

Fonksiyonel gruplu polistirenlerin fotolitografik özelliklerinin incelenmesi

Evaluation of photolithographic properties of functional groups containing polystyrenes

Alaaddin CERİT^{1*} 

¹Ereğli Kemal Akman Meslek Yüksekokulu, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, Türkiye.
ceritalaaddin@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 04.04.2022
Kabul Tarihi/Accepted: 27.08.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 17.08.2022

doi: 10.5505/pajes.2022.00345
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada farklı molekül kütleli PS'lerin fonksiyonel modifikatörlerle (maleik anhidrit (MA) ve asetik anhidrit (AA)), $BF_3O(C_2H_5)_2$ katalizöründe optimum reaksiyon şartlarında kimyasal modifikasyonu yapılmış ve aromatik halkasına aktif fonksiyonel gruplar (MAPS: $-CO-CH=CH-COOH$ ve AAPS: $-CO-CH_3$) bağlanmıştır. Sentezlenen modifiye PS'lere bağlanan karboksil ve asetil grupların yapısına bağlı olarak fotolitografik özellikleri, çözünürlük tayini ve FT-IR analizi ile incelenmiş ayrıca sensibilizatör-aktivatör borneol maddesinin fotolitografik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçta optimum reaksiyon şartları PS: modifikatör mol oranı 1:0.2; modifikatör: katalizör mol oranı 1:1 olarak bulunmuş ve düşük molekül ağırlıklı PS'lerin yapısına daha fazla fonksiyonel grup bağlandığı tespit edilmiştir. Modifiye PS'lerin toluende PS'ye göre daha az çözündüğü (sırasıyla %70.04 ve %85.48) tesbit edilmiştir. Işınlamadan sonra yapılan çözünürlük testlerinde en iyi değer %54.51 ile MAPS'den elde edilirken AAPS'nin çözünürlük değerlerinde dikkate değer bir değişim olmamıştır (%83.46). Borneol maddesinin ilavesinden sonra yapılan ışınlama işlemiyle MAPS'nin çözünürlük değeri %49.67'ye kadar düşerken, AAPS'nin çözünürlük değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır (%84.50). Ayrıca MAPS'lerde ışınlama süresine bağlı olarak çözünürlük değerlerinde azalma gözlemlenirken bu durum AAPS'lerde görülmemiştir. UV ışınlama sonrasında MAPS'lerin çözünürlüğündeki azalma MAPS'lerin ışığa duyarlılık özelliği gösterdiğini ve ışınlama etkisiyle çapraz bağlanma yeteneğine sahip negatif fotorezist olduğunu göstermiştir. Borneol'un de fotorezist özelliği desteklediği görülmüştür. AAPS'ler ise PS'ye göre daha düşük çözünürlük değerleri vermesine karşın UV-ışınlamadan sonra çözünürlük değerlerinde dikkate değer bir değişiklik görülmemiş ve AAPS'lerin fotorezist özellik göstermediği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Fotorezist, polistiren, modifikasyon, anhidrit.

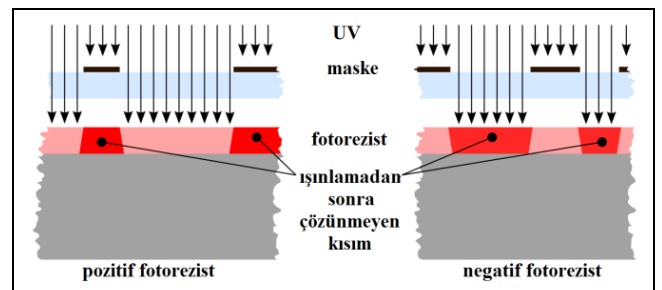
Abstract

In this study, different molecular weighted PSs were chemically modified by two functional modifiers (maleic anhydride (MA) and acetic anhydride (AA)) under optimum reaction conditions with $BF_3O(C_2H_5)_2$ catalyst and the bonding of active functional groups (MAPS: $-CO-CH=CH-COOH$ and AAPS: $-CO-CH_3$) to the aromatic ring of the polymer was carried out. Depending on the structure of the carboxyl and acetyl groups attached to the aromatic ring, the photolithographic properties were examined by solubility and FT-IR analysis, also the effect of borneol, which is used as a sensitizer-activator, on photolithographic properties was investigated. As a result, the optimum reaction conditions was found to be as PS:modifier mole ratio 1:0.2; modifier:catalyst molar ratio 1:1 and it was determined that more functional groups were attached to the structure of lower molecular weighted PS. It was determined that modified PSs dissolved less in toluene than virgin PS (70.04% and 85.48% respectively). In dissolution tests performed after irradiation, the best value was obtained from MAPS (54.51%), while there was no significant change in the dissolution values of AAPS (83.46%). However the solubility value of MAPS decreased to 49.67% with the irradiation process performed after the addition of borneol substance but there was no significant change in the solubility values of AAPS (84.50%). In addition, it was observed that the dissolution values decreased depending on the irradiation time in MAPS, but it was not observed in AAPS. The decrease in dissolution of MAPS after UV irradiation has proven that MAPSs are light sensitive and they are negative photoresists that crosslinked by light effect. It was observed that the borneol also supports the photoresist feature. Although AAPS gives lower dissolution values than virgin PS but no significant change was observed in dissolution values after UV-irradiation and it was determined that AAPS did not present photoresist properties.

Keywords: Photoresist, polystyrene, modification, anhydrite.

1 Giriş

Polimerikrezistler, farklı alanlarda kaplama ve film halinde kullanılabilen, radyasyona karşı hassas ve ışın etkisiyle yapı ve özellikleri değişebilen organik malzemeler olarak bilinmektedir [1]. Polimerik rezistler organik çözücülerde çözünme durumu dikkate alınarak negatif ve pozitif rezist olarak adlandırılmaktadır [2]. Işık etkisiyle çapraz bağlanan polimer yapıda film ve kaplamalar negatif rezistlerdir. Işık etkisiyle parçalanen film ve kaplamaların ise pozitif rezist oldukları söylenebilir [3]. Fotorezistlerin mekanizması Şekil 1'de verilmiştir [4].



Şekil 1. Pozitif ve negatif fotorezistler.

Figure 1. Positive and negative photoresists.

