



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลิเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง  
Study of the properties of off-centre spin-coated thin film polymers

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ว่าที่ ร.ต. ดร. กมล วสะภิญโญกุล

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560

วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลิเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง  
Study of the properties of off-centre spin-coated thin film polymers

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ว่าที่ ร.ต. ดร. กมล วสะภิญโญกุล

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560

วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ	การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลิเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์
แหล่งเงิน	เงินงบประมาณเงินรายได้
ประจำปีงบประมาณ 2560	จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 75,000 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี	ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2559 ถึง 30 กันยายน 2560
ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ว่าที่ ร.ต. ดร. กมล วสะภิญโญกุล วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง

### บทคัดย่อ

การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์เป็นหนึ่งในวิธีการสร้างฟิล์มบางบนแผ่นชิ้นงานเมื่อแผ่นชิ้นงานถูกติดตั้ง ณ ตำแหน่งเยื้องศูนย์ซึ่งอยู่ห่างจากจุดศูนย์กลางการหมุนของเครื่องเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง ในรายงานฉบับนี้ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ในการคำนวณความหนาของฟิล์มที่ผลิตโดยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์ได้ถูกพัฒนาและนำเสนอขึ้น แบบจำลองที่พัฒนาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า ความหนาของฟิล์มที่ได้จากการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์นี้สามารถถูกคำนวณได้จากตัวแปร 4 ตัว คือ ค่าความหนาของฟิล์มที่ได้จากการเคลือบแบบตรงศูนย์ ค่าสัดส่วนมวลของของแข็งในฟิล์มเปียก ความยาวของแผ่นชิ้นงานในทิศทางตามรัศมีการหมุน และระยะเยื้องศูนย์ กล่าวโดยง่ายคือ ความหนาของฟิล์มเยื้องศูนย์แปรผกผันกับระยะเยื้องศูนย์ยกกำลังหนึ่งส่วนสาม กล่าวคือ เมื่อระยะเยื้องศูนย์ไกลขึ้น ฟิล์มจะบางลง แบบจำลองนี้ได้รับการตรวจสอบโดยความหนาของฟิล์มบางที่คำนวณได้จากแบบจำลองได้ถูกนำไปเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองซึ่งเป็นความหนาของฟิล์มเยื้องศูนย์ที่ทำจากสารพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ หรือ พีวีดีเอฟ ณ ระยะเยื้องศูนย์ต่าง ๆ จากการเปรียบเทียบ พบว่าค่าที่ได้จากแบบจำลองและค่าที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งบ่งชี้ถึงความถูกต้องของแบบจำลองดังกล่าว นอกจากนี้ ในรายงานยังกล่าวถึงข้อจำกัดของการใช้แบบจำลองด้วย

**คำสำคัญ:** ความหนาของฟิล์ม, การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์, แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

Research title	Study of the properties of off-centre spin-coated thin film polymers
Researcher	Asst. Prof. Act. Sub Lt. Kamol wasapinyokul, Ph.D.
Faculty	College of Advanced Manufacturing Innovation

### Abstract

Off-centre spin-coating is a method to fabricate thin film on a substrate where the substrate is located at an off-centre distance away from the rotating centre of the spin-coater. Here a mathematical model to calculate the thickness of a film fabricated by an off-centre spin-coating technique was developed and proposed. The model showed that the off-centre film thickness was calculable by using four factors – the on-centre film thickness, mass fraction of solid in the wet film, length of the substrate in the radial direction, and off-centre distance. Simply, the off-centre film was inversely proportional to the off-centre distance to the exponent of one-third, i.e. the further the off-centre distance, the thinner the film. The model was verified where the thicknesses of the films calculated by using the model were compared with the experimental values obtained from the off-centre spin-coated films of polyvinylidene fluoride, or PVDF, at various off-centre distances. Both the modelled and the experimental data were of the same trend and in a good agreement with each other, indicating the validity of the model. The limitation of the models was also discussed.

**Keywords:** film thickness; off-centre spin-coating; mathematical model

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินงบประมาณสนับสนุนภายใต้ทุนโครงการวิจัยเงินรายได้ รหัสทุน 2560-02-10-006 จากวิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลีเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์ ผศ. ว่าที่ ร.ต. ดร. กมล วสะภิญโญกุล  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



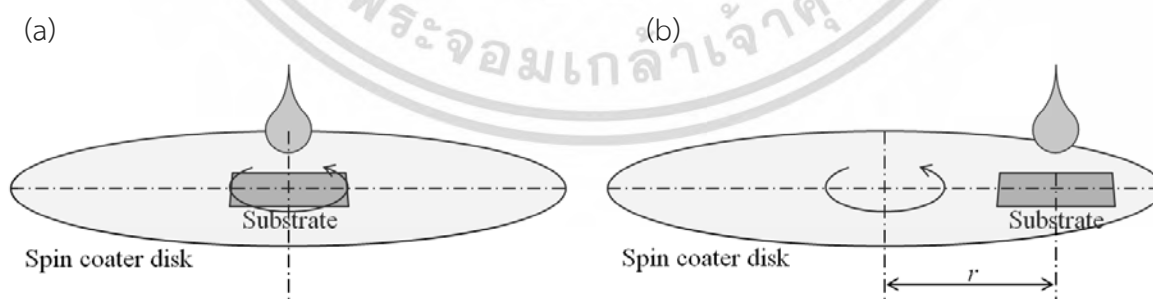
## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

กระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin-coating) เป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการผลิตฟิล์มบางในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ หลักการเบื้องต้นของกระบวนการสามารถสรุปได้ดังนี้ คือ ทำการหยดสารละลายของสารที่ต้องการทำเป็นฟิล์มบางลงบนแผ่นชิ้นงานที่อยู่บนจาน เมื่อจานหมุน หยดสารละลายจะกระจายตัวออกจากจุดศูนย์กลางการหมุนตามแรงหนีศูนย์กลาง และทำให้กลายเป็นฟิล์มบางที่เคลือบชิ้นงานเอาไว้ ข้อดีของกระบวนการดังกล่าวคือ มีราคาต่อการทำงานถูก ราคาเครื่องมือถูก สามารถควบคุมและสร้างฟิล์มที่มีความหนา สม่ำเสมอ และโทโพโลยีเดียวกันได้แม้ผลิตหลายชิ้น [1-3] เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการสร้างฟิล์มบางโดยวิธีสุญญากาศ (Vacuum-deposition) มีการค้นพบว่า การเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยงสามารถสร้างฟิล์มที่มีคุณสมบัติทางอุณหภูมิต่ำที่เสถียรกว่า [4] ใช้เวลาน้อยกว่า [5] และปรับเปลี่ยนปัจจัยการสร้างได้ง่ายกว่า [3] เนื่องด้วยข้อดีข้อหลังสุดนี้ กระบวนการเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยงจึงมักถูกประยุกต์ใช้กับการสร้างฟิล์มบางในรูปแบบต่าง ๆ ที่นอกเหนือไปจากรูปแบบปกติที่ชิ้นงานมีลักษณะเรียบที่หมุนรอบจุดศูนย์กลางของจานหมุน ยกตัวอย่างเช่น มันถูกประยุกต์ใช้กับการสร้างฟิล์มบางบนอนุภาคนาโนเมตรของสารกึ่งตัวนำ [6] รวมถึงการสร้างฟิล์มบนผิวโค้งนูนและเว้า [7-10] เป็นต้น

