birkaç defa sıcak metanolle yıkanmış ve 110°C'de vakum etüvünde kurutulduktan sonra açık kahverengi renkli toz ürün elde edilmiştir.

#### 2.2.1.2.2. Doğrudan Yöntemle Modifiye Poliimid Filmin Hazırlanması

İmidleşme reaksiyonu sonucunda hazırlanan reaksiyon karışımı, 50 mikronluk aplikatörle cam yüzeye uygulanmış takiben, 160°C'de 1,5 saat ısıtılarak çözücüsü buharlaştırılarak modifiye poliimid filmler hazırlanmıştır.

### 2.2.1.3. Diamin Bileşikleriyle Reaksiyonla Diamin Uç Gruplu Silisyum-Üretan Ön Bileşiklerin (A-ÖB) Hazırlanması

Reaksiyonlar, gaz girişi, termometre, ısıtıcı banyo ve damlatma hunisi, manyetik karıştırıcı donanımlı 100 ml hacimli ve 3 boyunlu şilifli kapaklı cam reaktörde, azot gazı akımı altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, iki farklı yapıdaki diamin bileşiğinin İ-ÖB ile, çözücülü ortamda reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, çözeltideki diamin bileşiklerinin, ön bileşiğe, damlatılarak ilavesi boyunca 10°C'de ve ilave işlemi sona erdikten sonra 40°C'de 1 saat süreyle

gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda, ekivalent oranı  $-NH_2/-NCO$  2/1 olacak şekilde çalışılmıştır. Reaksiyon karışımı ürün saflandırılmadan önce azot gazı altında inert atmosferde saklanmıştır.

#### **2.2.1.3.1 A-ÖB'nin Saflandırılması**

Ürün, elde edilen reaksiyon karışımına su ilave edilmesi ile çöktürülmüş, filtrasyonu takiben çökelti birkaç defa sıcak metanolle yıkanmış ve  $50^{\circ}C$ 'de vakum etüvünde 4 saat süreyle kurutularak azot gazı altında saklanmıştır.

#### **2.2.1.4. Diamin Uç Gruplu Silisyum-Üretan Ön bileşiklerden Modifiye Poli(Amik Asit) Çözeltilerinin Hazırlanması**

Reaksiyonlar, gaz girişi, termometre, ısıtıcı banyo ve manyetik karıştırıcı donanımlı 100 ml hacimli ve 3 boyunlu şilifli cam reaktörde , azot gazı akımı altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, A-ÖB'nin ekivalen miktarda tetrakarboksilik dianhidrit bileşiğiyle  $30^{\circ}C$ 'de 3 saat süreyle reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.

##### **2.2.1.4.1. Modifiye Poli(amik asit) Yapısındaki Reaksiyon Karışımının Saflandırılması**

Modifiye poli (amik asit), elde edilen reaksiyon karışımından metanol ilave edilmesi ile çöktürülmüş, filtrasyonu takiben, çökelti birkaç defa sıcak metanolle yıkanmış ve  $60^{\circ}C$ 'de vakum etüvünde 2 saat süreyle kurutularak, azot gazı atmosferinde buzdolabında saklanmıştır.

### 2.2.1.5. Modifiye Poliimid Filmlerin Hazırlanması

Hazırlanan PAA çözeltilerinden, cam plakalar üzerine, ürünün viskozitesine bağlı olarak uygun aplikatörle (50 mikronluk) filmler çekilmiş ve hazırlanan filmler fırın içerisinde azot gazı akımında, 160°C'de 10 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuş ve modifiye poliimid filmler elde edilmiştir. Takiben, film özelliklerinin tespit edilmesi için çeşitli testler uygulanmıştır.

### 2.2.1.6. Klasik Poliimidlerin, Poli(Amik Asit) Üzerinden Hazırlanması

Modifiye poliimidlerle karşılaştırmak amacıyla, klasik poliimidler, diamin bileşikleri ve tetrakarboksilik dianhidrit bileşiklerinden PAA üzerinden ısıtılma işlemi sonucunda hazırlanmıştır.

Reaksiyonlar, gaz girişi, termometre, ısıtıcı banyo ve manyetik karıştırıcı donanımlı 100 ml hacimli ve 3 boyunlu, şilifli kapaklı cam reaktörde, azot gazı akımı altında gerçekleştirilmiştir. Klasik poliimidler, diamin bileşiği ile tetrakarboksilik dianhidrit bileşiğinin ekimolar miktarda, çözücülü ortamda 30°C'de ve 3 saat içinde reaksiyonunu takiben ısıtılma işlemi sonucunda hazırlanmıştır. Saflandırılmaları ve film olarak uygulamaları 2.2.1.4.1. ve 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

#### 2.2.1.6.1. Klasik Poliimid Filmlerin Hazırlanması

Hazırlanan PAA çözeltilerinden, cam plakalar üzerine 50 mikronluk aplikatörle filmler çekilmiş ve hazırlanan filmler fırın içerisinde azot gazı akımı altında, 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat süreyle bekletilerek ısıtılma işlemi modifiye poliimid filmler elde edilmiştir. Takiben film özelliklerinin tespit edilmesi için çeşitli testler uygulanmıştır. Sonuçlar Bölüm 3'de Tablo3.10.'da verilmiştir.

### 2.2.1.7. Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimid Filmlerin Hazırlanması

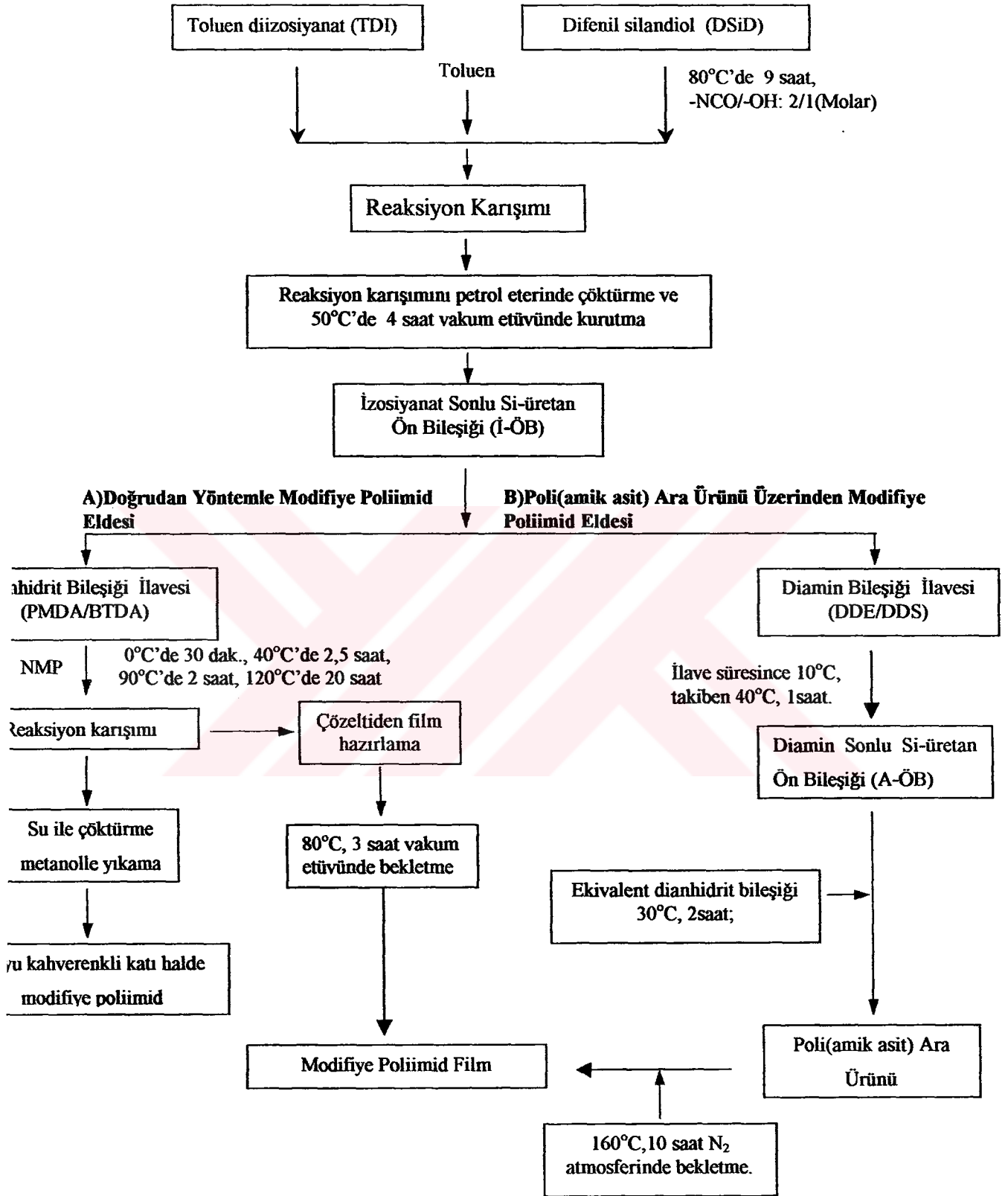
#### 2.2.1.7.1. Poli(Amik Asit) Yapısındaki Reaksiyon Karışımının İzosiyanat Bileşikleriyle Reaksiyonu

Reaksiyonlar, gaz girişi, termometre, damlatma hunisi, ısıtıcı banyo ve manyetik karıştırıcı - donanımlı 30 ml hacimli ve 3 boyunlu, şilifli-kapaklı cam reaktörde, azot gazı akımı altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, izosiyanat bileşiklerinin NMP'deki özeltilerinin, PAA'nın, yine NMP'deki çözeltisine 0°C'de, yaklaşık 5 dakika içinde ilave edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda, izosiyanat grupları PAA'nın karboksil gruplarına ekivalen miktarda alınmıştır.

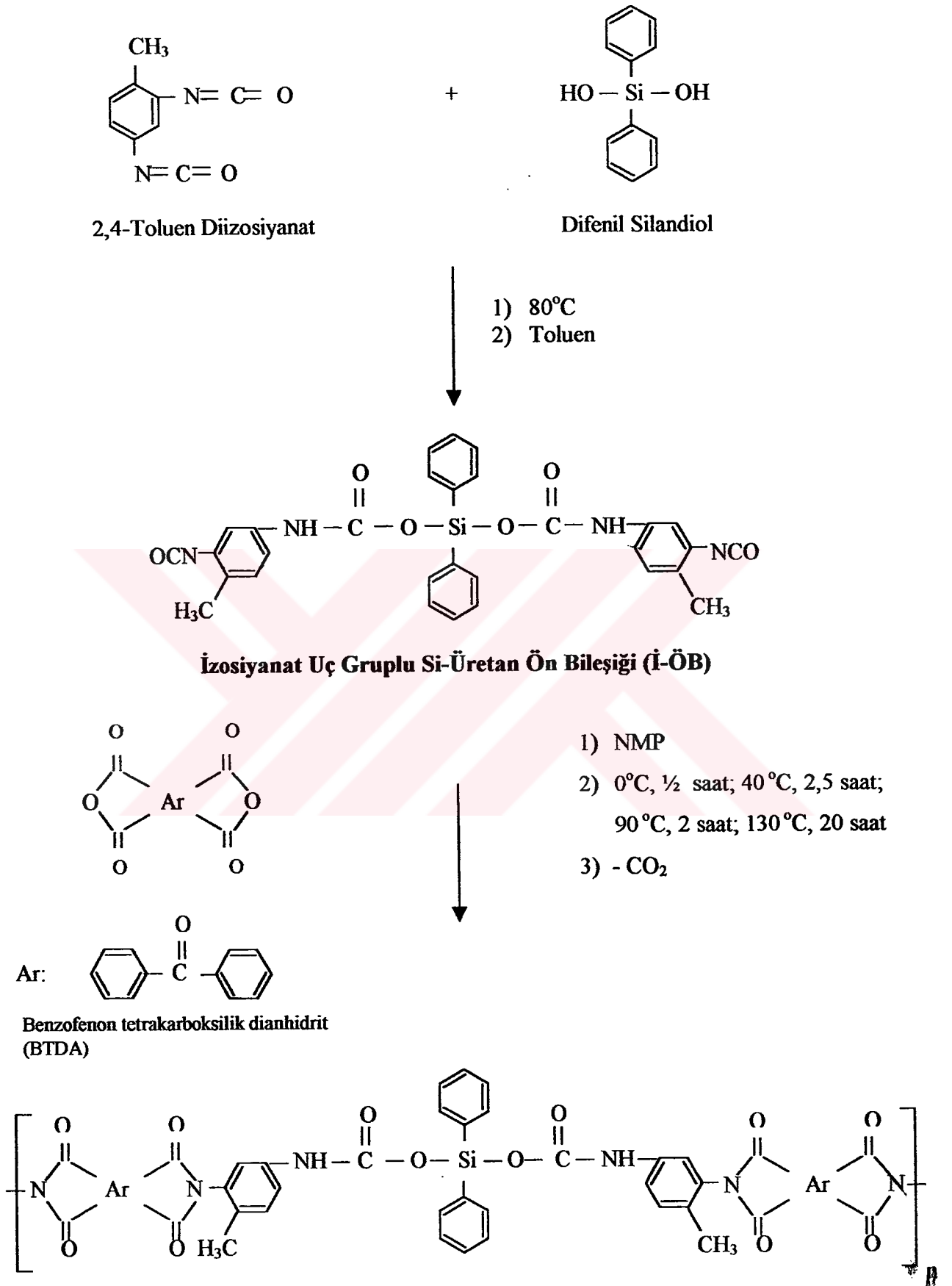
#### 2.2.1.7.2.Poli(Amik Asit) özeltilerinden apraz Bağlanmış Modifiye Poliimid Filmlerin Hazırlanması

Hazırlanan reaksiyon karışımları, jellenme meydana gelmeden, cam plakalar üzerine, ürünün viskozitesine bağlı olarak 200 mikronluk aplikatörlerle uygulanmış, takiben azot gazı akımı altında 100°C' de 1 saat; 200°C' de, 1 saat, 300°C'de 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanarak modifiye poliimid filmler elde edilmiştir.

Modifiye silisyum içeren poli(üretan-imid) yapısında polimerlerin hazırlanmasına ait basamaklar ve reaksiyonlar şekil 2.1.- şekil 2.3.'de verilmiştir.

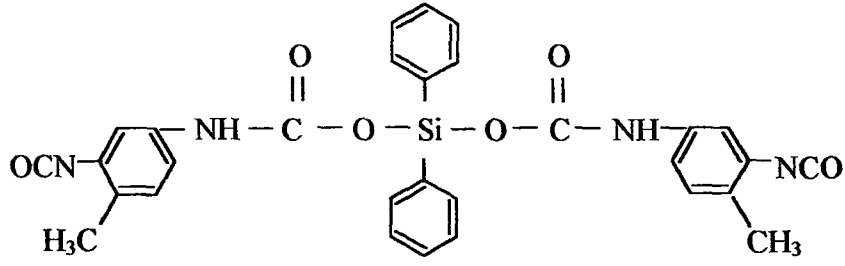


Şekil 2.1.: Modifiye poliimid eldesi basamakları.

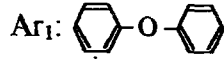


Şekil 2.2 : Doğrudan yöntemle modifiye poliimid üretimine ait reaksiyonlar.

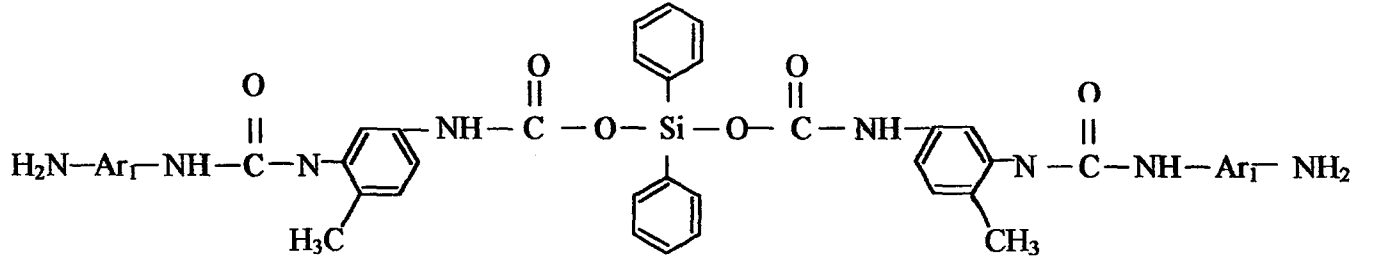




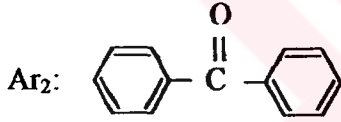
Izosiyanat Uç Gruplu Silisyum-Üretan Ön Bileşiği (İ-ÖB)



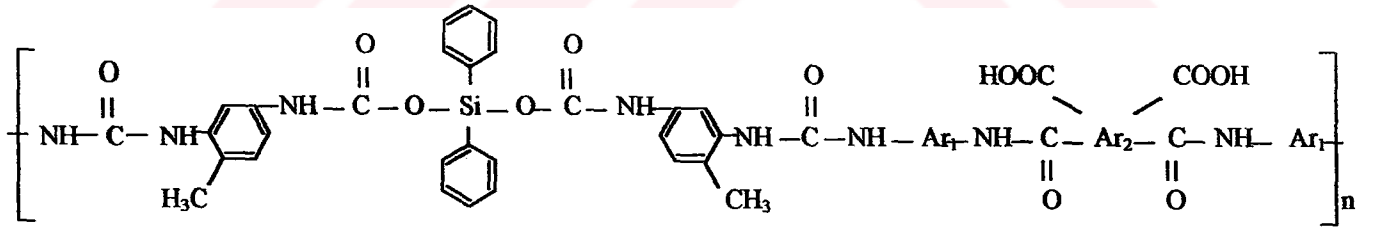
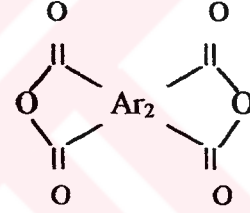
(Diaminodifenil eter)



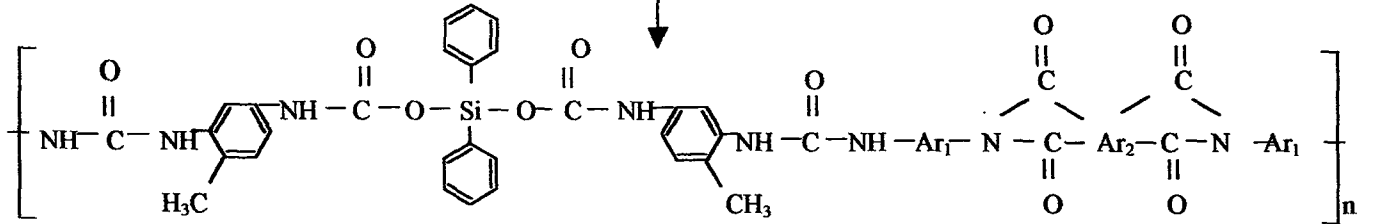
Amin Uç Gruplu Silisyum-Üretan Ön Bileşiği (A-ÖB)



Benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA)



Modifiye Amik Asit Bileşiği



Modifiye Poliimid

Şekil 2.3.: PAA oluşumuyla modifiye poliimid üretimine ait reaksiyonlar.

## 2.3. Kullanılan Cihaz ve Analiz Yöntemleri

### 2.3.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

Modifiye polimerlere ait FTIR analizi ATR (Attenuated Total Reflection) ünitesi Perkin - Elmer Spectrum One isimli cihazda, filmlere ait FTIR analizi ise Perkin-Elmer Spectrum 2000 isimli cihazda öğütülmüş toz polimerden veya filmlerden gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.2. TGA/DTA Sistemi

Hazırlanan modifiye polimerler ve filmlerin ısı ve oksidatif bozunma özellikleri Linseis L31 marka TGA/DTA sisteminde, hava akımı altında 5°C/dak. ısıtma hızı ile 750°C'ye kadar ısıtmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Örnekler yaklaşık 10 mg civarında alınmıştır.

### 2.3.3. Filmlerin Elektriksel Özellikleri

#### 2.3.3.1. Alternatif Akım (AC) ve Doğru Akım (DC) Ölçümleri

Ölçme işlemi AC ve DC iletkenlik ölçüm işlemleri olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. AC iletkenlik ölçülmesi sırasında yapının kayıp [dissipation factor] ve kapasite değerleri bulunmaktadır. Bu değerlerden aşağıdaki empirik formülü kullanmak sureti ile relatif dielektrik sabiti hesaplanmaktadır.

$$C: C_0 \cdot k \cdot (A/d)$$

C: Okunan Kapasite değerleri (KHz)

C<sub>0</sub>: Boşluktaki kapasite değeri: 8,85 x10<sup>-12</sup> (Farad/m)

K: Relatif dielektrik sabiti

A: Elektrodlarla kaplanan alan

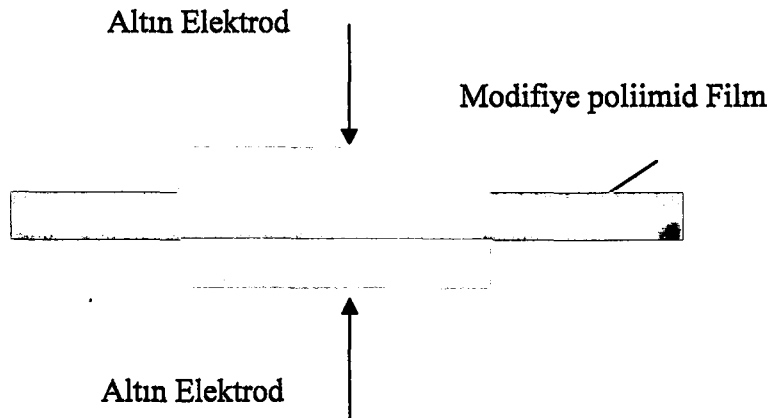
d : filmin kalınlığı

Bu sonuçlar kaynaklarda verilen klasik poliimid ve diğer poliimid filmlerin sonuçlarını karşılaştırmak açısından önemlidir. Ayrıca mikroelektronik endüstrisinde kullanılacak bu filmler, özellikle düşük relatif dielektrik sabitleri ile karakterize edilmektedir. Bu bakımdan hazırlanan tüm filmlerin dielektrik sabitlerinin hesaplanması, hazırlanan filmlerin amaca uygun olup olmadığı yönünde kısa ve net bilgi vermektedir.

AC iletkenlik ölçülmesi için HP 4916 A Impedans analiz cihazı kullanılarak, söz konusu modifiye veya klasik poliimid film metal kutu içerisine konularak yalıtılmış ve direkt olarak impedans analiz cihazında, kayıp ve frekans değerleri 1 KHz-13 MHz aralığında incelenmiştir. Yukarıdaki ampirik bağıntı kullanılmak suretiyle relatif dielektrik sabiti değeri frekansa bağlı olarak belirlenmiştir.

DC iletkenlik çalışmalarında amaç, yapının akım-voltaj [I-V] davranışını ve malzemenin dielektrik dayanım voltajını ölçmektir. Burada sızıntı akımının değişimi uygulanan gerilime bağlı olarak ortaya konulabilir. DC iletkenlik ölçümlerinde, akım 0-50 Volt gerilim aralığında çalışılarak, Keithley 416 A pikoampmetresinde belirlenmiştir. Daha yüksek gerilimlerde, dielektrik gerilim dayanımları ise Electrotechn.Laboratorium D-7015 "Insulation Breakdown Tester" UH 270 Dielectric Breakdown Strength cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

AC ölçümlerinin alınabilmesi için öncelikle, ölçümü alınacak olan film, sırasıyla su, izopropil alkol ve asetonla ultrasonik banyoda yaklaşık 1 dakika süreyle bekletildi takiben filmler 50°C'deki etüvde kurutuldu. Poliimid malzemenin alt ve üst tarafına 10-6 torr vakum altında EDWARDS yüksek vakum ünitesinde altın elektrod [700 Å kalınlığında] şekil 2.1'deki gibi kaplandı. Özel maskeler kullanılarak poliimid film üzerinde, altın elektrodlar alt ve üst tarafta oluşturuldu. Bu elektrodlara saç teli kalınlığındaki bakır teli indiyum metali ile altın elektroda bağlandı. Bu şekilde AC ve DC iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi.



Şekil 2.4.: Filmlerin AC ve DC özelliklerinin incelenmesi.

### **2.3.3.2. Dielektrik Dayanımı Tayini**

Hazırlanan modifiye poliimid filmlerin dielektrik dayanımları, Electrotechn. Laboratorium D-7015 “Insulation Breakdown Tester” UH 270 isimli cihazda gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük (resolution) değerleri 2,5 KV için 50 V ve 5 KV için 100 Vdur.

### **2.3.3.3. Nem Absorbsiyonu**

Modifiye poliimid filmlerin nem absorpsiyon özelliklerinin tespitinde, öncelikle filmler vakum etüvünde 80°C’de 10 saat süreyle kurutulmuş, takiben sabit ağırlığa gelmesinin ardından, filmler %55 neme sahip bir kabinde bir hafta süreyle bekletilmişlerdir. Filmin ağırlığındaki değişme miktarından % nem absorpsiyonu hesaplanmıştır.

### **2.3.4. Filmlerin Fiziksel Özellikleri**

#### **2.3.4.1. Sertlik Tayini**

DIN 53 157’ye uygun sonuçlar veren König sarkacı kullanılmıştır [157]. Sarkacın iki parlatılmış tungsten karbür bilyası, film üzerinde 6°’lik salınımı ile bırakılıp, 3°’lik açığı aşmadığı ana kadar geçen süre saniye olarak belirlenmiştir. Sonuçlar König saniyesi cinsinden verilmiştir.

#### **2.3.4.2. Yapışabilirlik Testi**

Yapışabilirlik testi ASTM D3359-76’ ya uygun olarak gerçekleştirilmiştir [158]. Bu amaçla GS 10 tipi şebeke kesicisiyle cam levha üzerindeki filmlerde kareler oluşturulmuş ve fırça ile süpürülmüştür. Kalan kareler sayılarak sonuçlar % yapışabilirlik olarak verilmiştir.

### 2.3.5. Çözücüye Karşı Dayanım

Hazırlanan modifiye poliimid filmlerin çözücüye karşı dayanımı, n-metil pirolidon, tetrahidrofur, metilen klorür ve toluende bir hafta bekletilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. Takiben çözünmeyen ürünlerin sıcakta çözünürlük özellikleri de incelenmiştir.

### 2.3.6. İzosiyanat Tayini

Reaksiyon esnasında alınan örneklerde izosiyanat grubu tayini aşağıda belirtilen şekilde yapılmıştır [159]. Yaklaşık 0,1 g örnek, 250 ml'lik bir erlene konulmuş üzerine 25 ml kuru toluen ilave edilerek karıştırılmış ve daha sonra 25 ml 0,1 N dibutil amin çözeltisi ilave edilerek 15 dakika bekletilmiştir. Takiben 100 ml isopropil alkol ve bromofenol mavisi indikatörlüğünde 0,1 N HCl ile yeşil-sarı renge kadar titre edilmiştir. Aynı işlemler şahit için de tekrar edilmiştir.

% İzosiyanat grubu (—NCO):  $[(B-V) \times N \times 0.042 \times F \times 100] / W$

B=Şahit sarfiyatı (ml)

V=Örnek sarfiyatı (ml)

N=Asidin normalitesi

0.0042 =NCO gruplarının ekivalen ağırlığı

W=Örnek tartımı (g)

### 2.3.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Görüntüler uyarma gerilimi 0,2-40 Kev, Çözümleme gücü 40 A ve 10-300.000 büyütme kapasitesine sahip olan JEOL JXA 840 A marka taramalı elektron mikroskopunda (SEM) sağlanmıştır.