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Işığa hassas polimerler, ultraviyole ışık karşısında fiziksel ve kimyasal bakımdan değişim gösteren maddelerdir. Değişim molekül şekli, düzeni [5] veya renginde [6] görülebilir. Topraktaki [7],[8] ve sudaki [9]-[11] kirliliğin uzaklaştırılması için UV uygulamalarından faydalandığımızı bildiren çalışmalar mevcuttur. Işın etkisinde moleküllerde oluşan reaksiyonlar çapraz bağlanma veya parçalanma reaksiyonları olarak bilinir [12]-[15]. Bu reaksiyonların başlamasında polimerlerin yapısı ve ışığa hassas fonksiyonel grupların polimer zincirindeki yerleşimi önemli role sahiptir[16]. Bu tepkimelerin hızları, kullanılan ışığın yoğunluğu ve fonksiyonel grup yapısına göre (C=O, C=C, NO₂, SO₂, R-Si, R-Sn vb.) farklılık gösterebilmektedir [17]-[19].

Işık etkisiyle parçalanan polimerlere örnek olarak polimetil metakrilat, polimetil metakrilik asit, poli- α -metilstiren, polialkilen sülfonlar verilebilir [20]-[23]. Fakat bu polimerlerden üretilen ışığa hassas maddeler yetersiz litografik parametre değerleri nedeniyle modern mikroelektronik ihtiyaçlara cevap vermemektedir [24]-[26]. Bu yüzden kontrol edilebilir yapıda ve ışığa duyarlı fonksiyonel gruplar içeren polifonksiyonel polimerlerin sentezi ve mikro elektronik uygulamalar için ışığa hassas yeni polimerlerin üretimi önemlidir [27],[28].

Polimer kompozitlerde ışığa duyarlılık, genellikle ışığa duyarlı katkı maddeleri eklenmesi [29]; fotopolimerleşebilen monomerler katılması [30]; ışığa duyarlı fonksiyonel grupları içeren monomerlerin polimerleşmesi ve kopolimerleşmesi [31]; polimer zincirine kimyasal modifikasyonla ışımaya duyarlı fonksiyonlu gruplar bağlanması gibi yöntemlerle sağlanır [32]. Yeni çalışmalarda kopolimerleşme ve kimyasal modifikasyon ile ışığa hassas polimer sentezinin ağırlık kazandığı belirtilmektedir [33].

UV ışığa duyarlı polimerler integral şema üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden fonksiyonel polimerlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi çok önemlidir. En önemli husus, amaca uygun, fonksiyonel, ışığa duyarlı, litografik özelliklere sahip polimerlerin sentezlenmesidir [34]. Polistirenin (PS) aromatik halkasına farklı fonksiyonel grupların eklenmesi yeni polifonksiyonel PS'lerin sentezine ve yetersiz özelliklerin iyileştirilmesine olanak sağlamaktadır [30],[35],[36]. Literatürdeki çalışmalarda polistirenin (PS), maleik anhidritle, asetik anhidritle, butadien ve izoprenle katyonik katalizörler (BF₃O(C₂H₅)₂, AlCl₃, ZnCl₂ vb.) ortamında kimyasal modifikasyonu araştırılmış ve sentezlenen modifiye polimerlerin adhezyon, darbeye karşı dayanım, ışığa duyarlılık gibi yeni özellikler kazandıkları tespit edilmiştir [37].

Kurbanova ve arkadaşları, PS'nin açılma reaksiyonu ile fonksiyonelleştirilmesinin ya radikal başlatıcılar varlığında ya da fenil halkaları yanında katyonik katalizör kullanılarak gerçekleştirilebileceğini göstermiştir. Bu amaçla Lewis asit tipi katalizörler (AlCl₃, TiCl₄, ZnCl₂, FeCl₃, SnCl₄) kullanmışlardır [38].

Önder ve Okudan, PS'yi glutarik anhidrit, sitrakonik anhidrit, ftalik anhidrit ile BF₃O(C₂H₅)₂ ortamında kimyasal olarak modifiye etmiş ve açılma işlemini optimize edebilmek için önemli parametreler elde etmişlerdir. Açılma reaksiyonunun aromatik halka üzerindeki çift bağlar ve karboksil gruplar üzerinden gerçekleşebildiğini göstermişlerdir [39].

Ahmetli ve arkadaşları, asetil gruplu PS'leri kullanarak bazık ortamda doymuş ve doymamış alifatik aldehyitlerle kondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirmiş ve çeşitli

özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, krotonaldehit ve sinamalaldehit ile modifiye edilen PS'ler yapılarındaki iki çift bağdan dolayı daha yüksek termal dayanıklılık göstermişlerdir [37].

Bu çalışmada amaç ışığa duyarlı yeni polimerik malzemeler elde etmektir. Foto çapraz bağlanabilir malzemeler elektronik devreler, kaplamalar, baskı mürekkepleri, yapıştırıcılar ve lehim maskeleri gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmakta ve aynı zamanda mükemmel fiziksel ve termal özellikler göstermektedirler. Literatürde bu konuda çok çeşitli çalışmalar bulunmasına karşın polistirenin hammadde olarak kullanıldığı çalışmaların sayısı azdır. Bu nedenle sanayide üretilen farklı molekül kütleli (Mn=100.000, 200.000, 300.000) polistirenlerin fonksiyonel modifikatörlerle (maleik anhidrit ve asetik anhidrit), BF₃O(C₂H₅)₂ katalizöründe kimyasal modifikasyonu yapılmış ve polimerin aromatik halkasına ışığa duyarlı ve duyarsız aktif fonksiyonel grupların (-CO-CH=CH-COOH ve -CO-CH₃) bağlanması gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen modifiye polistirenlerin aromatik halkasına bağlanan karboksil ve asetil grupların yapısına bağlı olarak fotolitografik özellik kazanması ve kullanım alanlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca sensibilizatör-aktivatör olarak kullanılan borneol (1,7,7-trimetilbicyclo2,2,1-heptan-2-ol) maddesinin fotolitografik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

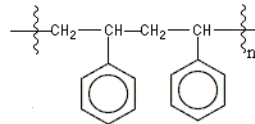
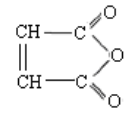
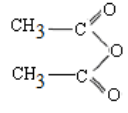
2 Deneysel metot

2.1 Malzemeler

Deneylerde ortalama molekül ağırlığı 100.000, 200.000 ve 300.000 olan polistirenler (PS), modifikatör olarak maleik anhidrit (MA) ve asetik anhidrit (AA), katalizör olarak BF₃O(C₂H₅)₂, sensibilizatör-aktivatör olarak borneol (1,7,7-trimetilbicyclo2,2,1-heptan-2-ol), çözücü olarak diklorethan, kloroform, çöktürücü olarak metanol, ayrıca analizler için HCl, KOH, NaOH ve diğer kimyasallar Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiştir (Tablo 1). Karakterizasyon işlemleri için Chemat marka spin-coater cihazı, Chemat marka UV-curer ışınlayıcı ve Perkin Elmer marka ATR FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır.