การประยุกต์ของการเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยงอีกแบบหนึ่งซึ่งได้รับความสนใจในแวดวงวิชาการเพิ่มขึ้นในปัจจุบัน คือ กระบวนการเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง โดยทั่วไปแล้ว การเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยงแบบดั้งเดิมจะกระทำโดยการที่แผ่นชิ้นงานนั้นหมุนรอบจุดศูนย์กลางของตัวเอง (Concentric) ดังแสดงในรูปที่ 1.1a แต่สำหรับการเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลางนั้น แผ่นชิ้นงานจะถูกวางไว้ห่างจากจุดหมุน



รูปที่ 1.1 การหยดสารในการเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยง (a) แบบดั้งเดิม (Concentric spin-coating) และ (b) แบบเยื้องศูนย์กลาง (Off-centre spin-coating)

ของเครื่องมือเหวี่ยง ดังแสดงในรูปที่ 1.1b กระบวนการเคลือบสารแบบเยื้องศูนย์นี้ได้ถูกประยุกต์ใช้เข้ากับการสร้างฟิล์มบางที่เป็นองค์ประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อินทรีย์ (Organic-based electronic devices) ยกตัวอย่างเช่น ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าอินทรีย์ (Organic field-effect transistors) [11-15] หรือเซลล์แสงอาทิตย์อินทรีย์ (Organic photovoltaic cells) [16] กระบวนการดังกล่าวนี้ได้รับความสนใจในการวิจัยเพิ่มขึ้นเนื่องจากฟิล์มที่ผลิตโดยกระบวนการดังกล่าวได้ถูกค้นพบว่าโมเลกุลของสารมีการเรียงตัวที่ดีกว่าโมเลกุลในฟิล์มที่ผลิตโดยกระบวนการเคลือบสารแบบดั้งเดิมเนื่องด้วยฟิล์มเยื้องศูนย์มีความไม่เป็นเอกรูป (Anisotropy) มากกว่า และมีขอบเขตของกลุ่มโมเลกุล (Domain) ใหญ่กว่า [12, 13, 17, 18]

จากเหตุผลข้างต้น ทำให้การศึกษาฟิล์มเยื้องศูนย์ส่วนใหญ่จะเป็นการศึกษาคุณสมบัติที่เกี่ยวกับการเรียงตัวของโมเลกุลของสารเป็นหลัก ซึ่งทำให้คุณสมบัติอีกอันหนึ่งของฟิล์ม อันได้แก่ ความหนาของฟิล์มนั้น ถูกไล่เลยไป ทั้งที่คุณสมบัตินี้มีผลต่อคุณสมบัติอื่น ๆ ของฟิล์มอีก เช่น การส่องผ่านของแสง ค่าความต้านทานไฟฟ้า เป็นต้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของระยะการเยื้องศูนย์ในกระบวนการเคลือบหมุนเหวี่ยงแบบเยื้องศูนย์ที่มีต่อความหนาของฟิล์ม
2. เพื่อศึกษาผลของความหนาของฟิล์มที่เคลือบแบบเยื้องศูนย์ต่อคุณสมบัติด้านแสงและไฟฟ้าของฟิล์ม

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยจะศึกษาถึงกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงของฟิล์มบางโพลิเมอร์ที่มีระยะการเยื้องศูนย์ไม่เกิน 6 cm โดยศึกษาถึงคุณสมบัติสามประการ คือ ความหนาและโปรไฟล์ (Thickness and profile) คุณสมบัติด้านไฟฟ้า (Electrical properties) และคุณสมบัติด้านแสง (Optical properties)

## 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. จัดหาเครื่องมือและวัสดุอุปกรณ์
2. จัดสร้างฟิล์มบางโพลิเมอร์ด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์
3. ทำการวัดความหนาและทดสอบคุณสมบัติด้านแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางที่สร้างขึ้น
4. จัดสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อทำนายความหนาและคุณสมบัติของฟิล์มบางที่เคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์
5. ตีพิมพ์บทความในวารสารทางวิชาการ
6. สรุปและปิดโครงการวิจัย

## 1.5 แผนการดำเนินงานโครงการวิจัย

แผนงานวิจัย	เดือนที่												ผู้รับผิดชอบ	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
1. จัดหาเครื่องมือและวัสดุอุปกรณ์														กมล
2. จัดสร้างฟิล์มบางโพลีเมอร์ด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์														กมล
3. ทำการวัดความหนาและทดสอบคุณสมบัติด้านแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางที่สร้างขึ้น														กมล
4. จัดสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อทำนายความหนาและคุณสมบัติของฟิล์มบางที่เคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์														กมล
5. จัดทำบทความและตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการ														กมล
6. สรุปและปิดโครงการวิจัย														กมล

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

ความหนาของฟิล์มบางเป็นปัจจัยสำคัญอันหนึ่งที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ฟิล์มบาง ซึ่งรวมถึงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อินทรีย์ด้วย ไม่ว่าจะเป็นไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์ (Organic light-emitting diodes) ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าอินทรีย์ (Organic field-effect transistors) และเซลล์ไฟฟ้าพลังแสงอาทิตย์อินทรีย์ (Organic photovoltaic cells) ตัวอย่างของผลของความหนาฟิล์มต่อคุณสมบัติของอุปกรณ์เหล่านี้ เช่น ในกรณีของไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์ มีรายงานเป็นต้นว่า ความหนาของชั้นขนส่งโฮล (Hole-transporting layer) มีผลต่อค่าความยาวคลื่นของแสงที่เข้มที่สุดและค่าความดันไฟฟ้าที่ใช้ในตัวไดโอด [19, 20] ในกรณีของทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าอินทรีย์ มีรายงานว่า ความหนาของชั้นสารกึ่งตัวนำมีผลต่อค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ของพาหะนำประจุ (Charge carrier mobility) โดยเมื่อความหนาของฟิล์มลดลง จะทำให้ค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ลดลงด้วย อันเนื่องมาจากความไม่ต่อเนื่องของกลุ่มโมเลกุล [21] และเป็นที่มาที่ทำให้ทรานซิสเตอร์ประเภทนี้มีสมบัติที่แย่งหากฟิล์มมีความบางมาก [22] สำหรับกรณีของเซลล์ไฟฟ้าพลังแสงอาทิตย์ มีรายงานว่า ความหนาและความเรียบของฟิล์มมีผลต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของอุปกรณ์ โดยหากฟิล์มยังมีความเรียบดีจะยิ่งเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ได้ดีขึ้น [23, 24]

