

ฟิล์มบางของสังกะสีออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการ โซลเจล สำหรับปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำ
โดยการกระตุ้นด้วยแสงของกระจก



นางสาวปวีณา น้ำสุค

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ZINC OXIDE THIN FILM PREPARED BY SOL-GEL PROCESS FOR IMPROVING
PHOTOINDUCED HYDROPHILIC PROPERTY OF GLASS

Miss Paweena Numpud

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 2007
Copyright of Chulalongkorn University

501434 ✓

ปวีณา น้าผุด : फिल्मบางของสังกะสีออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซลเจล สำหรับปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำ โดยการกระตุ้นด้วยแสงของกระจก (ZINC OXIDE THIN FILM PREPARED BY SOL-GEL PROCESS FOR IMPROVING PHOTOINDUCED HYDROPHILIC PROPERTY OF GLASS) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร.รวิชัย ชรินพานิชกุล, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ศ.ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล, 76 หน้า.

การเตรียมฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เคลือบบนผิวกระจกให้มีความใส และสมบัติความชอบน้ำ โดยการกระตุ้นด้วยแสงของกระจกเป็นเทคโนโลยีที่สำคัญในการเพิ่มมูลค่าให้กับกระจก ฟิล์มสังกะสีออกไซด์สามารถเตรียมได้โดยวิธีโซลเจล โดยใช้ซิงค์อะซิเตรดเป็นสารตั้งต้น จากนั้นทำการเคลือบบนผิวกระจกด้วยเทคนิคการเคลือบแบบจุ่ม ตัวอย่างจะถูกเตรียมด้วยตัวทำละลาย ความเข้มข้น อัตราการเคลือบ และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่แตกต่างกัน จากการทดลองพบว่า ฟิล์มสังกะสีออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.10 โมลต่อลิตร เคลือบที่อัตราการจุ่มเป็น 3.0 เซนติเมตรต่อนาที และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้ฟิล์มบางใสโดยมีค่าการส่องผ่านของแสงมากกว่า 90% ในช่วงแสงที่มองเห็น ทั้งยังให้กระจกมีสมบัติความชอบน้ำอย่างมากแสดงด้วยค่ามุมสัมผัสของน้ำมีค่า 5 องศา หลังจากทำการกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 30 นาที นอกจากนั้นมีการวัดความหนาของฟิล์ม ขนาดเกรน ค่าความขรุขระของพื้นผิวของฟิล์มสังกะสีออกไซด์ในทุกเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มใส

การปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำของกระจก ทำได้โดยทำการเคลือบชั้นฟิล์มมากกว่าชั้นเดียว ซึ่งมีเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มเดียวกัน สามารถทำให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำมีค่าต่ำกว่า 5 องศาโดยใช้เวลา 10 นาที ทำการกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งกระจกจะแสดงสมบัติความชอบน้ำอย่างมาก

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....ปวีณา น้าผุด.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ปีการศึกษา.....2550.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4870377021: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: PHOTOINDUCED HYDROPHILIC / ZINC OXIDE THIN FILM / SOL-GEL PROCESS / DIP COATING

PAWEENA NUMPUD: ZINC OXIDE THIN FILM PREPARED BY SOL-GEL PROCESS FOR IMPROVING PHOTOINDUCED HYDROPHILIC PROPERTY OF GLASS. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. TAWATCHAI CHARINPANITKUL, D.Eng., THESIS COADVISOR: PROF. WIWUT TANTHAPANITCHAKOON, Ph.D., 76 pp.

Preparation of ZnO thin film coated on glass surface was investigated. ZnO thin films were prepared via sol-gel dip coating process using zinc acetate as a precursor. Types of solvent, concentration, withdrawal speed and calcination temperature conditions were varied to investigate their effect on transparency and photoinduced hydrophilic properties of the prepared thin films. Based on the experimental results, the ZnO thin films prepared with ethanol as the solvent, using zinc acetate concentration of 0.10 M at withdrawal speed of 3.0 cm/min and calcined at 500°C could exhibit transmittance of above 90% in visible region and highly hydrophilic property with the water contact angle of 5 degree after UV irradiation for 30 min.