## 2.4. Modifiye poliimid ve Filmlerin Hazırlanmasına ait Denemeler

### 2.4.1. İzosiyanat Uç Gruplu Si-Üretan Ön Bileşiğinin (İ-ÖB) Hazırlanmasına Ait Denemeler

#### Deneme 1

Reaktöre, 25,1 g ( 0,13 mol) TDI koyularak sıcaklık 80°C'ye getirildi takiben üzerine 13,88 g DSiD (0,26 mol) 3 dakika içinde, 2 kısım halinde ilave edildi. DSiD'nin tamamının ilavesinden sonra reaksiyon ortamı beyaz heterojen bir görüntü almış, takiben çözücü olarak ortama 1 saat sonunda, iki kısım halinde toplam 120 ml toluen ilave edildi ve karıştırılarak reaksiyona 9 saat boyunca devam edildi. 9. saat sonunda karışımın NCO değeri %6,06 olarak bulundu. Bu süre sonunda reaktörün dip kısmında az miktarda beyaz çökelti bulunan bir karışım elde edildi. Takiben ürün karışımdan, önce dipteki katı çökeltiden dekantasyonla ardından da üstteki sıvı fazdan petrol eterinde çöktürülerek saflandırıldı. İ-ÖB beyaz toz halinde elde edildi.

#### Deneme 2

Reaktöre 33,2 ml ( 0.2 mol) HMDI koyularak, sıcaklık 80°C'ye getirildi takiben üzerine 21,6 g DSiD (0,1 mol) 3 dakika içinde, 2 kısım halinde ilave edildi. DSiD'ün tamamının ilavesinden sonra reaksiyon ortamı beyaz heterojen bir görünüm aldı, takiben çözücü olarak ortama 1 saat sonunda, iki kısım halinde toplam 185 ml toluen ilave edildi ve karıştırılarak reaksiyona 9 saat boyunca devam edildi. 9. saat sonunda karışımın -NCO değeri %6,25 olarak bulundu. Bu süre sonunda reaktörün dip kısmında az miktarda çökelti elde edildi takiben, ürün karışımdan Deneme 1 de belirtildiği şekilde saflandırılarak ayrıldı.

#### Deneme3

Reaktöre 20,2 ml ( 0,1 mol) MDI koyularak sıcaklık 80°C'ye getirildi takiben üzerine 10,8 g DSiD (0,05 mol) 3 dakika içinde, 2 kısım halinde ilave edildi. DSiD'ün tamamının ilavesinden sonra reaksiyon ortamı beyaz heterojen bir görüntü aldı, takiben çözücü olarak ortama 30 dakika sonunda, iki kısım halinde toplam 100 mL toluen ilave edildi ve karıştırılarak reaksiyona 9 saat boyunca devam edildi. 9. saat sonunda

karışımın –NCO değeri %4,79 olarak bulunmuştur. Bu süre sonunda reaktörün dip kısmında az miktarda çökelti bulunan karışım elde edildi. Takiben ürün karışımdan Deneme 1’de belirtildiği şekilde saflandırılarak ayrıldı.

Deneme 1-3, İ-ÖB’ye ait reaksiyon şartları Tablo 3.1.’de verilmiştir.

#### **2.4.2. İ-ÖB’nin Dianhidrit Bileşikleriyle Reaksiyonuyla Doğrudan Yöntemle Modifiye Poliimid Hazırlanmasına Ait Denemeler**

##### **Deneme 4**

1 g deneme 1 ürünü İ-ÖB, 15 ml DMAc içinde birkaç dakika içinde çözüldükten sonra 0°C’de ekivalen miktardaki (0.18g) PMDA reaksiyon karışımına ilave edilerek reaksiyona 0°C’de 30 dakika, 40°C’de 2,5 saat , 90°C’de 2 saat ve 130°C’de 20 saat süreyle devam edildi. Koyu kırmızı renkli çözelti halinde, reaksiyon ürünü elde edildi.

##### **Deneme 5**

1.16 g deneme 1 ürünü İ-ÖB 20 ml NMP içinde birkaç dakika içinde tamamen çözüldü . Takiben 0°C’de ekivalen miktardaki (0.31g) BTDA reaksiyon karışımına ilave edilerek, reaksiyona daha sonra 0°C’de 30 dakika, 40°C’de 2,5 saat ve 90°C’de 2 saat ve 130°C’de 20 saat süreyle devam edildi. Koyu kırmızı renkli çözelti halinde, reaksiyon ürünü elde edildi.

##### **Deneme 6**

1,17 g deneme 3 ürünü İ-ÖB, 20mL NMP içinde birkaç dakika içinde tamamen çözüldü . Takiben, 0°C’de ekivalen miktardaki (0.14 g) PMDA reaksiyon karışımına ilave edilerek, reaksiyona 0 °C’de 30 dakika, 40°C’de 2,5 saat ve 90°C’de 2 saat ve 130°C’de 20 saat süreyle devam edildi. Koyu kırmızı renkli çözelti halinde, reaksiyon ürünü elde edildi.

## Deneme 7

0,865 g **deneme 3** ürünü İ-ÖB, 13 ml NMP içinde birkaç dakika içinde tamamen çözüldü . Takiben 0 °C'de ekivalen miktardaki (0.14g) PMDA reaksiyon karışımına ilave edilerek, reaksiyona daha sonra 0°C'de 30 dakika, 40°C'de 2,5 saat ve 90°C'de 2 saat ve 130°C'de 20 saat süreyle devam edildi. Koyu kırmızı renkli çözelti halinde, reaksiyon ürünü elde edildi.

Direkt yöntemle modifiye poliimid filmler 2.2.1.2.2 de belirtildiği gibi hazırlanmıştır. Deneme (4-7) direkt yöntemle modifiye poliimid hazırlanmasına ait reaksiyon şartları, Bölüm 3'de Tablo 3.2. de verilmiştir.

### 2.4.3. Diamin Bileşiğiyle Reaksiyonla, Diamin Uç Gruplu Si-üretan Ön Bileşiklerinin (A-ÖB) Hazırlanmasına Ait Denemeler

#### Deneme 8

0,6 g DDE 10 mL DMAc içinde birkaç dakika içinde çözüldürüldükten sonra , 1,5 g **deneme 1 ürünü**, İ-ÖB'nin 25 mL DMAc içindeki çözeltisi 10°C'deki diamin çözeltisine damlatma hunisiyle 45 dakika süreyle ilave edildi. İlave bittiğinde reaksiyon karışımı karıştırılabilir durumda olduğundan, sıcaklık yavaşça 40°C'a yükseltildi ve bu sıcaklıkta reaksiyona 1 saat süreyle daha devam edildi. Reaksiyon karışımı açık sarı renkli çözelti olarak elde edildi.

#### Deneme 9

0,5 g DDS 10 ml DMAc içinde birkaç dakika içinde çözüldürüldükten sonra, 1,0 g **deneme 1 ürünü**, İ-ÖB'nin 25 ml DMAc içindeki çözeltisi 10 °C'deki diamin çözeltisine damla damla 45 dakika içinde ilave edildi. İlave bittiği anda reaksiyon karışımı karıştırılabilir durumda olduğundan, takiben sıcaklık yavaşça 40°C'ye yükseltildi, bu sıcaklıkta reaksiyona 1 saat süreyle daha devam edildi. Reaksiyon karışımı açık sarı renkli çözelti halindedir.



### Deneme 10

0,19 g DDE 10 mL DMAc içinde birkaç dakika içinde çözüldürüldükten sonra , 0,85 g **deneme 3 ürünü**, İ-ÖB'nin 25 ml DMAc içindeki çözeltisi, 10°C'deki diamin çözeltisine damla damla 45 dakika içinde ilave edildi. İlave bittiği anda reaksiyon karışımı karıştırılabilir durumda olduğundan, takiben sıcaklık yavaşça 40°C'a yükseltildi. Bu sıcaklıkta reaksiyona 1 saat süreyle daha devam edildi. Koyu kırmızı renkli çözelti halinde, reaksiyon ürünü elde edildi.

### Deneme 11

0,27 g DDS, 10 ml DMAc içinde birkaç dakika içinde çözüldürüldükten sonra , 1,0 g **deneme 3 ürünü**, İ-ÖB'nin 25 ml DMAc içindeki çözeltisi 10°C'deki diamin çözeltisine damla damla 45 dakika içinde ilave edildi. İlave bittiği anda reaksiyon karışımı karıştırılabilir durumda olduğundan, takiben sıcaklık yavaşça 40°C'a yükseltildi. Bu sıcaklıkta reaksiyona 1 saat süreyle daha devam edildi ve. Çözelti halinde koyu kırmızı renkli reaksiyon ürünü elde edildi.

A-ÖB'ye ait reaksiyon şartları Bölüm 3'de Tablo 3.3.'de verilmiştir.

### 2.4.4 A-ÖB'den Modifiye Poli (Amik Asit) Çözeltileri Hazırlanmasına Ait Denemeler

### Deneme 12

0,51g **deneme 8 ürünü** A-ÖB, 5 ml DMAc içinde 30°C'da birkaç dakikada çözüldü, takiben üzerine yaklaşık 90 dakika süreyle, kısım kısım 0,07 g PMDA karıştırılarak ilave edildi. İlave sona erdiğinde reaksiyon karışımının viskozitesi yükseldi. Karıştırılarak 1 saat süreyle daha reaksiyona devam edildi. Çözelti halinde açık sarı renkli reaksiyon ürünü elde edildi. 2.2.1.4.1'de belirtildiği şekilde saflandırdığında ise ürün beyaz renkli toz halindedir.

### Deneme 13

0,6g **deneme 8 ürünü** A-ÖB, 10 ml DMAc içinde 30°C’de birkaç dakikada çözüldü takiben üzerine yaklaşık 120 dakika süreyle, kısım kısım 0,064 g PMDA karıştırılarak ilave edildi. İlaveden sonra yüksek viskoziteli bir karışım elde edildi. 1 saat daha aynı şartlarda reaksiyona devam edildi. Çözelti halinde açık sarı renkli reaksiyon ürünü elde edildi. 2.2.1.4.1’de belirtildiği şekilde saflandırdığında ise ürün beyaz renkli toz halindedir.

### Deneme 14

0,5 g **deneme 8 ürünü** A-ÖB, 10 ml DMAc içinde 30°C’de birkaç dakikada çözüldü takiben üzerine yaklaşık 120 dakika süreyle, kısım kısım 0,06 g BTDA karıştırılarak ilave edildi. İlaveden sonra karıştırılabilir düşük viskoziteli bir karışım elde edildi. 1 saat daha aynı şartlarda reaksiyona devam edildi. Çözelti halinde açık sarı renkli reaksiyon ürünü elde edildi. 2.2.1.4.1’de belirtildiği şekilde saflandırdığında ise ürün beyaz renkli toz halindedir.

### Deneme 15

0,5g **deneme 9 ürünü** A-ÖB, 10 ml DMAc içinde 30°C’de birkaç dakikada çözüldürüldü takiben üzerine yaklaşık 120 dakika süreyle, kısım kısım 0,05 g PMDA karıştırılarak ilave edildi. İlaveden sonra karıştırılabilir düşük viskoziteli bir karışım elde edildi. 1 saat daha reaksiyona devam edildi. Çözelti halinde açık sarı renkli reaksiyon ürünü elde edildi. 2.2.1.4.1’de belirtildiği şekilde saflandırdığında ise ürün beyaz renkli toz halindedir.

### Deneme 16

0,128 g **deneme 9 ürünü** A-ÖB, 10 ml DMAc içinde 30°C’de birkaç dakikada içinde çözüldü takiben üzerine yaklaşık 60 dakika içinde, kısım kısım 0,02 g BTDA karıştırılarak ilave edildi. İlaveden sonra karıştırılabilir düşük viskoziteli bir karışım elde edildi. 1 saat daha reaksiyona devam edildi. Çözelti halinde Açık sarı renkli reaksiyon ürünü elde edildi.

### Deneme 17

0,2 g **deneme 10 ürünü** A-ÖB, 5 ml DMAc içinde 30 °C'de birkaç dakikada çözüldü takiben üzerine yaklaşık 60 dakika içinde, kısım kısım 0,015 g PMDA karıştırılarak ilave edildi. İlaveden sonra karıştırılabilir düşük viskoziteli bir karışım halindedir. 1 saat daha reaksiyona devam edildi. Çözelti halinde açık sarı renkli reaksiyon ürünü elde edildi.

### Deneme 18

0,2 g **deneme 10 ürünü** A-ÖB, 5 ml DMAc içinde 30°C'de birkaç dakikada çözüldü takiben üzerine yaklaşık 60 dakika içinde, kısım kısım 0,021 g BTDA karıştırılarak ilave edildi. İlaveden sonra karıştırılabilir düşük viskoziteli bir karışım halindedir. 1 saat daha reaksiyona devam edildi. Çözelti halinde açık sarı renkli reaksiyon ürünü elde edildi.

### Deneme 19

0,2 g **deneme 11 ürünü** A-ÖB, 4,5 ml DMAc içinde 30 °C'de birkaç dakikada çözüldü, takiben üzerine yaklaşık 80 dakika içinde, kısım kısım 0,011 g PMDA karıştırılarak edildi. İlaveden sonra karıştırılabilir düşük viskoziteli bir karışım halindedir. 1 saat daha reaksiyona devam edildi. Çözelti halinde açık sarı renkli çökeltisi olan reaksiyon ürünü elde edildi.

### Deneme 20

0,2 g **deneme 11 ürünü** A-ÖB, 4,5 ml DMAc içinde 30 °C'de birkaç dakikada çözüldü, takiben üzerine yaklaşık 60 dakika içinde, kısım kısım 0,016 g BTDA karıştırılarak ilave edildi. İlaveden sonra karıştırılabilir düşük viskoziteli bir karışım halindedir. 1 saat daha reaksiyona devam edildi. Çözelti halinde açık sarı renkli, çökeltisi olan reaksiyon ürünü elde edildi.

Deneme13-21 arası hazırlanan modifiye PAA çözeltilerinin hazırlanmalarına ait reaksiyon şartları Bölüm 3'de Tablo 3.4.'de verilmiştir. PAA çözeltilerinden modifiye filmler, 2.2.1.5 de belirtildiği şekilde hazırlanmışlar ve fiziksel özellikleri Bölüm 3 Tablo 3.10.' da verilmiştir.

#### **2.4.5. Klasik Yapıdaki Poliimidlerin Hazırlanması**

Klasik yapıdaki poliimidlerin hazırlanmasındaki 1. aşama aşağıda belirtildiği şekilde poli(amik asit) çözeltilerinin hazırlanmasıdır. Reaksiyon şartları, Bölüm 3 tablo 3.5.'de verilmiştir.

##### **2.4.5.1. Klasik Poli(Amik Asit) Çözeltilerinin Hazırlanması**

#### **Deneme 21**

2,4g DDE'nin, 45 ml NMP içindeki çözeltisine, 2,62g PMDA 3 kısım halinde 10 dakika içinde karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyona 30°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat süreyle devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım düşük viskoziteli, karıştırılabilir, açık sarı renkli çözelti halindedir.

#### **Deneme 22**

1,49 g DDS'nin, 25,1 ml NMP içindeki çözeltisine, 1,29g PMDA, 3 kısım halinde 10 dakika içinde ilave edildi. Reaksiyona 30°C'de yaklaşık 3 saat süreyle devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım düşük viskoziteli, karıştırılabilir, koyu sarı-turuncu renkli çözelti halindedir.

### **Deneme 23**

2,62 g DDE'nin, 50 ml NMP içindeki çözeltilisine, 3,89 g BTDA, 4 kısım halinde yaklaşık 20 dakika içinde ilave edildi. Reaksiyona 30°C'de yaklaşık 3 saat süreyle devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım düşük viskoziteli, karıştırılabilir, koyu sarı renkli çözelti halindedir.

### **Deneme 24**

1,49 g DDS, 30 ml NMP içindeki çözeltilisine, 1,93 g BTDA, 4 kısım halinde yaklaşık 20 dakika içinde ilave edildi. Reaksiyona 30°C'de yaklaşık 3 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım düşük viskoziteli, karıştırılabilir, koyu sarı renkli çözelti halindedir.

Deneme 21-24 arası PAA çözeltilerinden poliimid filmler, 2.2.1.6.1 de belirtildiği şekilde hazırlanmış ve filmlere ait fiziksel özellikler Bölüm 3'de Tablo 3.10.'da verilmiştir.

## 2.4.6. Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimid Film Eldesine Ait Denemeler

### 2.4.6.1. Poli(Amik Asit) ile İzosiyanat Bileşiklerinin Reaksiyonu

4 farklı yapıdaki poli(amik asit) bileşiği yine dört farklı yapıdaki izosiyanat bileşiği, 0°C'de manyetik karıştırma ile karıştırılarak, 5 dakika süreyle reaksiyona devam edildi.

#### Deneme 25

Deneme 21 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,85 ml TDI'nın 10 ml NMP'deki çözeltisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

#### Deneme 26

Deneme 21 ürünü 5 ml PAA üzerine, 1,25 ml MDI'nın, 10 ml NMP'deki çözeltisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

#### Deneme 27

Deneme 21 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,96 ml HMDI'nın, 10 ml NMP'deki çözeltisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

### **Deneme 28**

Deneme 21 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,42 ml Si-TI'nın, 10 ml NMP'deki çözültüsü, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

### **Deneme 29**

Deneme 22 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,85 ml TDI'nın, 10 ml NMP'deki çözültüsü, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

### **Deneme 30**

Deneme 22 ürünü 5 ml PAA üzerine, 1,25 ml MDI'nın, 10 ml NMP'deki çözültüsü, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

### **Deneme 31**

Deneme 22 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,96 ml HMDI'nın, 10 ml NMP'deki çözültüsü, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

**Deneme 32**

Deneme 22 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,42 ml Si-TI'nın, 10 ml NMP' deki çözültisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

**Deneme 33**

Deneme 23 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,85 ml TDI'nın, 10 ml NMP'deki çözültisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

**Deneme 34**

Deneme 23 ürünü 5 ml PAA üzerine, 1,25 ml MDI'ın, 10 ml NMP' deki çözültisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

**Deneme 35**

Deneme 23 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,96 ml HMDI'ın, 10 ml NMP' deki çözültisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.



### Deneme 36

Deneme 23 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,42 ml Si-TI'nın 10 ml NMP'deki çözeltisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı.

### Deneme 37

Deneme 24 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,85 ml TDI'nın, 10 ml NMP'deki çözeltisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı. Hazırlanan karışım jellenmediği görüldü.

### Deneme 38

Deneme 24 ürünü 5 ml PAA üzerine, 1,25 ml MDI'nın, 10 ml NMP'deki çözeltisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı. Hazırlanan karışım, reaksiyon durdurulduktan 15 dakika sonra jellendiği görüldü.

### Deneme 39

Deneme 24 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,96 ml HMDI'nın, 10 ml NMP'deki çözeltisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı. Hazırlanan karışım, reaksiyon durdurulduktan 15 gün sonra jellendiği görüldü.

## Deneme 40

Deneme 24 ürünü 5 ml PAA üzerine, 0,42 ml Si-TI'nın 10 ml NMP'deki çözeltisi, 5 dakika içinde damla damla ilave edildi. Sıcaklık, tuz-buz banyosu yardımıyla yaklaşık 0°C'de tutuldu. Homojen reaksiyon karışımından Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde film hazırlandı. Hazırlanan karışım, reaksiyon durdurulduktan 10 dakika sonra jellendiği görüldü.

### 2.4.6.2. Poli(Amik Asit)-İzosiyanat Bileşiklerinin Reaksiyon Ürünlerinden Film Hazırlanması

Reaksiyon karışımından filmler, 2.2.1.7.2 de belirtildiği şekilde hazırlanmış ve filmlerin özellikleri Bölüm 3'de Tablo 3.6.'da verilmiştir.



### 3.Bulgular

Aromatik poliimid yapısında polimerlerin hazırlanmasında, en yaygın olarak kullanılan yöntemin esası, bir diamin bileşiği ile bir aromatik tetrakarboksilik dianhidrit bileşiğinin reaksiyonuyla oluşan, poli(amik asit) (PAA) ara ürünü üzerinden kimyasal veya ısı imidizasyon işlemiyle poliimidlerin eldesidir. Son yıllarda sıkça kullanılan diğer bir yöntem ise bir diizosiyanat bileşiği ile bir diamin bileşiğinin uzun süreli, yüksek sıcaklıktaki doğrudan reaksiyonudur.

Aromatik poliimid filmlerin, mükemmel elektriksel özellikleri nedeniyle mikroelektronik sanayiinde en çok kullanılan ince filmler olmaları ve son yıllarda yapılan çalışmaların büyük bir kısmının hazırlanan filmlerin elektriksel özelliklerini iyileştirici yönde olması nedeniyle, çalışmamızda, modifiye aromatik poliimid filmlerin elde edilmesinde, hazırlanacak kopolimerlerin veya polimer zincirine katılacak hacimli veya esnek grupların, filmlerin elektriksel özelliklerini nasıl etkileyeceği ve aynı zamanda bu filmlerin koruyucu yüzey örtü maddesi olarak kullanılıp kullanılmayacağını araştırdık.

Bu amaçla, ilk defa silisyum içeren poli(üretan-imid) yapısında filmler, yukarıda bahsedilen iki ayrı yöntem de kullanılmak suretiyle hazırlanmış ve Şekil 2.1.'deki akış şemasında modifiye poliimidlerin üretim basamakları ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Poliimidlerin üstün ısı ve oksidatif özelliklerini koruyarak, elektriksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla, klasik poli(amik asit)'lerin farklı diizosiyanat bileşikleriyle reaksiyon sonucu hazırlanan reaksiyon karışımlarından ısı işlem sonucunda, çapraz bağlanmış poli(amid-imid) yapısında modifiye filmler hazırlanmış ve bu filmlerin yapıları, ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları ve elektriksel özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Ayrıca karşılaştırma amacıyla, bir diamin bileşiği ile bir aromatik tetrakarboksilik dianhidrit bileşiğinin reaksiyonu ile hazırlanan poli(amik asit) ara ürünü üzerinden ısı imidizasyon işlemi takiben klasik poliimid filmler elde edilmiştir.

Hazırlanan modifiye poliimid filmlerin FTIR, TGA analizleri yapılarak yapıları aydınlatılmaya çalışılmış ve ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları incelenmiş ve fiziksel özellikleri saptanarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca alternatif akım (AC) ve doğru akım (DC) ölçümleri alınarak elektriksel özellikleri tespit edilmiştir.

Birinci yöntemde, öncelikle difenil silandirol bileşiği ile üç farklı yapıdaki izosiyanat bileşiklerinin reaksiyonlarından, izosiyanat uç gruplu Si-üretan ön bileşiği (İ-ÖB) hazırlanmıştır. Takiben, İ-ÖB'nin ekivalent miktarda dianhidrit bileşiği ile uzun süreli, yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile silisyum içeren modifiye poli(üretan-imid) yapısında polimerler ve bunlardan filmler hazırlanmıştır (Şekil 2.2.). Bu yöntemde herhangi bir ısı işlem uygulanmadan doğrudan poliimid yapısı elde edilmektedir. Hazırlanan ön bileşik ve polimerlerin elde edilmelerine ait basamaklar Şekil 2.2.'de verilmiştir.

İkinci yöntemde, hazırlanan İ-ÖB'nin ekivalent miktarının 2 katı kadar aromatik diamin bileşiği ile reaksiyonu ile diamin uç gruplu Si-üretan ön bileşiği (A-ÖB) hazırlanmıştır. Takiben A-ÖB'nin ekivalent miktardaki dianhidrit bileşiğiyle reaksiyonu ile modifiye PAA elde edilmiştir. Son olarak bu çözeltinin ısı işlemi tabii tutulmasıyla silisyum içeren modifiye poli(üretan-imid) yapısında poliimid ve filmler hazırlanmıştır (Şekil 2.3.). Bu yöntemde öncelikle PAA yapısı meydana gelmektedir ve poliimid yapısında polimerlerin hazırlanabilmesi ısı veya kimyasal imidizasyon işlemi uygulanır. Ön bileşiğin ve polimerlerin elde edilmelerine ait basamaklar Şekil 2.3.'te verilmiştir.

İ-ÖB'nin, 3 farklı yapıdaki diizosiyanat bileşiği ve diol bileşiğinin reaksiyonundan hazırlanmasında aynı diol/diizosiyanat mol oranı, sıcaklık, süre ve çözücü kullanılarak katalizörsüz olarak çalışılmıştır. Deneme 1 ve Deneme 3 ürünü İ-ÖB ürünlerin FTIR spektrumlarında, ürünlerin izosiyanat gruplarından ileri gelen pikin bulunduğu (Şekil 3.1.) ve izosiyanat grupları tayin edildiğinde, teorik ve hesaplanan değerlerin birbirine yakın oldukları görülmüştür. Diizosiyanat bileşiği olarak HMDI kullanıldığı Deneme 2 ürününün FTIR spektrumunda ise izosiyanat gruplarından ileri gelen pik görülmemiştir (Şekil 3.1.). Bunun üzerine Deneme 2 dibutylkalay dilaurat katalizör olarak kullanılarak tekrarlanmış fakat bu deneme sonucunda da elde edilen ürünün FTIR spektrumunda izosiyanat gruplarından ileri gelen pik görülmemiştir. Reaksiyon verimi %55-60'dır. İzosiyanat uç gruplu ön bileşiklerin elde edilmesine ait reaksiyon şartları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Doğrudan yöntemle modifiye poliimidlerin hazırlanması, İ-ÖB'lerin PMDA ve BTDA gibi iki farklı yapıdaki dianhidrit bileşiği ile, 0°C'de 30 dakika, 40°C'de 2,5 saat, 90°C'de 2 saat ve 120°C'de 20 saat süre ile çözücüde reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar gerçekleştirilmeden önce İ-ÖB'lerin izosiyanat miktarları Bölüm 2.3.6 da belirtildiği şekilde tayin edilmiştir. Takiben bu ön bileşikteki izosiyanat gruplarına ekivalent miktardaki dianhidrit bileşiği ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyonlar ağırlıkça %92-95 çözünürlü ortamda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon çözeltilerinden, Bölüm 2.2.1.2.2.'de belirtildiği şekilde modifiye poliimid filmler hazırlanmıştır. Sadece Deneme 7 üründe çökme meydana geldiği için homojen filmler hazırlanamamıştır. Doğrudan yöntemle modifiye poliimidlerin hazırlanmasına ait reaksiyon şartları Tablo3.2.'de verilmiştir.



Tablo 3.1.: İ-ÖB'lerin hazırlanması.

Deneme No.	İzosiyanat Bileşiği	İzosiyanat Bileşiği (mol)	Diol Bileşiği	Diol Bileşiği (mol)	Toluen (ml)	İzos./Diol (mol/mol)	Üründeki %--NCO		Dönüşüm %
							Deneysel	Hesaplanan	
1	TDI	0,13	DSiD	0,06	185	2,1	13,9	14,9	55
2	HMDI	0,2	DSiD	0,10	185	2,0	—	—	—
3	MDI	0,1	DSiD	0,05	100	2,0	9,0	11,7	60

—: HMDI kullanılarak İ-ÖB hazırlanamadığı için izosiyanat tayini gerçekleştirilmemiştir.

Tablo 3.2.: Doğrudan yöntemle modifiye poliimidlerin hazırlanması.

Deneme No.	İ-ÖB		Dianhidrit Bileşiği		NMP (ml)	Reaksiyon Karışımında	
	Deneme No.	Miktarı (g)	Tipi	Miktarı (g)		%Çözücü	%Kati Madde
4	1	1,00	PMDA	0,18	15,0*	92,3	7,7
5	1	1,16	BTDA	0,31	22,9	93,3	6,7
6	3	1,17	PMDA	0,14	20,0	94,0	6,0
7	3	0,80	BTDA	0,14	18,0	95,0	5,0

\*: Çözücü olarak DMAc kullanılmıştır.

A-ÖB'nin hazırlanmasında DDE ve DDS gibi iki farklı yapıdaki diamin bileşiği kullanılmıştır. Diamin bileşiklerinin, İ-ÖB ile reaksiyonları, diamin bileşiği ilave edilene kadar 10°C'de takiben, 40°C'de 1 saat süreyle, diamin bileşiklerinin izosiyanat bileşikleri gruplarına oranı 2/1 olacak şekilde ve çözücünde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda izosiyanat piklerinden ileri gelen 2250-2270 cm<sup>-1</sup>'deki tepenin kaybolduğu ve bunun yerine diamin gruplarından ileri gelen tepelere ait piklerin oluştuğu görülmüştür (Şekil 3.2.). Damla damla ilave sırasında herhangi bir jellenme gözlenmemiştir. Denemelerde çözücü olarak DMAc kullanılmıştır. A-ÖB'lerin hazırlanmasına ait reaksiyon şartları Tablo 3.3.'te verilmiştir.