จะเห็นได้ว่า ความหนาของฟิล์มเป็นหนึ่งในตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ฟิล์มบางแทบทุกประเภท ดังนั้น หากมีความเข้าใจในการวิเคราะห์ความหนาของฟิล์ม และผลกระทบของความหนาของฟิล์มที่ได้จากการเคลือบหมุนเหวี่ยงแบบเยื้องศูนย์กลาง ก็จะทำให้เข้าใจกระบวนการเคลือบดังกล่าวและประยุกต์ให้ได้อย่างถูกต้องมากขึ้น

#### 2.2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

การศึกษาความหนาของฟิล์มที่เคลือบโดยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงนั้น โดยทั่วไปจะเป็นการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematic model) เพื่อทำนายความหนาของฟิล์มภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ [7, 25-31] โดยเงื่อนไขที่มักจะถูกศึกษา คือ ความหนืด (Viscosity) ของสารละลาย ความเร็วรอบ (Spin speed) ในการหมุนเหวี่ยง หรือแม้แต่ว่ารูปแบบของแผ่นชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ

หนึ่งในแบบจำลองที่มักจะถูกอ้างอิงเสมอคือแบบจำลองของ N. Sahu et.al. [27] ซึ่งเริ่มต้นจากการสร้างสมดุทธ์แรงที่เกิดจากความหนืด และแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง ซึ่งเป็นแรงสองแรงที่กระทำกับฟิล์มขณะหมุนเหวี่ยง ทำให้ได้แบบจำลองความหนาฟิล์มดังแสดงในสมการด้านล่าง

$$h = \left[ \frac{3C^3(t) \rho_0 \phi}{2\{1 - C_0(t)\omega^2\}} \right]^{1/3}$$

โดย  $h$  คือความหนาของฟิล์ม  $C(t)$  คือความเข้มข้นของของแข็งที่เป็นฟังก์ชันของเวลา  $t$   $\theta_0$  คือความเข้มข้นตั้งต้นของสารละลาย  $\phi$  คืออัตราการระเหยของสารละลาย  $C_0(t)$  คือความเข้มข้นตั้งต้นของของแข็ง และ  $\omega$  คือความเร็วรอบในการหมุน ดังนั้น หากปัจจัยทุกตัวในสมการดังกล่าว ยกเว้นความเร็วรอบเป็นค่าคงที่ จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาฟิล์มและความเร็วรอบเป็นไปโดยง่ายดังนี้

$$h \propto \omega^{-2/3}$$

กล่าวคือ เมื่อความเร็วรอบเพิ่มขึ้น จะทำให้ความหนาลดลงแบบเอ็กซ์โปเนนเชียลด้วยค่าเอ็กซ์โปเนนที่  $2/3$

สมการของ N. Sahu et.al. มักจะถูกกล่าวถึงในการศึกษาที่เกี่ยวกับความหนาของฟิล์มที่ถูกเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงอันเนื่องมาจากบทสรุปที่เข้าใจได้ง่ายในสมการ (2) อย่างไรก็ตาม กระบวนการสร้างแบบจำลองดังกล่าวของ N. Sahu ได้มีการละเลยผลเนื่องมาจากระยะเยื้องศูนย์กลางจากจุดศูนย์กลางการหมุน (ระยะ  $r$  ในรูปที่ 1.1b) ทำให้แบบจำลองที่เป็นที่นิยมนี้ไม่สามารถนำมาใช้ได้กับการทำนายความหนาของฟิล์มที่เคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง จึงทำให้ในปัจจุบัน ไม่มีการศึกษาเชิงลึกเกี่ยวกับความหนาของฟิล์มประเภทดังกล่าว

การพัฒนาความเข้าใจในความหนาและผลของความหนาของฟิล์มที่เกิดจากการหมุนเหวี่ยงแบบเยื้องศูนย์กลาง จะทำให้สามารถช่วยให้การเคลือบแบบดังกล่าวเป็นไปได้โดยง่ายและทำนายผลและคุณสมบัติของฟิล์มได้ดีขึ้นต่อไป

## บทที่ 3

### การพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ สำหรับความหนาของฟิล์มจากการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง

#### 3.1 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับความหนาของฟิล์มที่เคลือบแบบตรงศูนย์กลาง

พิจารณาของเหลวที่ถูกหยดลงบนพื้นระนาบพื้นหนึ่งที่กำลังหมุนอยู่ ตำแหน่งต่าง ๆ บนหยดของเหลวสามารถถูกระบุได้จากพิกัดเชิงขั้ว  $(r, \theta, z)$  เมื่อ  $r$  คือระยะจากจุดศูนย์กลางการหมุน  $\theta$  คือมุมจากตำแหน่งอ้างอิง และ  $z$  คือ ความสูงในแนวตั้งจากระนาบ พื้นระนาบดังกล่าวกำลังหมุนด้วยความเร็วเชิงมุม  $\omega$  ระหว่างที่หมุน แรงสองแรงที่กระทำต่อหยดน้ำที่กำลังหมุนคือแรงหนืด (Viscous force) และแรงหนีศูนย์กลาง (Centrifugal force) ภายใต้สภาวะสมดุล แรงทั้งสองจะมีขนาดเท่ากัน สมการสมดุลแรงจะสามารถเขียนได้ดังนี้ [27, 29, 32]

$$-\eta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = \rho \omega^2 r, \quad (0)$$

เมื่อ  $\eta$ ,  $v$ , และ  $\rho$  คือค่าความหนืดสัมบูรณ์ (absolute viscosity), ความเร็วในทวิศรต์มี, และความหนาแน่นของของเหลว ตามลำดับ

ให้  $h$  เป็นความสูงหรือความหนาของฟิล์ม ณ เวลาหมุน  $t$  สมมติให้ไม่มีแรงเฉือนที่ผิวบนของของเหลว กล่าวคือ  $\partial v / \partial z = 0$  ที่  $z$  เท่ากับ  $h$  จากการอินทิเกรตสองข้างเทียบกับ  $z$  สมการสมดุลแรงจะกลายเป็น

$$v = \frac{-\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r z h}{\eta}. \quad (2)$$

อัตราการไหลเชิงรัศมี (Radial flow)  $q$  ต่อหน่วยความยาวของเส้นรอบวงของหยดของเหลวสามารถหาได้จากการอินทิเกรตความเร็วของของเหลว  $v(z)$  เทียบกับระยะแนวตั้ง  $z$  จาก 0 ถึงความสูงสุดท้ายของฟิล์ม  $h$

$$q = \int_0^h v(z) dz = \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\eta}. \quad (3)$$

สำหรับการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงที่มีความเร็วในการหมุนคงที่ ตัวแปรที่มีผลต่อ  $h$  คือ เวลาในการหมุน  $t$  และระยะ  $r$  จากจุดศูนย์กลางการหมุน กล่าวคือ  $h = h(t, r)$  [26, 27, 29, 31, 32] ความสัมพันธ์ระหว่าง  $h$ ,  $t$  และ  $r$  สามารถหาได้จากสมการความต่อเนื่อง (Continuity equation) [26, 27, 29, 31, 32] ดังนี้

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial (r q)}{\partial r}. \quad (4)$$

หากทำการแทนค่าอัตราการไหลเชิงรัศมี  $q$  ลงไป สมการความต่อเนื่องจะกลายเป็น

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -2Kh^3 - 3Krh^2 \frac{\partial h}{\partial r}, \quad (5)$$

หรือ

$$-2Kh^3 = \frac{\partial h}{\partial t} + 3Krh^2 \frac{\partial h}{\partial r}, \quad (6)$$

โดยที่

$$K = \frac{\rho\omega^2}{3\eta}. \quad (7)$$

เนื่องจาก  $h = h(t,r)$  ความสัมพันธ์ระหว่างอนุพันธ์ย่อยและอนุพันธ์รวมสามารถเขียนแสดงได้ดังนี้

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + \left( \frac{\partial h}{\partial r} \cdot \frac{dr}{dt} \right). \quad (8)$$

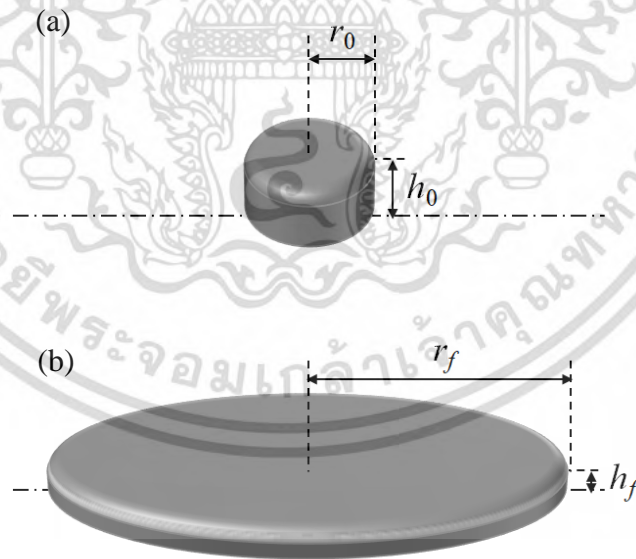
สมการอนุพันธ์ย่อยด้านบนสามารถเปรียบเทียบกับสมการความต่อเนื่อง หรือ สมการ (6) ที่ถูกจัดรูปแบบแล้ว ซึ่งจะได้ว่า

$$\frac{dh}{dt} = -2Kh^3, \quad (9)$$

และ

$$\frac{dr}{dt} = 3Krh^2. \quad (10)$$

สมมติว่า บนแผ่นชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่ไม่จำกัด ของเหลวถูกหยดลงบนแผ่นชิ้นงานนั้นและกลายเป็นรูปทรงระบอบกลมที่มีผิวด้านบนราบเรียบ ที่มีความหนาเริ่มต้น  $h_0$  และมีรัศมีตั้งต้น  $r_0$  ดังแสดงในรูปที่ 3.1a หลังจากที่ได้ทำการหมุนเหวี่ยงไปแล้วด้วยระยะเวลา  $t$  หยดของเหลวกลายเป็นฟิล์มที่มีความหนาสุดท้าย  $h_f$



รูปที่ 3.1 รูปร่างของ (a) หยดของเหลวก่อนการหมุนเหวี่ยง และ (b) ฟิล์มหลังจากการหมุนเหวี่ยงไปด้วยระยะเวลา  $t$

และรัศมีสุดท้าย  $r_f$  ดังแสดงในรูปที่ 1b ความหนาสุดท้าย  $h_f$  นี้สามารถคำนวณได้โดยการอินทิเกรตสมการ (9) จาก  $h_0$  ถึง  $h_f$  ตลอดระยะเวลา  $t$  ดังนี้

$$h_f = \frac{h_0}{\sqrt{1+4Kh_0^2t}}. \quad (11)$$

ด้วยวิธีเดียวกัน รัศมีสุดท้ายของฟิล์ม  $r_f$  สามารถหาได้จากการอินทิเกรตสมการ (10) จาก  $r_0$  ถึง  $r_f$  ตลอดระยะเวลา  $t$  ซึ่งจะได้

$$r_f = r_0(1+4Kh_0^2t)^{\frac{3}{4}}. \quad (12)$$

จากสมการ (11) และ (12) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง  $h_f$  และ  $r_f$  ดังนี้

$$h_f = h_0 \left( \frac{r_0}{r_f} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (13)$$

สมการที่ (11) และ (12) เป็นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ทั่ว ๆ ไปที่ใช้ในการคำนวณหาความหนาสุดท้าย และรัศมีสุดท้ายของฟิล์มในรูปแบบของฟังก์ชันของเวลา  $t$  และมีสมมติฐานคือสารละลายไม่มีการระเหย กล่าวคือ ค่า  $\eta$  คงที่ [27, 29, 32]. อย่างไรก็ตามแบบจำลองเหล่านี้สามารถใช้ได้กับการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงแบบตรงศูนย์เท่านั้น

### 3.2 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับความหนาของฟิล์มที่เคลือบแบบเอียงศูนย์

สำหรับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการคำนวณความหนาของฟิล์มที่เคลือบแบบเอียงศูนย์ ที่รายงานฉบับนี้จะนำเสนอที่พิจารณาหยดของเหลวที่ไม่ได้ถูกหยดตรงจุดศูนย์กลางการหมุน แต่ถูกหยดที่ระยะ  $r$  จากจุดศูนย์กลางดังแสดงในรูปที่ 3.2 ให้หยดของเหลวนี้มีรัศมี  $l/2$  และมีระยะจากจุดศูนย์กลางการหมุนไปยังขอบในและขอบนอกของหยดเป็น  $r_{0,i}$  และ  $r_{0,o}$  ตามลำดับ