Improvement of hydrophilic property of glass substrate was further investigated by variation of number of coating cycles. The improved hydrophilic property of ZnO thin films with the water contact angle lower than 5 degree after UV irradiation just for 10 min could be obtained.

Department.....Chemical Engineering.....Student's signature.....*Paweena Numpud*.....
Field of study.....Chemical Engineering.....Advisor's signature.....*V. Charinpanitkul*.....
Academic year2007.....CO-advisor's signature.....*W. Wuthapanitchakoon*.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I am very grateful to my advisor, Assoc. Prof. Tawatchai Charinpanitkul, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, for introducing me this interesting project, providing helpful, stimulated suggestions and encouragement to continue the whole course of this work. I am also very grateful to my co-advisor, Prof. Wiwut Tanthapanichakoon for his useful guidance, deep discussion and encouragement. Furthermore, I am also grateful to Assoc. Prof. Sutthichai Assabumrungrut, Dr. Varong Pavarajarn and Dr. Thanakorn Wasanapiarnpong for their stimulative comments and participation as my thesis committee.

The research work received a partial support from the National Nanotechnology Center (NANOTEC). Assoc. Prof. Tawatchai Charinpanitkul is in charge of the project in which I am one of the half-time research assistants.

I would like to thank Department of Materials Science, Chulalongkorn University for allowing me to use the experimental apparatus and utilize the accessories.

Thanks to all members of the Particle Technology and Material Processing Laboratory for their warm collaborations and kindness during my thesis work.

Finally it is my great wish to express my cordial and deep thanks to my parents for their love and encouragement.

CONTENTS

| | Page |
|---|------|
| ABSTRACT IN THAI | iv |
| ABSTRACT IN ENGLISH | v |
| ACKNOWLEDGEMENTS | vi |
| CONTENTS | vii |
| LIST OF TABLES | x |
| LIST OF FIGURES | xi |
| NOMENCLATURE | xv |
| CHAPTER | |
| I INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 Motivation..... | 1 |
| 1.2 Objectives..... | 2 |
| 1.3 Scope of research works..... | 2 |
| 1.4 Expected benefits..... | 3 |
| II LITERATURE REVIEW | 4 |
| 2.1 Methods of preparing transparent ZnO thin films..... | 4 |
| 2.2 Photoinduced hydrophilic property of TiO ₂ and ZnO thin films..... | 6 |
| III FUNDAMENTAL | 9 |
| 3.1 Photoinduced hydrophilic property..... | 9 |
| 3.1.1 Physiochemical property of ZnO..... | 9 |
| 3.1.2 Principle of photoinduced hydrophilic property..... | 10 |
| 3.2 Dip coating technique for thin film fabrication..... | 12 |
| 3.3 Sol-gel process for precursor preparation..... | 15 |
| 3.3.1 Sol-gel synthesis..... | 15 |
| 3.3.2 Characterization of precursor..... | 16 |
| 3.4 Characterization of thin films..... | 16 |
| 3.4.1 UV-Vis spectrophotometer..... | 17 |
| 3.4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)..... | 17 |
| 3.4.3 Energy Dispersive X-ray spectrometer (EDX)..... | 18 |