Tablo 1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Table 1. Used chemicals and properties.

Malzeme	Formül	Mn,g/mol
Polistiren (PS)		1x10 ⁵ 2x10 ⁵ 3x10 ⁵
Maleik anhidrit (MA)		98
Asetik anhidrit (AA)		102
Katalizör	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	142
Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154

2.2 Karakterizasyon

MA ile modifiye edilen PS (MAPS) ve AA ile modifiye edilen PS (AAPS)'lerin yapısına bağlanan fonksiyonel grupların tayini için fonksiyonel grup analizi metodu ve FT-IR spektral analiz yöntemi kullanılmıştır.

2.2.1 Fonksiyonel grup analizi

2.2.1.1 Asit sayısının tayini

MA ile modifiye edilmiş 1 g PS yuvarlak dipli balonda 20 mL benzende çözülmüş, üzerine 20 mL 0.1 N KOH (etanolda) çözeltisi ilave edilmiştir. Geri soğutucu altında su banyosunda 1 sa. kaynatılmış, soğutulduktan sonra KOH fazlası 0.1 M HCl ile titre edilmiştir. Harcanan KOH miktarından, PS'e bağlanan karboksil grubu (COOH) miktarı Eş. 1'e göre hesaplanmıştır.

$$\%COOH = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 100 \times MA_{COOH} \times 10^{-3}}{m} \quad (1)$$

Burada; V_1 : İlave edilen KOH hacmini (mL), N_1 : KOH çözeltisinin normalitesini, V_2 : Titrasyonda sarf edilen HCl hacmini (mL), N_2 : HCl çözeltisinin normalitesini, m : Numune miktarını (g), MA_{COOH} : 45 g/mol ifade etmektedir.

2.2.1.2 Asetil grup sayısının tayini

Sentezlenen AAPS'lerin aromatik halkasına bağlanan CH_3-CO- grup miktarları tepkime ortamındaki asetik asit miktarına bağlı olarak, fenoltalein indikatörlüğünde 0.1N KOH ile titrasyonu ile bulunmuştur. Katalizör ilavesiyle numune alınıp, tepkimenin tamamen bitmesi için 3 sa. daha karıştırılmıştır. Tepkime sonunda yine 2 mL numune alınıp aynı şekilde titrasyontekrar edilmiştir. Titrasyonla harcanan 0.1N KOH miktarından asetillemeye giren AA mol miktarı Eş.2'ye göre hesaplanır:

$$[AA_{mol}] = \frac{\Delta V \times 1000 \times T_{KOH}}{2 \times MA_{KOH}} \quad (2)$$

Burada; ΔV : İki numunedeki PS'lerin içerdiği asetil grupların belirlenmesi için ortamda oluşan asetik asitlerin titrasyonu sırasında harcanan 0.1N KOH miktarını (mL), T_{KOH} : 1 mL 0.1N KOH çözeltisinde bulunan KOH miktarını (g/mL), MA_{KOH} : 56 g/mol ifade etmektedir.

AA başlangıç mol miktarından asetillemeye giren %AA mol miktarı Eş. 3 ve Eş. 4'e göre hesaplanmıştır:

$$[AA_0] = \frac{n_{baş.}}{V_{çöz.}} \quad (3)$$

Burada; $[AA_0]$: başlangıç AA mol miktarını, $n_{baş.}$: reaksiyona giren toplam mol miktarını, $V_{çöz.}$: çözelti hacmini ifade etmektedir.

$$\%[AA_{mol}] = \frac{[AA_{mol}] \times 100}{[AA_0]} \quad (4)$$

Burada; $[AA_0]$: başlangıç AA mol miktarını, $[AA_{mol}]$: aşılmaya giren AA mol miktarını ifade etmektedir.

2.2.2 FT-IR analizi

Sentezlenmiş modifiye polimerler toluende çözülüp %5'lik çözeltileri spin coater cihazında 1 sa. 20 rpm hızla döndürülerek 2µ film haline getirildikten sonra yapısı FT-IR spektrofotometresi ile incelendi. FT-IR spektrumunda karakteristik piklerin yeri belirlenerek, karşılık gelen

fonksiyonel gruplar tespit edildi. Aynı işlem modifiye polimerlerin modifikatöre göre %50 sensibilizatör-aktivatör borneol ilave edilmiş çözeltilerinden spin-coater cihazında elde edilen filmlerin 20-40 dk. sürelerde UV ışın etkisi altında bekletilmesinden sonra tekrarlandı.

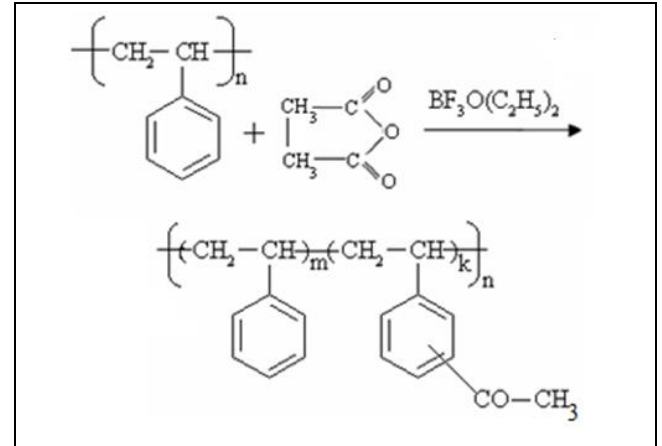
2.3 Modifikasyon işlemleri

2.3.1 Optimum modifikasyon şartlarının bulunması

Modifikasyon reaksiyonları mekanik karıştırıcı, termometre ve ısıtıcı ile donatılmış modifikasyon düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon çeşitli reaksiyon şartlarında yapılmış, PS:modifikatör mol oranı 1-0.1 : 1-0.3; modifikatör:katalizör mol oranı 1-0.5: 1-2; reaksiyon süresi 1-3 sa. reaksiyon ortamının sıcaklığı 20-40 °C aralığında değiştirilmiş ve modifikasyon sonucunda PS'nin aromatik halkasına maksimum miktarlarda fonksiyonel -CO-CH=CH-COOH ve -CO-CH₃ grupların bağlanması için optimum reaksiyon şartları olarak PS: Modifikatör mol oranı 1: 0.2; Modifikatör: Katalizör mol oranı 1:1; Reaksiyon süresi 2 sa.; reaksiyon ortamının sıcaklığı 30 °C olarak bulunmuştur.