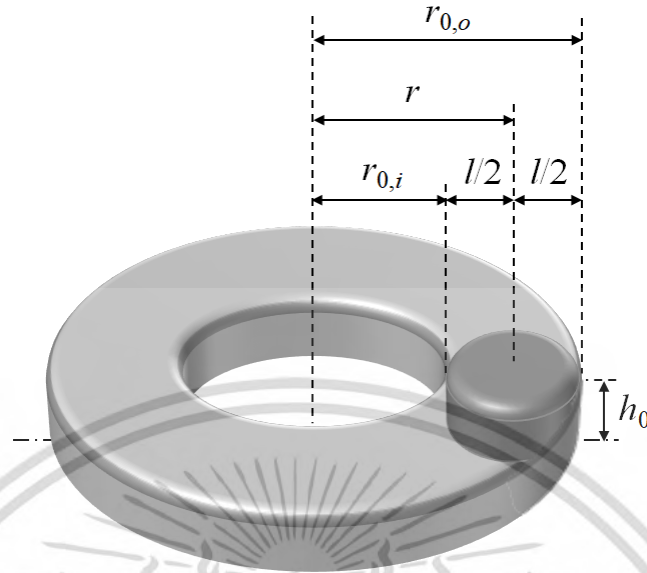
ความหนาสุดท้ายของฟิล์ม  $h_f$  ที่ได้จากหยดนี้ สามารถคำนวณได้จากความหนาสุดท้าย  $h_{f,o}$  ของฟิล์มที่เกิดจากหยดที่หยดตรงกลางและมีรัศมี  $r_{0,o}$  ลบออกด้วยความหนาสุดท้าย  $h_{f,i}$  ของฟิล์มที่เกิดจากหยดที่หยดตรงกลางและมีรัศมี  $r_{0,i}$  กล่าวคือ  $h_f = h_{f,o} - h_{f,i}$  ทั้งสองหยดมีความหนาตั้งต้นเหมือนกัน คือ  $h_0$  สมมติให้หลังจากการหมุนเหวี่ยงด้วยระยะเวลา  $t$  แล้ว ทั้งสองฟิล์มมีรัศมีสุดท้าย  $r_f$  เท่ากัน ความหนาสุดท้าย  $h_{f,o}$  และ  $h_{f,i}$  ของทั้งสองฟิล์มสามารถคำนวณได้จากสมการ (13) ดังนี้

$$h_{f,o} = h_0 \left( \frac{r_{0,o}}{r_f} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (14)$$

$$h_{f,i} = h_0 \left( \frac{r_{0,i}}{r_f} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

จากค่าของ  $h_{f,o}$  และ  $h_{f,i}$  จากสมการ (14)  $h_f$  ซึ่งเท่ากับ  $h_{f,o} - h_{f,i}$  สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$h_f = \frac{h_0}{r_f^{\frac{2}{3}}} \left( r_{0,o}^{\frac{2}{3}} - r_{0,i}^{\frac{2}{3}} \right). \quad (15)$$



รูปที่ 3.2 รูปร่างของหยดของเหลวที่ถูกหยดที่ระยะเยื้องศูนย์กลาง  $r$  โดยขอบในและขอบนอกของหยดอยู่ที่ระยะ  $r_{0,i}$  และ  $r_{0,o}$  ตามลำดับ

แทนค่า  $r_{0,o}$  และ  $r_{0,i}$  ด้วย  $r + l/2$  และ  $r - l/2$  ตามลำดับ จะได้  $h_f$  ดังนี้

$$h_f = \frac{h_0}{r_f^2} \left[ \left( r + \frac{l}{2} \right)^{\frac{2}{3}} - \left( r - \frac{l}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \right]. \quad (16)$$

พจน์  $(r + l/2)^{2/3}$  และ  $(r - l/2)^{2/3}$  แต่ละพจน์นั้นสามารถประมาณค่าได้โดยอาศัยหลักการกระจายของพหุนาม (Binomial expansion) ด้วยสมมติฐานที่ว่า  $r$  นั้นมากกว่า  $l/2$  ผลต่างของทั้งสองพจน์มีค่าเท่ากับ  $\frac{2l}{3r^3}$  ดังนั้น สมการ (16) จะสามารถถูกเขียนอยู่ในรูปอย่างง่ายได้ดังนี้

$$h_f = \frac{h_0}{r_f^2} \left( \frac{2l}{3r^3} \right). \quad (17)$$

สำหรับฟิล์มที่เกิดจากการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงตรงศูนย์กลาง ความหนา  $h_{f,c}$  ของฟิล์มสามารถถูกคำนวณได้จากสมการ (15) โดยการแทนค่า  $r_{0,o}$  และ  $r_{0,i}$  ด้วย 0 และ  $l/2$  ตามลำดับ ซึ่งจะทำให้ได้ค่า  $h_{f,c}$  ดังนี้

$$h_{f,c} = \frac{h_0}{r_f^2} \left( \frac{l}{2} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (18)$$

เมื่อทำการแทนค่า  $h_{f,c}$  จากสมการ (18) ลงในสมการ (17) แล้ว ค่าความหนาของฟิล์มเยื้องศูนย์กลาง  $h_f$  จะสามารถคำนวณได้จากค่า  $h_{f,c}$  ดังนี้

$$h_f = \frac{32^{\frac{1}{3}}}{3} \cdot h_{f,c} \cdot \left(\frac{l}{r}\right)^{\frac{1}{3}} = 1.06 h_{f,c} \left(\frac{l}{r}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (19)$$

สมการ (20) บ่งชี้ให้เห็นว่า ความหนาสุดท้ายของฟิล์มเยื้องศูนย์กลางนั้นขึ้นอยู่กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง  $l$  ของหยดของเหลวและระยะเยื้องศูนย์กลาง  $r$  อย่างไม่ก็ สมการดังกล่าวยังไม่ได้คำนึงถึงผลของการระเหยของสารละลายระหว่างการหมุนเหวี่ยง

### 3.3 ผลของการระเหย

การระเหยเป็นปรากฏการณ์ที่ได้รับการศึกษาว่าเป็นปัจจัยที่สำคัญปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความหนาของฟิล์ม [26, 27, 33, 34] สมมติให้ในขณะที่ฟิล์มยังเปียกอยู่ มวลรวมของฟิล์มเปียกจะประกอบด้วยมวลตั้งต้นของของเหลว  $m_L$  และมวลตั้งต้นของของแข็ง  $m_S$  เมื่อเสร็จกระบวนการหมุนเหวี่ยง ของเหลวจะระเหยไป เหลือเพียงแต่ของแข็งซึ่งจะอยู่ในรูปของฟิล์มแห้ง ความสูงของฟิล์มแห้งสุดท้ายจึงแปรผันตรงกับสัดส่วนมวลของของแข็งในฟิล์มเปียก และความสูงของฟิล์มเปียก  $h_{wet}$  [33] กล่าวคือ

$$h_f = \frac{m_S}{m_S + m_L} h_{wet}. \quad (20)$$

เมื่อ  $m_S / (m_S + m_L)$  คือสัดส่วนมวลตั้งต้นของของแข็งในสารละลาย ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวแปรในการระเหย (Evaporation factor)