PAA üzerinden modifiye poliimidlerin eldesinde ise A-ÖB'nin iki farklı yapıdaki tetrakarboksilik dianhidrit bileşiği ile amin gruplarına ekivalent miktarda 30°C'de 2 saat süreyle ve çözücünde reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Dianhidrit bileşiği kısım kısım yaklaşık 1,5 saat içinde ilave edilmiştir. Deneme 19 ve Deneme 20'de reaksiyon sonunda çökelti meydana gelmiş ve bu karışımdan direkt olarak filmler hazırlanamamıştır. Reaksiyon çözeltilerinden, cam plakalar üzerine filmler hazırlanarak, azot gazı altında 160°C'de 10 saat ısı işlemi sonucunda modifiye poliimid filmler hazırlanmıştır. A-ÖB kullanılarak modifiye PAA'ların hazırlanmasına ait reaksiyon şartları Tablo 3.4.'de verilmiştir.



Tablo 3.3.: A-ÖB'lerin hazırlanması.

Deneme No.	İ-ÖB		Diamin Bileşiği		DMAc (ml)	Ürünün Amin İndisi (mg KOH/g)	
	Deneme No.	Miktarı (g)	Tipi	Miktarı (g)		Deneyisel	Hesaplanan
8	1	1,50	DDE	0,60	35	61,6	58,2
9	1	1,00	DDS	0,50	35	52,4	54,5
10	3	0,85	DDE	0,19	35	37,2	50,2
11	3	1,00	DDS	0,27	35	27,7	46,3

Tablo 3.4.: Modifiye poli(amik asit) çözeltilerinin hazırlanması.

Deneme No.	A-ÖB		Dianhidrit Bileşiği		DMAc (ml)	Reaksiyon Karışımındaki	
	Deneme No.	Miktarı (g)	Tipi	Miktarı (g)		%Çözücü	%Kati madde
12	8	0,51	PMDA	0,070	5,0	91,1	8,9
13	8	0,60	PMDA	0,060	15,0	95,5	4,5
14	8	0,50	BTDA	0,060	13,0	95,4	4,6
15	9	0,50	PMDA	0,050	10,0	94,5	5,5
16	9	0,13	BTDA	0,020	5,0	96,9	3,1
17	10	0,20	PMDA	0,015	5,0	95,5	4,5
18	10	0,20	BTDA	0,020	5,0	95,5	4,5
19	11	0,20	PMDA	0,010	4,5	95,3	4,7
20	11	0,20	BTDA	0,016	4,5	95,3	4,7

Klasik yapıdaki poliimidlerin hazırlanması, iki farklı yapıdaki diamine ve dianhidrit bileşiklerinin, ekimolar oranda, 30°C'de 2 saat süreyle, çözücü ortamda reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Klasik poliimidler NMP çözücü içerisinde %9-11 katı içeriğinde hazırlanmıştır. Reaksiyon çözeltileri açık sarı renkli, çözücüde çözülmüş durumdadır. Tablo 3.5.'de reaksiyon şartları verilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen çözeltiden, Bölüm 2.2.1.6.1.'de belirtildiği şekilde modifiye poliimid filmler gerçekleştirilmiştir.

Modifiye poliimid jel filmlerin hazırlanması, klasik PAA bileşiklerinin, dört farklı yapıdaki izosiyanat bileşikleriyle 0°C'de 5 dakika süre ile reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. İzosiyanat bileşiği olarak MDI ve HMDI kullanıldığında, reaksiyon ürünleri belli bir süre içinde jellenmiş ama aynı yöntemle TDI kullanıldığında ise herhangi bir jellenme meydana gelmemiştir. Tablo 3.6.'da reaksiyon şartları verilmiştir.



Tablo 3.5: Klasik poliimidlerin elde edilmesi

Deneme No.	Diamin Bileşigi		Dianhidrit Bileşigi		NMP (ml)	Reaksiyon Karışımındaki	
	Tipi	Miktarı (g)	Tipi	Miktarı (g)		%Çözücü	%Kati madde
21	DDE	2,40	PMDA	2,62	45,0	90,2	9,8
22	DDS	1,49	PMDA	1,29	25,1	90,3	9,7
23	DDE	2,62	BTDA	3,89	50,0	88,8	11,2
24	DDS	1,49	BTDA	1,93	30,0	90,0	10,0

**Tablo 3.6.: Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimidlerin hazırlanması.**

Deneme No	Kullanılan PAA çözeltisi	Izosiyanat Bileşiği		Jel Süresi*
		Tipi	Miktarı (ml)	
25	21	TDI	0,85	Jellenmedi
26	21	MDI	1,25	3 gün
27	21	HMDI	0,96	3 gün
28	21	Si-TI	0,41	Jellenmedi
39	22	TDI	0,85	Jellenmedi
30	22	MDI	1,25	5 gün
31	22	HMDI	0,96	7 gün
32	22	Si-TI	0,41	Jellenmedi
33	23	TDI	0,85	Jellenmedi
34	23	MDI	1,25	10 dak.
35	23	HMDI	0,96	1 gün
36	23	Si-TI	0,41	Jellenmedi
37	24	TDI	0,85	Jellenmedi
38	24	MDI	1,25	15 dak.
39	24	HMDI	0,96	5 gün
40	24	Si-TI	0,41	10 dak.

\*: Reaksiyon durdurulması ile jellenmenin başladığı an arasındaki süre olup 3 ay boyunca takip edilmiştir.

### 3.1. FTIR Spektrumları

Deneme 1, 2 ve 3 ürünü İ-ÖB'nin FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.1.), Deneme 1 ürünü ön bileşiğe ait yapıdaki izosiyanat gruplarına atfedilen  $2260\text{ cm}^{-1}$ 'de son derece keskin bir pik görülmektedir [2,58,59,61,160,161]. Ayrıca  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $3340\text{ cm}^{-1}$ 'de ürethan yapısındaki karbonil bağı titreşiminden ileri gelen tepe,  $1540\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H deformasyon piki ve  $1116\text{ cm}^{-1}$ ,  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  ve  $1066\text{ cm}^{-1}$ 'de Si—O bağından ileri gelen tepeler yer almaktadır [58,59,160,161]. Bu spektrumlarda, beklenen absorpsiyon tepelerinin görülmesi, difenilsilandioli bileşiği ile diizosiyanat bileşiğinin reaksiyona girerek, İ-ÖB'yi oluşturduğunu göstermektedir. Diizosiyanat bileşiği olarak MDI kullanılarak hazırlanan bileşiğin FTIR spektrumunda ön bileşikte Deneme 3 ürünü, benzer şekilde  $2257\text{ cm}^{-1}$ 'de izosiyanat gruplarında ileri gelen bir pik ve yine  $1704\text{ cm}^{-1}$ 'de [58,59,160,161]de ürethan gruplarından ileri gelen bir tepe göstermektedir. Diizosiyanat bileşiği olarak alifatik HMDI kullanılarak hazırlanan ön bileşiğin spektrumunda ise izosiyanat gruplarının varlığına tekabül edecek herhangi bir pik ya da tepeye rastlanamamıştır. Dolayısıyla, alifatik diizosiyanat bileşiği ile difenilsilandioli bileşiğinden belirtilen şartlarda İ-ÖB hazırlanamamıştır.

Doğrudan yöntemle, İ-ÖB ile dianhidrit bileşiğinin reaksiyonu sonucu hazırlanan modifiye poliimid filmlerin FTIR spektrumları benzerlik göstermektedir. Bu sebeple örnek olarak, TDI+DSiD reaksiyonu ile hazırlanan İ-ÖB'nin doğrudan BTDA ile reaksiyonundan hazırlanan modifiye poliimid filme ait FTIR spektrumları Şekil 3.2.'te verilmiştir.

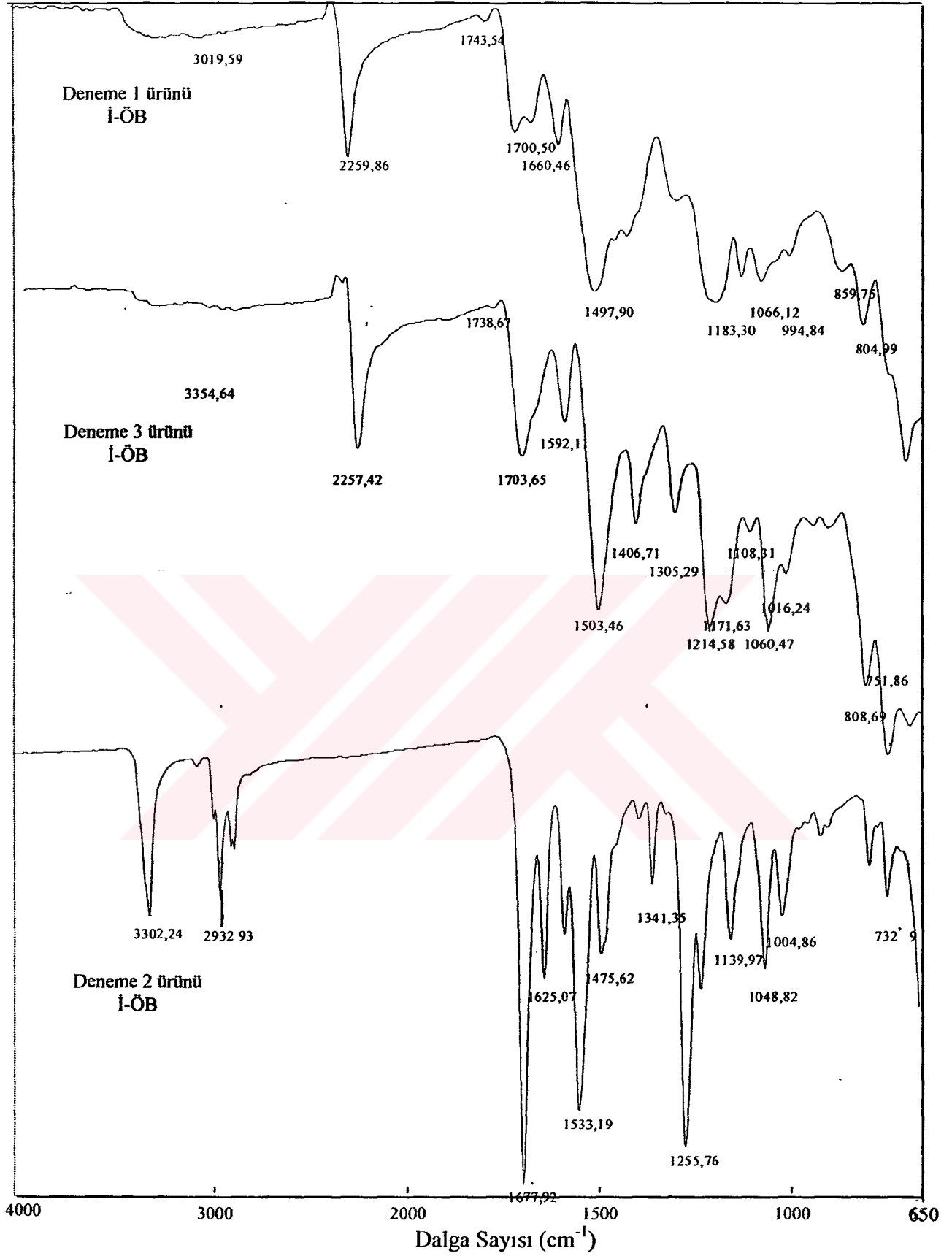
İ-ÖB ile BTDA'nın doğrudan reaksiyonundan elde edilen modifiye poliimid bileşiğinden hazırlanan filmin (Deneme 5) FTIR spektrumunda (Şekil 3.2.) ise, İ-ÖB'nin reaksiyona girmesi nedeniyle izosiyanat gruplarından ileri gelen  $2260\text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin tepenin kaybolduğu görülmektedir. Bunun yanında imid yapısına ait beklenen,  $1778\text{ cm}^{-1}$  (Karbonil grubu C=O asimetrik gerilme),  $1719\text{ cm}^{-1}$  (Karbonil grubu C=O simetrik gerilme),  $1373\text{ cm}^{-1}$  (C-N gerilme) [2,58,59,61,160,161],  $1297\text{ cm}^{-1}$ ,  $811\text{ cm}^{-1}$  ve  $721\text{ cm}^{-1}$ 'de (imid halkası deformasyonu) yeni absorpsiyon tepeleri görülmektedir.

PAA kademesi üzerinden ısı ile hazırlanan modifiye poliimid filmler tümünün FTIR spektrumları da benzerlik göstermektedir. Bu sebeple örnek olarak, Deneme 1 ürünü İ-ÖB'nin, DDS bileşiği ile reaksiyonundan elde edilen A-ÖB'nin, BTDA ile reaksiyonundan hazırlanan poli(amik asit)'in ve bu ara ürünün ısı ile sonucunda elde edilen modifiye poliimide ait FTIR spektrumları Şekil 3.3.'de verilmiştir. A-ÖB'nin FTIR spektrumunda, izosiyanat gruplarına ait  $2260\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepenin kaybolduğu, diğer absorpsiyon tepelerinin yanında  $3360\text{ cm}^{-1}$  ve  $1288\text{ cm}^{-1}$ 'deki amin gruplarından ileri gelen ve  $1100\text{-}1161\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ise sülfon bileşiğindeki —SO<sub>2</sub>— gruplarından ileri gelen yeni tepelerin yer aldığı görülmektedir [160,161].

Bunların yanında, A-ÖB'nin BTDA ile reaksiyonundan oluşan PAA bileşiğinin spektrumunda ise (Şekil 3.6.),  $3250\text{ cm}^{-1}$  (N-H ve O-H gerilme) ve  $1288\text{ cm}^{-1}$ 'deki amin gruplarından ileri gelen tepelerin şiddetlerinin azalarak omuz haline geldiği görülmektedir. Hazırlanan modifiye PAA'nın ısı imidizasyonu sonucunda hazırlanan modifiye poliimidin FTIR spektrumunda, imid yapısının oluşumundan ileri gelen  $1776\text{ cm}^{-1}$ ,  $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1374\text{ cm}^{-1}$ ,  $819\text{ cm}^{-1}$  ve  $720\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni absorpsiyon tepeleri görülmektedir [2,160,161] (Şekil 3.3.).

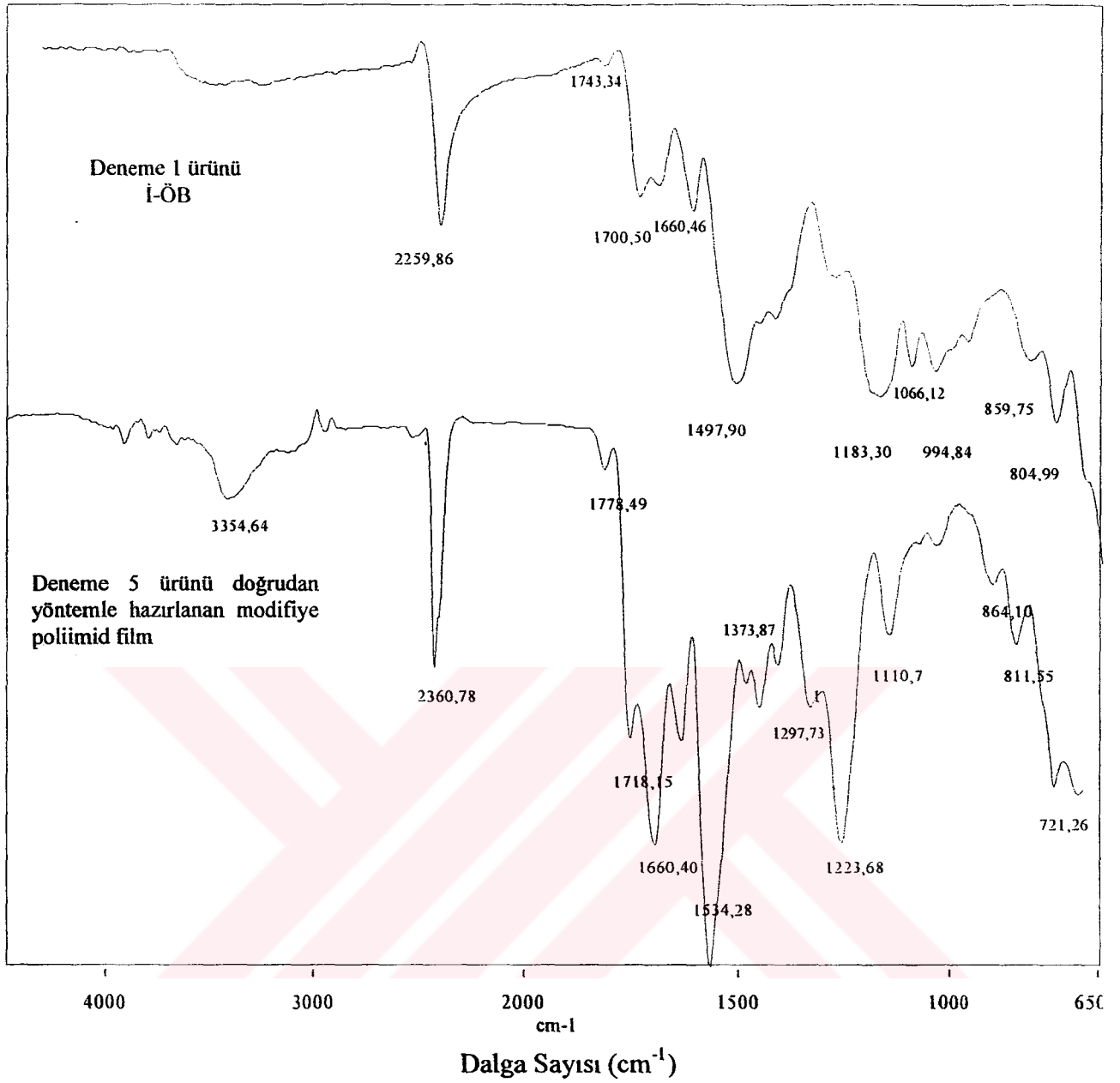
PAA'dan ısı ile hazırlanan klasik poliimid filmlerin FTIR spektrumları incelendiği ise, reaksiyon sonucunda, imid yapısının oluşumundan ileri gelen  $1775\text{-}1777\text{ cm}^{-1}$ ,  $1713\text{-}1723\text{ cm}^{-1}$ ,  $1360\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $816\text{-}827\text{ cm}^{-1}$  ve  $714\text{-}718\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni absorpsiyon tepeleri görülmektedir [2,160,161] (Şekil 3.4.). Ayrıca uygulanan ısı imidizasyon işlemi esnasında yapının nasıl değiştiğini incelemek amacıyla, aynı numunenin hem amik asit halinin hem de ısı işlem gerçekleştirildikten sonra meydana gelen imid yapısının FTIR spektrumları incelenmiştir (Şekil 3.5.) Amik asit yapısındaki amid ve karboksil gruplarından ileri gelen pikler [ $160\text{-}162$ ],  $3255\text{ cm}^{-1}$  ve  $1659\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, ısı imidizasyon sonucu örnekte bu iki tepesinde şiddetinin son derece düşerek bir omuz haline geldiği, buna karşılık  $1777\text{ cm}^{-1}$ ,  $1713\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $827\text{ cm}^{-1}$  ve  $715\text{ cm}^{-1}$ 'de imid yapısından ileri gelen yeni absorpsiyon tepelerinin meydana geldiği görülmektedir.

Benzer şekilde, klasik PAA'ların değişik yapıdaki izosiyanat bileşikleriyle reaksiyonuyla hazırlanan modifiye poliimid jel filmlerin spektrumlarında (Şekil 3.6.), hangi çapraz bağlayıcı izosiyanat bileşiği kullanılırsa kullanılsın  $2250\text{-}2270\text{ cm}^{-1}$ 'de izosiyanat gruplarından ileri gelen tepenin tamamen kaybolduğu veya şiddetini büyük ölçüde kaybederek omuz haline geldiği görülmüştür. Bununla birlikte, reaksiyonun meydana gelmesi diğer bir deyişle amik asitteki karboksil gruplarının izosiyanatlarla olan reaksiyonuyla meydana gelen amid gruplarından dolayı  $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin şiddetinde bir artış ve sekonder ve tersiyer amid yapılarına atfedilebilen  $1280\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ ,  $1010\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ 'de de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Ayrıca  $1780$  ve  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'de imid karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikleri tespit edilmiştir [2,58,59,160-162]. Bu PAA ile izosiyanat bileşiğinin reaksiyona girerek modifiye poliimid yapısını meydana getirdiğini göstermektedir.

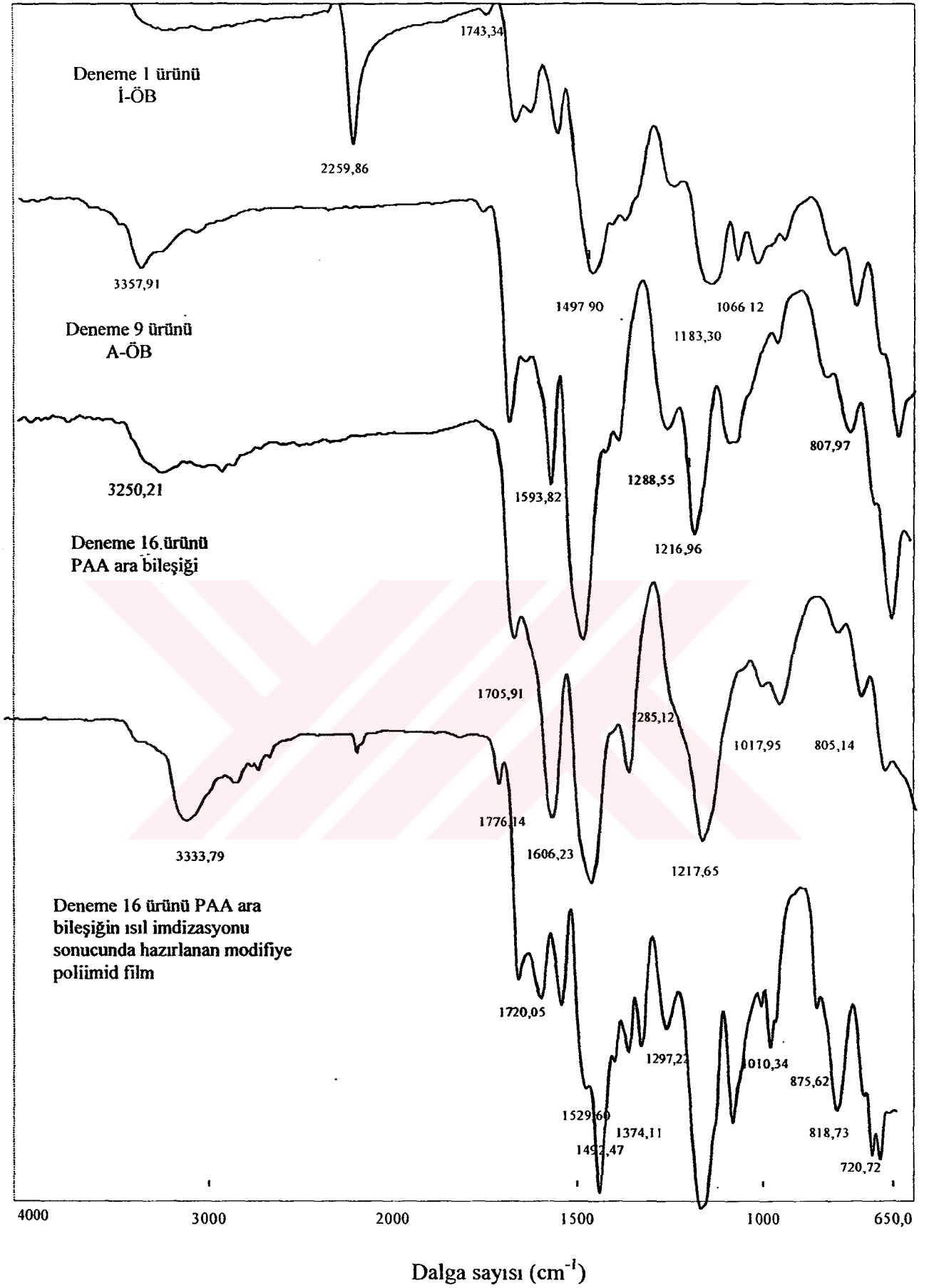


Şekil 3.1.:Farklı izosiyanat bileşikleri kullanılarak elde edilen Deneme1-3 ürünü İ-ÖB'lerin FTIR spektrumları.

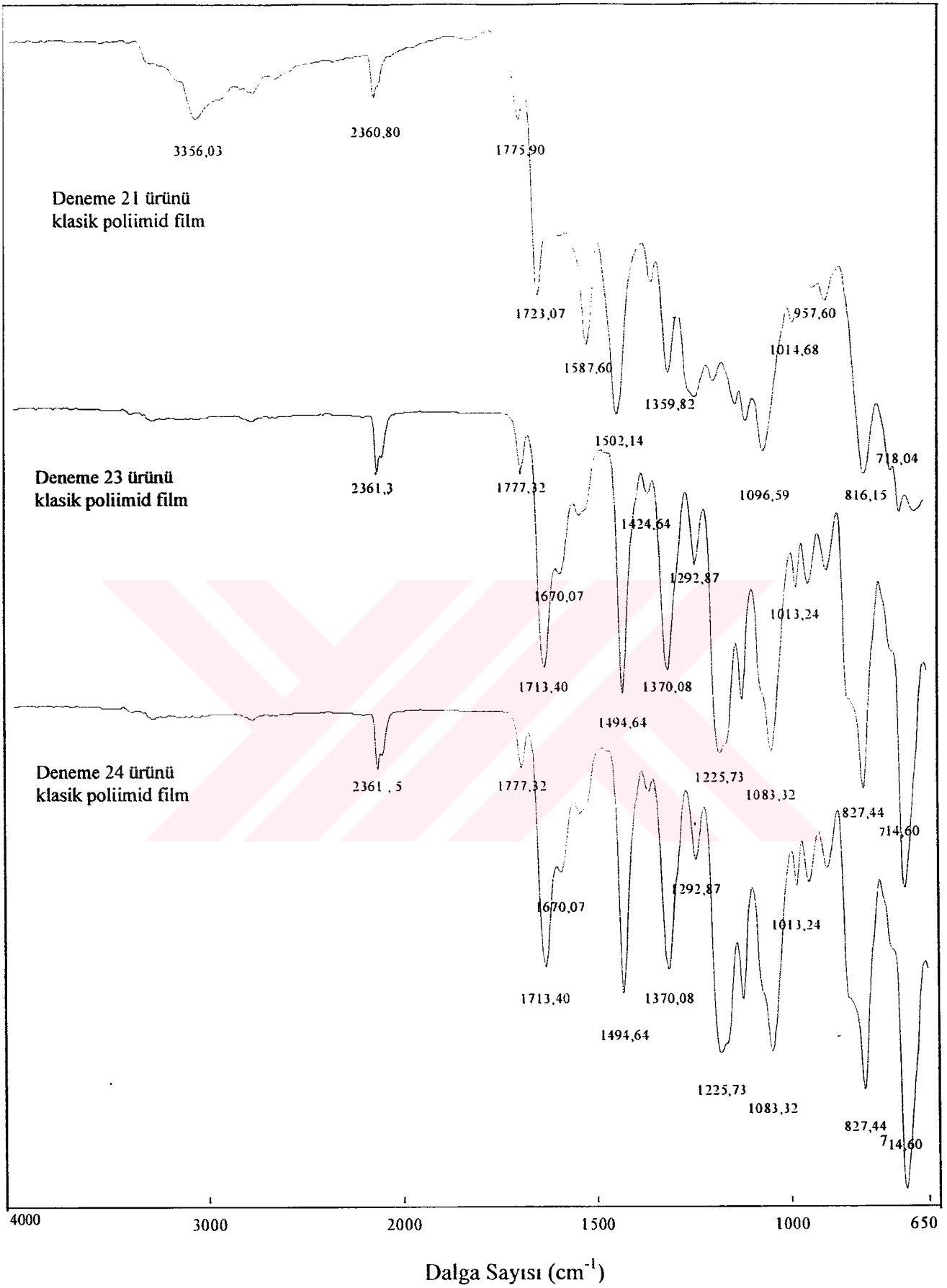




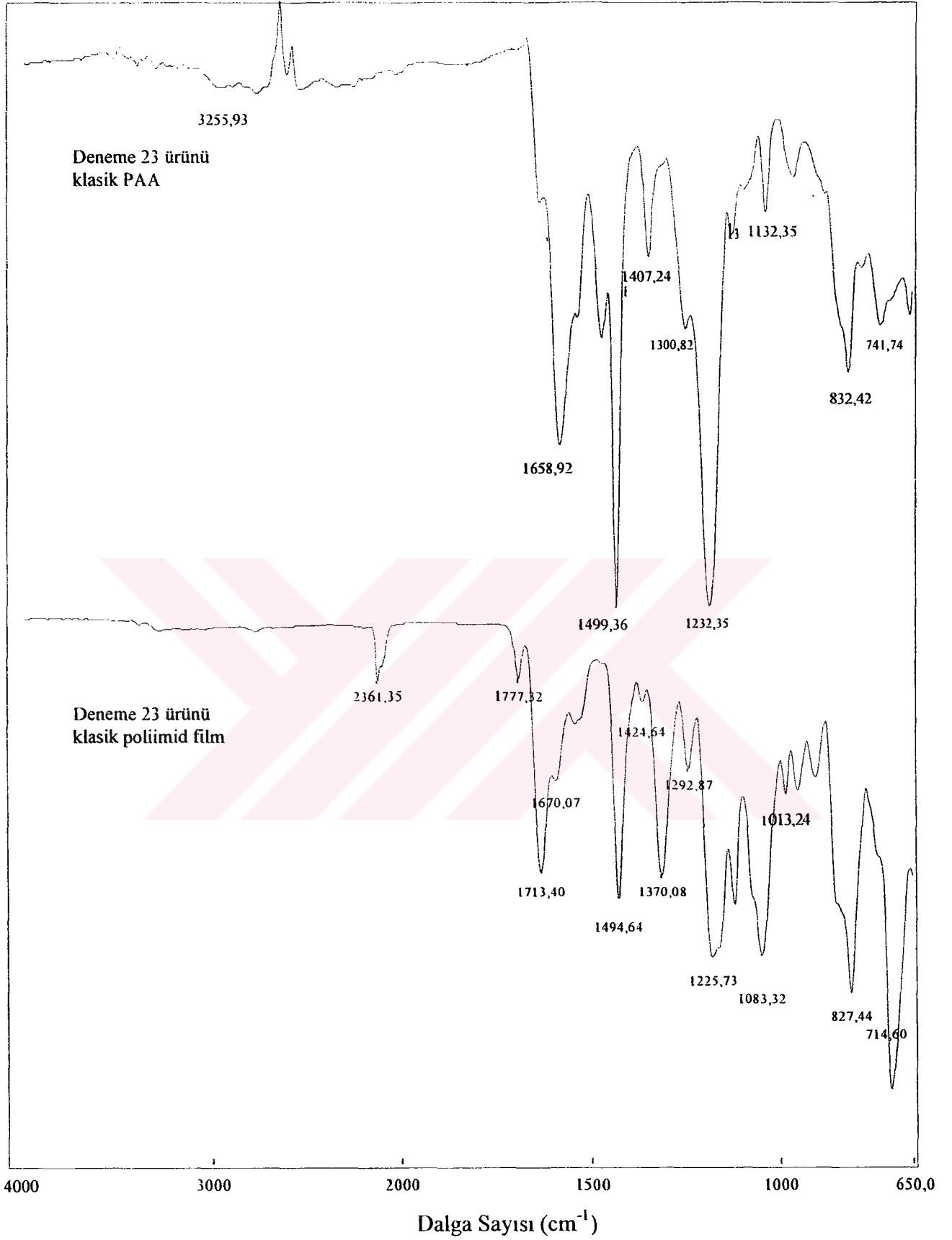
Şekil 3.2.: Deneme 1 ürünü İ-ÖB ve bundan doğrudan yöntemle hazırlanan Deneme 5 ürünü modifiye poliimid filmin FTIR spektrumları.



