

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE DÜŞÜK SICAKLIKTA POLİETİLEN TEREFTALAT DOKUSUZ YÜZEY KUMAŞLARIN İNDİYUM ÇİNKO OKSİT ÇÖZELTİLERİ İLE KAPLANMASI

Xuyuan TAO^{a,b}, Vladan KONCAR^a, Claude DUFOUR^b

^aGEMTEX, Fransa

^bIEMN (CNRS, UMR 8520), Universite des Science et Technologies de Lille, Fransa

Nurhan ONAR^c, Aysun AKŞİT^d

^cPamukkale Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli

^dDokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İzmir

ÖZET

Bu çalışmada polietilen tereftalat (PET) dokusuz yüzey kumaş literatürde ilk defa olarak indiyum çinko oksit sol çözeltisi ile düşük sıcaklıkta sol-jel yöntemiyle kaplanmıştır. İndiyum çinko oksit (IZO) ile kaplanan kumaşların elektriksel direnç değerleri dört nokta prob yöntemi kullanarak yıkamadan önce ve sonra ölçülmüştür. Kumaş örneklerinin yüzey morfolojisi ve yapısal özellikleri sırasıyla tarama elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca 3 kat ve 6 kat olmak üzere kaplama kat sayısının artırılmasının kaplanan kumaşların elektriksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. 6 kat kaplanan kumaşların elektriksel direnç değerinin 89 kΩ·cm olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: iletken kaplama, sol-jel yöntemi, dokusuz yüzey kumaş, SEM, XRD

COATING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE NONWOVEN FABRICS WITH INDIUM ZINC OXIDE SOLUTIONS AT LOW TEMPERATURE BY SOL-GEL PROCESS

ABSTRACT

In this study, the polyethylene terephthalate (PET) nonwoven fabric was firstly coated with indium zinc oxide solution at low temperature by sol-gel process. The electrical resistivity values of the fabrics coated with indium zinc oxide (IZO) was measured by using four-point probe method before and after washing test. The surface morphology and structural properties of the fabric samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer, respectively. Moreover, the effect of coating layer numbers as three and six layers on electrical properties of the coated fabric samples was figured out. It was determined that the electrical resistivity values of the fabric samples coated by six layers were 89 kΩ·cm.

Keywords: conductive coating, sol-gel process, nonwoven fabric, SEM, XRD

1. GİRİŞ

İndiyum kalay oksit (ITO), çinko oksit-indiyum oksit ($ZnO-In_2O_3$) ve kalay oksit-çinko oksit (SnO_2-ZnO) gibi amorf saydam iletken oksit filmler (TCOs) yüksek görünür geçirgenlik özellikleri ve nispeten yüksek elektriksel iletkenlikleri nedeniyle günümüzde ilgi çekmektedir [1]. Amorf saydam iletken oksit filmler; gösterge teknolojisi, ince film transistörler (TFT), sıvı kristal gösterge (LCD) içinde saydam pencereler, yansıma yapmayan kaplamalar, optoelektronikler, fotonikler ve elektrokromik araçlar, güneş hücreleri, elektrolüminesent araçlar, sensörler ve organik ışık emisyon diotları (OLED), IR yansıtımlı veya ısıtılmalı tabakalar, elektromanyetik koruyucu tabakalar, statik elektriği dağıtıcı tabakalar vs. gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler [2, 3, 4]. Saydam iletken oksit (TCO) filmler saçılma (sputtering), reaktif ısı biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, elektron demeti buharlaşması, püskürtme piroliz, lazer aşındırma ve daha güncel bir alan olarak sol-jel yöntemi gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanabilir. Günümüzde sol-jel yöntemi geniş yüzeyli filmlerin oluşumunun sağlanması; katkı düzeyinin, çözelti konsantrasyonunun ve homojenitenin kolay kontrolü ve düşük masraf konsantrasyonunun olması nedeniyle ilgi çekmektedir [3, 5].

