การสร้างฟิล์มบางของอนุภาคนาโนของทองบนพอลิอิไมด์

นาย ขวัญพงศ์ เหมือนโพธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-4284-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

T 224193O5

FABRICATION OF GOLD NANOPARTICLE THIN FILM ON POLYIMIDE

Mr. Kwarnpong Muanpho

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 2005

ISBN 974-17-4284-3

Thesis Title	FABRICATION OF GOLD NANOPARTICLE THIN FILM ON POLYIMIDE
By	Mr. Kwarnpong Muanpho
Field of study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Asst. Prof. Varong Pavarajarn, 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 Suttichai Assabumrungrat, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Seeroong Prichanont, Ph.D.)

..... Member
(Akawat Sirisuk, Ph.D.)

..... Member
(Okorn Mekasuwandumrong, Ph.D.)

ขวัญพงศ์ เหมือนโพธิ์ : การสร้างฟิล์มบางของอนุภาคนาโนของทองบนพอลิอิไมด์
(FABRICATION OF GOLD NANOPARTICLE THIN FILM ON POLYIMIDE)
อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.วรงค์ ปวราจารย์, 101 หน้า. ISBN 974-17-4284-3.

อนุภาคนาโนของทองเกาะบนพื้นผิวที่โดยทั่วไปแล้วไม่สามารถโค้งงอได้ พอลิอิไมด์ซึ่งมีคุณสมบัติโดนเด่นหลายด้านไม่ว่าจะเป็นเสถียรภาพทางความร้อน ความต้านทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์และความชื้น ได้ถูกเลือกมาใช้ในงานวิจัยนี้ เพื่อให้ฟิล์มบางของอนุภาคนาโนของทองบนพอลิอิไมด์มีขอบเขตการใช้งานที่กว้างมากขึ้น เช่น งานทางด้านอิเล็กโทรนิกระดับนาโน และเซ็นเซอร์ เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสร้างฟิล์มบางของอนุภาคนาโนของทองบนพื้นผิวของกระจกและพอลิอิไมด์ที่ถูกปรับปรุงแล้ว อนุภาคนาโนของทองที่ใช้ในการทดลองได้ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีซิเทรทรีดักชั่น การสร้างฟิล์มของทองบนพื้นผิวนั้นกระทำโดยใช้สารปรับปรุงพื้นผิวอันได้แก่ ทรีเมอแคบโทโพรพิว ไตรเมททอกซี ไซเลน, ทรีอะมิโนโพรพิว เมททอกซี ไซเลน และ พอลิเอทิลีนอีมีน การทดสอบสมบัติของฟิล์มที่เกาะบนพื้นผิวกระทำโดยใช้ อะตอมมิกฟอซ ไมโครสโคป, ยูวี วิซิเบิล และเอกซ์เรย์ โฟโตอิเล็คตรอน สเปกโตรสโครปี จากผลการทดลองระบุว่าเฉพาะบนพื้นผิวที่ถูกปรับปรุงโดยทรีอะมิโนโพรพิว เมททอกซี ไซเลน และ พอลิเอทิลีนอีมีน ที่มีอนุภาคนาโนของทองเกาะอยู่บนพื้นผิวเป็นชั้นเดียว ขณะที่พื้นผิวซึ่งถูกปรับปรุงด้วยทรีเมอแคบโทโพรพิว ไตรเมททอกซี ไซเลน แทบจะไม่พบอนุภาคดังกล่าวเกาะบนพื้นผิว เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชั่นของตัวเอง ทำให้ลดประสิทธิภาพในการเกาะของอนุภาคนาโนของทองลง นอกจากนี้ผลของความเข้มข้นของสารปรับปรุงพื้นผิว, เวลาในการปรับปรุงพื้นผิว และเวลาในการเกาะของอนุภาคนาโนของทองบนพื้นผิวได้ถูกศึกษาด้วย เมื่อความเข้มข้นของสารปรับปรุงพื้นผิวเพิ่มขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชั่นได้มากขึ้น ทำให้หมู่ฟังก์ชันที่จำเป็นในการเกาะของอนุภาคนาโนของทองลดลง ส่งผลให้อนุภาคนาโนของทองเกาะบนพื้นผิวได้น้อยลงตามไปด้วย ปริมาณอนุภาคนาโนของทองเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิว แต่เวลาที่ใช้ในการเกาะของอนุภาคระดับนาโนของทองนั้นมีผลต่อปริมาณการเกาะของอนุภาคระดับนาโนของทองน้อย เมื่อใช้เวลานานกว่า 4 ชั่วโมง และอนุภาคระดับนาโนของทองบนพื้นผิวมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้อบสูงขึ้น

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา.....2548.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

4670460121: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: GOLD NANOPARTICLE / POLYIMIDE / ELECTROLESS DEPOSITION

KWARNPONG MUANPHO : FABRICATION OF GOLD NANOPARTICLE THIN FILM ON POLYIMIDE
THESIS ADVISOR : ASST. PROF. VARONG PAVARAJARN, Ph.D.
101 pp. ISBN 974-17-4284-3.