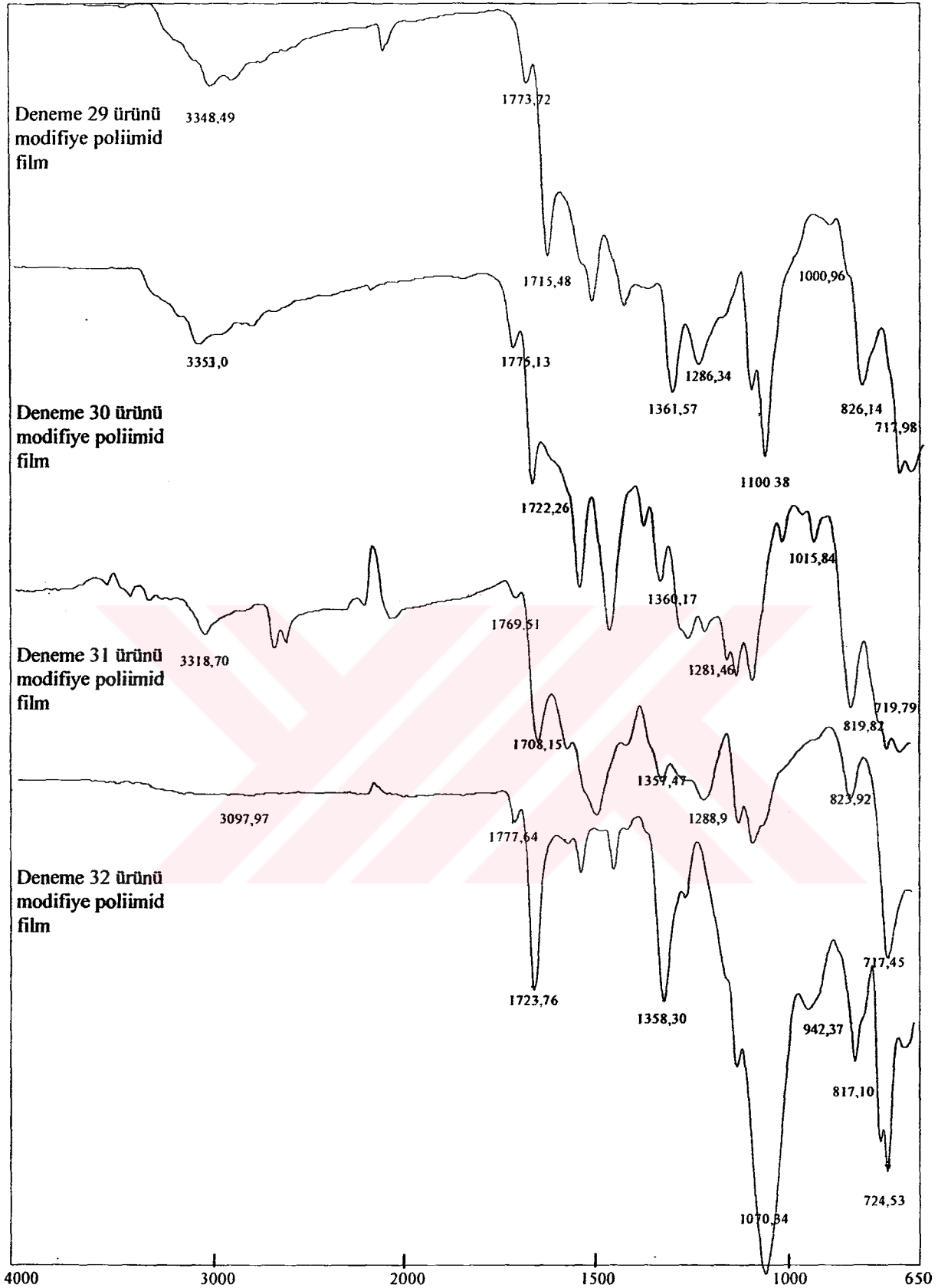
Şekil 3.3.: Ön bileşiklerin, poli(amik asit)'in ve ısıtılması sonucu elde edilen modifiye poliimid filmin FTIR spektrumları.



Şekil 3.4.: PAA üzerinden ısı ile imdizasyonla hazırlanan klasik poliimid filmlerin FTIR spektrumları.



Şekil 3.5.: Klasik PAA ve bu ara bileşikten ısıl imidizasyon işlemi sonucunda hazırlanan modifiye poliimid filmin FTIR spektrumları.



Şekil 3.6.: PMDA+DDS'den hazırlanan poli(amik asit)'in farklı yapılarıdaki izosiyanat bileşikleriyle olan reaksiyonundan elde edilen Deneme29-32 ürünleri modifiye poliimid jel filmlerin FTIR spektrumları.

### 3.2. ISIL KARARLILIKLAR

Silisyum içeren poli(üretan-imid)'ler, Bölüm 2.2.1.1. ve 2.2.1.3.'de belirtildiği gibi, farklı (izosiyanat veya amin) uç gruplu ön bileşiklerin hazırlanması suretiyle iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Bu sebeple öncelikle İ-ÖB ve bu bileşiğin farklı diamin bileşikleriyle (DDE ve DDS) reaksiyonundan oluşan A-ÖB'nin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları Şekil 3.7.'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Ön bileşikler arasında ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılığı en düşük olan İ-ÖB olanıdır (Şekil 3.7.). 205°C'de %10 ve 335°C'de %50 ağırlık kaybına ulaştıktan sonra bozunma hızlı bir şekilde meydana gelerek 416°C'de son bulmaktadır. A-ÖB'nin ısı kararlılıkları ise hemen hemen benzer şekilde olup, 250°C'de %6-8, 400°C'de %50 ağırlık kaybından sonra, bozunma kademeli olarak devam ederek yaklaşık 600°C civarında son bulmaktadır.

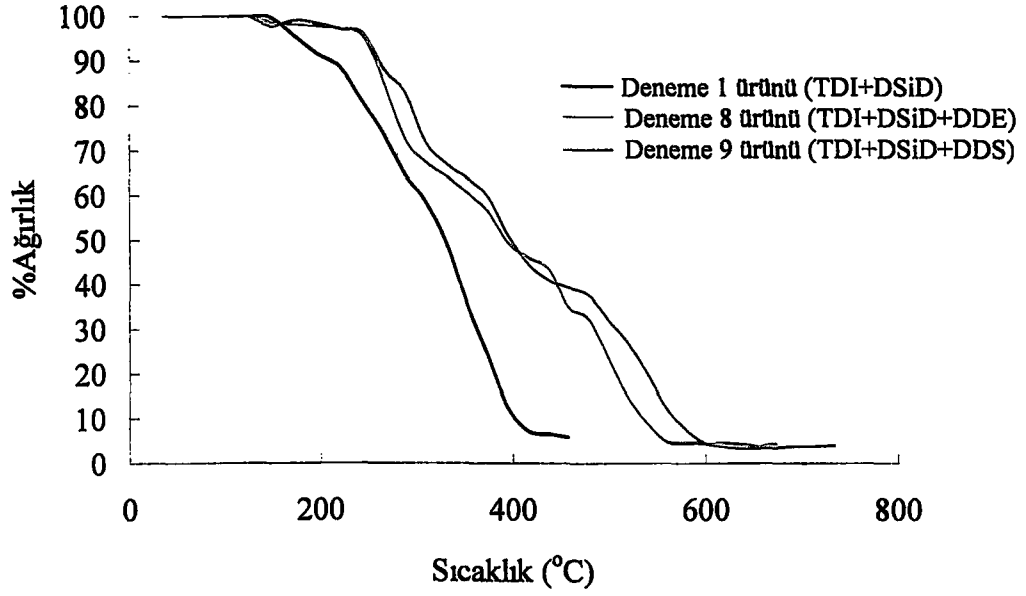
Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlere ait ısı ve oksitlenme ile bozunma grafiği Şekil 3.8.'de verilmiştir. Bu grafikte, hazırlanan modifiye filmler benzer bozunma karakteristiği göstererek, bozunma iki kademede meydana gelmektedir. Birinci kademede, üretan grupları bozularak yapıdan ayrılmakta, ikinci kademe de ise omurgadaki imid yapısının bozunması meydana gelmektedir [58,59,61]. Filmlerde, dianhidrit bileşiği olarak PMDA veya BTDA kullanılmasının ısı dayanım üzerine çok büyük etki yapmadığı görülmüştür. Bununla birlikte dianhidrit bileşiği olarak PMDA kullanılan filmlerin biraz daha dayanıklı olduğu söylenebilir (Şekil 3.8.). 260°C'de %10 ve 480°C'de %50 ağırlık kaybı meydana gelerek, bozunma 580°C'de son bulmaktadır. Ayrıca diizosiyanat bileşiği olarak TDI yerine MDI kullanılarak elde edilen İ-ÖB'den hazırlanan filmlerin ısı kararlılıkları ise ilk kademede biraz daha fazla olmakla birlikte hemen hemen aynıdır (Şekil 3.8.). 265°C'de %10 ve 470°C'de %50 ağırlık kaybı meydana gelerek, bozunma 580°C'de son bulmaktadır. Doğrudan yöntemle hazırlanan filmlerin yapısındaki silisyum dolayısıyla SiO<sub>2</sub>'nin oluşması ve oluşabilecek karbon bakiye nedeniyle, 750°C'de yaklaşık %7,5-17 civarında, bir bakiyeye sahip oldukları görülmektedir (Tablo 3.7.)

PAA üzerinden ısı imidizasyon sonucunda silisyum içeren modifiye poliimid filmlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmalarına ait grafikler Şekil 3.9. ve 3.10.'da verilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan modifiye filmler birbirine benzer bozunma özellikleri göstererek iki kademede bozunmaktadırlar. Bu yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmler doğrudan yöntemlerle hazırlanan modifiye poliimid filmlerin bozunmalarına benzer şekilde, birinci kademede, üretan grupları bozularak yapıdan ayrılmakta, ikinci kademede ise omurgadaki imid yapısının bozunması meydana

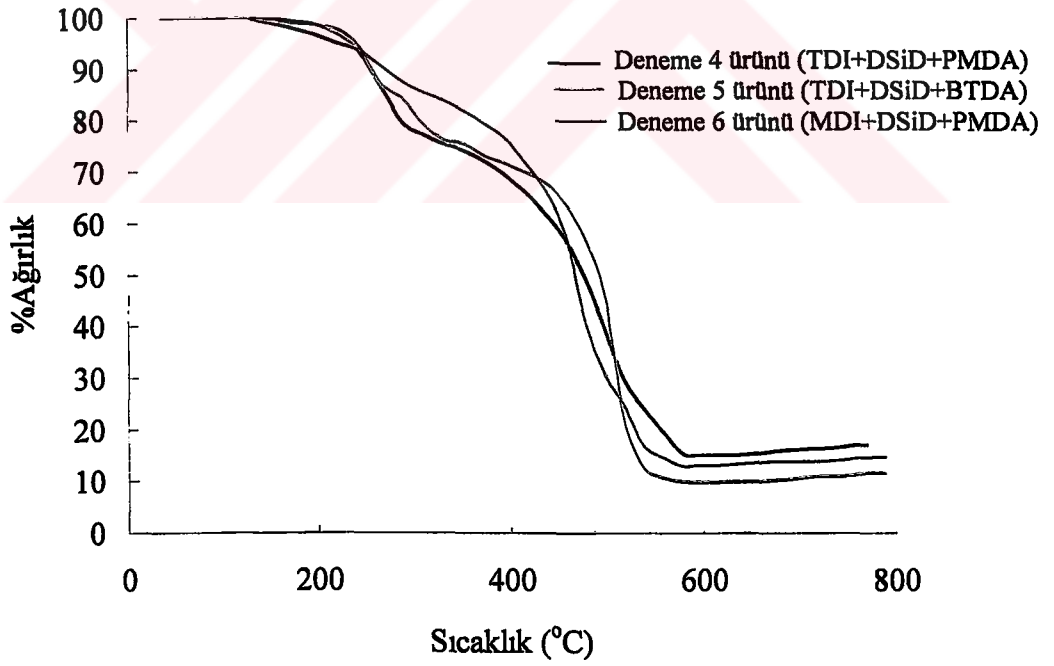
gelmektedir[58,59,61]. Filmlerde, dianhidrit bileşiği olarak PMDA veya BTDA kullanımının benzer şekilde ısıl bozunmaya etkisi fazla olmamakla birlikte beklenildiği üzere PMDA esaslı filmlerin daha dayanıklı olduğu görülmüştür. 255°C'de %10 ve 470°C'de %50 ağırlık kaybı meydana gelerek, bozunma 540°C'de sona ermektedir. Bununla birlikte A-ÖB hazırlanması sırasında, diamin bileşiği olarak DDE veya DDS kullanılığında, bozunma özellikleri aynı olup, DDE esaslı A-ÖB'den hazırlanan filmlerin biraz daha dayanıklı olduğu görülmektedir. 225°C'de %10 ve 405°C'de %50 ağırlık kaybı meydana gelerek, bozunma 620°C'de sona ermektedir (Şekil 3.9.). İzosiyanat bileşiği olarak TDI yerine MDI kullanılarak hazırlanan filmlerin ilk kademede biraz daha dayanıklı olduğu görülmektedir. 265°C'de %10 ve 470°C'de %50 ağırlık kaybı meydana gelerek, bozunma 540°C'de sona ermektedir (Şekil 3.10.). PAA üzerinden ısıl imidizasyon sonucunda hazırlanan modifiye filmlerin yapısındaki silisyum dolayısıyla SiO<sub>2</sub>'nin oluşması nedeniyle, 750°C'de %7-28 aralığında, bir bakiyeye sahip oldukları görülmektedir (Tablo 3.7.)

Dört ayrı yapıda PAA üzerinden ısıl imidizasyonla hazırlanan klasik poliimid filmlerin ısı ve oksitlenme ile bozunma eğrileri Şekil 3.14.'de verilmiştir. PMDA esaslı klasik poliimidler BTDA esaslı olanlara göre daha yüksek ısıl kararlılığa sahip olup bozunma tek kademede gerçekleşmektedir. PMDA ve DDE örneği için (Kapton film) 416°C'de %10 ve 490°C'de %50 ağırlık kaybı meydana gelerek, bozunma 540-560°C civarında sona ermektedir (Şekil 3.11.).

Dört ayrı yapıda hazırlanan klasik poli(amik asit)'in, dört farklı yapıdaki izosiyanat bileşiği ile çapraz bağlanması ile onaltı farklı yapıda yeni modifiye poliimid jel filmler hazırlanmıştır. Bu filmlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmalarına ait grafikler Şekil 3.12-15'de verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde, özellikle TDI ve MDI'nın çapraz bağlanma reaktifi olarak kullanıldığı filmlerin benzer ısıl dayanımlar sergilediği gözlenmiştir. HMDI'nın çapraz bağlanma reaktifi olarak kullanılmasıyla hazırlanan ürünlerin ise alifatik yapıların daha az ısıl kararlılığa sahip olmasından dolayı beklenildiği üzere en düşük dayanımı gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.12-3.15.). Si-TI'nın çapraz bağlanma reaktifi olarak kullanıldığı denemelerden elde edilen filmler ise, birinci kademede en yüksek dayanıklılığı göstermektedir ve yapısındaki silisyum dolayısıyla SiO<sub>2</sub>'nin oluşması ve oluşabilecek karbon bakiye nedeniyle, %50 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir.

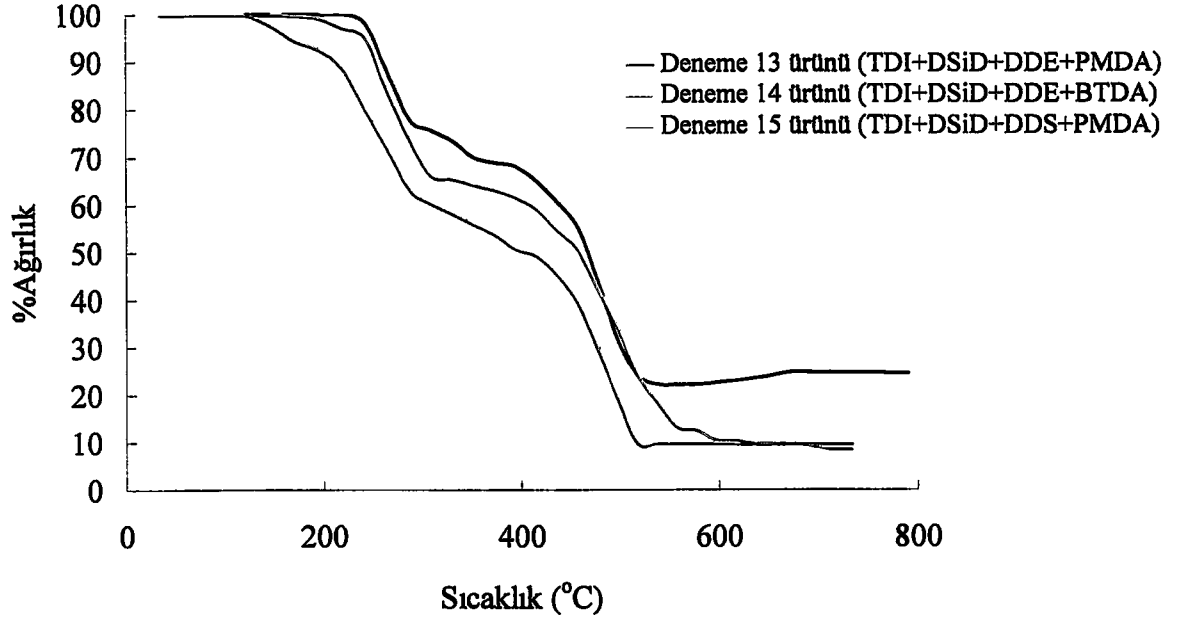


Şekil 3.7: İ-ÖB ve A-ÖB'lerin TGA eğrileri.

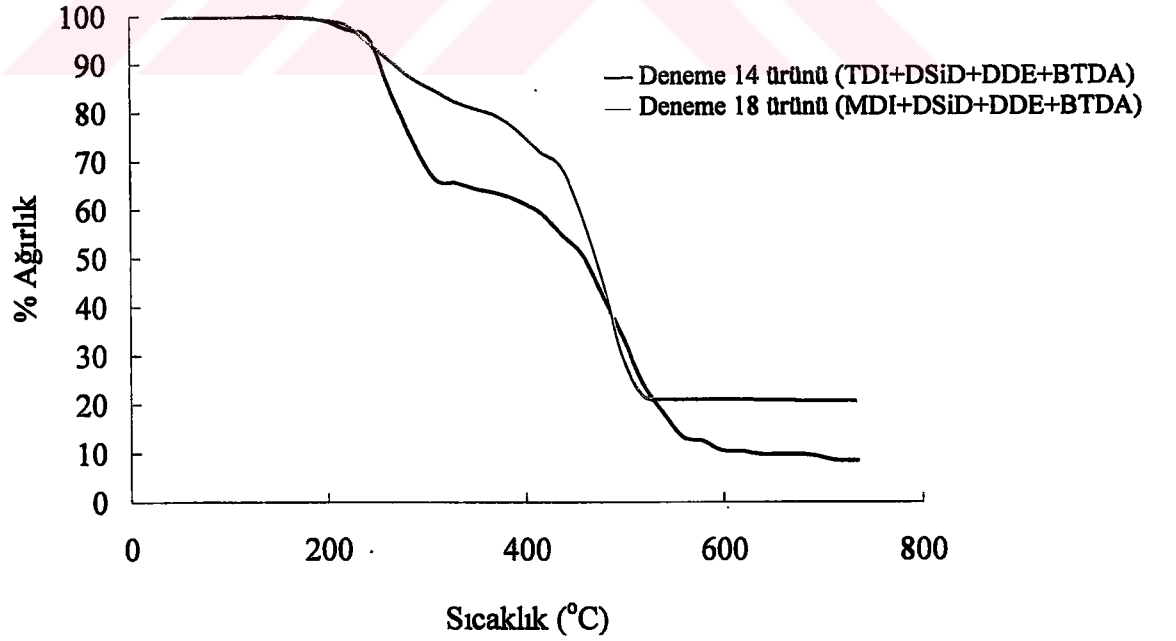


Şekil 3.8.: Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlerin TGA eğrileri.

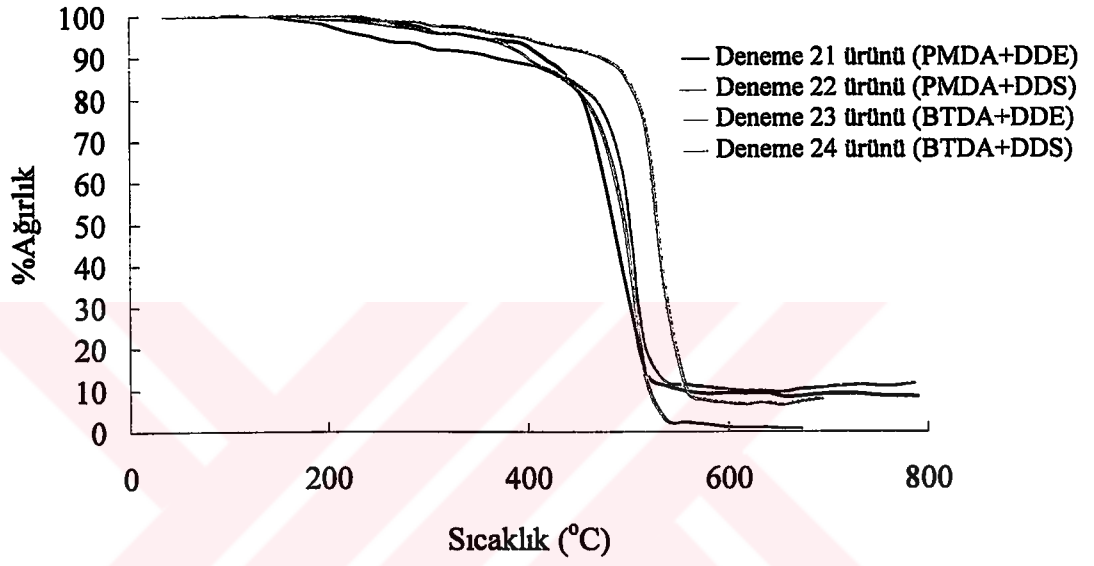




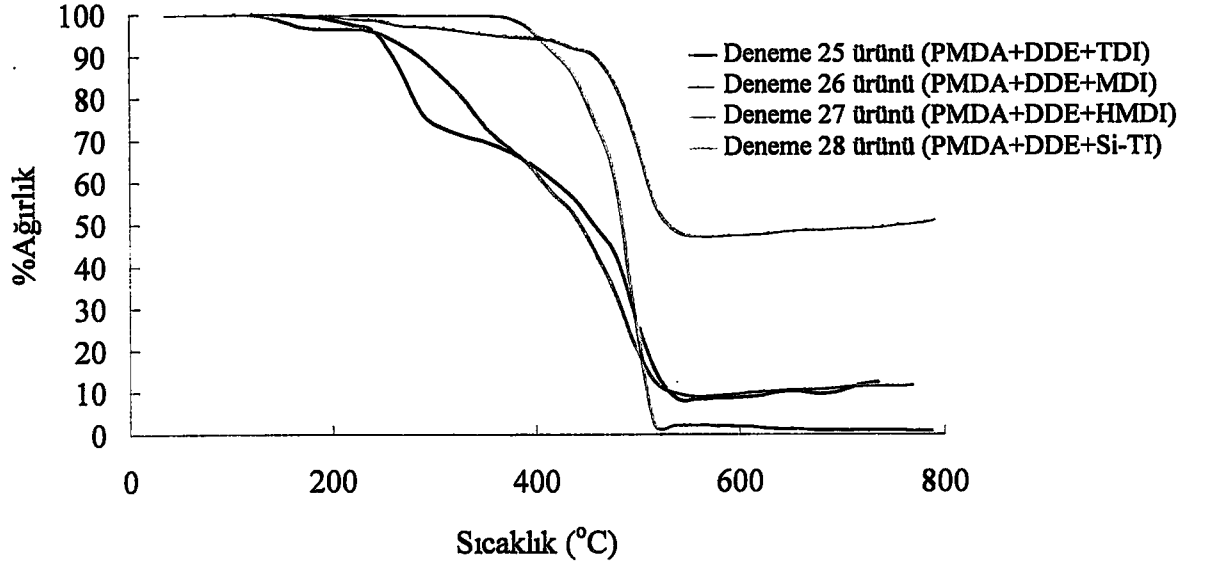
Şekil 3.9.: PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin TGA eğrileri



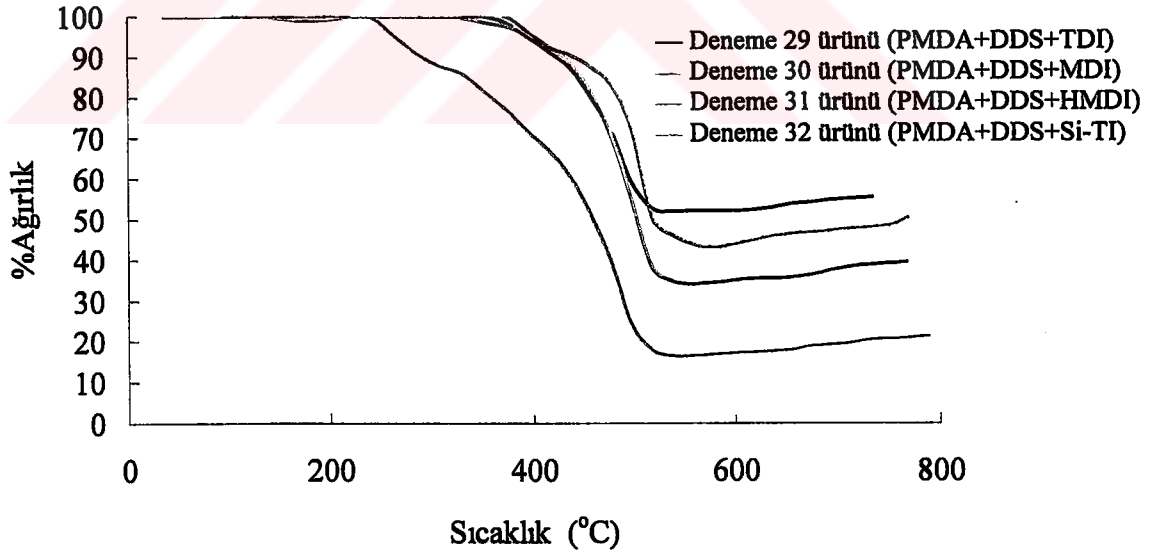
Şekil 3.10.: PAA üzerinden TDI ve MDI kullanılarak hazırlanan filmlerin TGA eğrileri.