Literatürde çinko (Zn), kadmiyum (Cd), indium (In) ve kalay (Sn) esaslı oksitler için pek çok katkı maddesi (dopant) araştırılmıştır. Bu katkılar varlığında bu oksit malzemeler için oksijen eksikliği ile doping etkisi mümkündür ve bu nedenle saydam iletken oksitler n-tipi iletkenlik göstermektedir [6]. TCO materyaller arasında çinko oksit (ZnO) önemli bir yere sahiptir. ZnO alüminyum, indiyum veya halojenler gibi katkı maddeleri ile iletkenlik özelliği kazanmaktadır [7]. Örneğin bir yalıtkan olan stokiometrik indiyum oksit (In_2O_3), oksijen eksikliği yaratan doping etkisi ile stokiometrik olmayan indiyum oksit (In_2O_{3-x}) formunda oldukça yüksek iletkenlik özelliği kazanmaktadır [2].

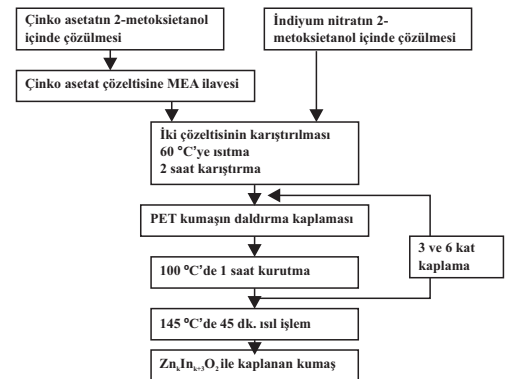
TCO materyallerin en yüksek iletkenlik değerleri genellikle kristalin fazda elde edilebilir. Bununla birlikte aynı zamanda amorf formda çok yüksek iletkenliğe sahiptirler. Dolayısıyla TCO materyaller düşük sıcaklıkta ve ısıya karşı hassas esnek organik altlıklar üzerine kaplanabilir ve böylece amorf iletken kaplamalar üretilebilir [8, 9, 10, 11]. Ayrıca amorf TCO filmlerin hazırlanması için kullanılan yöntem ve koşullar örneklerin direnç değerini önemli miktarda etkilemiştir. Örneğin amorf IZO filmleri magnetron saçılma (sputtering) yöntemi ile plastik altlık üzerine kaplandığında bu filmlerin %85 gibi yüksek transmitans değeri (saydamlık) ve $2,9 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ gibi düşük direnç (resistivity) değeri gösterdiği bildirilmiştir [12]. Radyo frekans gücü kullanan saçılma (sputtering) sistemi ile hazırlanan çinko-indiyum oksit ($Zn_2In_2O_3$) kristalit yapısı ise $3W/cm^2$ güç değerinde $1,2 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ direnç değeri (resistivity) göstermiştir [13].

Bu çalışmada, polietilen tereftalat (PET) dokusuz yüzey kumaşlar sol-jel yöntemi kullanarak indiyum çinko oksit (IZO) çözeltisi ile 3 ve 6 kat kaplanmış ve $145^\circ C$ gibi düşük sıcaklıkta ısı işleme maruz bırakılmıştır. Kaplanan kumaşların yapısal, morfolojik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Aynı zamanda kaplanan kumaşların elektriksel özelliklerinin yıkamaya dayanımı çalışılmıştır. Bu çalışma ile literatürde ilk defa PET dokusuz yüzey kumaşlar nispeten yüksek elektrik iletkenliği elde edebilmek için amorf saydam iletken oksit filmlerin oluşumunu sağlayan IZO sol çözeltisi kaplanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