2.3.2 PS'nin AA ile kimyasal modifikasyon yöntemi

Karıştırıcı, geri soğutucu ve termometreden oluşan üç boyunlu balon düzeneğinde PS'nin hesaplanmış miktarlardaki çözeltilerine (örneğin, 10 g PS'nin 200 mL dikloretandaki çözeltisine) polimer miktarının %20'si kadar modifikatör AA (2 g) karıştırılarak ilave edilip, AA tamamen çözüldükten sonra 30 °C'da 1 sa. boyunca AA'e göre 1:1 mol oranında katalizör BF₃O(C₂H₅)₂ ilave edilmiş ve tepkimenin bitmesi için 1 sa. daha karıştırılmıştır. Tepkime sonunda katalizör, metanol ile deaktive edilip, tepkime durdurulmuş ve yan ürün oluşmaksızın modifiye PS elde edilmiştir. Vakumlu etüvde 50-60 °C'de 1 sa. kurutulmuştur [40]. Reaksiyon şeması Şekil 2'de gösterilmiştir.



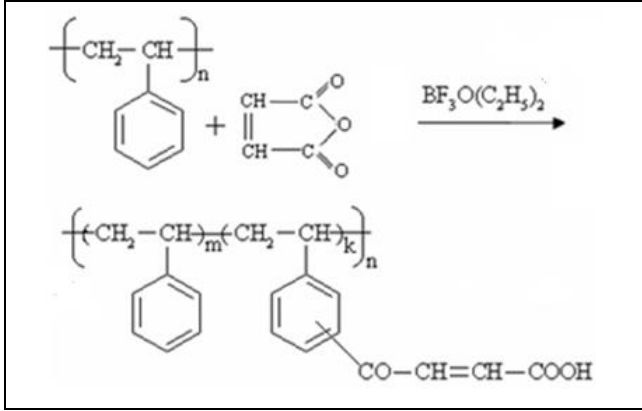
Şekil 2. PS'nin AA ile kimyasal modifikasyon yöntemi.

Figure 2. Chemical modification method of PS with AA.

2.3.3 PS'nin MA ile kimyasal modifikasyon yöntemi

Karıştırıcı, geri soğutucu, termometreden oluşan üç boyunlu balon düzeneğinde PS'nin hesaplanmış miktarlardaki çözeltilerine (örneğin, 10 g PS'nin 200 mL dikloretandaki çözeltisine) polimer miktarının %20'si kadar modifikatör MA (2 g) karıştırılarak ilave edilmiş, MA çözüldükten sonra 30 °C'de 1 sa. MA'e göre 1:1 mol oranında katalizör BF₃O(C₂H₅)₂ ilave edilmiş ve tepkimenin bitmesi için 1 sa. daha karıştırılmıştır. Tepkime sonunda katalizör, metanol ile deaktive edilip tepkime durdurulmuş, metanol ile çöktürülerek

MAPS elde edilmiştir. Vakumlu etüvde 50-60 °C'de 1 sa. kurularak tartılmıştır [41]. Reaksiyon şeması Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. PS'nin MA ile kimyasal modifikasyon yöntemi.

Figure 3. Chemical modification method of PS with MA.

2.4 Modifiye PS'lerin fotolitografik özelliklerinin incelenmesi

Sentezlenmiş polifonksiyonel PS'lerin fotolitografik özelliklerinin araştırılması için ışınlamadan önceki ve sonraki ürünlerin IR spektral analizi ve çözünürlüğü incelenmiş ve ışığa duyarlı polimer malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2.4.1 Modifiye PS'lerin ışınlanması

Modifiye PS'ler UV ışınlayıcıda 20, 40 dk. ışınlandıktan sonra aynı işlem modifiye PS'lere sensibilizatör-aktivatör borneol ilave edildikten sonra tekrar edilmiştir. UV ışınlayıcı 6 watt güçte 4 tane UV lamba bulundurur. UV lambalarda ışığın dalga boyu 245-366 nm civarındadır. Işınlama esnasında filmleri taşıyan 4 inç çapındaki tabla 6 tur/dk. hız ile döner. UV lambalar ile filmler arasında yaklaşık 1 inçlik mesafe vardır. Filmleri etkileyen ışık şiddeti ise 80 mW/cm² civarındadır.

2.4.2 Modifiye PS'lerin çözünürlüğünün incelenmesi

Modifiye PS'lerin toluende %5'lik çözeltilerinden filmler elde edilmiş, kurutulmuş, hassas terazide tartılıp 10 mL toluen içerisinde 30 dk. bekletilip tekrar kurutulmuş ve yine tartılıp Eş. 5'e göre çözünürlükleri elde edilmiştir. Sentezlenen polifonksiyonel gruplu modifiye PS'lerin ışığa hassaslık tayini için modifiye PS'ler UV ışınlayıcıda 20, 40 dk. ışınlandıktan sonra aynı yöntemle çözünürlükleri bulunmuştur. Aynı işlem Modifiye PS'lere sensibilizatör-aktivatör borneol ilave edildikten ve UV ışınlayıcıda 20, 40 dk. ışınlandıktan sonra tekrar edilmiştir.

$$\% \text{ çözünürlük} = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \times 100 \quad (5)$$

Burada; M_1 : Çözünmeden önceki ağırlığı (g), M_2 : Çözünmeden kalan ağırlığı (g) ifade etmektedir.

3 Sonuçlar

3.1 Fonksiyonel grup analizi sonuçları

Sentezlenen MAPS'lere bağlanan karboksil grup miktarları titrasyon ile tesbit edilmiş ve sonuçta düşük molekül ağırlıklı (M_n :100.000) MAPS'lerin yapısına daha fazla karboksil grup bağladıkları tespit edilmiştir. Sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. PS'nin MA ile modifikasyonuna molekül ağırlığının etkisi.

Table 2. Effect of molecular weight on modification of PS with MA.

PS/MA	MA/BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	Sıcaklık (°C)	M _n Polistiren	Asetil Sayısı -COOH (%)
			100.000	4.25
1/0.2	1/1	30	200.000	3.71
			300.000	3.49

Sentezlenen AAPS'lerin aromatik halkalarına bağlanmış CH₃-CO- grup miktarları tepkime esnasında oluşmuş asetik asidin titrasyonu ile belirlenmiş ve görülmüştür ki düşük molekül ağırlıklı (M_n :100.000) AAPS'lerin yapısına daha fazla asetil grup bağlanmaktadır. Sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. PS'nin AA ile modifikasyonuna molekül ağırlığının etkisi.

Table 3. Effect of molecular weight on modification of PS with AA.