Gold nanoparticles (AuNPs) deposited on typical surfaces has limitation on non-flexibility. Polyimide, which has valuable properties, such as thermal stability, resistance to organic solvents and moisture, is chosen to be substrate in this work so that the fabricated gold nanoparticles thin film on polyimide can extend the potential uses to applications such as nanoelectronic devices and sensor. In this work, fabrication of self-assembled AuNPs thin film on modified surface of glass and polyimide was investigated. Gold nanoparticles were synthesized by citrate reduction method. Deposition of gold colloid on to the substrates was done by assistance of surface modifying agent, i.e. (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS), 3-aminopropyltri-methoxysilane (APTMS) and polyethylenimine (PEI). Characterizations of the deposited film were conducted using atomic force microscope (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is confirmed that monolayer of AuNPs thin film can be fabricated on APTMS- and PEI-modified surface, while self-polymerization of MPTMS prevents effective deposition of AuNPs on the surface. Effects of concentration of surface modifying agent, surface modification time and AuNPs deposition time were also investigated. Density of AuNPs deposited decreases when the concentration of the modifying agent is increasing because of self-polymerization of the modifying agent, which reduced the number of functional groups requiring for the deposition of AuNPs. The amount of deposited tends to increase with an increase in the surface modification time. On the other hand, AuNPs deposition time has small effect on the deposition of AuNPs when deposition time is longer than 4 hours. Particle size of AuNPs in the deposied film is larger when the film is annealed at higher temperature.

Department.....Chemical Engineering... Student's signature.....
Field of study...Chemical Engineering...Advisor's signature.....
Academic year .....2005.....Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to his advisor, Asst. Prof. Dr. Varong Pavarajarn, for his help, invaluable suggestions and guidance throughout the entire of this work. His precious teaching the way to be good in study and research has always been greatly appreciated. Although this work had obstacles, finally it could be completed by his advice. In addition, his friendliness motivated the author with strength and happiness to do this work.

Moreover, the author would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), and the Graduate School of Chulalongkorn University for their Financial Support. The AFM measurement was conducted in cooperation with Mektec Manufacturing Corporation (Thailand) Ltd. Finally, he would like to dedicate the achievement of this work to his dearest parents. Their unyielding support and unconditional love have always been in his mind.

CONTENTS

page

ABSTRACT (IN THAI)..... iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)..... v
ACKNOWLEDGEMENTS..... vi
CONTENTS..... vii
LIST OF TABLES..... x
LIST OF FIGURES..... xi
CHAPTER
I INTRODUCTION..... 1
II THEORY AND LITERATURE SURVEY..... 4
2.1 Properties of Gold in Nanoscale..... 4
2.1.1 Crystal structures..... 4
2.1.2 Surface Plasmon Band (SPB)..... 6
2.1.3 Strange colors..... 8
2.1.4 Melting points..... 9
2.1.5 Tunneling electrons, quantized charge and white LEDs..... 10
2.2 Properties of Modifying Agents..... 12
2.2.1 3-Aminopropyltrimethoxysilane..... 12
2.2.2 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane..... 13
2.2.2 Poly(ethylenimine)..... 14
2.3 Self-Assembled Monolayers (SAMS) Technique..... 15
2.3.1 Preparation of SAMs..... 15
2.3.2 Characterization of SAMs..... 16
2.3.3 Applications of SAMs..... 17
2.4 Properties of Polyimide..... 18
2.5 Synthesis Gold Nanoparticles by Citrate Reduction..... 20
2.5.1 Growth..... 22
2.5.2 Nucleation..... 23
2.5.3 Coagulation..... 25

page

CHAPTER

2.6 Fabrication of Gold Nanoparticles Thin Film on Modified Surface..... 25
2.7 Applications of Nanoscaled Gold on Surface..... 30
2.7.1 Nanoelectronic..... 30
2.7.2 Catalyst..... 31
2.7.3 Biomedical applications..... 34
2.7.4 Advanced coatings..... 36
III EXPERIMENTAL..... 38
3.1 Materials..... 38
3.2 Gold Nanoparticles Synthesis..... 38
3.3 Fabrication of AuNPs Thin Film..... 39
3.4 Surface Characterization..... 39
3.6.1 Atomic force microscope (AFM)..... 39
3.6.2 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)..... 39
3.6.3 UV/Visible spectroscopy (UV-Vis)..... 40
IV RESULTS AND DISCUSSION..... 41
4.1 Fabrication of AuNPs thin film..... 41
4.2 Effects of Deposition Conditions on AuNPs Film..... 53
4.2.1 Concentration of modifying agents..... 53
4.2.2 Surface modification time..... 62
4.2.3 AuNPs deposition time 69
4.2.4 Annealing temperature..... 75
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION..... 81
5.1 Conclusions..... 81
5.1.1 Fabrication of AuNPs thin film..... 81
5.1.2 Varying deposition conditions..... 81
5.2 Recommendation for Future Work..... 82
REFERENCES..... 83
APPENDICES..... 93
APPENDIX A Calculation of percent coverage of gold nanoparticles on substrate 94

page

APPENDIX B Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test..... 97
APPENDIX C List of Publication..... 100
VITA..... 101