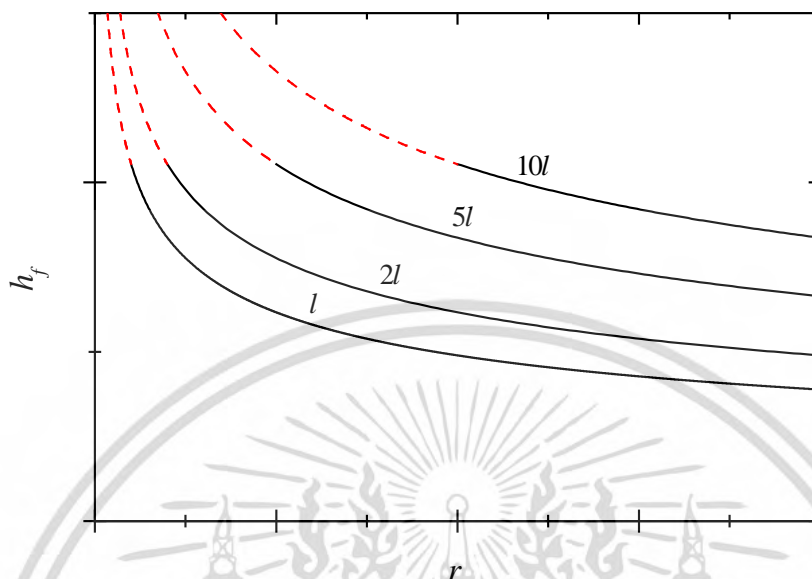
ตัวแปรการระเหยในสมการ (20) ส่งผลต่อความหนา  $h_{f,c}$  ของฟิล์มแบบตรงศูนย์กลางในสมการ (18) ดังนั้น ตัวแปรดังกล่าวจึงถูกรวมไว้ในแบบจำลองสำหรับความหนาของฟิล์มเยื้องศูนย์กลางในสมการ (19) แล้ว อย่างไม่ก็ ในฟิล์มเยื้องศูนย์กลาง ผลกระทบดังกล่าวถูกเร่งให้มีผลมากขึ้นเนื่องจากฟิล์มเยื้องศูนย์กลางเคลื่อนที่เร็วกว่าฟิล์มตรงศูนย์กลางอันเนื่องมาจากระยะเยื้องศูนย์กลาง  $r$  จากสมการ (19) เนื่องจากความหนาของฟิล์มเยื้องศูนย์กลาง  $h_f$  ได้รับผลกระทบจาก  $r$  แบบเอ็กซ์โปเนนเชียลด้วยกำลัง  $1/3$  ดังนั้น มันจึงได้รับผลกระทบจากตัวแปรจากการระเหยแบบเอ็กซ์โปเนนเชียลด้วยกำลัง  $1/3$  ด้วย จากความสัมพันธ์อันนี้ทำให้สามารถปรับปรุงสมการ (19) ได้ใหม่ดังนี้

$$h_f = 1.06 h_{f,c} \cdot \left(\frac{m_S}{m_S + m_L} \cdot \frac{l}{r}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (21)$$

สมการ (21) เป็นแบบจำลองสุดท้ายของเราที่ใช้ในการคำนวณหาค่าความหนาของฟิล์มที่ผลิตด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง โดยค่าดังกล่าวจะขึ้นกับค่าความหนาของฟิล์มตรงศูนย์กลาง สัดส่วนมวลเริ่มต้นของของแข็งในสารละลาย เส้นผ่านศูนย์กลางของหยดสารละลาย และระยะเยื้องศูนย์กลาง ข้อจำกัดข้อหนึ่งของแบบจำลองนี้คือ มันจะใช้ได้อย่างถูกต้องก็ต่อเมื่อ  $r$  มีค่ามากกว่า  $l/2$  เนื่องจากสมมติฐานในการกระจายของพหุนามตามสมการ (16)

กล่าวโดยง่ายคือ แบบจำลองแสดงให้เห็นว่า ความหนาของฟิล์มเยื้องศูนย์กลางนั้นแปรผกผันกับระยะเยื้องศูนย์กลางแบบเอ็กซ์โปเนนเชียลด้วยกำลังหนึ่งส่วนสาม ดังนี้

$$h_f \propto r^{-\frac{1}{3}}. \quad (22)$$



รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะเยื้องศูนย์กลาง  $r$  กับความหนาของฟิล์มเยื้องศูนย์กลาง  $h_f$  ที่ขนาดของหยด  $l$  ต่าง ๆ ที่คำนวณจากแบบจำลอง เส้นประและเส้นทึบแสดงถึงเมื่อ  $r < l/2$  และ  $r > l/2$  ตามลำดับ

รูปที่ 3.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $h_f$  กับ  $r$  ที่  $l$  ต่าง ๆ เส้นทึบแสดงถึงเงื่อนไขเมื่อ  $r$  มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ  $l/2$  ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่แบบจำลองสามารถใช้ได้ ในขณะที่เส้นประแสดงถึงเงื่อนไขเมื่อ  $r$  น้อยกว่า  $l/2$  ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่แบบจำลองไม่สามารถใช้งานได้ ความสัมพันธ์ดังรูปแสดงให้เห็นว่า เมื่อ  $r$  ยาวขึ้น ฟิล์มจะบางลง ในขณะที่ เมื่อ  $l$  ยาวขึ้น ฟิล์มจะหนาขึ้น อย่างไรก็ตาม จากธรรมชาติของฟังก์ชันเอ็กซ์โปเนนเชียลที่มีค่าเอ็กซ์โปเนนน้อยกว่าหนึ่ง ผลของตัวแปรทั้งสองจะลดความรุนแรงลงเมื่อค่าทั้งสองมีค่ามากขึ้น ยกตัวอย่างเช่น การเพิ่ม  $r$  เป็นสิบเท่า จาก  $r$  เป็น  $10r$  จะทำให้  $h_f$  ลดเพียงประมาณครึ่งหนึ่ง จาก  $h_f$  เป็น  $0.46h_f$  ในขณะที่การเพิ่ม  $l$  เป็นสิบเท่า จาก  $l$  เป็น  $10l$  จะทำให้  $h_f$  เพิ่มขึ้นเพียงสองเท่า จาก  $h_f$  เป็น  $2h_f$  เป็นต้น

## บทที่ 4

### กระบวนการสร้างฟิล์มบางด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง

เพื่อทำการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองที่ได้นำเสนอไว้ จึงมีการสร้างฟิล์มด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง จากนั้นฟิล์มได้ถูกวัดความหนา ค่าความหนาที่วัดได้จากฟิล์มจริงจะถูกนำไปเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากแบบจำลอง โดยกระบวนการผลิตและทดสอบฟิล์มจริงมีรายละเอียดดังนี้

