

โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ขนาดนาโนเมตรที่กระจายตัวอยู่ในฟิล์มพอลิอิมิด

นางสาวฉัตรหทัย พันธวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PHOTOLUMINESCENCE OF DISPERSED ZINC OXIDE NANOPARTICLES
IN POLYIMIDE FILMS

Miss Chuthatai Phanthawong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University


Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University


491914

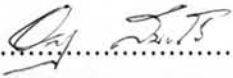
Thesis Title PHOTOLUMINESCENCE OF DISPERSED ZINC OXIDE NANOPARTICLES
 IN POLYIMIDE FILMS
By Miss Chuthatai Phanthawongse
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Advisor Anongnat Somwangthanaroj, Ph.D.
Thesis Co-advisor Associate Professor M.L. Supakanok Thongyai, Ph.D.

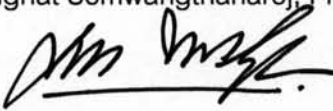
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



..... Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng)


..... Thesis Advisor
(Anongnat Somwangthanaroj, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Associate Professor M.L. Supakanok Thongyai, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Toemsak Srikhirin, Ph.D.)

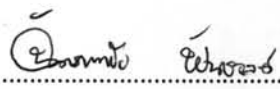
ชัศรหทัย พันธวงศ์: โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ขนาดนาโนเมตรที่กระจายตัวอยู่ในฟิล์มพอลิอิมิด (PHOTOLUMINESCENCE OF DISPERSED ZINC OXIDE NANOPARTICLES IN POLYIMIDE FILMS.) อ. ที่ปรึกษา: อ. ดร. อนงค์นาฏ สมหวังธนโรจน์, อ. ที่ปรึกษาร่วม: รศ.ดร.มล.ศุภกนก ทองใหญ่, 89 หน้า.

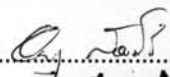
งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงความร้อน, โครงสร้างจุลภาคและการเปล่งแสงของสังกะสีออกไซด์ขนาดนาโนเมตรที่กระจายตัวอยู่ในฟิล์มพอลิอิมิด โดยการเตรียมฟิล์มพอลิอิมิดที่มีอนุภาคสังกะสีออกไซด์กระจายตัวอยู่แบ่งเป็น 2 วิธีคือ การเติมสารประกอบของสังกะสี และเติมอนุภาคสังกะสีออกไซด์ลงในสารละลายพอลิเอมิกเอซิด จากนั้นตามด้วยกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อน (300-350 องศาเซลเซียส) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรืออาร์กอนเพื่อเปลี่ยนพอลิเอมิกเอซิดให้เป็นพอลิอิมิด โดยสารประกอบของสังกะสีที่ใช้คือสังกะสีไนเตรดเฮกซะไฮเดรต โดยสามารถเปลี่ยนเป็นสังกะสีออกไซด์ด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนในขณะที่พอลิเอมิกเอซิดเปลี่ยนเป็นพอลิอิมิด การปรากฏของสังกะสีออกไซด์สามารถพิสูจน์ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การเติมสังกะสีออกไซด์ทั้งวิธีเติมสารประกอบของสังกะสีและเติมอนุภาคสังกะสีออกไซด์ลงในฟิล์มพอลิอิมิดส่งผลให้การเปล่งแสงดีขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มพอลิอิมิดบริสุทธิ์ แต่เมื่อเติมไปมากจนเกินจุดอิ่มตัว การเปล่งแสงจะลดลงเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ นอกจากนี้ที่ความเข้มข้นเดียวกันพบว่าการเปล่งแสงของฟิล์มพอลิอิมิดที่เติมอนุภาคสังกะสีออกไซด์ลงไปโดยตรงจะให้การเปล่งแสงที่ดีกว่าฟิล์มที่มีการเติมสารประกอบของสังกะสี และยังพบว่าฟิล์มที่เตรียมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนจะพบการเปล่งแสงที่ดีกว่าฟิล์มที่เตรียมภายใต้บรรยากาศอาร์กอน อย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวด้วยความร้อนมีผลน้อยมากต่อการเปล่งแสงของฟิล์ม คุณสมบัติเชิงความร้อนของฟิล์มพอลิอิมิดที่มีการเติมอนุภาคสังกะสีออกไซด์ลงไปโดยตรงมีเสถียรภาพทางความร้อนดีกว่าฟิล์มที่มีอนุภาคสังกะสีออกไซด์ที่เปลี่ยนมาจากสารประกอบของสังกะสี ขนาดของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่ในฟิล์มพอลิอิมิดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 17-90 นาโนเมตร โดยมีการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กส่งผลให้ขนาดกลุ่มอนุภาคนั้นใหญ่ขึ้น แต่การกระจายตัวของอนุภาคที่เกิดการรวมตัวกันนั้นมีการกระจายตัวดีในเนื้อฟิล์มพอลิอิมิด

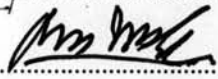
ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2549.....