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Properties of high temperature polyimide films.....	19
2.2	On-going and potential application for nanoparticulate gold catalysts	31
2.3	Potential areas within automotive systems for using nanoparticulate gold catalysts.....	33
2.4	Current and emerging uses of gold in biomedical applications	35
4.1	XPS analysis results of AuNPs deposited glass slide, using various surface modifying agents.....	44
4.2	Percent area removal of AuNPs on various modified surfaces.....	52
B1	Classification of adhesion test results.....	99

LIST OF FIGURES

Figure		page
2.1	Some shapes of gold nano-particles	5
2.2	UV-vis absorption spectra of 9, 22, 48, and 99 nm gold nanoparticles in water.....	7
2.3	Temperature dependence of the plasmon band absorption for the 22 nm gold nanoparticles.....	8
2.4	Glass slides that have been coated to varying extents with AuNPs.....	9
2.5	Melting points of gold nanoparticles as a function of particle diameter...	10
2.6	Single electron transistor based on a gold nano-particle, showing how voltage V on gate electrode controls tunneling of electrons into and off gold nano-particle inserted between source and drain electrodes.....	11
2.7	Gold thiolate monolayer and alkylsilane monolayer.....	15
2.8	Microcontect Printing.....	16
2.9	Preparation procedure of anionic mercaptoligand-stabilized AuNPs in water	21
2.10	Particle size distribution curves of gold sol prepared at different concentrations	22
2.11	Nucleation rate curves for gold sols prepared at different concentrations..	24
2.12	Competitive reaction in the formation of self-assembled MPTMS layers on the SiO_2 surface.....	27
2.13	Model of MPTMS reactions leading to 2D silica-like surface.....	28
2.14	Nanoparticulate gold paste prepared by Nippon Paint.....	36
4.1	UV-Visible of AuNPs thin film on various modified glass slide	42
4.2	Morphology of AuNPs film on modified glass and polyimide.....	43
4.3	Molecular structures of modifying agents	45
4.4	Self-polymerization of MPTMS in the solvent.....	46
4.5	Morphology of modified layer on glass modified with APTMS and MPTMS.....	47
4.6	Morphology of PEI-modified layer on glass and polyimide.....	48
4.7	Percent coverage of AuNPs on modified surfaces.....	49

Figure **page**

4.8 AFM images of bare glass slide and bare polyimide..... 49
4.9 Morphology of AuNPs film after adhesion test..... 51
4.10 Percent coverage of AuNPs on modified surfaces, before and after the adhesion test..... 52
4.11 AFM images of AuNPs deposited on glass slide treated with APTMS solution at various concentration 54
4.12 AFM images of AuNPs deposited on polyimide treated with APTMS solution at various concentration 55
4.13 AFM images of AuNPs deposited on glass slide treated with PEI solution at various concentration 56
4.14 AFM images of AuNPs deposited on polyimide treated with PEI solution at various concentration 57
4.15 Percent coverage of AuNPs on surfaces, modified by modifying agents at various concentrations 59
4.16 AFM images of glass slide after surface modification with APTMS 60
4.17 AFM images of glass slide after surface modification with PEI 61
4.18 AFM images of AuNPs deposited on glass slide treated with APTMS at various surface functional time..... 63
4.19 AFM images of AuNPs deposited on polyimide treated with APTMS at various surface functional time..... 64
4.20 AFM images of AuNPs deposited on glass slide treated with PEI at various surface functional time 65
4.21 AFM images of AuNPs deposited on polyimide treated with PEI at various surface functional time..... 66
4.22 Percent coverage of AuNPs on surfaces, modified by modifying agent for various durations 67
4.23 AFM images of glass modified by APTMS and PEI for 4 and 16 h 68
4.24 AFM images of glass slide treated with APTMS solution and deposited with AuNPs at various AuNPs deposition time 70
4.25 AFM images of polyimite treated with APTMS solution and deposited with AuNPs at various AuNPs deposition time 71

Figure **page**

4.26 AFM images of glass slide treated with PEI solution and deposited with AuNPs at various AuNPs deposition time 72

4.27 AFM images of polyimite treated with PEI solution and deposited with AuNPs at various AuNPs deposition time 73

4.28 Percent coverage of AuNPs on surfaces modified by modifying agent and deposied by AuNPs for various durations 74

4.29 AFM images and particle size distribution of AuNPs film on APTMS-modified glass after annealing at various annealing temperature..... 76

4.30 Results of AuNPs deposited on APTMS-modified glass slide and annealed at 500 C, annealed for 40 min and 6 h 77

4.31 AFM images and particle size distribution of AuNPs film on PEI-modified glass after annealing at various annealing temperature 79

4.32 Results of AuNPs deposited on PEI-modified glass slide and annealed at 500 C, annealed for 40 min and 6 h..... 80

A1 size distribution of gold nanoparticles on various modified surfaces..... 95