#### 4.1 กระบวนการสร้างฟิล์มบาง

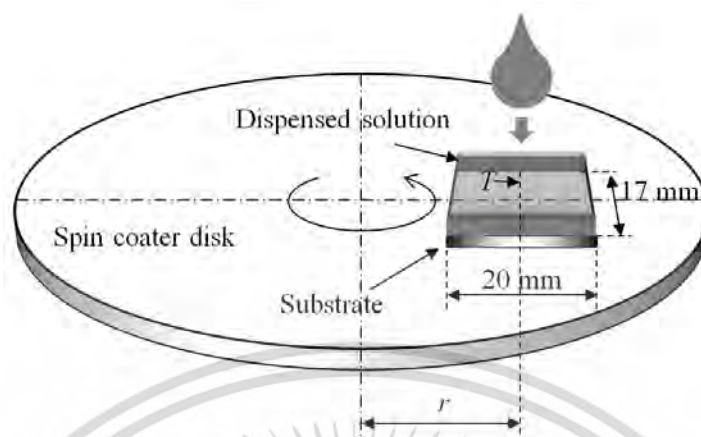
โพลีเมอร์ที่ใช้ในการสร้างฟิล์มบางคือโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ หรือ พีวีดีเอฟ (Polyvinylidene fluoride, PVDF) โดยสารพีวีดีเอฟดังกล่าวซึ่งถูกผลิตโดย บริษัท อัลฟาเอซาร์ จำกัด (Alfa Aesar) ถูกนำไปละลายในสารไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (Dimethylformamide) ด้วยความเข้มข้นร้อยละ 20 แบบมวลต่อปริมาตร สารละลายดังกล่าวถูกนำไปเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงบนแผ่นชิ้นงานแก้วสะอาดที่มีขนาด 20 มม. × 17 มม. ด้วยเครื่องเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงยี่ห้อ MTI รุ่น VTC-50

เพื่อที่จะทำการศึกษาผลของการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง ฟิล์มได้ถูกสร้างขึ้นภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน 6 สภาวะ โดยชิ้นงานหนึ่งจะเป็นแบบตรงศูนย์กลาง และอีกห้าชิ้นงานที่เหลือจะเป็นแบบเยื้องศูนย์กลาง สำหรับชิ้นงานแบบตรงศูนย์กลาง ชิ้นงานจะถูกติดตั้งที่จุดศูนย์กลางการหมุนของเครื่องเคลือบ ในขณะที่แบบเยื้องศูนย์กลางนั้น ชิ้นงานจะถูกติดตั้งที่ระยะเยื้องศูนย์กลาง  $r$  ที่แตกต่างกัน 5 ระยะจากจุดศูนย์กลาง โดยเริ่มตั้งแต่ 0.8 ซม. จนถึง 4.0 ซม. โดยเพิ่มขึ้นทีละ 0.8 ซม. ระยะเยื้องศูนย์กลางเหล่านี้วัดจากจุดศูนย์กลางการหมุนของเครื่องเคลือบ จนถึงจุดกึ่งกลางของแผ่นชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 4.1 ในกรณีของฟิล์มเยื้องศูนย์กลาง แผ่นชิ้นงานได้ถูกติดตั้งโดยใช้ด้านที่มีความยาว 20 มม. วางตามแนวรัศมีของจานหมุนของเครื่องเคลือบดังแสดงในรูปที่ 4.1 หลังจากแผ่นชิ้นงานได้ถูกติดตั้งแล้ว สารละลายพีวีดีเอฟได้ถูกหยดลงบนแผ่นชิ้นงานจนกระทั่งสารละลายครอบคลุมแผ่นชิ้นงานทั้งหมด ขนาดของแผ่นชิ้นงานที่มีค่าเท่ากับ 20 มม. × 17 มม. ถูกเลือกใช้เพราะจากการพิจารณาแล้วพบว่าแผ่นชิ้นงานขนาดนี้ใหญ่เพียงพอที่สารละลายที่อยู่บนชิ้นงานจะถูกอนุमानได้ว่ามีพื้นผิวด้านบนราบเรียบ ซึ่งเป็นหนึ่งในสมมติฐานที่สร้างขึ้นระหว่างที่ทำการพัฒนาแบบจำลองที่ได้กล่าวมาแล้ว กระบวนการเคลือบมีสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือหมุนด้วยความเร็ว 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 วินาที และตามด้วยขั้นตอนที่ 2 คือหมุนด้วยความเร็ว 1000 รอบต่อนาที อีก 20 วินาที ความเร็วรอบและระยะเวลาที่ใช้หมุนดังกล่าวนี้ถูกเลือกมาเนื่องจากเป็นค่าที่ให้ฟิล์มที่ราบเรียบในระดับที่ยอมรับได้

ฟิล์มถูกสร้างขึ้น 2 ชุด ในชุดแรกนั้น หลังจากเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเสร็จแล้ว ฟิล์มจะถูกให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 10 นาทีเพื่อให้สารไดเมทิลฟอร์มาไมด์ที่เหลืออยู่แห้งจนหมด ส่วนในชุดที่สองนั้น หลังจากเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเสร็จแล้ว ฟิล์มจะถูกปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง กล่าวคือ ไม่ได้ถูกให้ความร้อนเพิ่มเติม

#### 4.2 กระบวนการทดสอบความหนา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 รูปร่างของการติดตั้งแผ่นชิ้นงานในการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง

หลังจากที่ฟิล์มถูกสร้างขึ้นมาแล้วเป็นเวลา 48 ชม. ฟิล์มได้ถูกวัดความหนา  $h_f$  โดยเครื่องโปรไฟล์มิเตอร์ (Profilometer) ยี่ห้อ Bruker Dektak รุ่น XT ความหนาของฟิล์มถูกวัดในทิศทางตั้งฉากกับการหมุนของเครื่องเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 4.1