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

#4870265321: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORDS: PHOTOLUMINESCENCE / POLYIMIDE / THERMAL STABILITY/
ZINC NITRATE HEXAHYDRATE / ZINC OXIDE

CHUTHATAI PHANTHAWONGE: PHOTOLUMINESCENCE OF
DISPERSED ZINC OXIDE NANOPARTICLES IN POLYIMIDE FILMS.
THESIS ADVISOR: ANONGNAT SOMWANGTHANAROJ, Ph.D.,
THESIS COADVISOR: ASSOC. PROF. M.L. SUPAKANOK THONGYAI,
Ph.D., 89 pp.

This research aims to study the morphology, thermal stability and photoluminescence of zinc oxide (ZnO) nanoparticles in polyimide (PI) films. ZnO nanoparticles dispersed in PI films were prepared by adding zinc compounds or ZnO nanoparticles in poly(amic acid) (PAA) solution followed by thermal curing process to convert poly(amic acid) to PI under nitrogen or argon atmosphere. Zinc compounds which were zinc nitrate hexahydrate, were converted to ZnO by thermal decomposition while PAA was imidized. The presence of ZnO was confirmed by x-ray diffraction technique. The light emission of PI films containing ZnO from either thermal decomposition of zinc nitrate or ZnO added into PI directly was much higher than pure PI films because of high quantum efficiency. When zinc oxide concentration exceeded the saturation level, light emission decreased due to the aggregation of ZnO. The films in which ZnO was added directly exhibited higher intensity than PI films containing ZnO converted from zinc nitrate hexahydrate at the same concentration. In addition, the light emission of all samples, which was prepared under nitrogen atmosphere, emitted higher intensity than those with argon atmosphere. However, the effect of curing temperature slightly affected the light emission intensity. The film containing directly added ZnO was more thermal stable than those containing ZnO from thermal decomposition of zinc nitrate hexahydrate. ZnO nanoparticles, which average size was 17-90 nm, were well distributed but poor dispersed in PI films.

Department...Chemical Engineering...

Student's signature.....

Field of study....Chemical Engineering...

Advisor's signature.....

Academic year2006.....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express a sincere gratitude to Dr. Anongnat Somwangthanaroj, who supervises, suggests and encourages thorough her this work, to Associate Professor M.L. Dr. Supakanok Thongyai for valuable guidance and suggestions.

Great appreciate to Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, Dr.Eng. and Assistant Professor Toemsak Sriksirin, Ph.D. for serving as a chairman and a member of the thesis committee, respectively, whose comments were immense constructive and helpful.

Thankful to Assistant Professor Toemsak Sriksirin, Ph.D, Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University for his kindly support in using of luminescence spectrometer and spectrophotometer.

Thankful to Center of excellence of Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University for there support in using of X-ray diffraction, glove box and spin coater.

Thankful to all members of Polymer Engineering Research Group, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University.

Finally, greatest thank to the author's family especially to her parents, who always believes in her and very supportive.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF S FIGURES	xi

CHAPTER

I INTRODUCTION	1
1.1 General introduction.....	1
1.2 Objectives of the present study.....	2
1.3 Scopes of the present study.....	2
II THEORY	3
2.1 Polyimides.....	3
2.1.1 Synthesis of polyimides.....	3
2.1.1.1 Formation of poly(amic acid)s	3
2.1.1.2 Thermal Imidization of Poly(amic acid).....	4
2.1.2 Fluorinated Polyimides for opto-electronic application.....	4
2.2 Zinc oxide.....	4
2.3 The Electromagnetic Spectrum	7
2.3.1 Infrared light	8
2.3.1.1 Far-infrared.....	8
2.3.1.2 Mid-infrared.....	9
2.3.1.3 Near-infrared.....	9
2.3.2 Visible light.....	9
2.3.3 Ultraviolet light.....	9