PS/AA	AA/BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	Sıcaklık (°C)	M _n Polistiren	Asetil Sayısı CH ₃ CO- (%)
			100.000	8.33
1/0.2	1/1	30	200.000	6.54
			300.000	5.27

Çalışmanın devamında MAPS ve AAPS'lerin litografik özelliklerinin belirlenmesi için yapılan analizlerde yalnızca düşük molekül ağırlıklı (M_n :100.000) PS'ler kullanılmıştır.

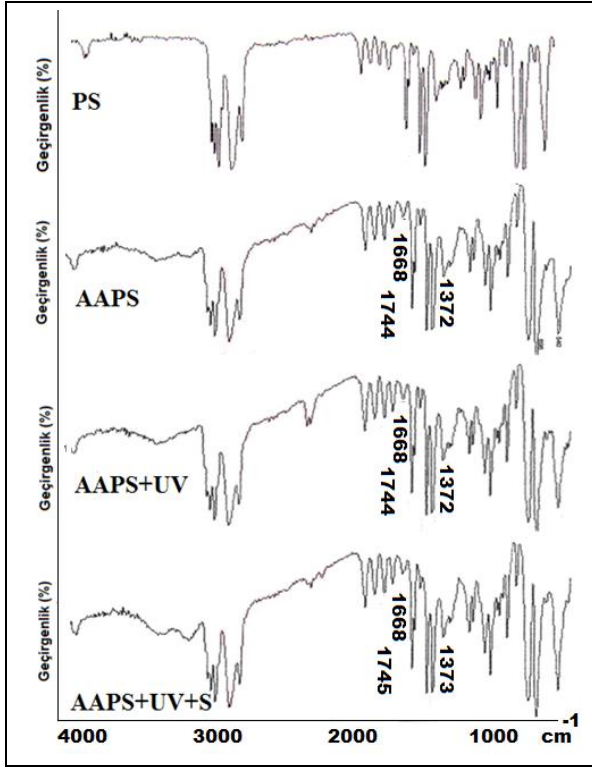
3.2 FT-IR analizi sonuçları

AA ile modifikasyon sonucu elde edilen AAPS'nin yapısında bulunan asetil (-COCH₃) grupları varlığı FT-IR spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Modifiye PS'lerin IR-spektrumunda 1372 cm⁻¹'de görülen pik -CH₃ grubunun, 1745 cm⁻¹'de görülen pik asetil grubunun keton karbonilinin, 1668 cm⁻¹'de görülen pik ise aril-CO grubunun varlığını göstermektedir [42]. UV ışın etkisiyle AAPS filmlerin piklerinde dikkate değer bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4).

MA ile modifiye edilen PS'nin FT-IR spektrumunda görüldüğü gibi MAPS'nin yapısında bulunan aromatik-karbonil grubu (Ar-CO) 1670 cm⁻¹, karboksil grubunda bulunan karbonil grubu (CO) 1732 cm⁻¹, karboksilde bulunan OH grubu ise 3450 cm⁻¹ civarında yer almaktadır [42]. Sentezlenen MAPS filmlerin UV-ışınlayıcıda sensibilizatör ilavesiyle 40 dk. ışınlaması ile -COOH (1732-1450 cm⁻¹) grupların azaldığı IR-spektrumundaki piklerin kılınmasıyla belirlenmiştir (Şekil 5).

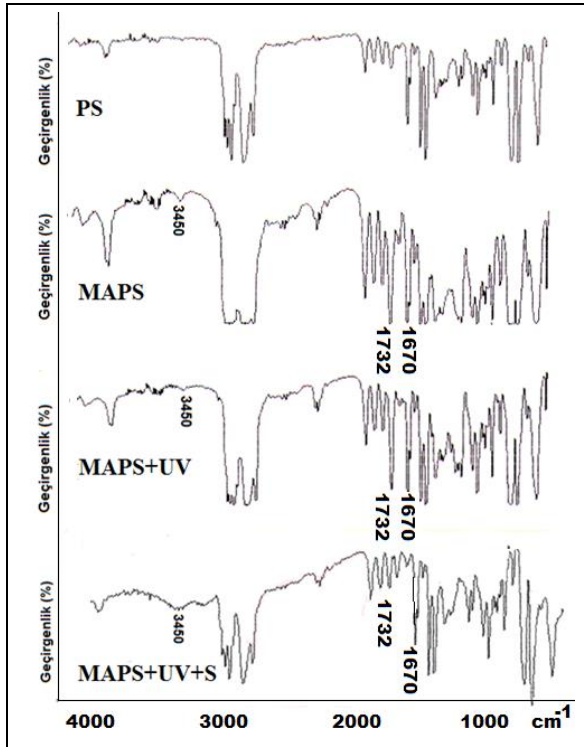
3.3 Çözünürlük tayini sonuçları

Çözünürlük testi için tüm PS'ler tartılarak sensibilizatörün modifikatöre göre kütlece %50 oranında ilavesinden önce ve sonra 20, 40 dk. süre boyunca UV ışınlayıcı ile ışık etkisinde bırakılmıştır. Işınlamadan sonra 10 mL toluende 30 dk. bekletilerek, süre bitiminde çözünmeyen polimer alınıp kurutulmuş ve tartılarak başlangıç miktarına göre % çözünürlük değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir.



Şekil 4. PS, AAPS, ışınlanmış AAPS ve sensibilizatör ilavesiyle ışınlanmış AAPS'nin FT-IR spektrumları.

Figure 4. FT-IR spectrums of PS, AAPS, irradiated AAPS and irradiated after sensibilizator added AAPS.



Şekil 5. PS, MAPS, ışınlanmış MAPS ve sensibilizatör ilavesiyle ışınlanmış MAPS'nin FT-IR spektrumları.

Figure 5. FT-IR spectrums of PS, MAPS, irradiated MAPS and irradiated after sensibilizator added MAPS.

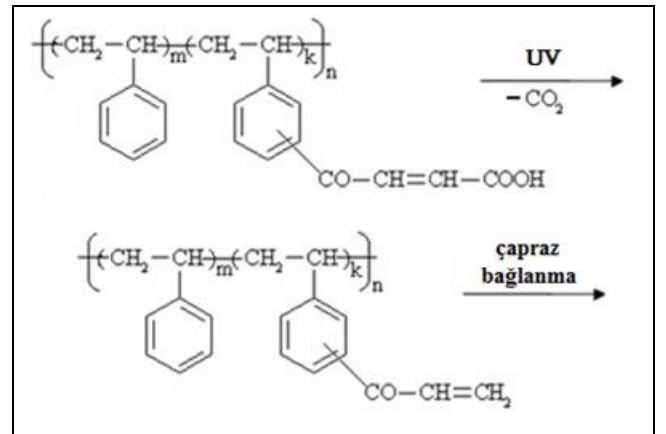
Tablo 4. PS'lerin çözünürlük değerleri.