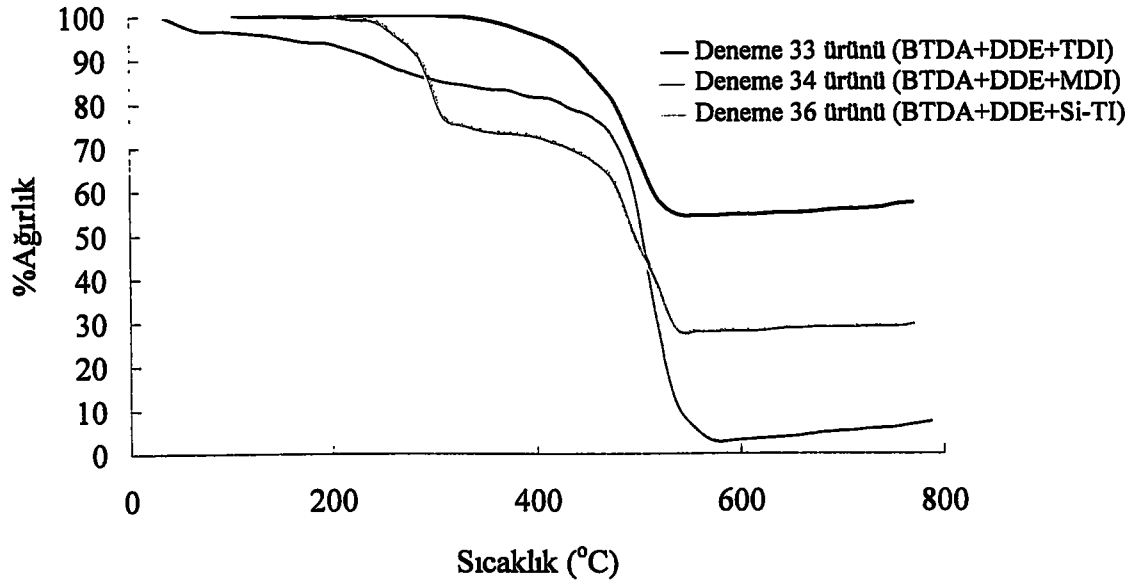
Şekil 3.11.: Hazırlanan klasik poliimid filmlerin TGA eğrileri.



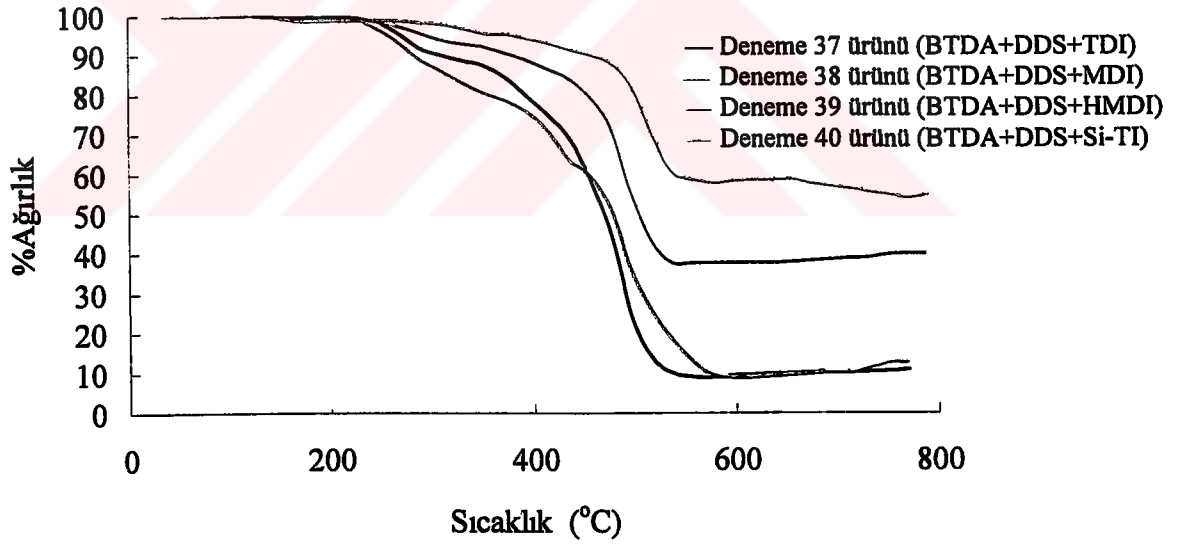
Şekil 3.12.: PMDA ve DDE'den hazırlanan PAA'nın izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanmasıyla oluşan filmlerin TGA eğrileri.



Şekil 3.13.: PMDA ve DDS'den hazırlanan PAA'nın izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanmasıyla oluşan filmlerin TGA eğrileri.



Şekil 3.14.: BTDA ve DDE'den hazırlanan PAA'nın izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanmasıyla oluşan filmlerin TGA eğrileri.



Şekil 3.15.: BTDA ve DDS'den hazırlanan PAA'nın izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanmasıyla oluşan filmlerin TGA eğrileri.

**Tablo 3.7.: Hazırlanan filmlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları.**

Deneme No.	Kullanılan Başlangıç Maddeleri	Sıcaklık (°C)		
		%10 A.K.	%50 A.K.	Bakiye* A.K.
<b>Hazırlanan Klasik Poliimid Filmler</b>				
21	PMDA+DDE	415	485	8,6
22	PMDA+DDS	405	505	11,2
23	BTDA+DDE	355	500	10,4
24	BTDA+DDS	465	530	8,0
<b>Doğrudan Yöntemle Hazırlanan Modifiye Poliimid Filmler</b>				
4	TDI+DSiD+PMDA	260	475	16,9
5	TDI+DSiD+BTDA	260	490	11,0
6	MDI+DSiD+PMDA	265	470	14,2
<b>PAA Üzerinden Hazırlanan Modifiye Poliimid Filmler</b>				
13	TDI+DSiD+DDE+PMDA	260	465	24,8
14	TDI+DSiD+DDE+BTDA	255	460	8,6
15	TDI+DSiD+DDS+PMDA	220	405	9,7
16	MDI+DSiD+DDE+PMDA	270	475	11,4
17	MDI+DSiD+DDE+BTDA	270	470	20,9
<b>PAA üzerinden Hazırlanan Modifiye Poliimid Jel Film</b>				
25	PMDA+DDE+TDI	260	457	12,5
26	PMDA+DDE+MDI	420	498	0,9
27	PMDA+DDE+HMDI	285	440	11,8
28	PMDA+DDE+Si-TI	457	535	50,0
29	PMDA+DDS+TDI	420	—	52,0
30	PMDA+DDS+MDI	425	520	39,4
31	PMDA+DDS+HMDI	290	460	20,8
32	PMDA+DDS+Si-TI	440	520	43,3
33	BTDA+DDE+TDI	440	—	57,1
34	BTDA+DDE+MDI	260	500	6,4
36	BTDA+DDE+Si-TI	285	495	29,4
37	BTDA+DDS+TDI	310	480	10,6
38	BTDA+DDS+MDI	385	505	40,0
39	BTDA+DDS+HMDI	280	480	12,8
40	BTDA+DDS+Si-TI	460	—	54,8

\*: Bakiyeler, örneklerin son ısıtma sıcaklığı olan 750 °C’de kalan miktarlarıdır.  
A.K.: Ağırlık kaybı.

### 3.3. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER

#### 3.3.1. Filmlerin Alternatif Akım (AC) Özellikleri

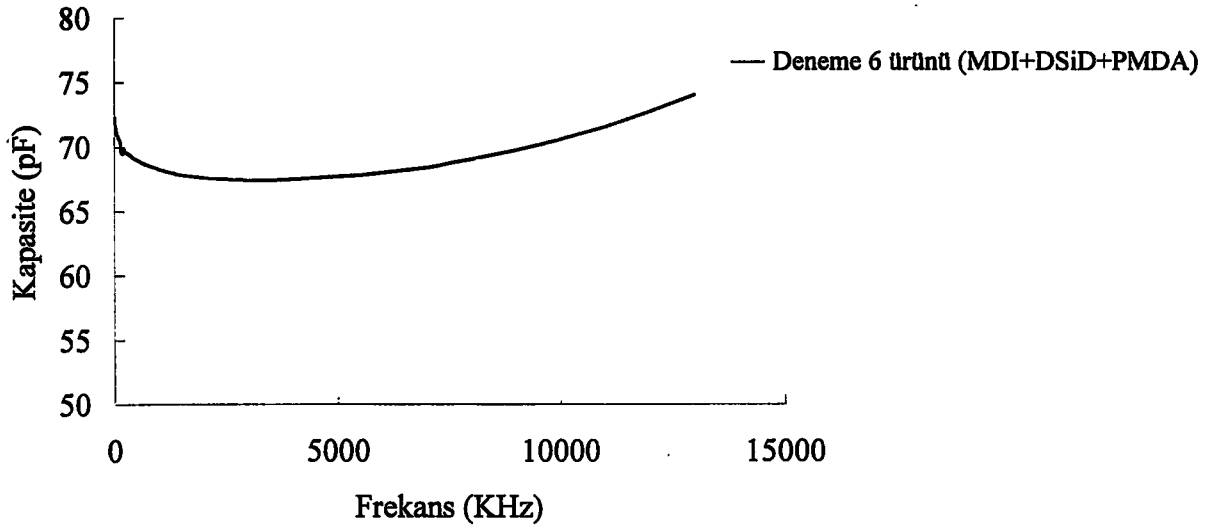
Hazırlanan tüm filmlerin alternatif akım (AC) ve doğru akım (DC) elektriksel özellikleri incelenmiştir. AC özellikleri incelenirken, filmler, Bölüm 2.3.5.'de belirtildiği üzere Au/Pİ/Au olacak şekilde altın elektrotlarla kaplanmışlar ve Impedance Analyzer cihazında, değişik frekanslardaki kapasite [C] ve kayıp (dissipation factor) değerleri bulunmuştur. Filmler doctor blade ile cam yüzeye uygulanarak, çözücünün buharlaştırılması ve/veya ısıl işleme tabi tutulması amacıyla ısıtılmışlardır. Son olarak hazırlanan filmler, sıcak suya daldırılarak camdan ayrılmışlardır. Filmlerin ortalama kalınlıkları 5-23 mikron civarındadır. Klasik poliimidlerin kaynaklarda verilen dielektrik sabiti değerleri, 10 KHz frekans için 3,1-3,5 aralığındadır [114]. Laboratuvar şartlarında kendi hazırladığımız klasik poliimidlerin relatif dielektrik sabitleri ise 2,9-3,7 aralığında bulunmuştur.

Direkt yöntemle hazırlanan filmlerde ise bazı filmlerin serbest olarak yüzeyden tamamen kaldırılamaması (Deneme 4 ve 7 ürünü filmler için), Deneme 5 ürünü filmde yüzeyde küçük deliklerin bulunması ve filmlerin oldukça ince olması sebebi ile bir örnek dışında, ölçüm elektrotları için kontakt alınamamış ve ölçümler gerçekleştirilememiştir. Ölçüm elektrodu için kontakt alınabilen Deneme 6 örneğinin ise, sahip olduğu polar gruplar nedeni ile, ara tabaka yalıtkanı olarak kullanılabilecek bir filmde daha yüksek relatif dielektrik sabitine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3.16. ve Şekil 3.21.). Bunun üzerine ölçüm alınamayan filmin, katı toz şeklinde çöktürülmüş örneğinden, diskler halinde tablet yapılarak bu tabletden ölçüm elektrotları için kontakt alınmış ve bu örneğinde relatif dielektrik sabiti bulunmuştur (Tablo 3.8.). Ancak bu bulunan değerlerin de film halinde bulunan değerlerle bire bir karşılaştırması mümkün olmadığından bir anlam taşımamaktadır. Bu değerler arasında fazla farka neden olmaktadır. Buna sebep olarak, 1) polimer zincirlerinin, kaplama yapılan malzeme (substrate) boyunca orientasyonu 2) polimer zincirlerinin, kaplama yapılan malzeme (substrate) veya elektrotla (altın) etkileşimi gösterilebilir [133].

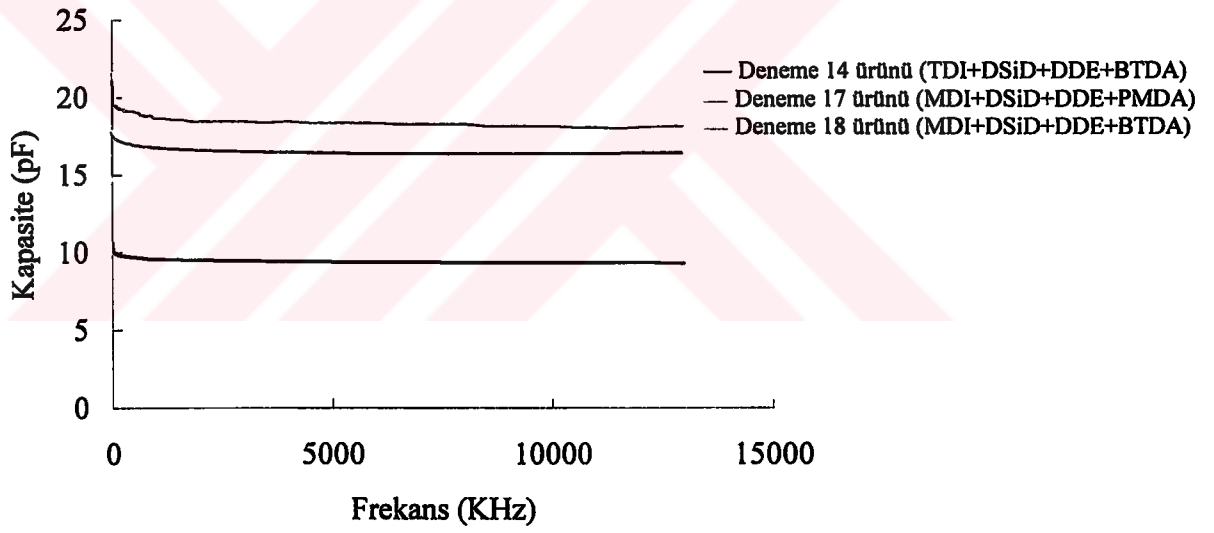
PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerde ise yine doğrudan yöntemle hazırlanan filmlere benzer şekilde, filmlerin çok ince olması (5 mikron) dolayısıyla, mekanik dayanımlarının son derece düşük olması ve filmlerin yüzeyinde gözle görülemeyecek küçük boşlukların (pinhole) bulunması nedeniyle, tamamından sağlam kontakt alınamamış ve relatif dielektrik sabitleri bulunamamıştır. Ölçümleri gerçekleştirilen filmleri incelediğimizde, bu yöntemle elde edilen modifiye filmlerde, klasik poliimidlerin dielektrik sabitlerine yakın veya daha düşük değerler elde edilebileceği görülmüştür (Şekil 3.17. ve 3.22.). Ayrıca Deneme 14 ürünü modifiye filmin ise son derece düşük (1,8) dielektrik sabitine sahip olduğu görülmüştür. Bu

değerle birlikte, PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin, polimer iskeletine hacimli (difenil grubu) ve esneklik sağlayıcı (eter grubu) grupların ilavesinin polariteyi düşürerek buna bağlı olan dielektrik sabitini de büyük ölçüde düşürdüğü görülmüştür. ILD olarak kullanılabilir bir filmin dielektrik sabitinin 3 civarında olması beklentileri karşılıyorken, bu tez çalışmasının amaçlarından biri olan, yapıdaki polaritenin esnek ve hacimli gruplar ilavesi ile düşürülebileceği, dolayısıyla dielektrik özelliklerinin daha da iyileştirilebileceği görülmüştür (Şekil 3.22. ve 3.24.).

Klasik PAA çözeltilerinin farklı yapıdaki diizosiyanat bileşikleriyle reaksiyonuyla çapraz bağlanma sonucu hazırlanan, modifiye poliimid filmlerde, jel oluşumu nedeniyle gözeneklerin meydana gelebileceği ve bunun da dielektrik sabitini daha da düşürebileceği düşünülerek bu denemeler gerçekleştirilmiştir[160]. Çapraz bağlama reaktifi olarak TDI kullanılarak hazırlanan filmler son derece sert ve kırılğan oldukları için iki örnek dışında ölçüm elektrotları için kontaktların alınması gerçekleştirilemiştir. MDI kullanılarak gerçekleştirilen filmler ise daha esnek olduğu için kontaktlar alınarak, relatif dielektrik sabitleri hesaplanabilmiştir. İzosiyanat bileşiği olarak HMDI veya Si-TI kullanılarak hazırlanan reaksiyon karışımlarından ise düzgün kaldırılabilecek, iyi kalitede filmler hazırlanamamıştır. (Tablo 3.8.) incelenecek olursa, çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerden, TDI esaslı olanlar MDI esaslı olanlara göre daha yüksek dielektrik sabitine sahiptir (Şekil 3.19-20 ve Şekil 3.24-25). Bu, yapının daha sert ve polarizlenebilme yeteneğinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte BTDA+DDS klasik poliimidin hem TDI hem de MDI ile reaksiyonundan hazırlanan iki ayrı modifiye filmde, ara tabaka yalıtkanı uygulamalarında kullanılabilir nitelikte dielektrik sabitlerine sahiptirler.

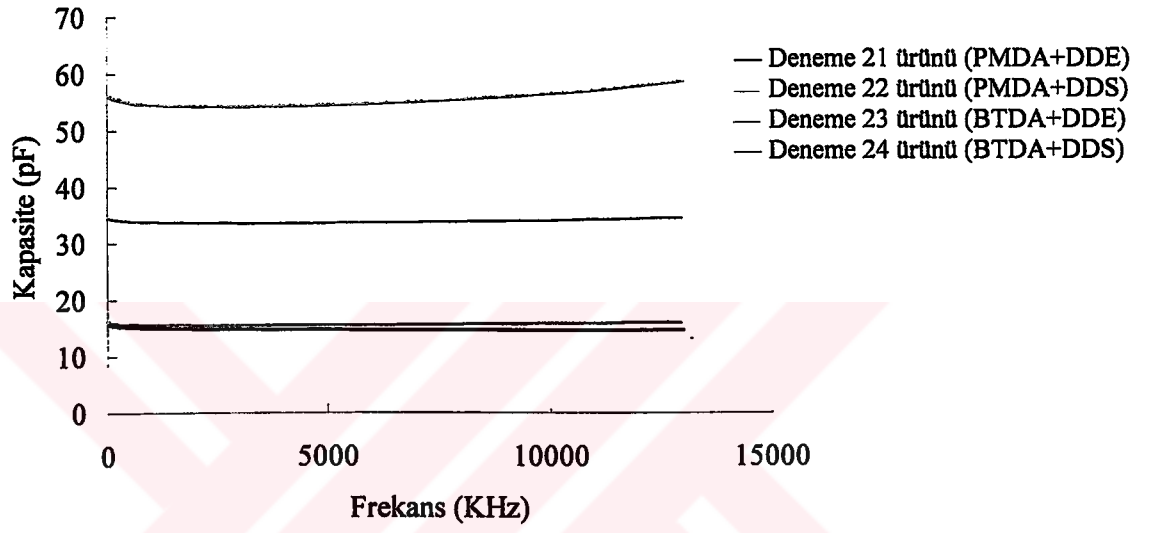


Şekil 3.16.: Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmin frekans-kapasite eğrisi.

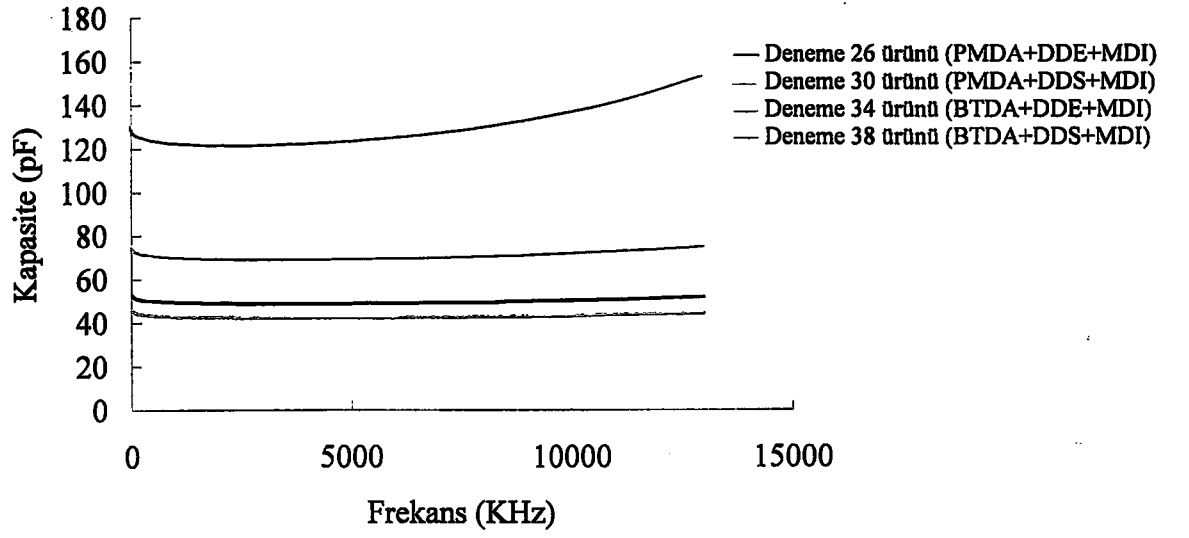


Şekil 3.17.: PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin frekans-kapasite eğrileri.

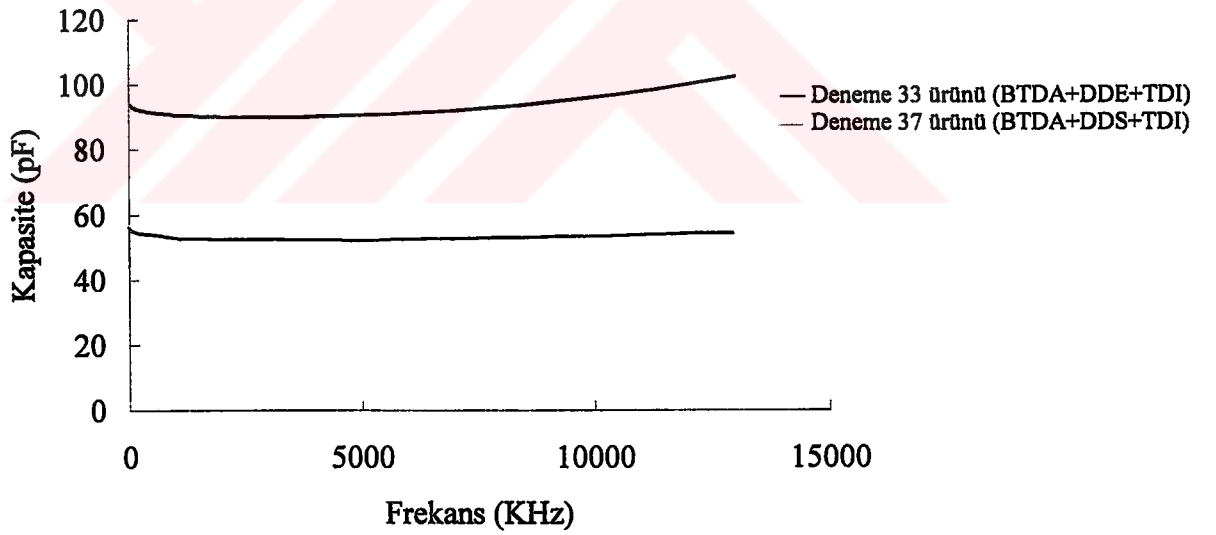




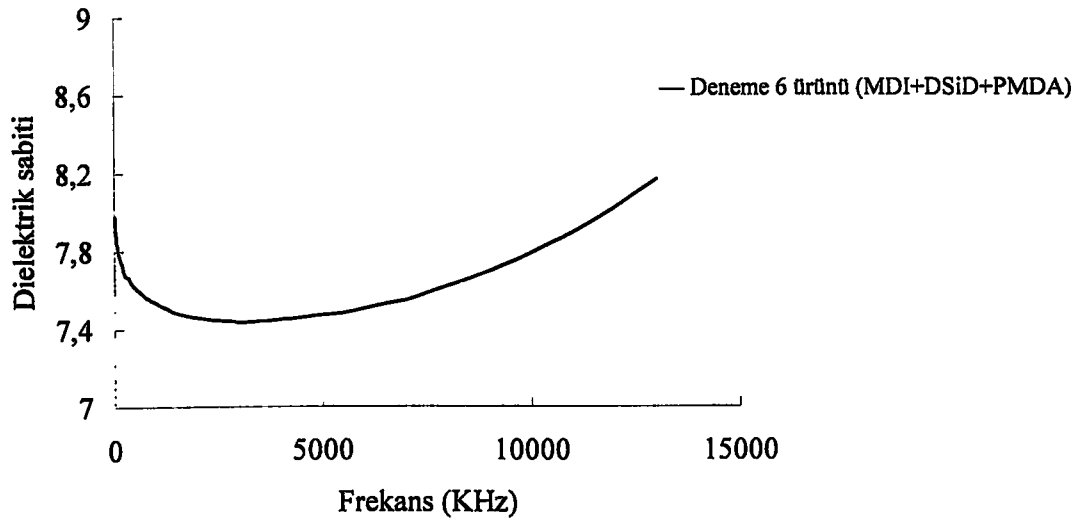
Şekil 3.18.: PAA üzerinden hazırlanan klasik poliimid filmlerin frekans-kapasite eğrileri.