CHAPTER	PAGE
2.4 Fluorescence and phosphorescence (photoluminescence).....	10
2.4.1 Fluorescence	11
2.4.2 Internal conversion.....	12
2.4.3 Vibrational relaxation.....	12
2.4.4 Intersystem crossing.....	13
2.4.5 Phosphorescence	13
III LITERATURE REVIEW.....	14
IV EXPERIMENTS.....	19
4.1 Materials.....	19
4.2 Films preparations	19
4.2.1 Poly(amic acid) solutions	19
4.2.2 Polyimide film preparation.....	21
4.3 Photoluminescence characterization.....	21
4.4 Absorbance characterization	21
4.5 Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization.....	22
4.6 Identify ZnO crystal in polyimide films	22
4.7 Thermal Behaviors.....	22
4.7.1 Glass transition temperature	22
4.7.2 Degradation temperature	22
4.8 Transmission electron microscopy.....	23
V RESULTS AND DISCUSSION	24
5.1 Identified crystal structure of ZnO.	24
5.2 Imidization of 6FDA/TFDB poly(amic acid) films.....	26
5.3 Thermal properties.....	29
5.3.1 Glass transition temperature	29
5.3.2 Degradation temperature	32
5.4 Optical properties.....	35
5.4.1 Effect of curing temperature on photoluminescence	36
5.4.2 Effect of curing atmosphere on photoluminescence	38

CHAPTER	PAGE
5.4.3 Effect of ZnO concentrations on photoluminescence.....	40
5.4.4 Effect of the origin of ZnO on photoluminescence.....	47
5.5 Dispersion of ZnO nanoparticles in PI films.....	49
VI CONCLUSIONS.....	52
REFERENCES.....	53
APPENDICES.....	56
A. Calculation of ZnO in PI film.....	57
B. The XRD reflection of crystal structure of ZnO.....	59
C. The average size of the crystal ZnO in polyimide films.....	60
D. Effect of curing temperature on photoluminescence	61
E. Effect of curing atmosphere on photoluminescence.....	69
F. Effect of ZnO concentration on photoluminescence.....	80
G. Effect of the origin of ZnO on photoluminescence.....	84
VITA.....	89

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 The physical properties of zinc oxide.....	6
2.2 Optical wavelength of the electromagnetic spectrum.....	10
5.1 The degradation temperature of pure PI, ZnO/PI and Zn nitrate/PI.....	35
A-1 Molecular weight of materials.....	57
B-1 Relationship between plane reflection of crystal ZnO and 2 theta (degree).....	59

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Reaction mechanism of imide formation.....	3
2.2 Crystal structure of zinc oxide.....	5
2.3 The electromagnetic spectrum.....	8
2.4 Electrons spin in molecule.....	11
2.5 Possible physical processes following absorption of a photon by a molecule.....	12
3.1 Photoluminescence of ZnO nanostructures prepared under different conditions...	15
3.2 Band gap photoluminescence emission peak position as a function of size for ZnO quantum particles that show (a) only UV luminescence feature (ZnO-I) and (b) the defect green luminescence along with the UV luminescence (ZnO-II).....	16
3.3 (A) Room temperature steady-state PL for ZnO. (a) Amorphous ZnO (b) ZnO nanocrystallites for comparison (B) Spectrum separation procedure of the UV emission of amorphous ZnO.....	17
4.1 Chemical structures of monomers and preparation of poly(amic acid) and polyimide.....	20
5.1 XRD patterns of pure PI, PI with ZnO nanoparticles from thermal decomposition of zinc nitrate hexahydrate and ZnO nanoparticles directly added into PI.....	25
5.2 ATR-FTIR spectra of 6FDA/TFDB poly(amic acid) films and polyimide films prepared at 70°C for 1 hour and 300 °C for 1 hour under nitrogen atmosphere.....	27
5.3 ATR-FTIR spectra wave number between 600-2000 cm ⁻¹ of pure polyimide and Zn nitrate/PI films for all concentration prepared at 300°C under nitrogen atmosphere.....	28
5.4 DSC heating scan thermograms of PI containing ZnO nanoparticles from thermal decomposition of zinc nitrate hexahydrate.....	30
5.5 DSC heating scan thermograms of PI containing directly added ZnO nanoparticles.....	31