| | Page |
|--|-------------|
| CHAPTER | |
| 3.4.4 Atomic Force Microscopy (AFM)..... | 19 |
| 3.4.5 Surface profiler..... | 19 |
| 3.4.6 X-ray Diffraction (XRD)..... | 22 |
| 3.4.7 Contact angle measurement..... | 23 |
| IV EXPERIMENTAL..... | 24 |
| 4.1. Raw materials..... | 24 |
| 4.2. Experimental procedures..... | 24 |
| Part A : Investigation of effect of solvent types and preparing | |
| conditions on thin film appearance | |
| 4.3. Analytical instruments used..... | 27 |
| - UV-Vis spectrophotometer..... | 27 |
| - Scanning Electron Microscopy (SEM)..... | 27 |
| - Atomic Force Microscopy (AFM)..... | 27 |
| - Energy dispersive X-ray spectrometer (EDX)..... | 27 |
| Part B : Effect of preparation conditions and number of layers on | |
| photoinduced hydrophilic properties of thin film | |
| 4.4 Analytical instruments used..... | 28 |
| - Viscometer..... | 28 |
| - Surface profiler..... | 28 |
| - Field emission scanning electron microscopy (FESEM)..... | 28 |
| - Atomic Force Microscopy (AFM)..... | 28 |
| - Contact angle measurement..... | 28 |
| V RESULTS AND DISCUSSION..... | 29 |
| Part A : Investigation of effect of solvent types and preparing | |
| conditions on thin film appearance | |
| 5.1 Effect of calcination temperature and withdrawal speed..... | 29 |
| 5.2 Effect of concentration of precursor..... | 34 |
| 5.3 Effect of types of solvents..... | 37 |

| | Page |
|---|-------------|
| CHAPTER | |
| Part B : Effect of preparation conditions and number of layers on photoinduced hydrophilic properties of thin film | |
| 5.4 Effect of precursor concentration | 39 |
| 5.5 Photoinduced hydrophilic property of ZnO films..... | 47 |
| 5.5.1 Effect of UV irradiation time..... | 47 |
| 5.5.2 Durability of fabricated thin film..... | 49 |
| 5.6 Photoinduced hydrophilic property of multi-layer films..... | 51 |
| VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... | 53 |
| 6.1 Conclusions..... | 53 |
| 6.2 Recommendation for future work..... | 54 |
| REFERENCES..... | 55 |
| APPENDICES..... | 58 |
| APPENDIX A Publication of this research..... | 59 |
| APPENDIX B Experimental results..... | 63 |
| VITA..... | 76 |

LIST OF TABLES

| | Page |
|-----------|--|
| Table 3.1 | Physiochemical property of ZnO..... 9 |
| Table 4.1 | The parameters for ZnO film preparation (Part A)..... 25 |
| Table 4.2 | The parameters for ZnO film preparation (Part B)..... 26 |
| Table 5.1 | Properties of ZnO films prepared at different withdrawal speeds and calcination temperatures..... 30 |
| Table 5.2 | Properties of ZnO films prepared at different precursor concentrations..... 34 |
| Table 5.3 | Properties of ZnO thin films prepared at different solvents and precursor concentrations and calcination temperature of 500°C... 38 |
| Table 5.4 | Surface roughness and average grain size of ZnO thin films with different zinc acetate concentrations and withdrawal speeds..... 42 |
| Table 5.5 | The average of film thickness using surface profiler..... 44 |
| Table 5.6 | Properties of ZnO films prepared at different number of coating cycles..... 51 |