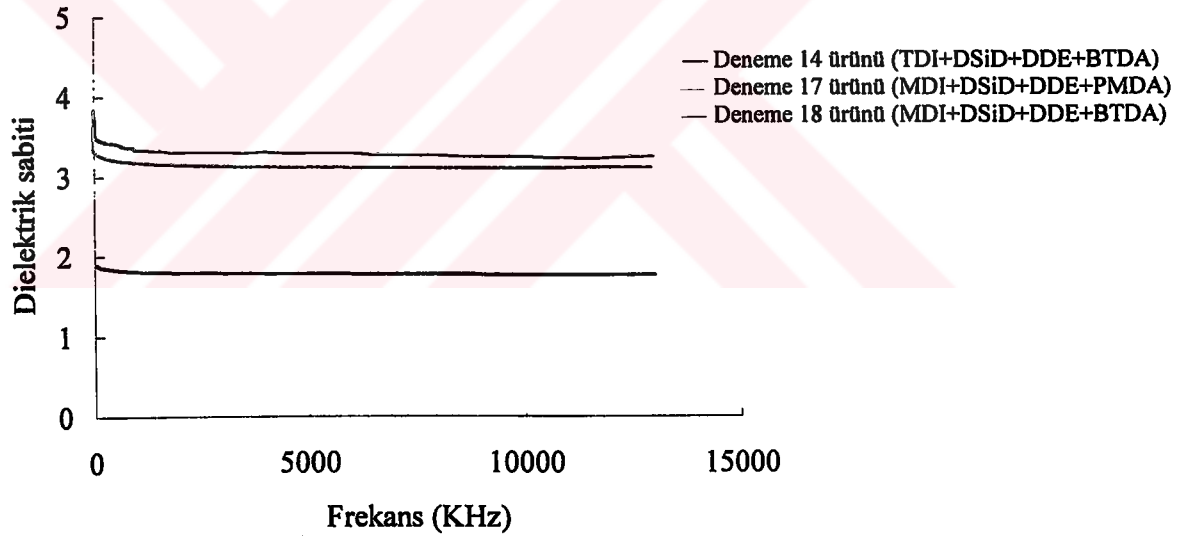
Şekil 3.19: MDI esaslı PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlere ait frekans- kapasite eğrileri.



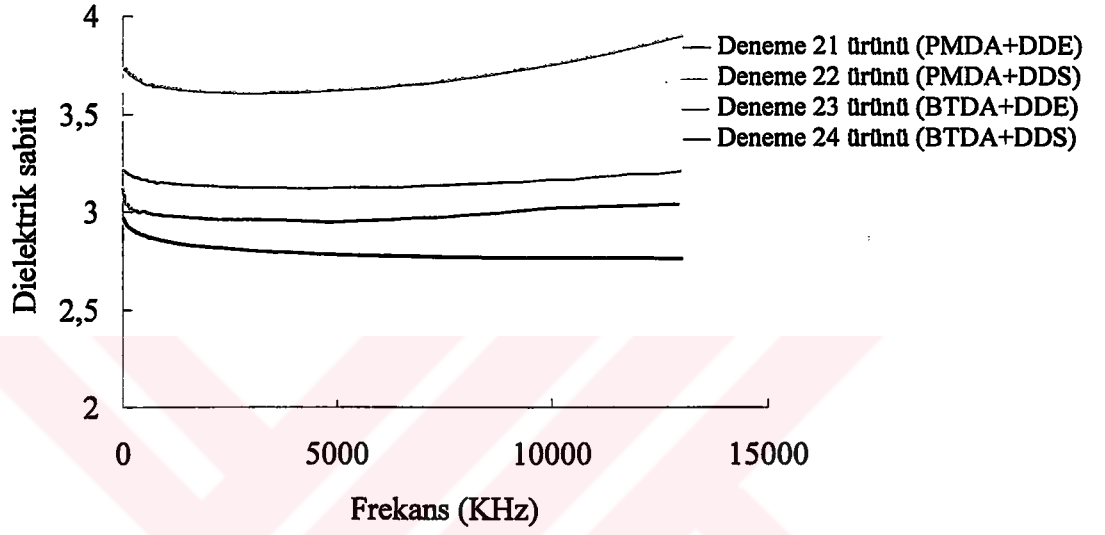
Şekil 3.20.: TDI esaslı PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlere ait frekans-kapasite eğrileri.



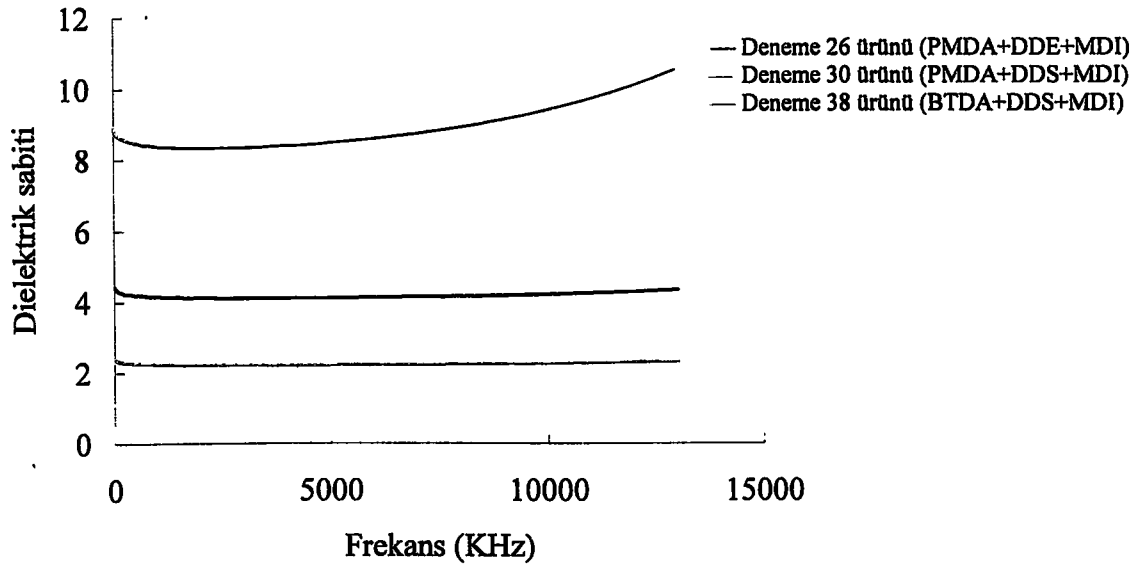
Şekil 3.21.: Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmin frekans- dielektrik sabiti eğrisi.



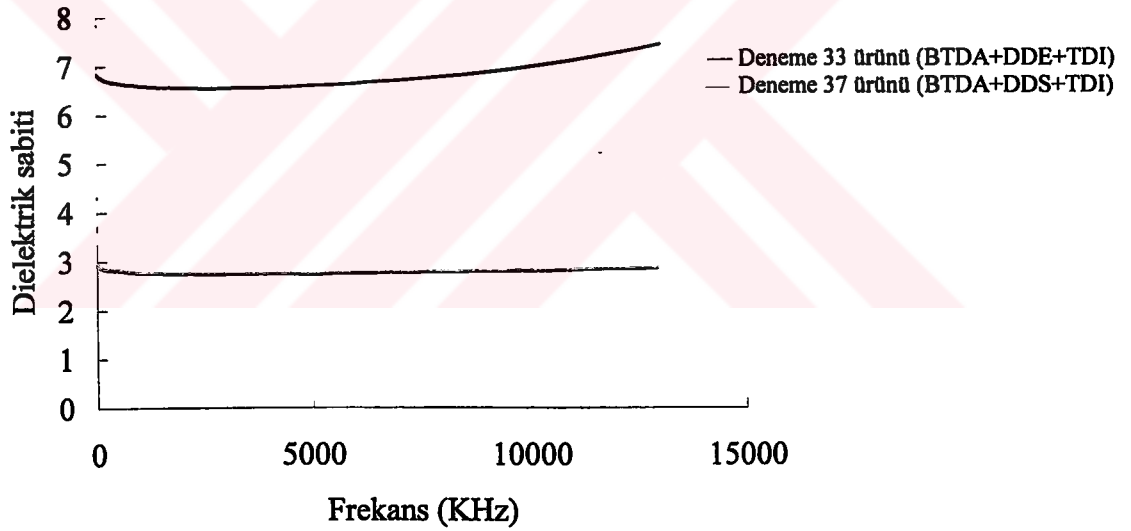
Şekil 3.22.: PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin frekans-dielektrik sabiti eğrileri.



Şekil 3.23.: PAA üzerinden hazırlanan klasik modifiye poliimid filmlerin frekans-dielektrik sabiti eğrileri.



Şekil 3.24.: MDI esaslı PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin frekans-dielektrik sabiti eğrileri.



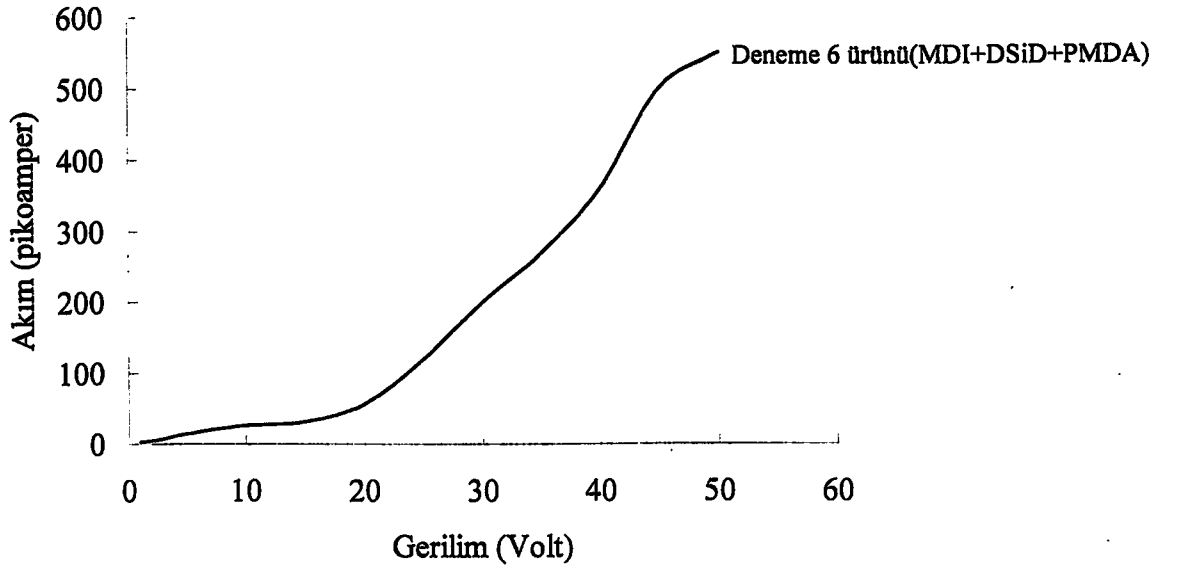
Şekil 3.25.: TDI esaslı PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin frekans-dielektrik sabiti eğrileri.

### 3.3.2. Filmlerin DC Özellikleri

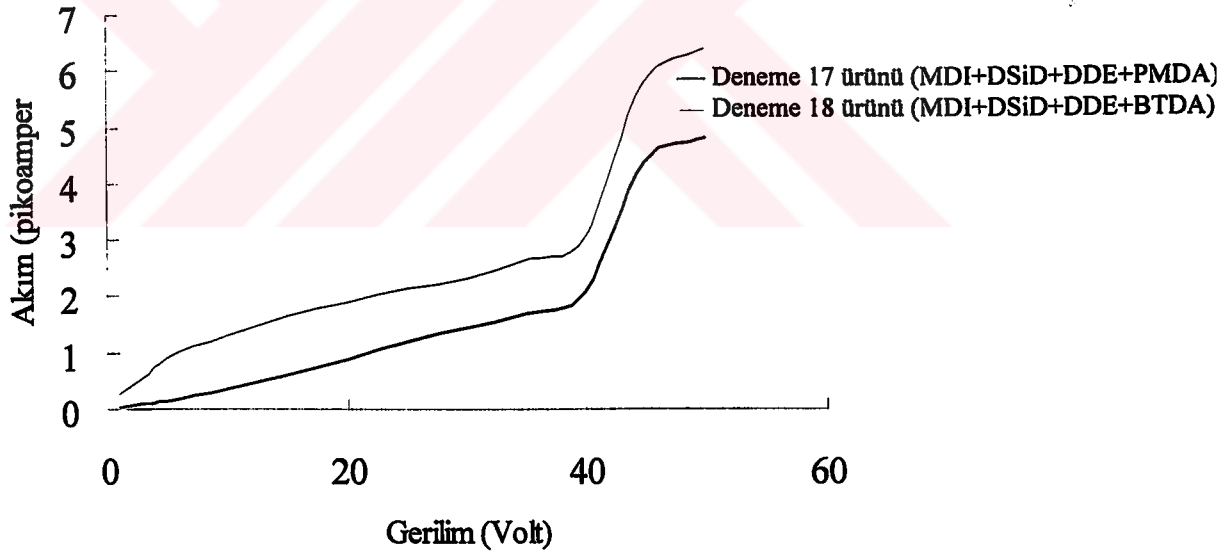
Hazırlanan tüm filmlerin doğru akım (DC) ölçümleri, alternatif akım (AC) ölçümü almak üzere altın kaplanarak, ölçüm elektrodu için indiyum metali ve bakırla kontakt alınan örneklerde gerçekleştirilmiştir. Filmler, dışarıdan izole edilmiş bir kabın içine yerleştirilmiş takiben bir gerilim kaynağı vasıtasıyla değişik voltajlarda farklı gerilimler uygulanarak, yapının yüksek gerilime dayanımı ve sızıntı akımı değerleri ölçülmüştür.

Hazırlanan tüm filmlerin DC ölçümlerinin sonuçları için, katı hal fiziğinde yüksek gerilim olarak sayılan 50V seviyelerinde dahi, pikoampermetre seviyelerinde sızıntı akımı gözlenmiştir. Bu sebeple hazırlanan tüm filmlerin yüksek gerilim altında dahi kararlılıklarını koruyabildikleri ve iyi kalitede film oldukları tespit edilmiştir.

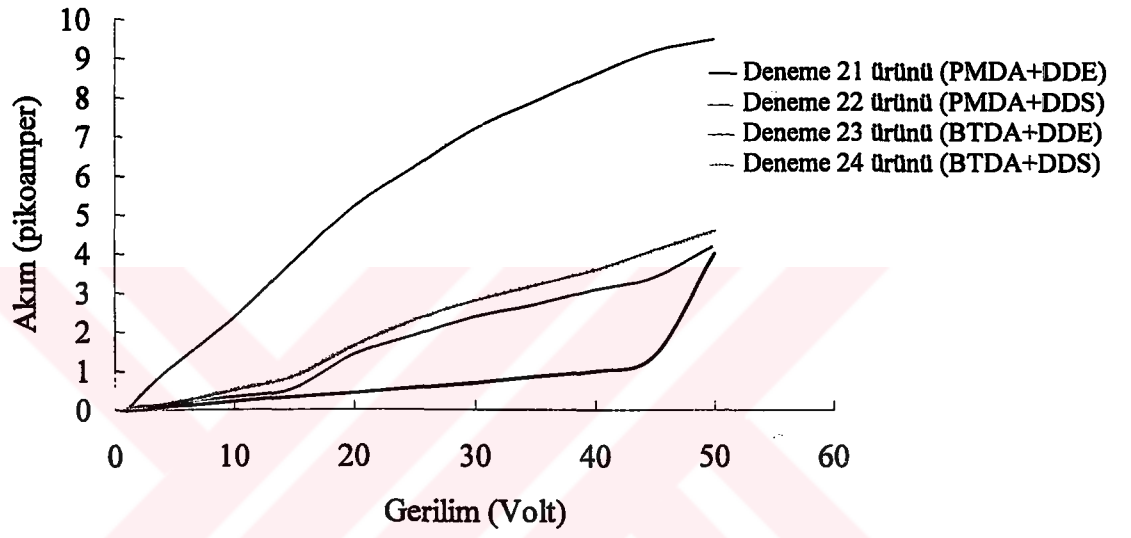
Hazırlanan filmlerin, fizikçiler tarafından katı hal fiziği için yüksek gerilim kabul edilen 50 Volt gerilim altındaki DC iletkenlikleri şu şekildedir. Klasik poliimid filmler için, 4-9,5 pA (Şekil 3.28.); Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmler için, 0,55 nA (Şekil 3.26.); PAA üzerinden ısıl imidizasyonu takiben hazırlanan modifiye poliimid filmler için, 4-4,8 pA (Şekil 3.27.) ve PAA'nın değişik yapıdaki izosiyanat bileşikleriyle çapraz bağlanmasıyla hazırlanan poliimid filmler için (Şekil 3.29.-3.30.), 48-230 pA olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere filmlerin hepsi son derece küçük DC iletkenliklerine sahip olmakla birlikte, PAA üzerinden ısıl imidizasyonu takiben hazırlanan klasik poliimid filmler, modifiye poliimid filmlere göre doğru akım (DC) altında daha kararlı davranmışlardır.



Şekil 3.26.: Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmin gerilim-akım (I-V) eğrisi.

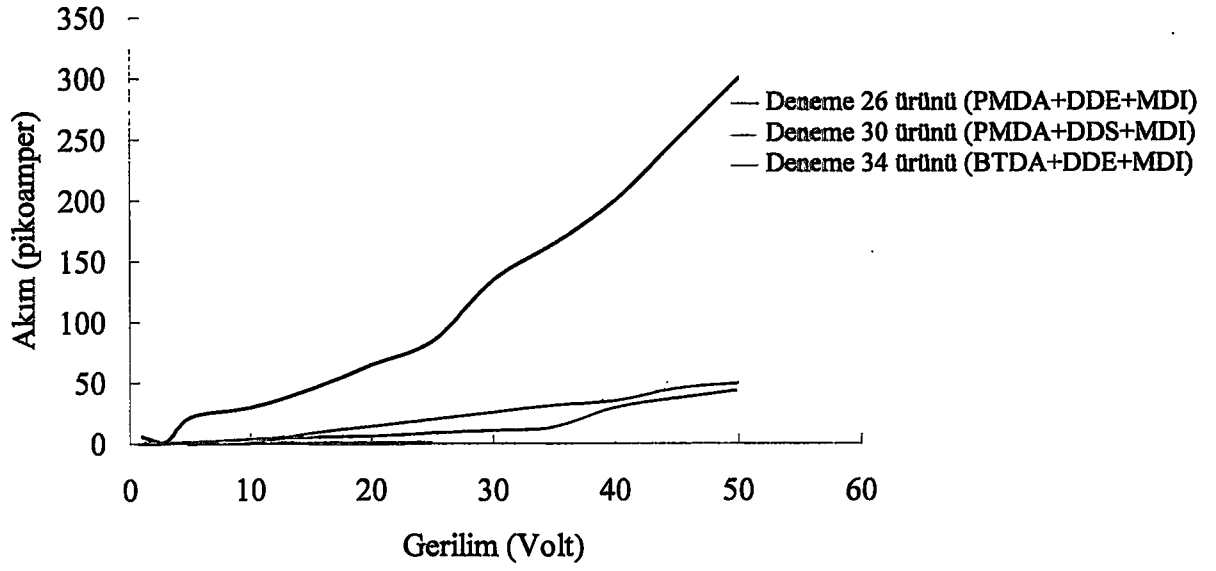


Şekil 3.27.: PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin gerilim-akım (I-V) eğrileri.

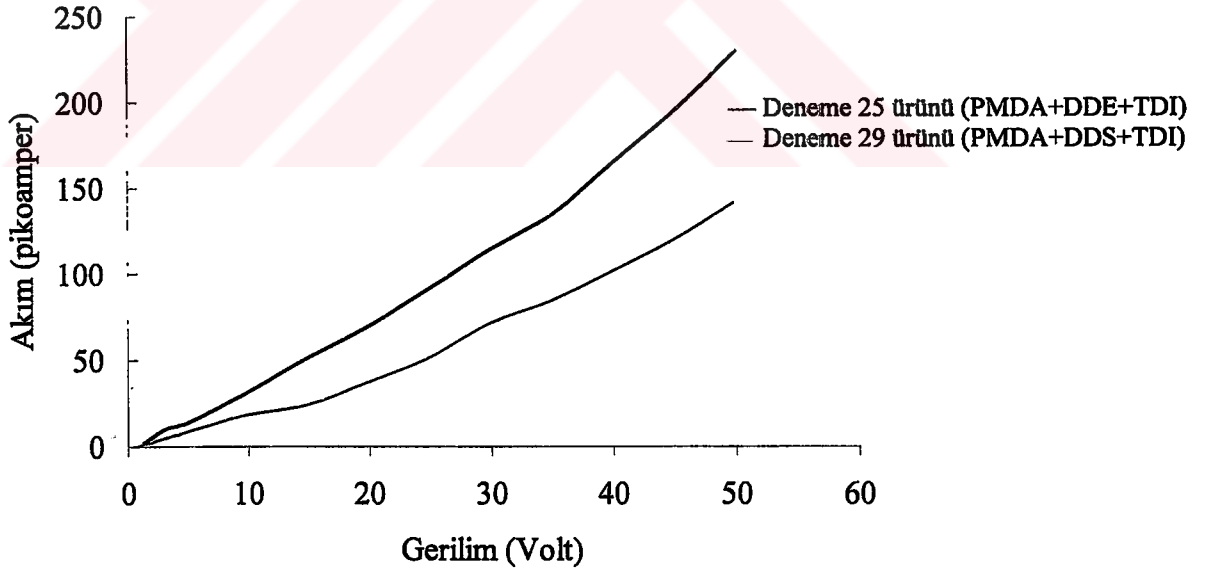


Şekil 3.28.: Klasik poliimid filmlere ait gerilim-akım (I-V) eğrileri.





Şekil 3.29: MDI'nın PAA ile reaksiyonundan hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin gerilim-akım (I-V) eğrileri.



Şekil 3.30.: TDI'nın PAA ile reaksiyonundan hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin gerilim-akım (I-V) eğrileri.

### 3.3.3. Dielektrik Dayanımları

Dielektrik dayanımı, kapasitif bir malzemenin gerilim kaynağı altında, kapasitif özelliklerini koruyabildiği en yüksek gerilim olarak tanımlanır. Dielektrik dayanımı, filmin dayandığı en yüksek gerilim olarak tespit edilen değerin filmin kalınlığına oranlanması ile hesaplanmaktadır. Dielektrik dayanımına etki eden faktörler filmin kalınlığı, ortamın nemi ve ortamın sıcaklığıdır. Filmlerin dielektrik dayanımları Tablo 3.8.'de verilmiştir.

Klasik poliimidlerin dielektrik dayanımları 153-180 KV/mm aralığında olup benzer değerler göstermişlerdir [1,2].

Direkt yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filme ait dielektrik dayanımı 147 KV/mm olup, bu yöntemle hazırlanan diğer filmlerde, analiz için gerekli büyüklükte ( $<10\text{cm}^2$ ) film cam yüzeyden kaldırılamadığı için dielektrik dayanım testi gerçekleştirilememiştir. Bununla birlikte hazırlanan diğer filmlerin de yüksek dielektrik dayanımına sahip olduğu düşünülmektedir.

PAA üzerinden hazırlanan filmlerin dielektrik dayanımları 25-62 KV/mm arasında değişmektedir.

PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmler, 80-118 KV/mm değerleri arasında dielektrik dayanımlarına sahiptir. TDI'nın çapraz bağlanma reaktifi olarak kullanıldığı denemelerde, analiz için gerekli büyüklükte ( $<10\text{cm}^2$ ) film cam yüzeyden kaldırılamadığı ve filmler sert ve kırılgan oldukları için dielektrik dayanım testi uygulanamamıştır.

**lo 3.8.: Hazırlanan filmlerin değişik frekanslardaki dielektrik sabitleri ve dielektrik dayanımları.**

Sıralama No.	Kullanılan Başlangıç Maddeleri	Farklı Frekanslardaki Relatif Dielektrik Sabitleri								Dielektrik Dayanım Kuvveti (KV/mm)
		10 KHz	50 KHz	100 KHz	500 KHz	1 MHz	5 MHz	10 MHz	13 MHz	
<b>Hazırlanan Klasik Poliimid Filmler</b>										
21	PMDA+DDE	2,97	2,95	2,93	2,88	2,85	2,78	2,77	2,76	168,4
22	PMDA+DDS	3,13	3,1	3,05	3,01	2,98	2,95	3,02	3,04	144,5
23	BTDA+DDE	3,23	3,21	3,2	3,18	3,15	3,13	3,17	3,2	180,9
24	BTDA+DDS	3,73	3,74	3,72	3,66	3,63	3,62	3,75	3,87	152,9
<b>Doğrudan Yöntemle Hazırlanan Modifiye Poliimid Filmler</b>										
4*	TDI+DSiD+PMDA	8,89	8,86	8,84	8,56	8,72	8,67	8,59	8,63	—
5	TDI+DSiD+BTDA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	MDI+DSiD+PMDA	7,96	7,86	7,79	7,61	7,53	7,47	7,79	8,17	146,6
7	MDI+DSiD+BTDA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>PAA Üzerinden Hazırlanan Modifiye Poliimid Filmler</b>										
13	TDI+DSiD+DDE+PMDA	—	—	—	—	—	—	—	—	41,4
14	TDI+DSiD+DDE+BTDA	1,9	1,89	1,87	1,84	1,81	1,78	1,77	1,77	35,6
15	TDI+DSiD+DDS+PMDA	—	—	—	—	—	—	—	—	25,7
16	TDI+DSiD+DDS+BTDA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	MDI+DSiD+DDE+PMDA	3,64	3,36	3,33	3,3	3,22	3,17	3,11	3,11	62,13
18	MDI+DSiD+DDE+BTDA	3,87	3,52	3,48	3,43	3,35	3,30	3,25	3,25	53,86
<b>PAA üzerinden Hazırlanan Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimid Film</b>										
25	PMDA+DDE+TDI	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	PMDA+DDE+MDI	4,43	4,34	4,3	4,19	4,15	4,1	4,21	4,32	117,8
29	PMDA+DDS+TDI	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	PMDA+DDS+MDI	8,93	8,79	8,7	8,5	8,4	8,48	9,26	10,54	80,6
33	BTDA+DDE+TDI	6,83	6,79	6,76	6,65	6,6	6,59	6,98	7,44	—
34	BTDA+DDE+MDI	6,33	6,3	6,24	6,15	6,1	6,08	6,22	6,35	80,2
37	BTDA+DDS+TDI	2,96	2,91	2,88	2,82	2,76	2,73	2,80	2,85	—
38	BTDA+DDS+MDI	2,39	2,35	2,33	2,27	2,24	2,21	2,26	2,32	80,4

\*: Bu örneğe ait dielektrik sabiti katı örnekten tablet hazırlanarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.4. Çözünürlük Özellikleri

Hazırlanan klasik ve modifiye poliimid filmlerin, çözünürlük testlerinin gerçekleştirilmesinde, filmler daha önceden çözücü olarak seçilmiş NMP, THF, Me-Cl<sub>2</sub> ve toluen içinde bir hafta süreyle oda sıcaklığında karıştırma yapmaksızın bekletilmiştir. Takiben çözünmenin olmadığı örneklerde, önce 1 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak çözünme incelenmiş ve takiben çözünmenin olmadığı örnekler 60°C'ye karıştırılıp ısıtılarak, çözünüp çözünmedikleri gözlenmiştir [58,61]. Filmlerin çözünürlük özellikleri Tablo 3.9.'da verilmiştir.

Klasik filmlerden sadece PMA ve DDS reaksiyonundan hazırlanan film, NMP'de sıcakta çözünürken, diğer çözücülerde ise oda sıcaklığında veya ısıtma sonucunda herhangi bir çözünme veya şişme meydana gelmemiştir. Hazırlanan diğer klasik poliimid filmler ise sıcakta NMP'de çözünmemişlerdir. Beklenildiği üzere hazırlanan klasik poliimidler çözücülere karşı dayanıklıdır.

Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlerden, TDI esaslı olanları NMP'de oda sıcaklığında çözünürken, toluende ise ısıtma sonucunda kısmen bir çözünme gözlenmiştir. MDI esaslı olarak doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmler ise oda sıcaklığında veya sıcakta herhangi bir çözünme veya şişme göstermemiştir. Beklenildiği üzere hazırlanan modifiye poliimidlerin yapıya eklenen esnek grupların etkisiyle, klasik poliimidlere göre daha çözünebilir olduğu görülmüştür.

PAA üzerinden ısı işlemi sonucunda hazırlanan modifiye poliimid filmlerden, TDI esaslı olanların tümü sıcakta NMP'de çözünürken, diğer çözücülerde ise oda sıcaklığında veya ısıtma sonucunda herhangi bir çözünme veya şişme meydana gelmemiştir. MDI esaslı olan filmler ise NMP'de sıcakta kısmen çözünürken, diğer çözücülerde ise çözünmemiştir. Beklenildiği üzere daha kolay çözünebilir özellikte filmler hazırlanmıştır.