PET dokusuz yüzey kumaş IZO sol çözeltisi ile kaplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler reaktif derecededir. İlk olarak 0,6 M çinko asetat dihidrat, 15 ml 2-metoksietanol içinde çözülmüştür. 0,6 M monoetanolamin (MEA), çinko asetat çözeltisi içine stabilizatör olarak ilave edilmiştir. Bu çözelti saydam çözelti elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 0,6 M indiyum (III) nitrat trihidrat ayrı olarak 15 ml 2-metoksietanol içinde çözülmüş ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. İki çözelti karıştırılmış ve $60^\circ C$ 'ye ısıtılıp 2 saat boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Sütümsü kıvamda ve stabil çözelti elde edilmiştir. Bu çalışmada In:Zn:MEA molar oranı 1:1:1 olarak alınmıştır. Literatürde bu molar oranda çalışarak en yüksek yük hareketliliği (iletkenlik değerleri) elde edilmiştir [14]. Çözelti hazırlandıktan sonra iki gün içerisinde kaplama işlemi için kullanılmıştır [15,16, 17]. Temizlenen PET dokusuz yüzey kumaş (5cm x 5cm) bu çözelti ile daldırma-kaplama yöntemi kullanarak 10 cm/dk. çekim hızında kaplanmıştır. Kaplanan kumaşlar etüvde $100^\circ C$ 'de 1 saat kurutulmuştur. Kaplama işlemi 3 ve 6 defa gerçekleştirilmiştir. Kaplama tamamlandıktan sonra kumaşlar $145^\circ C$ 'de 45 dk. etüvde ısı işleme maruz bırakılmıştır. Şekil 1 sol-jel yöntemi ile IZO ile kaplanan PET kumaşların hazırlanması için işlem akışını göstermektedir.



Şekil 1. Sol-jel yöntemi ile IZO ile kumaş örneklerinin kaplanması için işlem akışı

2.2. Karakterizasyon

IZO sol çözeltisi ile hazırlanan iletken kaplama tabakası ile kaplanan kumaş örneklerinin yüzey morfolojisi enerji-dispersif spektroskopisi aparatı ile birlikte Tarama Elektron Mikroskobu (ZEISS ULTRA 55) kullanılarak araştırılmıştır. Kumaş örneklerinin yüzey direnci (sheet resistance) glove-box içerisinde Agilent 4156C Kesin Yarıiletken Parametre Analizörü kullanarak “dört-prob” yöntemiyle yıkamadan önce ve sonra tespit edilmiştir. Kumaş örnekleri (2 cm x 2 cm) 4 g/l ticari deterjan çözeltisi içerisinde 40 °C'de 30 dk. manyetik karıştırıcıda karıştırılarak yıkanmıştır.

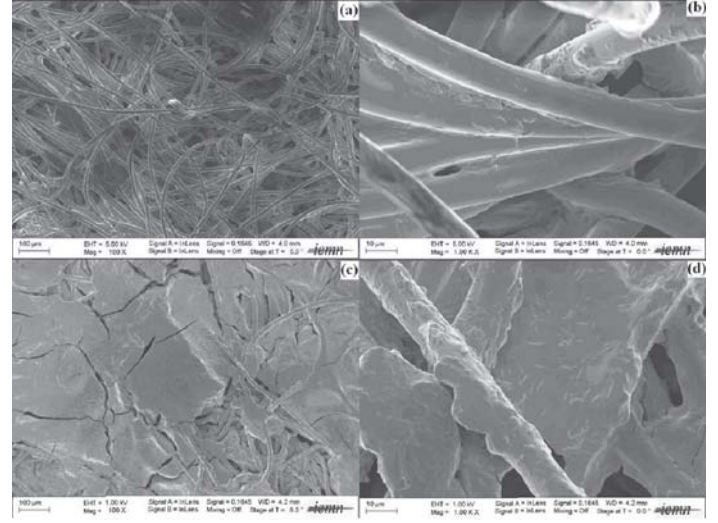
Aynı zamanda IZO kaplama tabakasının faz analizini yapabilmek için kumaş üzerine uygulanan işleme benzer şekilde cam altlıklar IZO çözeltisi ile kaplanmıştır. Cam üzerindeki kaplama tabakasının yapı analizi Bruker-AXS D8 marka X-ışınları difraktometre (XRD) cihazı kullanılarak 40 kV ve 200mA işlem koşullarında CuK α ışınması ile gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