Table 4. Solubility results of PS's.

PS'ler	% Çözünürlük					
	Sensibilizatörsüz			Sensibilizatörlü		
	Işınlama Süresi, dk.			Işınlama Süresi, dk.		
	0	20	40	0	20	40
MAPS	70.04	59.93	54.51	68.58	54.57	49.67
AAPS	85.48	84.55	83.46	85.76	84.50	84.94
PS	99.12	99.15	99.03	98.95	99.31	98.89

Modifiye edilmemiş PS'ler toluende çok iyi çözünmüştür, ancak modifikasyon sonucu çözünürlüğün azaldığı görülmüştür. Tablo 4'ten görüldüğü gibi sensibilizatörsüz ışınlanan PS'lerden en iyi değer %54.51 ile MAPS'den elde edilmiştir. Modifiye edilmemiş PS'lerden elde edilen sonuçlara göre en iyi değer %49.67 ile MAPS'den elde edilmiştir. Tüm MAPS'lerde ışınlama süresi arttıkça çözünürlük değerlerinde düşüş gözlenirken, sensibilizatör ilavesi ile çözünürlük değerlerinde azalma belirlenmiştir. Sensibilizatör-aktivatör ilavesi yapılmaksızın UV-ışınlama sonrasında MAPS'lerin çözünürlüğünün azalması ise MAPS'lerin ışığa hassas özellikte olduğunu ve ışık etkisiyle çapraz bağlanabilen negatif fotorezist özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. AAPS'ler ise modifiye edilmemiş PS'ye göre daha düşük çözünürlük değerleri vermesine karşın UV-ışınlamadan sonra çözünürlük değerlerinde dikkate değer bir değişiklik görülmemiştir. AAPS'lerin fotorezist özellik göstermediği belirlenmiştir.

MA ile modifiye edilmiş PS'nin modifiye edilmemiş PS'e göre çözünürlüğündeki azalma aromatik halkasında bulunan (-CO-CH=CH-COOH) grubundan ileri gelmektedir. UV ışınlama etkisiyle önce -COOH grubunun parçalanarak polimerin yapısından CO₂ ayrılmasıyla serbest hale geçen -CH=CH- grubu daha sonra Şekil 6'daki reaksiyon şemasına göre (-CH=CH₂) grubuna dönüşmektedir. Çapraz bağlanma, en az iki molekülün kovalent bağlarla bağlandığı katılma reaksiyonudur. Çapraz bağ yapabilmeyen moleküller reaktif uç gruplar veya fonksiyonel gruplar içerirler [43].



Şekil 6. MAPS'nin UV etkisiyle çapraz bağlanması.

Figure 6. Crosslinking of MAPS by UV effect.

4 Tartışma

Bu çalışmada farklı molekül kütleli (M_n : 100.000, 200.000, 300.000) PS'ler iki farklı modifikatör (MA ve AA) ile $BF_3O(C_2H_5)_2$ katalizörü ortamında modifiye edilerek yapılarına farklı fonksiyonel grupların (-CO-CH=CH-COOH ve -CO-CH₃) bağlandığı polifonksiyonel PS'ler (MAPS, AAPS) üretilmiştir. Elde edilen modifiye PS'lerin yapıları fonksiyonel grup analizi ve FT-IR analizi metodu kullanılarak aydınlatılmış ve maksimum fonksiyonel grup sayısının bağlanmasını sağlayan PS: Modifikatör, Modifikatör: Katalizör, reaksiyon süresi ve sıcaklığı tespit edilmiştir. Farklı molekül kütleli PS'ler ile yapılan çalışmalarda düşük molekül kütleli (M_n : 100.000) PS'lere daha fazla fonksiyonel grup bağlandığı belirlenmiş ve fotolitografik çalışmalarda (M_n : 100.000) PS'ler kullanılmıştır. Modifiye PS'lerin litografik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla UV-ışınlayıcıda belirli sürelerde ışınlamaya tabi tutulan, sensibilizatör-aktivatör borneol ilavesinden sonra ışınlamaya tabi tutulan ve ışınlanmamış PS'lerin toluen içindeki çözünürlük özellikleri araştırılmış ve FT-IR analizi ile yapıları incelenmiştir. Modifiye PS'lerin modifiye edilmemiş PS'ye göre daha az çözündüğü, ışınlama işleminden sonra MAPS'nin çözünürlük değerleri azalırken, AAPS'nin çözünürlük değerlerinde dikkate değer bir değişim olmadığı, sensibilizatör-aktivatör borneol ilavesinden sonra ışınlamaya tabi tutulan MAPS'nin çözünürlük değerleri azalırken, AAPS'nin çözünürlük değerlerinde yine önemli bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre (-CO-CH=CH-COOH) gruplarına sahip MAPS'nin negatif fotorezist özellik gösterdiği ve sensibilizatör-aktivatör borneol maddesinin bu özelliği artırıcı rol oynadığı, (-CO-CH₃) gruplarına sahip AAPS'nin ise fotorezist özellik göstermediği sonucuna varılmıştır. MAPS'lerin fotorezist özellik göstermesine sebep olarak içerdiği (-CO-CH=CH-COOH) gruplarının UV-ışık etkisiyle çapraz bağlandığı ve bunun neticesinde çözünürlük özelliğinin azaldığı düşünülmektedir. Çalışmalar kapsamında aşağıdaki gözlemler yapılmış ve sonuçlara ulaşılmıştır:

PS'nin aromatik halkasına maksimum miktarlarda fonksiyonel -CO-CH=CH-COOH ve -CO-CH₃ grupların bağlanması için optimum reaksiyon şartları olarak PS : modifikatör mol oranı 1:0.2; modifikatör : katalizör mol oranı 1:1; reaksiyon süresi 2 sa. reaksiyon ortamının sıcaklığı 30 °C olarak bulunmuştur.

MAPS'lere bağlanan karboksil grup miktarları titrasyon metoduyla tesbit edilmiş ve sonuçta düşük molekül ağırlıklı (M_n :100.000) PS'lerin yapısına daha fazla karboksil grup (%4.25) bağlandığı tespit edilmiştir.

AAPS'lerin aromatik halkasına bağlanmış CH₃-CO- grup miktarları reaksiyon ortamındaki asetik asidin titre edilmesi ile bulunmuş ve düşük molekül ağırlıklı (M_n :100.000) PS'lerin yapısına daha fazla asetil grubu (%8.33) bağlandığı tespit edilmiştir.