PAA üzerinden ısı işlemi sonucunda hazırlanan modifiye poliimid (poliamid-imid) filmler, jel yapısının meydana gelmesi nedeniyle beklenildiği gibi oda sıcaklığında ve 60°C'de yukarıda belirtilen çözücülerin hiçbirinde çözünme veya şişmemiştir.

Sonuç olarak, silisyum içeren poli(üretan-imid) yapısındaki filmlerin çözünürlüklerinin, klasik poliimide göre daha fazla olduğu görülmüştür. Klasik PAA'nın izosiyanat bileşikleri ile çapraz bağlanma reaksiyonu ile oluşan modifiye poliimid filmler ise beklenildiği üzere çözücülere karşı en dayanıklı filmler olmuşlardır.



### 3.5. Nem Absorplama Özellikleri

Hazırlanan tüm filmlerin nem absorplama özellikleri, filmler 80°C'de 10 saat süreyle vakum etüvünde kurutularak sabit tartıma getirildikten sonra, nem değeri %55 olan bir kabinde bir hafta süreyle bekletilmesi ve tekrar tartılması ile gerçekleştirilmiştir [47,111-113]. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 3.9'da verilmiştir.

% Nem Absorpsiyonu:  $[(w_2-w_1)/w_1] \times 100$

$w_2$ : bir hafta süreyle %55 nemli kabinde tutulan filmin ağırlığı (g)

$w_1$ : 80°C de 10 saat süreyle kurutularak sabit tartıma getirilmiş filmin ağırlığı (g)

Silisyum içeren filmlerin % nem absorplama değerleri, doğrudan yöntemle hazırlanan filmlerde %0,95-1,53, PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmler için ise %nem absorpsiyonu %0,93-2,9 aralığındadır. Kaynaklarda belirtildiği gibi iyi bir ara tabaka yalıtkanı için %nem absorpsiyonunun %1,5 civarında olması gerekmektedir [114]. Hazırlamış olduğumuz modifiye poliimid filmlerin çoğunun kabul edilebilir seviyenin altında olduğu görülmektedir. Tablo3.9. incelenecek olursa, silisyum içeren modifiye poliimid filmlerde, % nem absorpsiyon değerleri, diizosiyanat bileşiği olarak TDI yerine MDI kullanıldığı denemelerde daha düşük olmaktadır (%0,95 ve %0,93 gibi). PAA çözeltilerinden hazırlanan modifiye poliimid jel filmlerin % nem absorblama değerleri ise %0,9-1,57 aralığındadır. Çapraz bağlanma reaktifi olarak farklı izosiyanat bileşikleri kullanılarak hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmler ise hemen hemen aynı nem absorblama değerlerine sahip olup %0,9-1,57 aralığındadır. Kaynaklarda verilen değere göre PMDA ve DDE'den hazırlanan çapraz bağlanmış klasik poliimidin nem absorplama değeri 1,3-3,5 aralığındadır [114]. Laboratuvarlarımızda hazırladığımız klasik poliimid filmler ise %1,35-1,7 aralığında nem absorblama özelliklerine sahip olup kaynaklarda verilen değerlerle uyum içindedir.

Tablo 3.9.'dan da görüldüğü gibi, hazırlanan modifiye poliimid filmlerin klasik poliimid filmlere nazaran daha düşük nem absorblama özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.9.: Hazırlanan filmlerin çözünürlük özellikleri ve nem absorplama değerleri.

Sıra No	Kullanılan Başlangıç Maddeleri	Çözünürlük								% Nem absorpsiyonu
		NMP		THF		Me-Cl <sub>2</sub>		Toluen		
		Oda Sıc.	60°C	Oda Sıc.	60°C	Oda Sıc.	60°C	Oda Sıc.	60°C	
<b>Hazırlanan Klasik Poliimid Filmler</b>										
	PMDA+DDE	—	—	—	—	—	—	—	—	1,35
	PMDA+DDS	—	+	—	—	—	—	—	—	1,47
	BTDA+DDE	—	—	—	—	—	—	—	—	1,52
	BTDA+DDS	—	—	—	—	—	—	—	—	1,71
<b>Doğrudan Yöntemle Hazırlanan Modifiye Poliimid Filmler</b>										
	TDI+DSiD+PMDA	+	—	—	—	—	—	+—	—	1,22
	TDI+DSiD+BTDA	+	—	—	—	—	+	+—	—	1,53
	MDI+DSiD+PMDA	—	—	—	—	—	—	—	—	0,95
	MDI+DSiD+BTDA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>PAA Üzerinden Hazırlanan Modifiye Poliimid Filmler</b>										
	TDI+DSiD+DDE+PMDA	—	+	—	—	—	—	—	—	1,41
	TDI+DSiD+DDE+BTDA	—	+	—	—	—	—	—	—	2,90
	TDI+DSiD+DDS+PMDA	—	+	—	—	—	—	—	—	1,27
	TDI+DSiD+DDS+BTDA	—	+	—	—	—	—	—	—	2,50
	MDI+DSiD+DDE+PMDA	—	±	—	—	—	—	—	—	0,93
	MDI+DSiD+DDE+BTDA	—	±	—	—	—	—	—	—	1,05
<b>PAA üzerinden Hazırlanan Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimid Filmler</b>										
	PMDA+DDE+TDI	—	—	—	—	—	—	—	—	0,90
	PMDA+DDE+MDI	—	—	—	—	—	—	—	—	1,53
	PMDA+DDS+TDI	—	—	—	—	—	—	—	—	1,15
	PMDA+DDS+MDI	—	—	—	—	—	—	—	—	1,19
	BTDA+DDE+TDI	—	—	—	—	—	—	—	—	1,50
	BTDA+DDE+MDI	—	—	—	—	—	—	—	—	1,57
	BTDA+DDS+TDI	—	—	—	—	—	—	—	—	1,22
	BTDA+DDS+MDI	—	—	—	—	—	—	—	—	1,18

+: Tamamen çözünüyor

±: Kısmen çözünüyor

-: Çözünmüyor

### 3.6. Hazırlanan Filmlerin Fiziksel Özellikleri

Çalışmada hazırlanan filmlere ait fiziksel özellikler Tablo 3.10.'da verilmiştir.

Klasik poliimid filmler 226-245 König saniyesi sertliğe ve %100 yapışma özelliklerine sahiptir. Hazırlanan filmler, homojen, şeffaf ve açık sarı renklidirler.

Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlerin sertlik değerleri 220-242 König saniyesi civarında olup klasik poliimid filmlere göre biraz düşüktür. Bu filmlerin yapışmaları %100 olup, homojen ve koyu kahverengi renktedirler.

PAA üzerinden hazırlanan modifiye poliimid filmlerin sertlikleri 240-255 König saniyesi aralığındadır. %100 yapışma özelliklerine sahip bu filmler, son derece şeffaf, açık renkli, düzgün yüzeyli olmaları bakımından diğer filmlerden daha üstün özelliklere sahiptir.

PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmler arasında, çapraz bağlanma reaktifi olarak TDI ve MDI kullanılarak hazırlanan filmlerin iyi film oluşturabilme özelliğine sahip olduğu görülmüştür. HMDI ve Si-TI kullanılarak film oluşturulamadığı görülmüştür. Başarılı filmlerin sertlikleri 215-245 König saniyesi aralığında olup TDI esaslı filmlerin MDI esaslı olanlara göre daha sert olduğu görülmüştür. Filmlerin yapışmaları ise genelde %100 olup bir kaç tanesinde %80-90 arasında değişmektedir.



Tablo 3.10.: Hazırlanan filmlerin fiziksel özellikleri.

Deneme No.	Kullanılan Başlangıç Maddeleri	Filmlerin fiziksel özellikleri		
		Sertlik (sn)*	% Yapışma	Görünüş
<b>Hazırlanan Klasik Poliimid Filmler</b>				
21	PMDA+DDE	244	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
22	PMDA+DDS	226	100	Homojen, berrak, koyu sarı renkli
23	BTDA+DDE	237	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
24	BTDA+DDS	245	100	Homojen, berrak, koyu sarı renkli
<b>Doğrudan Yöntemle Hazırlanan Modifiye Poliimid Filmler</b>				
4	TDI+DSiD+PMDA	242	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
5	TDI+DSiD+BTDA	218	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
6	MDI+DSiD+PMDA	228	100	Homojen, berrak, koyu kahve renkli
7	MDI+DSiD+BTDA	222	100	Heterojen, berrak
<b>PAA Üzerinden Hazırlanan Modifiye Poliimid Filmler</b>				
13	TDI+DSiD+DDE+PMDA	257	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
14	TDI+DSiD+DDE+BTDA	250	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
15	TDI+DSiD+DDS+PMDA	245	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
16	TDI+DSiD+DDS+BTDA	240	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
17	MDI+DSiD+DDE+PMDA	243	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
18	MDI+DSiD+DDE+BTDA	240	100	Homojen, berrak, açık sarı renkli
<b>PAA üzerinden Hazırlanan Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimid Film</b>				
25	PMDA+DDE+TDI	246	100	Homojen, berrak, açık kahve renkli
26	PMDA+DDE+MDI	223	90	Homojen, berrak, kahve renkli
27	PMDA+DDE+HMDI	208	100	Heterojen, berrak
28	PMDA+DDE+Si-TI	219	100	Heterojen, opak
29	PMDA+DDS+TDI	225	100	Homojen, berrak, kahve renkli
30	PMDA+DDS+MDI	227	80	Homojen, berrak, kahve renkli
31	PMDA+DDS+HMDI	221	100	Heterojen, berrak
32	PMDA+DDS+Si-TI	225	100	Heterojen, opak
33	BTDA+DDE+TDI	242	90	Homojen, berrak, kahve renkli
34	BTDA+DDE+MDI	217	100	Homojen, berrak, kahve renkli
35	BTDA+DDE+HMDI	221	100	Heterojen, berrak
36	BTDA+DDE+Si-TI	173	100	Heterojen, opak
37	BTDA+DDS+TDI	241	100	Homojen, berrak, kahve renkli
38	BTDA+DDS+MDI	217	80	Homojen, berrak, kahve renkli
39	BTDA+DDS+HMDI	163	100	Heterojen, berrak
40	BTDA+DDS+Si-TI	196	100	Heterojen, opak

\*: König saniyesi, standart camın sertliği 245 König saniyesi olarak bulunmuştur.

#### 4.Tartışma ve Sonuçlar

Bu çalışmada, ilk defa silisyum içeren modifiye poli(retan-imid) yapısında polimerler iki farklı yöntemle hazırlanmış, bunlardan elde edilen filmlerin yüzey örtü maddesi olarak ve mikroelektronik endüstrisinde ara tabaka yalıtkanı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca modifiye poliimid filmlerde, ısıl ve oksidatif dayanımı değiştirmeksizin, elektriksel özellikleri iyileştirmek amacıyla PAA'ların farklı izosiyanat bileşikleri ile çapraz bağlanması ile modifiye poliimid jel filmler de hazırlanmıştır. Hazırlanan bütün modifiye poliimid filmlerin özellikleri, laboratuvarlarımızda hazırladığımız klasik poliimid filmlerin özellikleri ile karşılaştırılmış ve daha üstün elektriksel ve fiziksel özelliklere sahip filmler tespit edilmiştir.

Hazırlanan tüm filmlerin FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu, TGA analizi ile ısı ve oksitlenme ile bozunma özellikleri saptanmıştır. Ayrıca filmlere alternatif akım (AC) ve doğru akım (DC) analizleri gerçekleştirilerek, kapasite-frekans, dielektrik sabiti-frekans ve akım-gerilim (I-V) karakterleri incelenmiştir.

Modifiye poliimid filmlerin hazırlanmasında yukarıda belirtildiği gibi iki farklı yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntem olan doğrudan yöntemle modifiye poliimid eldesinde, öncelikle diizosiyanat bileşiği ile diol bileşiğinin reaksiyonundan izosiyanat uç gruplu Si-retan n bileşiği (İ-B) hazırlanarak, bu n bileşiğin ekivalent miktardaki tetrakarboksilik dianhidrit bileşiği ile uzun süre ve yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntem olan PAA üzerinden modifiye poliimidlerin eldesinde ise, öncelikle hazırlanmış olan İ-B, diamin bileşikleriyle reaksiyona sokularak diamin uç gruplu Si-retan n bileşikleri (A-B) hazırlanmıştır. Takiben bu A-B'nin tetrakarboksilik dianhidrit bileşikleriyle reaksiyonu ile modifiye poli(amik asit) ara ürünü elde edilmiştir. Bu yöntemde, poliimidler bir poli(amik asit) kademesinden sonra ısıl işlem sonucunda hazırlanmıştır. Bu iki yöntem kullanılarak, çalışmamızda, ilk defa silisyum-üretan ve üretan-imid bağlarını birlikte içeren modifiye aromatik poliimidler sentezlenmiş ve bunlardan filmler hazırlanmıştır.

Hazırlanan tüm filmlerin son derece iyi yapışma ve sertlik özelliklerinin yanında yaygın olarak kullanılan zclerde znmemesi nedeniyle, koruyucu amaçlı yüzey örtü maddesi olarak kullanılmalarının mümkün olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan filmler, ortalama 220-250 König saniyesi sertliğe sahip olup, 245 König saniyesi sertliğe sahip cama çok yakın veya daha üstün sonuçlar vermiştir. Ayrıca hazırlanan filmlerin hepsi, homojen, şeffaf ve düzgün yüzeyli olup, kullanılan başlangıç maddelerine bağlı olarak sarı veya kahverengi renktedirler (Tablo 3.10.).

İ-ÖB'nin hazırlanmasında, diizosiyanat bileşikleri olarak TDI veya MDI kullanılarak, katalizörsüz ortamda iki farklı yapıda, izosiyanat uç gruplu silisyum-üretan ön bileşiği hazırlanmıştır. İzosiyanat uç gruplu ön bileşiklerin FTIR spektrumunda izosiyanat gruplarından ileri gelen 2250-2260  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli absorpsiyon tepesi tespit edilmiştir (Şekil 3.1.).

Modifiye silisyum içeren poli(üretan-imid) yapısında polimerleri hazırlamak için kullanılan ilk yöntem doğrudan reaksiyonla üretim yöntemidir. Bu yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlerin FTIR spektrumlarında, izosiyanat gruplarından ileri gelen 2250-2270  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon tepesinin kaybolduğu, bununla birlikte imid yapılarına atfedilen 1778  $\text{cm}^{-1}$  (Karbonil grubu C=O asimetric gerilme), 1719  $\text{cm}^{-1}$  (Karbonil grubu C=O simetric gerilme), 1373  $\text{cm}^{-1}$  (C-N gerilme), 1297  $\text{cm}^{-1}$ , 811  $\text{cm}^{-1}$  ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de (imid halkası deformasyonu) yeni absorpsiyon tepeleri görülmektedir (Şekil 3.2.) [58,59,61]. Doğrudan yöntemle hazırlanan filmlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılık çok yüksek olmayıp bozunma 2 kademe üzerinden tamamlanmaktadır (Şekil 3.8.). Birinci kademe de üretan gruplarının beklenildiği gibi bozunarak yapıdan ayrılması gerçekleşmekte, ikinci kademe de ise polimer omurgası üzerindeki imid bağlarının kopması meydana gelmektedir. Diğer bir deyişle, ısıya dayanıklı imid gruplarının varlığının, yaklaşık 200 °C'de bozunmaya başlayan poliüretan yapısının ısı kararlılığını arttırdığı görülmüştür [58,59,61,138,140,141].

Modifiye poliimidlerin hazırlanmasında kullanılan ikinci yöntem de, PAA üzerinden ısı imidizasyonu takiben modifiye poliimidleri hazırlamak için, öncelikle diamine uç gruplu üretan ön bileşiği hazırlanmıştır. Bunun için, diizosiyanat uç gruplu ön bileşiğin ekivalent miktarının iki katı kadar diamine bileşiği ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Diamine uç gruplu Si-üretan ön bileşiğinin hazırlanmasını takiben ekivalent oranda dianhidrit bileşiği ile reaksiyonu sonucunda modifiye PAA yapısında reaksiyon çözeltileri hazırlanabilmiştir. Bu reaksiyon çözeltilerinden ise ısı imidizasyonu takiben modifiye poliimid yapısında filmler hazırlanmıştır. Bu filmler, doğrudan yöntemle hazırlanan filmlere göre daha homojen ve açık renklidirler. Hazırlanan bu filmlerin FTIR spektrumlarında, imid yapılarına atfedilen 1776  $\text{cm}^{-1}$  (Karbonil grubu C=O asimetric gerilme), 1719  $\text{cm}^{-1}$  (Karbonil grubu C=O simetric gerilme), 1374  $\text{cm}^{-1}$  (C-N gerilme), 1297  $\text{cm}^{-1}$ , 818  $\text{cm}^{-1}$  ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de (imid halkası deformasyonu) yeni absorpsiyon tepeleri görülmüştür (Şekil 3.3.). PAA üzerinden ısı imidizasyonu takiben, hazırlanan filmlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları çok yüksek olmayıp bozunma, doğrudan yöntemde hazırlanan filmlere benzer şekilde 2 kademe üzerinden tamamlanmaktadır. Birinci kademe de üretan gruplarının bozunarak yapıdan ayrılması, ikinci kademe de ise polimer omurgası üzerindeki imid yapısının bozunması meydana gelmektedir (Şekil 3.9). Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlere benzer şekilde, ısıya dayanıklı imid gruplarının varlığının, yaklaşık 200 °C'de bozunmaya başlayan poliüretan yapısının ısı kararlılığını arttırdığı tespit edilmiştir [58,59,61,138,140,141].

Hazırlanan klasik PAA ların dört farklı yapıdaki diizosiyanat bileşiği ile reaksiyonu sonucunda çapraz bağlanma ile PAA üzerinden modifiye poliimid filmler hazırlanmıştır. Bu filmlerin FTIR spektrumları incelendiğinde,  $2250\text{ cm}^{-1}$ 'de izosiyanat gruplarından ileri gelen tepenin tamamen kaybolduğu veya şiddetini büyük ölçüde kaybederek omuz haline geldiği bunun yanında, çapraz bağlanma reaksiyonunun meydana gelmesi diğer bir deyişle amik asitteki karboksil gruplarının izosiyanatlarla olan reaksiyonuyla meydana gelen amid gruplarından ötürü  $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ 'de yaygın bir pik ve yine sekonder amid bağlarına atfedilebilen  $1280\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$  ve  $1000\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon tepeleri gözlenmiştir.  $1780$  ve  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'de ise imid karbonil gruplarının absorpsiyon pikleri görülmüştür (Şekil 3.6.). Hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin, ısı ve oksitlenmeye karşı dayanıklılıkları, yapılarında üretan grupları taşımamaları nedeniyle, çok daha yüksektir. Bazı örnekler için bozunmanın başlama sıcaklığı  $400^\circ\text{C}$  olarak tespit edilmiş ve ısıl dayanım yönünden klasik poliimide benzer davranış gösterdikleri görülmüştür (Şekil 3.12-3.15). Bu konuda yapılan önceki çalışmalarda, izosiyanat bileşiği olarak sadece MDI kullanılmıştır [162]. Çalışmamızda MDI'nın yanında 3 farklı izosiyanat bileşiğini de kullanarak hazırlanan filmlerin özelliklerini incelenerek karşılaştırılmıştır. Bu reaksiyonlarda TDI veya MDI diizosiyanat bileşikleri olarak kullanıldığı reaksiyon çözeltilerinden filmlerin rahatlıkla oluşturulabildiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte TDI esaslı filmler sert ve kırılğan olurken, MDI esaslı filmlerin ise daha esnek olduğu gözlenmiştir. İzosiyanat bileşikleri olarak HMDI ve Si-TI bileşikleri kullanıldığında ise istenilen özelliklerde film oluşturulamamıştır. Bunun başlıca sebebi olarak da, kullanılan izosiyanat bileşiklerinin reaktivitelerinin daha düşük olmalarıdır. Ayrıca reaksiyon durdurulduktan sonra TDI esaslı olan reaksiyon karışımları jellenmezken, diğer bileşiklerden hazırlanan reaksiyon karışımları belirli süreler sonunda jellenmiştir.

Üç farklı yöntemle hazırlanmış olduğumuz modifiye edilmiş filmlerin, ısıl, elektriksel, yapısal ve film oluşturabilme özelliklerini karşılaştırabilmek amacıyla dört farklı yapıdaki klasik poliimid, PAA üzerinden ısıl imidizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Klasik poliimid filmlerin FTIR spektrumlarında, imid gruplarından ileri gelen absorpsiyon tepeleri daha öncede belirtildiği gibi, beklenen yerlerde görülmüştür. Isı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları ise  $400^\circ\text{C}$  civarında başlamakta ve tek kademedede gerçekleşmektedir.

Üretim yöntemlerinden, doğrudan yöntemle hazırlanan filmle, PAA üzerinden hazırlanan filmler arasında bir karşılaştırma yapılacak olursa, filmlerin FTIR spektrumlarında aynı üretan ve imid gruplarına atfedilen absorpsiyon bantlarına sahip olduğu, benzer ısıl kararlılık ve benzer çözünme özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir. PAA üzerinden hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmler, silisyum içeren modifiye poli(üretan-imid) filmlere göre, ısıl kararlılık bakımından bariz üstünlük göstermektedir (Tablo 3.7.).

İzosiyanat uç gruplu Si-üretan ön bileşiğinin hazırlanması için , diizosiyanat bileşiği olarak alifatik HMDI bileşiğinin kullanılması durumunda bunun DSiD ile katalizörlü ve katalizörsüz ortamda reaksiyonu sonucunda istenilen yapıda bir ön bileşik hazırlanamamıştır.

Çalışmamızda, yukarıda belirtilen yapıdaki polimerleri hazırlamamızdaki amaçlardan birisi, ara tabaka yalıtkanı olarak özellikle mikroelektronik endüstrisinde kullanılan poliimid filmleri hazırlamak ve bunların elektriksel özelliklerini iyileştirmek (düşük dielektrik sabiti ve kayıp) için, polimer zincirinde hacimli ve esnek bağların yer almasını sağlayarak polarizasyon ve dielektrik sabitini düşürmektir. Hazırladığımız filmlerde, esnek bağların ilavesi ve boş hacimlerin artmasıyla birlikte, elektriksel özelliklerde üstün bir iyileştirme etkisi tespit edilmiştir. Deneme 14 ürünü için dielektrik sabiti 10 KHz'de 1,8 olarak bulunmuştur (Tablo3.8.). Bu noktada, daha öncede belirtildiği üzere iyi bir ara tabaka yalıtkanı malzemesi için gerekli kriterler, relatif dielektrik sabitinin 3'ten düşük ve % nem absorpsiyonu değerinin ise % 1,5 altında olması tavsiye edilmektedir [114]. Hazırlanan filmin bu özellikleri taşıdığı tespit edilmiştir. Ayrıca 10 yıl öncesine kadar ara tabaka yalıtkanı olarak sıkça kullanılan SiO<sub>2</sub> nin relatif dielektrik sabitinin 4,0 civarında olması nedeni ile hazırlamış olduğumuz bu modifiye poliimid filmin SiO<sub>2</sub>'e göre daha üstün elektriksel dayanıma sahip olduğu ve SiO<sub>2</sub> yerine kullanılabileceği görülmüştür. Kaynak araştırmalarında poliimidlerin hazırlanmasında en çok kullanılan iki yöntem olan, bir diizosiyanat bileşiği ile bir tetrakarboksilik dianhidrit bileşiğinin reaksiyonu ile hazırlanan doğrudan poliimid film ve bir diamin bileşiği ile tetrakarboksilik dianhidrit bileşiğinin reaksiyonundan poli(amik asit) ara ürünü üzerinden ısıl imidizasyon sonucunda hazırlanan poliimid filmlerin elektriksel özelliklerinin ayrıntılı olarak incelendiğine ait çalışmalar bulunmamaktadır. Çalışmamızda ilk defa bu konu ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Bununla birlikte, hazırlanan filmlerin sızıntı akımlarının son derece düşük olması nedeniyle bu filmlerin son derece iyi ve kaliteli kapasitörler olduğu görülmüştür.

Hazırlanan çok ince filmlerde (< 1 mikron), kısa devreye dolayısıyla ölçüm alınmasına engel olan yüzeydeki deliklerin artabileceği ayrıca çok ince filmlerin kalınlıklarının tekrar edilebilen doğrulukta tayin edilebilmesinin zorluğu nedeniyle, 5-20 mikron kalınlığındaki filmlerle çalışılmıştır. Filmlerin her iki tarafıda altın ile kaplanmış ve ölçüm elektrodları filme tutturularak, Impedance Analyzer cihazında analizler gerçekleştirilmiştir.

3 ayrı yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlerin ve bunlarla karşılaştırmak üzere hazırlanmış olduğumuz filmlerin elektriksel özelliklerini karşılaştırdığımızda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlerde, hem alternatif akım (AC) hem de doğru akım (DC) ölçümleri dikkate alındığında, hazırlanan diğer modifiye ve klasik poliimid filmlere göre daha üstün elektriksel özellikleri olmadığı görülerek, ara tabaka yalıtkanı olarak kullanılabilen malzemede bulunması gereken özellikler elde edilememiştir. Bunun başlıca, yapının polaritesinin ve dielektrik sabitinin, esneklik sağlayıcı bağların bulunmamasından dolayı düşürülebilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Silisyum'un hidrofobik özelliği nedeniyle, ana omurga üzerinde silisyum bulunmasının nem absorpsiyon değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Hazırlanan filmin dielektrik dayanımı ise arzu edilen değer üstündedir.

PAA üzerinden ısı imidizasyon sonucunda hazırlanan modifiye poliimid filmlerin, ara tabaka yalıtkanı olarak kullanılabilen malzemede bulunması gereken elektriksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Buna sebep olarak, hazırlanan filmlerin polimer omurgasında, hem hacimli grupların hem de esnek eterik bağların, yer almasıyla birlikte boş hacimlerin artırılması sonucunda yapının polaritesinin düşürülmesi düşünülmektedir[102]. Bununla birlikte, PAA üzerinden hazırlanan filmlerin, doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlere nazaran daha homojen, açık renkli ve iyi elektriksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür. PAA üzerinden hazırlanan filmler daha düşük dielektrik sabiti, kayıp faktörü ve DC iletkenlik değerlerine sahiptir (50 V için 4,8 pA). Bu yöntemle hazırlanan filmlerin dielektrik dayanımları ise diğer yöntemlerle hazırlanan modifiye poliimid filmlere göre daha düşüktür.

Klasik yapıdaki PAA çözeltilerinin 4 farklı yapıdaki, izosiyanat bileşiği ile reaksiyonunu takiben ısı imidizasyon işlemi sonucunda hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmlerin elektriksel özelliklerinin jellenme esnasında oluşabilecek gözeneklerin etkisiyle iyileşebileceği bildirilmiştir [160]. Ancak çalışmamızda hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye filmlerin elektriksel özelliklerinin, ara tabaka yalıtkanı olarak kullanılacak ince filmlerde istenilen dielektriksel özellikleri göstermedikleri tespit edilmiştir (Tablo 3.8.). Buna sebebi olarak da, beklenildiği üzere yüzeyde herhangi bir gözenek bulunmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, bazı örnekler için alınmış SEM fotoğraflarında da görülmektedir. Bu fotoğraflardan filmlerin yüzeylerinin son derece düz, gözeneksiz ve çatlaksız olduğu görülmüştür. Bu sebeple SEM fotoğrafları verilmemiştir. MDI esaslı olarak hazırlanan çapraz bağlanmış modifiye poliimid filmler doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimid filmlere elektriksel özellikler bakımından üstünlük göstermiştir. BTDA ve DDS'den hazırlanan klasik PAA'nın MDI ile reaksiyonu sonucu hazırlanan modifiye

poliimid filmin ise istenilen seviyede elektriksel özelliklere sahip olduğu ayrıca bu filmin yüksek ısı kararlılığı nedeni ile de üstünlük taşıdığı görülmüştür. Bu yöntemle hazırlanan filmlerin dielektrik dayanımları, arzu edilen değerler civarındadır (Bölüm 3.3.1. ve Tablo 3.8.).