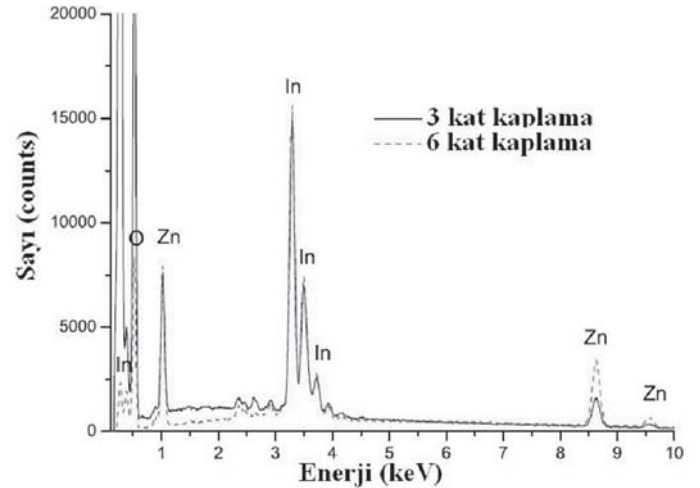
3.1. Morfolojik Özellikler

IZO sol çözeltisi ile kaplanan kumaşların SEM görüntüleri Şekil 2'de gösterilmiştir. 3 ve 6 tabaka kaplanan liflerin yüzey topolojisi oldukça farklıdır. Şekil 2c ve 2d'de görüldüğü gibi 6 kat kaplama, kumaş aralarına (lifler arasına) tümüyle nüfuz eden iletken bir kaplama oluşturur. Sonuç olarak 6 kat kaplamadan sonra liflerin çoğunluğu gözlenemez. Ayrıca dokusuz yüzey kumaşın pürüzlülüğü nedeniyle kaplama tabakasında yüzeysel kırılmalar görülmüştür. Bu sonuçlara zıt olarak 3 kat kaplanan kumaşlarda belirgin bir farklılık gözlenmiştir. 3 kat kaplanan kumaşlarda kumaş aralıklarında (lifler arasında) az miktar kaplama tabakası görülmüştür. Yine bu kumaşlar için lif yüzeyinde homojen bir kaplama mevcutken (Şekil 2b), 6 kat kaplanan kumaşlarda düzensüz bir yüzey oluşmuştur (Şekil 2d).

Şekil 3 kaplanan kumaş örneklerinin EDX spektrumunu göstermiştir. Kumaş üzerindeki kaplamalarda bulunan elementlerin atomik oranları Tablo 1'de verilmiştir. EDX ile belirlenen tek başına elementlerin bileşen oranının Zn:(Zn+In), 1:2 atomik oranına sahip olduğu ve bu sonucun başlangıç molar oranı ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Kaplama kat sayısı 3 kattan 6 kata artırıldığında, kaplama kalınlaştığı için kaplama tabakası üzerindeki karbon atomik oranı azalmıştır. Sonuç olarak, PET liflerinden ileri gelen karbon atomik oranı 3 kat kaplamanınkinden çok daha düşüktür. EDX ile ölçülen kaplama tabakası kalınlığı 0,45 mm olarak bulunmuştur. 6 kat kaplamada, kaplama tabakası kalınlığı ölçüm aralığının üstündedir.



Şekil 2. Sol-jel yöntemi ile 3 kat (a ve b) ve 6 kat (c ve d) IZO ile kaplanan kumaş örneklerinin 100X ve 1000X büyütme ile SEM görüntüleri.



Şekil 3. Sol-jel yöntemi ile IZO ile kaplanan kumaş örneklerinin EDX spektrumu.