FIGURE	PAGE
5.6 Thermogravimetric profiles of PI containing ZnO nanoparticles from thermal decomposition of zinc nitrate hexahydrate.....	33
5.7 Thermogravimetric profiles of PI containing ZnO nanoparticles.....	34
5.8 Photoluminescence of pure PI and 0.6 mol% ZnO/PI under nitrogen atmosphere at 300oC curing temperature.....	37
5.9 Effect of curing temperature on photoluminescence of 35.1 mol% ZnO/PI under nitrogen atmosphere.....	38
5.10 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 35.1 mol% ZnO/PI at 300°C curing temperature.....	39
5.11 Effect of ZnO concentrations on absorbance of ZnO/PI under nitrogen atmosphere at 300°C curing temperature.....	43
5.12 Effect of ZnO concentrations on photoluminescence of ZnO/PI under nitrogen atmosphere at 300°C curing temperature.....	44
5.13 Effect of ZnO concentrations on absorbance of Zn nitrate/PI under nitrogen Atmosphere at 300°C curing temperature.....	45
5.14 Effect of ZnO concentrations on photoluminescence of Zn nitrate/PI under nitrogen atmosphere at 300°C curing temperature.....	46
5.15 Effect of the origin of ZnO at concentration of 35.1 mol% on photoluminescence under nitrogen atmosphere at 300°C curing temperature.....	48
5.16 TEM image resolution 1 μm of polyimide containing (a) 35.1 mol% ZnO/PI and (b) 117.6 mol% ZnO/PI.....	50
5.17 TEM image resolution 100 nm of polyimide containing (a) 35.1 mol% ZnO/PI and (b) 117.6 mol% ZnO/PI.....	51
D-1 Effect of curing temperature on photoluminescence of pure PI under nitrogen atmosphere.....	61
D-2 Effect of curing temperature on photoluminescence of 35.1 mol% Zn nitrate/PI under nitrogen atmosphere.....	62
D-3 Effect of curing temperature on photoluminescence of 74.1 mol% Zn nitrate/PI under nitrogen atmosphere.....	63

FIGURE	PAGE
D-4 Effect of curing temperature on photoluminescence of 117.6 mol% Zn nitrate under nitrogen atmosphere.....	64
D-5 Effect of curing temperature on photoluminescence of 0.6 mol% ZnO/PI under nitrogen atmosphere.....	65
D-6 Effect of curing temperature on photoluminescence of 3.3 mol% ZnO/PI under nitrogen atmosphere.....	66
D-7 Effect of curing temperature on photoluminescence of 74.1 mol% ZnO/PI under nitrogen atmosphere.....	67
D-8 Effect of curing temperature on photoluminescence of 117.6 mol% ZnO/PI under nitrogen atmosphere.....	68
E-1 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of pure PI at 300°C curing temperature	69
E-2 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 5 mol% Zn nitrate/PI at 300°C curing temperature.....	70
E-3 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 10 mol% Zn nitrate/PI at 300°C curing temperature.....	71
E-4 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 15 mol% Zn nitrate/PI at 300°C curing temperature.....	72
E-5 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 35.1 mol% Zn nitrate/PI at 300°C curing temperature.....	73
E-6 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 74.1 mol% Zn nitrate/PI at 300°C curing temperature.....	74
E-7 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 117.6 mol% Zn nitrate/PI at 300°C curing temperature.....	75
E-8 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 0.6 mol% ZnO/PI at 300°C curing temperature.....	76
E-9 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 3.3 mol% ZnO/PI at 300°C curing temperature.....	77
E-10 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 74.1 mol% ZnO/PI at 300°C curing temperature.....	78

FIGURE	PAGE
E-11 Effect of curing atmosphere on photoluminescence of 117.6 mol% ZnO/PI at 300oC curing temperature.....	79
F-1 Effect of ZnO concentration on absorbance of Zn nitrate/PI under argon atmosphere at 300oC curing temperature.....	80
F-2 Effect of ZnO concentration on photoluminescence of Zn nitrate/PI under argon atmosphere at 300oC curing temperature.....	81
F-3 Effect of ZnO concentration on absorbance of ZnO/PI under argon atmosphere at 300°C curing temperature.....	82
F-4 Effect of ZnO concentration on photoluminescence of ZnO/PI under argon atmosphere at 300°C curing temperature.....	83
G-1 Effect of the origin of ZnO at concentration of 74.1 mol% on photoluminescence under nitrogen atmosphere at 300°C curing temperature.....	84
G-2 Effect of the origin of ZnO at concentration of 117.6 mol% on photoluminescence under nitrogen atmosphere at 300°C curing temperature.....	85
G-3 Effect of the origin of ZnO at concentration of 35.1 mol% on photoluminescence under nitrogen atmosphere at 300°C curing temperature.....	86
G-4 Effect of the origin of ZnO at concentration of 74.1 mol% on photoluminescence under nitrogen atmosphere at 300°C curing temperature.....	87
G-5 Effect of the origin of ZnO at concentration of 117.6 mol% on photoluminescence under nitrogen atmosphere at 300°C curing temperature.....	88