Klasik poliimid filmlerin son derece iyi elektriksel özelliklere sahip olduğu kaynaklarda bildirilirken, hazırlanmış olduğumuz, klasik poliimid filmlerin elektriksel özelliklerinin de, kaynaklarda verilen değerlere çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu filmler arasında, ticari olarak en çok bilinen, PMDA ve DDE reaksiyonu ürünü, Kapton filmin en düşük dielektrik sabitine (10 KHz'da 2,97) sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu filmlerin dielektrik dayanımları son derece yüksek ve doğru akım (DC) iletkenlikleri ise oldukça düşüktür (Bölüm 3.3.2. ve Tablo 3.8.).

Doğrudan yöntemle hazırlanan filmlerin hem istenilen elektriksel özelliklere hem de fiziksel özelliklere sahip olmadığı belirlenmiştir. PAA üzerinden ısı imidizasyonla hazırlanan filmlerin bazılarının, klasik poliimid filmlere nazaran daha iyi elektriksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Deneme14'te hazırlanan modifiye poliimid film 2'nin altında dielektrik sabitine sahip olduğu bulunmuştur (10 KHz'de 1,8). Bu yöntemle hazırlanan bazı filmlerinde klasik poliimidlerinkine benzer şekilde 3-4 aralığında dielektrik sabitlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. PAA ara ürünü üzerinden hazırlanan modifiye filmlerin, doğrudan yöntemle hazırlanan modifiye poliimidlere göre daha iyi elektriksel direnc göstermelerinin nedeni, başlangıç maddesi olarak diammin ve dianhidrit bileşiği kullanılması nedeniyle daha düşük polariteye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç kaynaklarda verilen bilgiler tarafından da desteklenmektedir [102].

Daha önceki çalışmalarda [102,114], dielektrik sabitlerini düşürmek amacıyla yaygın olarak florlu bileşikler kullanılmış ve dielektrik sabiti değerleri 2,5-3 aralığında değişen değerler elde edilmiştir. Fakat florlu bileşiklerle çalışırken, malzemenin işlenmesi sırasında HF'in açığa çıkması en büyük problemi oluştururken [114], çalışmamızda hazırlanmış olduğumuz filmlerde, hem hacimli grupların hemde esnekbağların aynı anda yapıya bağlanması ile daha net bir iyileştirme etkisi yaptığı görülmüştür. PAA çözeltilerinin izosiyanat bileşikleri ile reaksiyonundan çapraz bağlanma ile hazırlanan modifiye poliimid filmlerin, özellikle jellenme esnasında yüzeyde gözenekler meydana getireceği ve bununla birlikte dielektrik sabitini düşürerek elektriksel özellikleri iyileştireceği düşünülmüştür [160]. Ancak TDI'nın izosiyanat bileşiği olarak kullanılmasıyla hazırlanan filmler jellenmediği için filmin yüzeyinde de serbest hacimler meydana getirememesi ve hazırlanan filmlerin sert ve kırılabilir olması dolayısıyla elektriksel özellikleri olumlu yönde etkileyemediği görülmüştür. MDI esaslı filmlerde ise, Deneme 24'te hazırlanan klasik PAA'nın TDI

ve MDI ile reaksiyonundan hazırlanan filmlerin (Deneme 39 ve Deneme 40) elektriksel özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Ayrıca bu filmlerin, klasik poliimidlerinkine benzer yüksek ısı kararlılıkları ve çözücülere karşı olan üstün dirençleri nedeniyle alternatif ara tabaka yalıtkan filmleri olarak kullanılabilirler görülmüştür.

Ayrıca filmlerin DC ölçümlerinde, son derece düşük sızıntı akımları göstermeleri yani yüksek elektrik dirençleri nedeniyle, iyi kalitede yalıtım malzemeleri olarak kullanılabilirler saptanmıştır.

Hazırlanan filmlerin AC grafikleri incelendiğinde kapasite ve buna bağlı olarak dielektrik sabiti değerlerinin beklenildiği üzere, artan frekanslarda azalarak belirli bir noktadan sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir. Bunun kaynaklarda da belirtildiği gibi, dipollerin yüksek frekansa bağlı olarak yönelmeye yetecek hıza ulaşamayarak hareketsiz olarak kalmalarından ileri geldiği düşünülmektedir[115].

Hazırlanan filmlerin DC grafikleri incelendiğinde ise, 50 Volt gibi katı hal fiziğinde yüksek gerilim olarak sayılan, gerilimlerde dahi pikoamper seviyesinde akım gösteren tüm filmlerin son derece dayanıklı ve kaliteli kapasitörler oldukları düşünülmektedir. Filmlerin doğru akım (DC) sonuçlarındaki, sızıntı akımında göstermiş olduğu farklılıklar, özellikle filmin kalınlığına, şekline, kimyasal yapısına ve ortamın nemine bağlı olduğu düşünülmektedir. Bunların karşılaştırılması için, gerek eşit kalınlıkta filmler hazırlanması gerekse de küçük delik konsantrasyonu ve boşluk hacmi oranı gibi parametrelerinin sabit tutulması gerekmektedir. Bu husus, çalışmanın devamı niteliğinde ileride yapılacak araştırmalarda ele alınacaktır.

Hazırlanan filmlerin tamamı son derece yüksek çözücü dayanımı gösterirken, her iki yöntemle de hazırlanan modifiye poliimidin, yapıdaki esnek gruplar nedeniyle beklenildiği üzere biraz daha kolay çözünebilir olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca hazırlanan modifiye poliimid jel filmlerin, jel yapısının oluşması nedeniyle çözücülere karşı son derece dayanıklı olduğu görülmüştür.



Bu tez kapsamında hazırlanan modifiye poliimid filmlerin ticari olarak kullanılmakta olan klasik poliimid filmlerin yerine alternatif teşkil edeceği aşağıdaki tablodan da görülmektedir.

<b>Film</b>	<b>Dielektrik Sabiti (100 KHz)</b>	<b>Dielektrik Dayanımı</b>	<b>%Nem Absorbsiyonu</b>	<b>%Yapışma</b>	<b>Sertlik</b>
Kapton	2,93	168,4	1,35	100	244
Deneme 14 ürünü	1,87	35,6	2,9	100	250
Deneme 17 ürünü	3,3	62,13	0,93	100	243
Deneme 18 ürünü	3,43	53,86	1,05	100	240
Deneme 37 ürünü	2,88	—	1,22	100	241
Deneme 38 ürünü	2,33	80,4	1,18	100	217



## 5. Kaynaklar

1. Abadie, M.J.M., Sillion, B. 1991, "Polyimides and Other High Temperature Polymers" Elsevier.
2. Ghosh, M.K., Mittal, K.L. 1996, "Polyimides, fundamentals and applications" Mercel Dekker, Inc.
3. Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G., Seaborg, G.T. 1982, "Encyc.of Polymer Sci. and Tech."Vol:18, John Wiley & Sons Inc.
4. Mc Ketta, J.J., Cunnigham, W. 1992, "Encyc.of Chem.Processing and Design"40, Mercel Dekker Inc.
5. Bogert, M.J. and Renshaw,R.R. 1908,"J.Am.Chem.Soc.",30,1135 .
6. Lee, B., Pak, H.B., Shim, J.K., Lee, Y.M., 1999, "J.of Appl.Polymer Sci." 74, 965-973 .
7. Barikani, M., Yeganeh, H. and Atei, S.M.,1999, "Polymer International" 48, 1264-1268
8. Matei, S., Barikani, M. "International Polymer Journal" 1999, 8,3-8.
9. Kotera, M., Nishino, T., Makamae, K., 2000, "Polymer"41, 3615-3619.
10. Tamai, S., Kuroki, T., Shibuya, A., Yamaguchi, A., 2001, "Polymer"42, 2373-2378.
11. Yang, Y., Yang, X., Zhi, Z., Lu, L., Wang, X. 1997, "Journal of Appl.Polym.Sci"64, 1585-1593.
12. Yeganeh, H., Barikani, M., 2000, "Polymer International"49, 514-518.
13. Walsh, C.J., Mandal, B.K., 2001 "Chem.Mater."13, 2472-2475.
14. Han, H., Chung, H., Grute, C.C., Shin, T.J., Ree, M. 1999, "Polymer"40, 2681-2685.
15. Wang, H-H., Lin, G-C., 1999 "J.of Appl.Polym.Sci." 73, 3671-2679.
16. Lee, H.R., Lee Y.D., 1990, "J.of Appl.Polym.Sci" 40, 2083-2099.
17. Smith , J.G., Sun, F. and Ottenbrite, R.M., 1996, "Macromolecules" 29, 1123-1130.
18. Yoshida, S., Hay, A.S., 1997, "Macromolecules" 30,5979-5985.

19. Ayala, D., Lazono, A.E., Dabojo, J., De la Campa, J., 1999, "J.of Polym.Sci: Part A:Polym.Chem."37, 805-814.
20. Park, H., Tani, T., Kakimoto, M., Imai, Y., 1998, "J.of Polym.Sci: Part A:Polym.Chem."36, 1767-72 .
21. Hisao, S-H., Dai, L-R., 1999, "J.of Polym.Sci:Part A:Polym.Chem."36, 665-75.
22. Özarlan, Ö., Yılmaz, T., Yıldız, E., Fiedeldei, U., Kuyulu,A., Güngör, A., 1997, "J.of Polym.Sci:Part A:Polym.Chem."35, 1149-1155 .
23. Hisao H., Huang, P-C., 1998, "J.of Polym.Sci:Part A:Polym.Chem."36, 1649-1656.
24. Imai,Y., Fueki,T., Inoue, T., Kakimoto, M-A., 1998, "J.of Polym. Sci : Part:A Polym.Chem."36,1341-1344.
25. Wang, H.H., Wu, S-P., 1999, "J.of Appl.Pol.Sci"74,1719-1730 .
26. Joly,C., Goizet, S., Schoretter, J.C., Sanchez, J., Escoubes, M., 1997, "J.of Membr.Sci."130,63-74.
27. Bender, T.P., Wang, Z.Y., 2000 "Macromolecules"33,9477-9479.
28. Edwards, W.M. and Robinson, I.M., 1955, "U.S.Pat"2.710.853.
29. Goyal, M., Inoue, T., Kakimooto, M-A., Imai, Y., 1998, "J.of Polym Sci: Part A:Polym.Chem."36,39-47.
30. Barikani, M., Atei, S.M., 2000, "J.of Appl.Polym.Sci."77,1102-1107.
31. Wang, C.S., Leu, T-S., 2000 "Polymer"41,3581-3591.
32. Fay, C.C., St Clair.A., 1998, "J.of Appl.Polym.Sci."69 , 2383-2393.
33. Facinelli, V., Gardner, S.L., Dong, L., Sensenich, C.L, Davis, P.M. and Riffle, J.S. 1996, "Macromolecules"29, 7342-7350.
34. Chern, Y.T., 1998, "Macromolecules"31, 5837-5844.
35. Qu, W-L., Ko, T-M., 2001 "J.of Appl.Polym.Sci."82,1642-1652.
36. Sendijarevic, A., Sendijarevic, V., Frisch, K.C. Lazarevic, B.K., Torlic. E., 1990, "J.of Polym.Sci:Part A:Polym.Chem."28, 3603-3615.
37. Alvino, W.M., Edelman, L.E. 1975, "J.of Appl.Polym.Sci."19, 2961-2980.

38. Huang, J-C., Zhu, Z-K., Ma, X-D. Qian, X-F., Yin J., 2001, "Journal of Material Science"36, 871-877.
39. Oishi, Y., Kakimoto, M., Imai, Y., 1991, "Macromolecules" 24, 3475-80.
40. Yang, Y., Yang, X., Zhi, Z., Lu, L., Wang, X., 1997, "J. appl.Polym.Sci"64, 1585-1593 .
41. Young, P.R., Davis, J.R.J., Chang, A.C., Richardson, J.N., 1998, " J. of Polym.Sci.Part A:Polym.Chem."28, 3107-3122.
42. Tamai, S., Yamashita, W., Yamaguchi, A., 1990, "J.of Polym.Sci. PartA: Polym.Chem."36, 1717-1723.
43. Yağcı, H., Ostrowski, C., Matthias, L.J., 1999, "J.of Polym. Sci. Part A:Polym.Chem."37, 1189-1197 .
44. Liou, G-S. 1998, "J. of Polym.Sci.Part A:Polym.Chem."36, 1937-1943.
45. Liou, G.S., Kuruyama, M., Kakimoto, M-A., Imai, Y., 1998, "J.of Polym.Sci. Part A:Polym.Chem."36, 2021-2027.
46. Yang, C-P., Tang, S-Y., 1999, "J.of Polym.Sci.Part A:Polym.Chem."37, 455-464.
47. Liaw, D-J., Liaw B-Y., 1998, "J.of Polym.Sci.Part A:Polym.Chem."36, 2301-2307.
48. Bell, V.L., Stump, B.L., Gager, H., 1976, "J.of Polym.Sci. Part A: Polym.Chem."14, 2275-2292 .
49. Jeon, J-Y. and Tak, T-M., 1996, "J.of Applied Polym.Sci."60, 2353-2366 .
50. Harris, F.W., Lin, S-H., Li, F., Cheng, S.Z.D., 1996 "Polymer"37, 5049-5057.
51. Ding, M., Li, H., Yang, Z., Li, Y., Zhang, J. X. Wang, 1996, "J.of Appl. Polym. Sci."59, 923-930 .
52. Yang, C-P., Tang, S-Y., 1999, "J.of Polym.Sci:Part A:Polym.Chem."37, 455-464.
53. Cotts, P.M., 1992, "J of Appl.Polym.Sci"51, 101-116.
54. Wolksen, W., 1988 "J.of Polym.Sci:Polym.Chem.Ed."26, 1949.
55. Nigashi, S., Adhikani, B., 2002, "European Polym.Journal"38, 1237-1243.
56. Matsumoto, T., 1999 "Macromolecules"32,1932-1939.
57. Mikroyannidis, J.A., 1999, "J.of Polym.Sci:Part A:Polym.Chem."37, 15-24.

58. Zuo, M., Takeichi, T., 1999, "Polymer" 40, 5153-5163 .
59. Nair, P.R., Nair, C.P.R., Francis, D.J., 1998, "J of appl.Polym.Sci" 70, 1483-1491.
60. Barikani, M., Atei, S.M., 1999, "J.of Polm.Sci.Part A: Polym.Chem." 37, 2245-2250.
61. Zuo, M., Takeichi, T., 1997 "J.of Polm.Sci.Part A: Polym.Chem." 35, 3745-3753.
62. Chen, J., Zhang, J., Zhu, T., Hua, Z., Chen, Q., Yu, X., 2001, "Polymer" 42, 1493-1450.
63. Broode, G.L., Kawakami, J.H., Kwiatkowski, G.T., Bedwin, A.W., 1984, "J.of Polm. Sci.Part A: Polym.Chem." 12, 575-587 .
64. Asin, L., Armelin, E., Montane, I., Galan, A.R., Puiggali, U. , 2001 "J.of Polm. Sci.Part A: Polym.Chem." 39, 4283-4293.
65. Buys, H.C.W.M, Elven, A.V., Jansen, A.E., Tinnemans, A.H.A., 1990, "J.Appl.Polym.Sci" 41, 1261-1270.
66. Kim, I.C., Park, K.W., Tak, T.M., 1999, "J.Appl.Polym.Sci" 73, 907-918.
67. Kim, I.C., Tak, T.M., 1999, "J.Appl.Polym.Sci" 74, 272-277.
68. Hamma, T., Yamaguchi, M., Katsuzawa, Y., Otsuka, N., 1999 "Thin Solid Films" 340, 237-41.
69. Hao, J., Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K-I., 1998, "J.of Polm.Sci.Part A: Polym.Chem." 36, 485-494.
70. Havens, S.J., Hergenrother, P.M., 1990 " J.of Polm. Sci.Part A: Polym.Chem." 28, 2427-2436.
71. Tsujita, Y., Yoshimura, K., Yoshimizu, H., Takizawa, A., Kinoshita, T, 1993, "Polymer" 34, 2597-2601.
72. Swanson, S.A., Cotts, P.M., Siemens, R. And Kim, S.H., 1991 "Macromolecules" 24, 1352-1357.
73. Avadhani, C.V., Wadgaonkar, P.P., Vernekar, S.P., 1990, "J.of Appl.Polym.Sci" 40, 1325-1335.
74. Yang, C-P., Hisao, S-H., Yang, C-C., 1998, "J.of Polm.Sci.Part A: Polym.Chem." 36, 919-927.

75. Kwiatkowski, G., Brade, G.L., Kawakami, J.H., Bedwin, A.W. 1974, "J.of Polym.Sci.Polym.Chem.Ed."12, 589-601.
76. Chen, J.A., Yang C-P., 2000, "J. Of Appl.Polym.Sci."77, 217-225 .
77. Wang, H-H., Su, C-C., 1996, "J.of Appl. Polym.Sci."61,1087-1096.
78. Wang,H-H., Su, C-C., 1996, "J.of Appl. Polym.Sci."60, 1579-1585.
79. Tullos, G.L., Mattias, L.J., Langsam, M., 1999, "J.of Polym.Sci. Part A. Polym Chem"37, 1183-1188.
80. Yang, C.P., Hisao, S-H., Hisao, H-C., 1999, "J.of Polym.Sci. Part A. Polym Chem"37, 69-76.
81. Likhatchev, D., Alexanrova, L., Tlenkopatchev, M., Martinez-richa, A., Graziano, V.,1990, " J.of Polym.Sci. Part A. Polym Chem"61,815-818.
82. Yılmaz, T., Güçlü, H., Özarslan, Ö., Yıldız, E., Kuyulu, A., Ekinci, E., Güngör, A., 1997, "J.of Polym.Sci. Part A. Polym Chem"35, 2981-2990.
83. Yang, C.P., Jeng, S-H., Liou, G-S. 1998 "J.of Polym.Sci. Part A. Polym Chem"36, 1169-1177 .
84. Leu. T-S., Wang, C-S., 2001, " J.of Polym.Sci. Part A. Polym Chem"39, 4139-4151.
85. Ghatge, N.D., Jadhav, J.Y., 1983, "J.of Polym.Sci. Part A. Polym Chem"21, 3055-3061.
86. Stapp, B., Endres, U., Mösges, G., Geibel, K., 1992, "Polymer"33,4425-4427.
87. Ghatge, N.D., Malik, U.P., 1980, "J.of Polym.Sci.Polym.Chem.Ed."18, 1905-1909.
88. Wang, H.H., Lin, G-C., 1999, "J of Appl.Polym.Sci."73,2671-2679.
89. Avadhani,C.V., Wadgaonkar. P.P. and Vernekar, S.P., 1992, "J of Appl. Polym.Sci."45, 1335-1340.
90. Meyers, R.A., 1969, "J of Polym.Sci.Part A-1"7, 2757-2762.
91. Hurd, C.D., Prapas, A.G., 1959 "J.Org.Chem"24,338.
92. Carleton, P.S., Farrissey, W.J. and Rose, J.S., 1972 ""J. Appl. Polym. Sci."16, 2983.
93. Khune,G.D., 1980 "J.Macromol.Sci.Chem.A1"4(5),687.

94. Kilic, S., Mohanty, D.K., Yilgor, I. and McGrath, J.E., 1986 "Polym.Prepr.(Am.Chem.Soc.Div.Polym.Chem.)"27 (1), 318.
95. Onder,B.K., 1977, "US.Pat." 4,001,186.
96. Onder,B.K., 1977, "US.Pat." 4,001,623.3.
97. Chern, Y-T., Shiue., H.C. 1997, "Macromolecules"30,5766-5772.
98. Krishnan, P.S.G., Vora, R.H., Veeramani, S., Goh, S.H., Chung, T-S., 2002 "Polymer Degr.d and Stability"75, 273-285.
99. Krishnan, P.S.G., Vora, R.H., Chung, T-S., 2001 "Polymer"42, 5165-5174.
100. Hirose, T., Mi, Y., Stern, S.A., St.Clair, A.K., 1991 " J.of Polym.Sci. Part B. Polym Phys."29, 341-347.
101. Yangishita, H., Nakane, T., Nozoye, H., Yoshitome, H., 1993, "J of Appl. Polym.Sci."49, 565-572.
102. Simpson, J.O., St.Clair, A.K., 1997, "Thin Solid Films"308, 480-485.
103. Kim, Y., Kong, E., Kwon, Y.S., Cho, W.J., Chang, M., Ree, M., Chang, T. and Ha, C.S. 1997 "Synthetic Metals"85,1399-1400.
104. Kim, S.I. 1999 "Polymer" 40,1603-1610.
105. Muruganand, S., Narayandass, S.K., Mangalaraj, D., Vijayan, T.M., 2001, "Polymer International" 50,1089-1094.
106. Liang, T., Makita, Y., Kimura, S. 2001, "Polymer" 42, 4867-4872.
107. Yi, X., Wu, G., Lu, F., Zhang, J. 2002, "Synthetic Metals"126, 235-30.
108. Htsai, M., Whang, W-T. 2001, "Polymer"42, 4197-4207.
109. Magaraphan, R., Lilayuthalert, W., Sriwat, A., Schwank, J.W. 2001, "Composites Science and Technology"61,153-64.
110. Ukishima, S., Lijima, M., Sato, M., Takahashi, Y., Fukada, E. 1997, "Thin Solid Films" 308-309, 475-479.
111. Chern, Y.T. and Shiue, H-C. 1997, "Macromolecules"30,4646-4651 .
112. Chern, Y.T. 1998, "Macromolecules"31,5837-5844.
113. Chern, Y.T. and Shiue, H-C. 1997, "Macromolecules"30,5766-5772 .
114. Maier, G., 2001, "Prog.Polym.Sci."26,3-65.

115. Erbil, C., 1989 "Polisülfonların Dielektrik Davranışlarının İncelenmesi", Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
116. Van Hippel, A., 1995 "Dielectric Materials and Applications". British Library.
117. Liaw, D.J., Liaw, B-Y., 2001 "Polymer" 42, 839-845.
118. Yang, Y., Yang, X., Zhi, Z., Lu, L., Wang, X., 1997, "J of Appl. Polym. Sci." 64, 1585-1593.
119. Grubb, T.L., Ulary, V.L., Smith, T.J., Tullos, G.L., Yağcı, H., Matthias, L.J., Langsam, M., 2002, "Polymer" 40, 4279-4288.
120. Yin, J., Ye, Y-F., Wang, Z.G., 1998, "European Polymer Journal" 12, 1839-1843.
121. Inoue, H., Sasaki, Y., Ogawa, T., 1996, "J. of Appl. Polym. Sci." 62, 2303-2310.
122. Spiliopoulos, I.K. and Mikroyannidis, J.A., 1998, "Macromolecules" 31, 522-529.
123. Spiliopoulos, I.K. and Mikroyannidis, J.A., 1996, "Macromolecules" 29, 5313-5319.
124. Hisao, S-H., Liou, G-S., 1998 "J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem." 36, 1657-1665.
125. Tamai, S., Yamashita, W., Yamaguchi, A., 1998, "J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem." 36, 971-978.
126. Tamai, S., Yamashita, W., Yamaguchi, A., 1998, "J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem." 36, 1717-1723.
127. Chen, J., Zhang, J., Zhu, T., Hua, Z., Chen, Q., Yu, X., 2001, "Polymer" 42, 1493-1500.
128. Kurita, K., Mikawa, N., Koyoma, Y., Nishimura, S-I, 1990, "Macromolecules" 23, 2605-2609.
129. Mallakpour, S.E., Hajipour, A-R., Zamanlou, M.R., 2001, "J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem." 39, 177-186.
130. Liaw, D-J, Hsu, P-N., Liaw, B-Y., 2001, "J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem." 39, 63-70.
131. Chen, L.W., Ho, K.S., 1997, "J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem." 35, 1711-1717.



132. Özarlan, Ö., Yılmaz, T., Yıldız, E., Fidedel, U., Kuyulu, A., Güngör, A., 1997, "J.of Polym.Sci.Part A:Polym.Chem."35,1149-1155.
133. Liang,T., Makita,Y., Kimura, S., 2001, "Polymer" 42, 4867-4872 .
134. Pern, L.H.,1987, "J. of Appl.Polym.Sci."34,1941-1951.
135. Masiulanis, B., Hrouz, H., Baldrian, J., Ilavsky, M., Dusek, K., 2001, "J. of Appl. Polym.Sci."34,1941-1951.
136. Masiulanis, B., Zielinski, R. ,1985, "J. of Appl.Polym.Sci."30,2731-2741.
137. Jeon, J-Y. and Tak, T-M.,1996 "J. of Appl.Polym.Sci."30, 763-769.
138. Gnarajan, T.P., Nasar, A.S., Iyer, N.P., Radhakrishnan G., 2000, "J.of Polym.Sci. Part A: Polym.Chem." 38,4032-4037.
139. Lin, M.F., Shu, Y.C., Tsen, W.C. and Chuang, F-S., 1999, "Polymer Internetalional" 48, 433-445.
140. Yeganeh, H., Barikani, M., Khodabadi, F.N., 1999, "European Polymer Journal" 36, 2207-2211.
141. Zuo, M., Xiang, Q., Takeichi,T., 1998 "Polymer" 39, 6883-6889.
142. Chen, J., Zhang, J., Zhu, T., Hua, Z., Chen, Q., Yu, X., 2001 "Polymer" 42, 1493-1500.
143. Lin, J., Me, D., Li, Z., 2002 "European Polymer Journal" 38, 661-665.
144. Sui,Y., Wang, D., Yin, J., Tan, G-Z., Zhu, Z.K., Wang, Z., 2002 "Materials Letters"52, 53-56.
145. Takeichi, T., Yamazaki, Y., Zuo, M., Ito, A., Matsumoto, A., Inagaki, M., 2001, "Carbon"39, 257-265.
146. Ghatge, N.D., Jadhav, J.Y., 1983, "J.of Polym.Sci. Part A. Polym Chem"21, 3055-3061.
147. Hao, J., Wang, W., Jiang, B., Jiang, L., 1999, "European Polymer Journal" 35,1847-1854 .
148. Kong, J.H., Cho , K., Park, C.E., 2001, "Polymer"42, 2513-2520.
149. Shi, L.T. ,1999,"Thermochimica Acta"166, 127-136.
150. Furukawa N., Yamda, Y., Furukawa, M., Yuasa, M., Kimura, Y., 1997, "J.of Polymer Science Part A:Polym.Chem." 35, 2239-2251.

151. Jwo, S-L., Whang, W-T., Liaw, W-C., 1999, "J. of Applied Polymer Science" 74, 2832-2847.
152. Yang, C-P. Yu, C-W., 2001, "J. of Polymer Science Part A: Polym. Chem." 39, 788-799 .
153. Ichino, T., Sasaki, S., Matsura, T. And Nishi, S., 1990, ""J. of Polymer Science Part A: Polym. Chem." 28, 323.
154. Thompson, L.F., Willson, C.G., and Bowden M.J., 1983 "Introduction to Microlithography ACS, Symposioum Series No:219" Wsahington DC-USA.
155. Soane, D.C., Martynenko, Z., 1998 "Polymers in Microelectronics-Fundamentals and Applications" Elsevier, Amsterdam.
156. Burkhard, C.A., 1945 "The journal of Am. Chem. Soc." 67, 2173-2174.
157. DIN 53 157.
158. Book of ASTM standards, ASTM D3359-76.
159. Book of ASTM standards, ASTM D2572 (28).
160. Hummel, D.O., (1968) "Atlas der Kunststoff-Analyse" Carl-Henser Verlag, Munchen.
161. Hummel, D.O., Scholl K.F., (1973) "Infrared Analyses of Polymers, Resins and Additives an Atlas" Carl-Henser Verlag, Munchen.
162. Yamazaki, O., Yamashita, T., Horie, K., 2000 "Reactive & Functional Polymers" 43, 173-181.

## 6.Özgeçmiş

1972 yılında Üsküdar'da doğdum. İlk ve orta eğitimimi tamamladıktan sonra, 1990 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümü'ne kaydoldum. 1994 yılında, bu bölümden Kimya Mühendisi olarak mezun olduktan sonra, aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programına kaydolmaya hak kazandım. 1994-1995 yılları arasında İngilizce hazırlık sınıfını tamamladıktan sonra, 1997 yılında, bu programdan "Aromatik Poliamidlerin Sentezi ve Yüzey Örtü Maddesi Olarak Kullanımının İncelenmesi" konulu Yüksek Lisans tezini hazırlayarak Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Doktora eğitimine başladım. 1996 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalına Araştırma görevlisi olarak atandım ve halen aynı görevi sürdürmekteyim.