Tablo 1. 3 kat ve 6 kat IZO ile kaplanan kumaş örneklerinin EDX analizi sonucu elde edilen atomik oranları (%).

Element	Atomik oran, %	
	3 kat kaplama	6 kat kaplama
C	37,28	1,56
O	55,21	64,39
Zn	3,33	17,43
In	4,17	16,62
Zn:(Zn+In)	1:2,27	1:2

3.2. Elektriksel Özellikler

Tablo 2'de farklı kaplama kat sayılarında kumaş örneklerinin elektriksel direnç değerleri verilmiştir. Elektriksel karakterizasyon sonuçlarına göre, ilgili literatür çalışması ile uyumlu olarak 3 kat kaplanan kumaşlar için 97 k Ω -cm ve 6 kat kaplanan kumaşlar için 89 k Ω -cm olarak yüksek direnç değerleri elde edilmiştir [13].

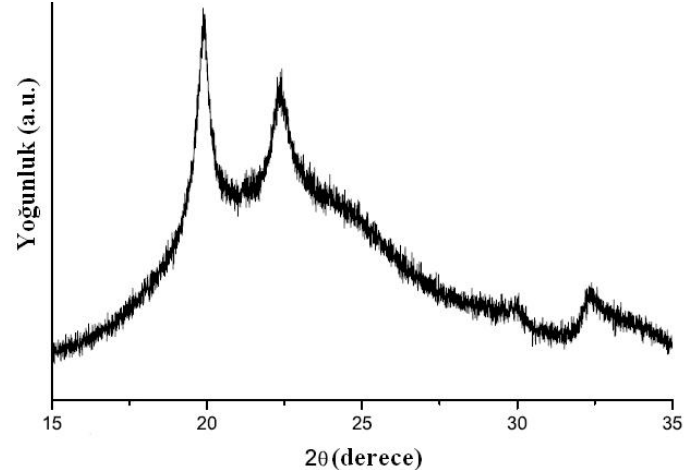
Kaplanan kumaşların direnç değerleri kaplama kat sayısının 3 kattan 6 kata çıkması ile önemli miktarda değişmemiştir. Çoklu evsel yıkamalara maruz kalan tekstil materyallerine kazandırılan fonksiyonel özelliklerin yıkamaya dayanıklı olması istenmektedir. Dolayısıyla bu amaçla bu çalışmada kaplanan kumaşların elektriksel direnç özelliklerinin yıkamaya dayanımı test edilmiştir. Yıkamadan sonra kumaş örnekleri elektriksel iletkenlik özelliklerini kaybetmişlerdir. Sonuç olarak düşük sıcaklıkta sol-jel yöntemi yüksek elektrik iletkenliğinin ve düşük direnç değerlerinin ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ mertebesinde) elde edilmesini sağlayacak olan oksijen eksikliğini yaratmak için yeterli değildir. Bu direnç değerlerindeki kumaşlar antistatik tekstil materyali olarak kullanılabilir. Fakat daha düşük ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ mertebesinde) direnç değerleri gerektiren elektromanyetik koruyucu tekstil, ısıtıcı tekstil veya data transfer eden tekstil materyali olarak kullanılamamaktadır. İleriki çalışmada kumaşların direnç değerlerini azaltmak için kumaşlar IZO sol çözeltisi ile solvotermal sol-jel yöntemi kullanarak kaplanacaktır. Solvotermal sol-jel yönteminde moleküler başlatıcı maddeler reaksiyon aracında (otoklavda 145°C 'de) parçalanabilirler ve işlem basıncıyla (2 bar) elde edilen enerji ile oksit türlerinin kristalizasyonu geliştirilebilir [19].

Tablo 2. 3 kat ve 6 kat sol-jel yöntemi ile IZO ile kaplanan kumaş örneklerinin elektriksel direnç değerleri.