Çözünürlük testlerinde modifiye edilmemiş PS'ler toluende çok iyi çözünmüştür (%99.12), fakat modifikasyon sonucunda elde edilen MAPS ve AAPS'nin toluende daha az çözündüğü (sırasıyla %70.04 ve %85.48) tesbit edilmiştir.

Işınlamadan sonra yapılan çözünürlük testlerinde en iyi değer %54.51 ile MAPS'den elde edilirken AAPS'nin çözünürlük değerlerinde dikkate değer bir değişim olmamıştır (%83.46). Ayrıca MAPS'lerin ışınlanma süresi arttıkça çözünürlük değerlerinde düşüş gözlemlenirken bu durum AAPS'lerde görülmemiştir.

Sensibilizatör-aktivatör borneol maddesinin ilavesinden sonra yapılan ışınlama işlemiyle MAPS'nin çözünürlük değeri %49.67'ye kadar düşerken, AAPS'nin çözünürlük değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır (%84.50). Ayrıca MAPS'lerde ışınlama süresi arttıkça çözünürlük değerlerinin düştüğü gözlemlenirken bu durum AAPS'lerde görülmemiştir.

UV-ışınlama sonrasında MAPS'lerin çözünürlüğündeki düşme MAPS'lerin ışığa hassas özellikte olduğunu ve ışık etkisi ile çapraz bağlanabilen negatif fotorezist olduğunu göstermiştir. Sensibilizatör-aktivatör borneolün de fotorezist özelliği desteklediği görülmüştür.

AAPS'ler ise PS'ye göre daha düşük çözünürlük değerleri vermesine karşın UV-ışınlamadan sonra çözünürlük değerlerinde dikkate değer bir değişiklik görülmemiş ve AAPS'lerin fotorezist özellik göstermediği belirlenmiştir.

Literatürde yer alan benzer çalışmalar incelendiğinde Ma ve diğ. [44], yüksek çözünürlüklü elektron ışını litografisi için düşük molekül kütleli polistireni kullanmış ve polistirenin negatif fotorezist olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Nargang ve diğ. [45], oda sıcaklığında ışık etkisiyle sertleşebilen sıvı polistiren ile yaptıkları çalışmada polistireni negatif fotorezist olarak kullanmış ve olumlu sonuç elde etmişlerdir. Dhamodharan ve Nasrullah [46] yaptıkları çalışmada kimyasal olarak modifiye edilen polistirenin negatif fotorezist olarak litografide kullanılabilceğini belirtmişlerdir. Yaptığımız çalışma literatürde yer alan çalışmalarla uyum göstermiştir.

5 Sonuç

Bu çalışmada PS'nin 2 farklı anhidrit ile kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve MA ile modifiye edilen PS'nin fotorezist özellik gösterdiği belirlenmiştir. PS'nin diğer anhidritler ile modifikasyonu yapılarak fotorezist özellikleri araştırılabilir.

PS'nin aromatik yapısına farklı fonksiyonel gruplar bağlanarak ve fotorezist özellikleri araştırılarak literatüre kazandırılabilir.

Diğer polimerlerin fotorezist özelliklerinin incelenmesinde borneol maddesinin etkisi araştırılabilir.

6 Conclusions

In this study, chemical modification of PS with 2 different anhydrides was carried out and it was determined that PS modified with MA showed photoresist properties. Photoresist properties can be investigated by modifying PS with other anhydrides.

It can be brought to the literature by connecting different functional groups to the aromatic structure of PS and by investigating its photoresist properties.

The effect of borneol can be investigated in examining the photoresist properties of other polymers.

7 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Alaaddin CERİT fikir oluşumu, tasarım, literatürün taranması, sonuçların değerlendirilmesi, incelenmesi, malzemelerin temini, yazım denetimi ve makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuştur.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur"
"Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