LIST OF FIGURES

| | | Page |
|-------------|--|------|
| Figure 3.1 | Mechanism of photoinduced superhydrophilicity of TiO ₂ | 10 |
| Figure 3.2 | Schematic of a sessile drop on a surface..... | 12 |
| Figure 3.3 | Fabrication stages of the dip coating process: (a) immersion, (b) start-up, (c) deposition, (d) evaporation and (e) drainage..... | 13 |
| Figure 3.4 | Dip coater..... | 14 |
| Figure 3.5 | Viscometer..... | 16 |
| Figure 3.6 | UV-Vis spectroscopy (UV-Vis)..... | 17 |
| Figure 3.7 | Scanning Electron Microscope (SEM) and Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)..... | 18 |
| Figure 3.8 | Atomic Force Microscopy (AFM)..... | 19 |
| Figure 3.9 | Surface profiler..... | 20 |
| Figure 3.10 | Schematic of the film thickness measurement..... | 21 |
| Figure 3.11 | X-ray Diffraction (XRD)..... | 22 |
| Figure 3.12 | Contact angle measurement..... | 23 |
| Figure 4.1 | The flow chart showing the procedure for preparing ZnO films (Condition I)..... | 25 |
| Figure 4.2 | The flow chart showing the procedure for preparing ZnO films (Condition II)..... | 26 |
| Figure 5.1 | SEM images of ZnO films prepared with zinc acetate concentration of 0.75 M coated at withdrawal speed of 1.0 cm/min and different calcined temperatures at (a) 300°C, (b) 400°C and (c) 500°C..... | 32 |
| Figure 5.2 | EDX analysis of ZnO film prepared with zinc acetate concentration of 0.75 M coated at withdrawal speed of 1.0 cm/min and calcined temperature at 500°C..... | 33 |
| Figure 5.3 | EDX analysis of glass substrate..... | 34 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 5.4 | Optical transmittance spectra of ZnO films prepared with different precursor concentrations coated at withdrawal speed of 1.0 cm/min and calcined temperature at 500°C..... | 35 |
| Figure 5.5 | SEM images of ZnO films prepared with withdrawal speed of 1.0 cm/min and calcined temperature at 500°C and different precursor concentrations (a) zinc acetate concentration=0.25 M, (b) zinc acetate concentration = 0.50 M and (c) zinc acetate concentration=0.75 M..... | 36 |
| Figure 5.6 | The appearance of transparency of ZnO films prepared with precursor concentrations of 0.10 M and calcined temperature at 500°C and withdrawal speeds of 3.0, 6.0, 9.0 cm/min | 38 |
| Figure 5.7 | Relation between zinc acetate concentration and its viscosity..... | 39 |
| Figure 5.8 | AFM images of ZnO films prepared with withdrawal speed of 3.0 cm/min and calcined temperature at 500°C and different precursor concentration (a) 0.10 M, (b) 0.25 M and (c) 0.50 M | 41 |
| Figure 5.9 | Film thickness as a function of withdrawal speed (◆ ; precursor concentration of 0.10 M, ■ ; precursor concentration of 0.25 M and ▲ ; precursor concentration of 0.50 M)..... | 45 |
| Figure 5.10 | Cross section of FESEM image of ZnO coating film prepared from 0.50 M zinc acetate concentration with the withdrawal speeds of 9.0 cm/min..... | 45 |
| Figure 5.11 | X-ray diffractograms of ZnO powder prepared by zinc acetate concentration of (a) 0.10 M and (b) 0.50 M with calcination temperature of 500°C..... | 46 |

| | Page | |
|-------------|---|----|
| Figure 5.12 | Dependence of water contact angle of ZnO films on UV irradiation time (▲ ; withdrawal speed=3.0cm/min, ■ ; withdrawal speed=6.0 cm/min and ◆ ; withdrawal speed=9.0cm/min)..... | 48 |
| Figure 5.13 | Pictures captured during contact angle measurements, showing the water contact angles of ZnO thin film surfaces under the alternation of (a) UV irradiation and (b) dark storage are 9.8 and 13.7 degrees, respectively..... | 49 |
| Figure 5.14 | Durability of ZnO films under the alternation of UV irradiation and dark storage for seven days (□ ;UV irradiation, ■ ; Dark storage)..... | 50 |
| Figure 5.15 | Number of coating cycles on water contact angle of ZnO films (◆ ;1 layer, ■ ; 2 layers and▲ ; 3 layers)..... | 52 |
| Figure 5.16 | Pictures collected during contact angle measurements, showing the water contact angles of ZnO thin film surfaces coated with (a) 2 layers and (b) 3 layers under UV irradiation for 10 min are 2.2 and 3.7 degrees, respectively..... | 52 |

NOMENCLATURE

| | |
|-------------|---|
| AFM | Atomic Force Microscopy |
| EDX | Energy Dispersive Spectrometer X-ray |
| FESEM | Field Emission Scanning Electron Microscope |
| R_{rms} | Root mean square roughness |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |
| $T_{AVG,P}$ | Average film thickness (Position) |
| $T_{AVG,T}$ | Average film thickness (Total positions) |
| T_1 | Film thickness of top position |
| T_2 | Film thickness of middle position |
| T_3 | Film thickness of bottom position |
| UV-Vis | UV-Vis spectrophotometer |
| WS | Withdrawal speed |
| XRD | X-ray Diffraction |
| %T | Transmittance |
| θ | Water contact angle |