Kaplama kat sayısı	Elektriksel direnç, $k\Omega \cdot \text{cm}$	
	Yıkamadan önce	Yıkamadan sonra
3 kat kaplama	97	İletken değil ($> 10^9$)
6 kat kaplama	89	İletken değil ($> 10^9$)

3.3. XRD Analizi

Cam altlıklar üzerine kaplanan IZO kaplama tabakasının XRD paterni Şekil 4'te gösterilmiştir. Bu paternde amorf indiyum çinko oksit kaplama tabakasının karakteristik piki olan $2\theta \sim 34^\circ$ 'de geniş bir pik gözlenmiştir. Gözlenen diğer pikler ise $2\theta = 20, 22$ ve 29° 'dir. Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile nispeten düşük sıcaklıkta kaplanan kaplama tabakasının amorf formda olduğu kanıtlanmıştır. Literatürde TCO kaplama tabakasının kristalin fazının en yüksek iletkenlik özelliğine sahip olduğu bildirilmiştir [8, 9, 10, 11]. Bununla birlikte PET kumaşlar üzerinde IZO kaplama tabakasının kristalin fazı düşük sıcaklıkta sol-jel yöntemi ile üretilmemiştir. Aynı zamanda amorf yapıdaki TCO filmleri iletken özelliğe sahiptir ve düşük sıcaklıkta sol-jel yöntemi ile PET kumaşlar üzerinde amorf yapıda TCO kaplama tabakası oluşturulmuştur. Fakat amorf yapıdaki kaplama tabakalarının iletkenlik özellikleri kristalin yapıdaki kaplama tabakalarının iletkenlik özelliklerine göre nispeten daha düşüktür.



Şekil 4. Cam altlık üzerine kaplanan IZO kaplama tabakasının XRD paterini

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada PET dokusuz yüzey kumaşlar düşük sıcaklıkta sol-jel yöntemi ile farklı kaplama kat sayılarında IZO sol çözeltisi ile kaplanmıştır. Kaplanan kumaşlar $89 k\Omega \cdot \text{cm}$ yüksek direnç değerine sahiptir. Kaplanan kumaşların direnç değerleri kaplama kat sayısı artışı ile önemli miktarda değişmemiştir. Yıkamadan sonra kaplanan kumaşlar iletkenlik özelliklerini kaybetmişlerdir. Kaplanan kumaşların iletkenlik özellikleri yıkamaya dayanıklı değildir. Aynı zamanda 3 kat kaplanan kumaşların yüzeyi homojenken, 6 kat kaplanan kumaşların yüzeyi homojen değildir ve pürüzlüdür. IZO sol çözeltisi ile kaplanan kumaşların XRD paterni kumaşlar üzerindeki IZO kaplama tabakasının amorf yapıda olduğunu göstermiştir. İleri ki çalışmada kumaşlar solvotermal yöntem ile IZO sol çözeltisi ile kaplanacaktır. Solvotermal yöntemde sıcaklık ve basınç etkisi, IZO sol çözeltisi ile kaplanan kumaşların elektriksel özelliklerini geliştirmek için kullanılabilir. Sonuç olarak sol-jel yöntemi ile 145°C 'de çalışmak yüksek elektriksel iletkenliği elde etmek için gerekli oksijen eksikliğini yaratmak için yeterli değildir.

KAYNAKLAR

1. Makise, K., Funaki, M., Shinozaki, B., Yano, K., Shimane, Y., Inoue, K., Nakamura, H., (2008), *Electron weak localization, and electron-phonon interaction in amorphous zinc-doped indium oxide films*, Thin Solid Films, 516, 5805-5808.
2. Savarimuthu, E., Lalithambika, K.C., Raj, A. M. E., Nehru, L. C., Ramamurthy, S., Thayumanavan, A., Sanjeeviraja, C., Jayachandran, M., (2007), *Synthesis and materials properties of transparent conducting In_2O_3 films prepared by sol-gel-spin coating technique*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, 1380-1389.
3. Zhi-hua, L., Dong-yan, R., (2006), *Preparation of ITO transparent conductive film by sol-gel method*, The Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16, 1358-1361.
4. Aegerter, M. A., Al-Dahoudi, N., (2003), *Wet-chemical processing of transparent and antireflective conducting ITO coating on plastic substrates*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 27, 81-89.