9 Kaynaklar

- [1] Hakim ML. "Synthesis of phenolic-based resist materials for photolithography". *Oriental Journal of Chemistry*, 32(1), 165-170, 2016.
- [2] Yang R, Soper SA, Wang W. "A new UV lithography photoresist based on composite of EPON resins 165 and 154 for fabrication of high aspect ratio microstructures". *Sensors and Actuators A: Physical*, 135(2), 625-636, 2007.
- [3] Sharma M, Naik AA, Raghunathan P, Eswaran SV. "Evaluation of microlithographic performance of 'deep UV' resists: Synthesis, and 2D NMR studies on alternating 'high ortho'novolak resins". *Journal of Chemical Sciences*, 124(2), 395-401, 2012.
- [4] Crabtree RH. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 5th ed. NewYork, USA, John Wiley & Sons, 2009.
- [5] IUPAC. *Photosensitive Polymer: Compendium of Chemical Terminology*. 2nd ed. Cambridge, UK, IUPAC, 2004.
- [6] Söğütü C, Sönmez A. "The effect of UV lights on color changes on some local wood processed with differential preservatives". *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 21(1), 151-159, 2006.
- [7] Tandoğan B, Eker Şanlı G. "Removal PCBs in soil using of H₂O₂ during UVA applications". *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36(2), 779-792, 2021.
- [8] Zhang L, Li P, Gong Z, Li X. "Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light". *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 478-484, 2008.
- [9] Köysüren Ö, Köysüren NN. "Preparation of polyvinyl alcohol composite nanofibers and solid-phase photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol". *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(4), 1411-1418, 2018.
- [10] Barakat MA, Kumar R. *Photocatalytic activity enhancement of titanium dioxide nanoparticles*. 1st ed. Cham, Switzerland, Springer, 2016.
- [11] Karaca G, Taşdemir Y. "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from organized industry district treatment sludges with photochemical degradation: ambient air applications". *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30(4), 557-565, 2015.
- [12] Subramanian K, Krishnasamy V, Nanjundan S, Reddy AR. "Photosensitive polymer: synthesis, characterization and properties of a polymer having pendant photo crosslinkable group". *European Polymer Journal*, 36(11), 2343-2350, 2000.
- [13] Nagata M, Inaki K. "Synthesis and characterization of photocrosslinkable poly (l-lactide) s with a pendent cinnamate group". *European Polymer Journal*, 45(4), 1111-1117, 2009.
- [14] Tsai CJ, Chen Y. "Luminescent poly (p-phenylenevinylene) with 4-methylcoumarin side groups: Synthesis, optical properties and photo-crosslinking behaviors". *Reactive and Functional Polymers*, 66(11), 1327-1335, 2006.
- [15] Zhou J, Zhang J, Ma Y, Tong J. "Surface photo-crosslinking of corn starch sheets". *Carbohydrate Polymers*, 74, 405-410, 2008.
- [16] Luo C, Xu C, Lv L, Li H, Huang X, Liu W. "Review of recent advances in inorganic photoresists". *RSC Advances*, 10(14), 8385-8395, 2020.
- [17] Gangnaik AS, Georgiev YM, Holmes JD. "New generation electron beam resists: a review". *Chemistry of Materials*, 29(5), 1898-1917, 2017.
- [18] Zanchetta E, Giustina GD, Greci G, Pozzato A, Tormen M, Brusatin G. "Novel hybrid organic-inorganic spin-on resist for electron-or photon-based nanolithography with outstanding resistance to dry etching". *Advanced Materials*, 25 (43), 6261-6265, 2013.
- [19] Diby AK, Voytekunas VY, Abadie MJM. "Kinetic study of negative dry-film photoresists". *Express Polymer Letters*, 1(10), 673-680, 2007.
- [20] Frederick RT, Saha S, Diulus JT, Luo F, Amador JM, Li M, ParkDH, Garfunkel EL, Keszler DA, Herman GS. "Thermal and radiation chemistry of butyltin oxo hydroxo: A model inorganic photoresist". *Microelectronic Engineering*, 205, 26-31, 2019.
- [21] Guieysse B, Viklund G, Toes AC, Mattiasson B. "Combined UV-biological degradation of PAHs". *Chemosphere*, 55(11), 1493-1499, 2004.
- [22] Bakan F, Sezen M. "Polimer yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesi için odaklanmış iyon demeti ile nano yapılandırma uygulamaları". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(7), 893-898, 2016.
- [23] Lin YJ, Teng LS, Lee A, Chen YL. "Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls". *Chemosphere*, 55(6), 879-884, 2004.
- [24] Kim SH, Kim ST. "Technology Trends for Photoresist and Research on Photo Acid Generator for Chemical Amplified Photoresist". *Journal of the Chosun Natural Science*, 2(4), 252-264, 2009.
- [25] Jiguet S, Bertsch A, Judelewicz M, Hofmann H, Renaud P. "SU-8 nanocomposite photoresist with low stress properties for micro fabrication applications". *Microelectronic Engineering*, 83(10), 1966-1970, 2006.
- [26] Harkal U, Muehlberg A, Webster D. "UV curable glycidyl carbamate based resins". *Progress in Organic Coatings*, 73, 19-25, 2012.
- [27] Santos MS, Alves A, Madeira LM. "Chemical and photochemical degradation of polybrominated diphenyl ethers in liquid systems-a review". *Water Research*, 88, 39-59, 2016.
- [28] Chang FC, Chiu TC, Yen JH, Wang YS. "Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom". *Chemosphere*, 51(8), 775-784, 2003.
- [29] Przybilla KJ, Roeschert H, Pawlowski G. "Hexafluoroacetone in resist chemistry: a versatile new concept for materials for deep-UV lithography". *In Advances in Resist Technology and Processing*, 1672, 500-512, 1992.
- [30] Mahy R, Bouammali B, Oulmidi A, Challioui A, Derouet D, Brosse J. "Photosensitive polymers with cinnamate units in the side position of chains: synthesis, monomer reactivity ratios and photoreactivity". *European Polymer Journal*, 42, 2389-2397, 2006.
- [31] Kim J, Kim W, Lee D. "Adhesion properties of UV-crosslinked polystyrene-block-polybutadiene block-polystyrene copolymer and tackifier mixture". *Polymer*, 43, 5005-5010, 2002.
- [32] Roy D, Basu PK, Raghunathan P, Eswaran SV. "DNQ-novolac photoresists revisited: ¹H and ¹³C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism". *Magnetic Resonance in Chemistry*, 41(2), 84-90, 2003.

- [33] Öteyaka MÖ, Aybar K, Öteyaka HC. "A comparative study of the effect of polyurethane nanofiber and powders filler on the mechanical properties of carbon fiber and glass fiber composites". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(1), 51-57, 2022.
- [34] Mironov AE, Kim J, Huang Y, Steinforth AW, Sievers DJ, Eden JG. "Photolithography in the vacuum ultraviolet (172 nm) with sub-400 nm resolution: photoablative patterning of nanostructures and optical components in bulk polymers and thin films on semiconductors". *Nanoscale*, 12(32), 16796-16804, 2020.
- [35] Cerit A. "Modifiye Polistirenlerin Fiziko-Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi". *Politeknik Dergisi*, 19(1), 67-70, 2016.
- [36] Ak M, Soğancı T, Gümüşay O, Çukurluoğlu S. "Synthesis of conducting polymer with green chemistry and its electrochromic properties". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(6), 753-758, 2017.
- [37] Ahmetli G, Cerit A, Kocaman S. "Synthesis and characterization of UV-crosslinkable unsaturated ketone group containing polystyrene films". *Progress in Organic Coatings*, 5(76), 884-892, 2013.
- [38] Kurbanova RA, et al. "Side-chain functionalization of polystyrene with maleic anhydride in the presence of lewis acids". *Journal of Applied Polymer Science*, 59(2), 235-241, 1996.
- [39] Onder IL, Okudan A. "Functionalization of polystyrene with cyclic anhydrides and their spectroscopic adhesive and corrosive characterizations". *International Polymer Processing*, 27(2), 270-276, 2012.
- [40] Özkeçeci A. Yüksek Molekül Ağırlıklı Emülsiyon Polistirenin Açılasyon Reaksiyonu ve Fiziko-Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2006.
- [41] Deveci H. Karboksil Gruplu Stiren Kopolimerleri ve Modifiye Polistirenlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2008.
- [42] Erdik E. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. 7. Baskı, Ankara, Türkiye, Gazi Büro Kitabevi, 2020.
- [43] Cerit, A. Vinilketon Gruplu Modifiye Polistirenlerin Sentezi ve Işınlamanın Fiziko-Mekanik Özelliklerine Etkisi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2012.
- [44] Ma S, Con C, Yavuz M, Cui B. "Polystyrene negative resist for high-resolution electron beam lithography". *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1-6, 2011.
- [45] Nargang TM, Brockmann L, Nikolov PM, Schild D, Helmer D, Keller N & Rapp BE. "Liquid polystyrene: a room-temperature photocurable soft lithography compatible pour-and-cure-type polystyrene". *Lab on a Chip*, 14(15), 2698-2708, 2014.
- [46] Dhamodharan R, Nasrullah MJ. "Polystyrene based photoresist materials: Synthesis via polymer modification chemistry and lithographic evaluations". *American Chemical Society Conference*, Washington, USA, 28 March- 1 April 2004.