5. Alam, M.J., Cameron, D.C., (2002), *Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres*, Thin Solid Films, 420-421, 76-82.
6. Granqvist, C. G., Hultaker, A., (2002), *Transparent and conducting ITO films: new developments and applications*, Thin Solid Films, 411, 1-5.
7. Paul, G. K., Sen, S.K., (2002), *Optical properties of some sol-gel-derived gallium-doped ZnO films*, Materials Letters, 57, 959-963.
8. Robertson, J., (2008), *Physics of amorphous conducting oxides*, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 2791-2795.
9. Nishimura, E., Ando, M., Onisawa, K., Takabatake, M., Minemuba, T., (1996), *Structural change during annealing of amorphous indium-tin oxide films deposited by sputtering with H₂O addition*, Japanese Journal of Applied Physics, 35, 2788-2792.
10. Wang, M.H., Onai, Y., Hoshi, Y., Lei, H., Kondo, T., Uchida, T., Singkarat, S., Kamwanna, T., Dangtip, S., Aukkaravittayapun, S., Nishide, T., Tokiwa, S., Sawada, Y., (2008), *Thermal change of amorphous indium tin oxide films sputter-deposited in water vapor atmosphere*, Thin Solid Films, 516, 5809-5813.
11. Rogozin, A., Vinnichenko, M., Shevchenko, N., Kreissig, U., Kolitsch, A., Moller, W., (2009), *Real-time evolution of electrical properties and structure of indium oxide and indium tin oxide during crystallization*, Scripta Materialia, 60, 199-202.
12. Hara, H., Hanada, T., Shito, T., Yatabe, T., (2004), *Properties of indium zinc oxide thin films on heat withstanding plastic substrate*, The Journal of Vacuum Science and Technology A, 22(4), 1726-1729.
13. Aw, K.C., Tsakadze, Z., Lohani, A., Mhaisalkar, S., (2009), *Influence of radio frequency sputtering power towards the properties of indium zinc oxide semiconducting films*, Scripta Materialia, 60, 48-51.
14. Taylor, M.P., Ready, D.W., Teplin, C.W., van Hest, M. F.A.M., Alleman, J.L., Dabney, M.S., Gedvilas, L.M., Keyes, B.M., To, B., Perkins, J.D., Ginley, D.S., (2005), *The electrical, optical and structural properties of In_xZn_{1-x}O_y (0 ≤ x ≤ 1) thin films by combinatorial techniques*, Measurement Science and Technology, 16(1), 90-94.
15. Hwangbo, S., Lee, Y.J., Hwang, K.S., (2008), *Photoluminescence of ZnO layer on commercial glass substrate prepared by sol-gel process*, Ceramics International, 34, 1237-1239.
16. Huang, Y., Lin, J., Du, H., Gao, L., Hu, Y., (2006), *Preparation and photoluminescence properties of ZnO/amorphous-BaTiO₃ thin-films by sol-gel process*, Materials Letters, 60, 3818-3821.
17. Lee, S.Y., Park, B.O., (2005), *Electrical and optical properties of In₂O₃-ZnO thin films prepared by sol-gel method*, Thin Solid Films, 484, 184-187.
18. Textile tests for colour fastness part C06: Colour fastness to domestic and commercial laundering; BSI EN ISO 105-C06, British Standards Institution, London, UK, 1997.
19. Cimitan, S. Albonetti, S., Forni, L., Peri, F., Lazzari, D., (2009), *Solvothermal synthesis and properties control of doped ZnO nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science, 329, 73-80.