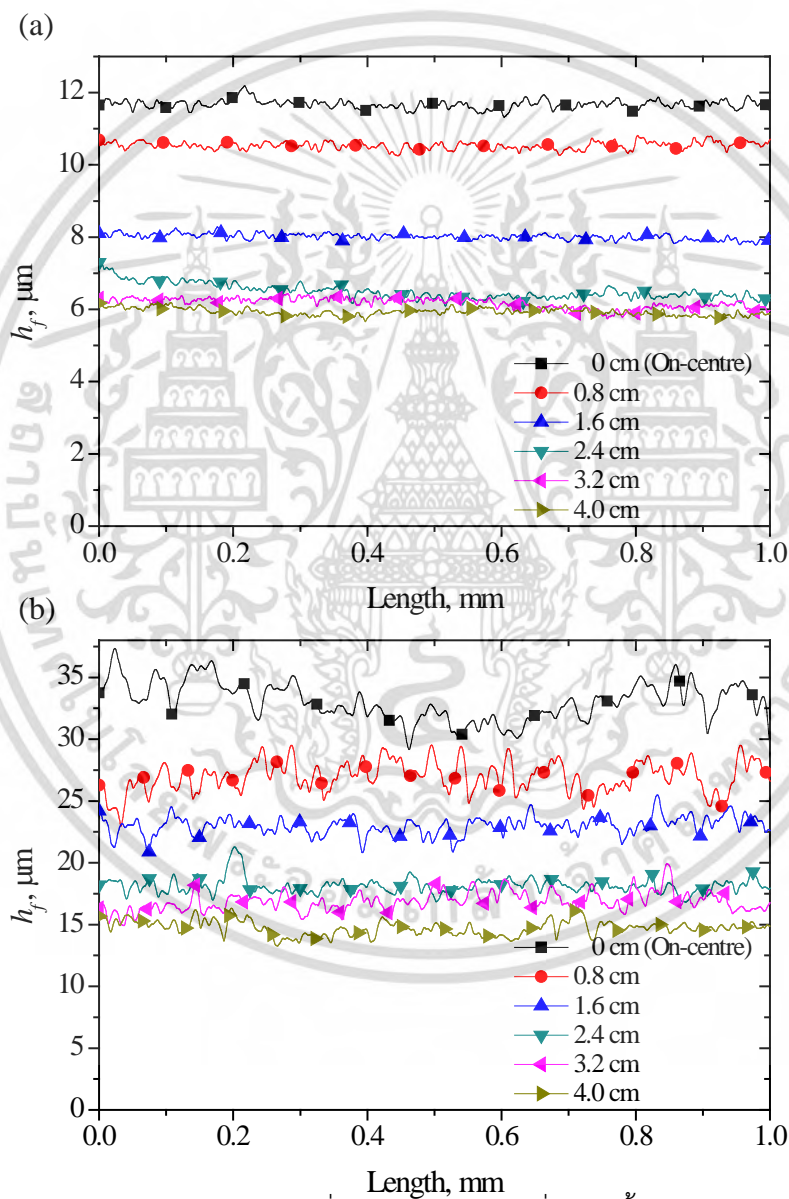
ในแต่ละเงื่อนไข ฟิล์มได้ถูกสร้างขึ้นเป็นจำนวนหนึ่ง และค่าที่นำมาแสดงจะเป็นค่าเฉลี่ยที่ได้จากฟิล์มภายใต้เงื่อนไขเดียวกันนั้น ๆ

## บทที่ 5

### ผลการทดลอง

#### 5.1 โปรไฟล์ของแผ่นฟิล์มที่เคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลาง

รูปที่ 5.1a และ 5.1b แสดงถึงโปรไฟล์ของแผ่นฟิล์มพีวีดีเอพ แบบที่อบร้อน (Heated) และแบบไม่อบ

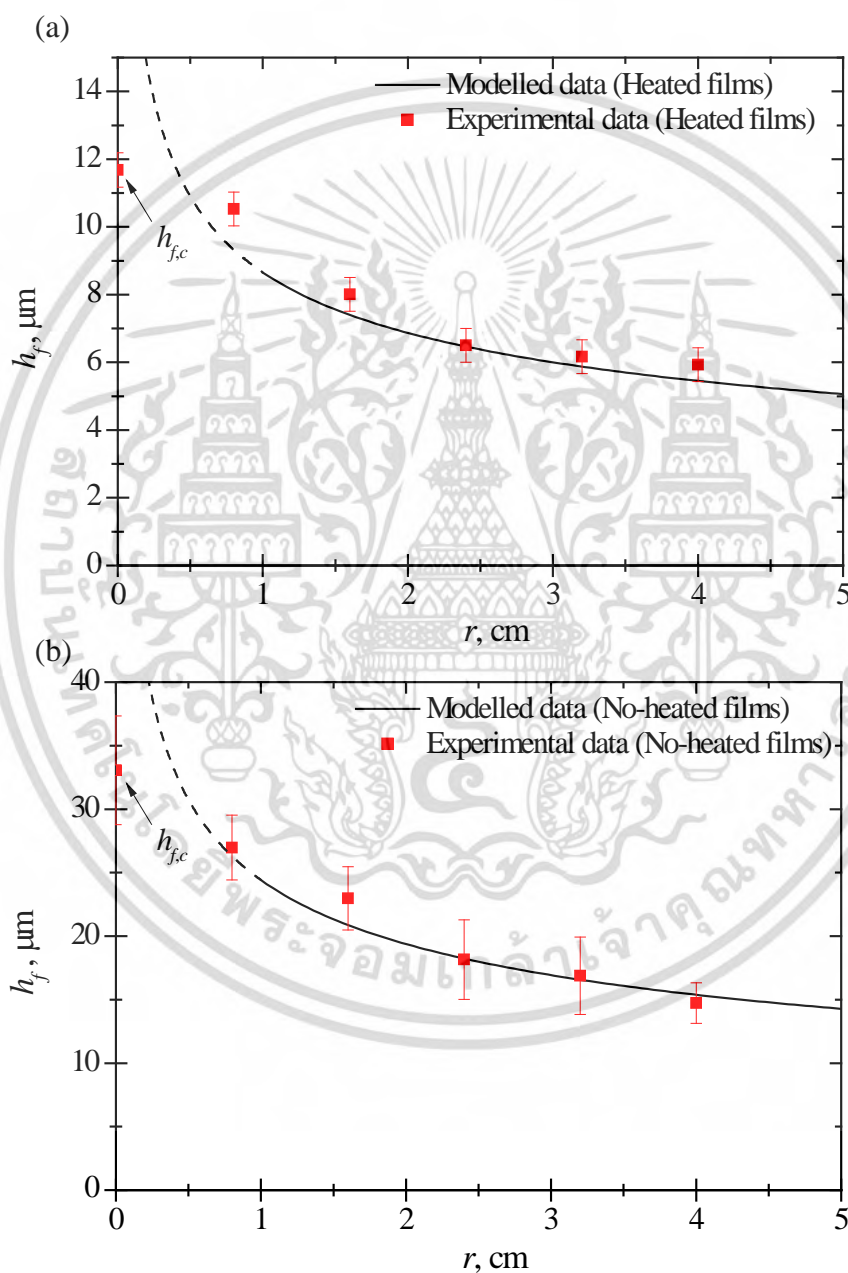


รูปที่ 5.1 โปรไฟล์ของแผ่นฟิล์มพีวีดีเอพที่ได้จากการทดลองที่ระยะเยื้องศูนย์กลาง  $r$  ต่าง ๆ ของ (a) แผ่นฟิล์มแบบอบร้อน (Heated) และ (b) แผ่นฟิล์มแบบไม่อบร้อน (No-heated) ที่วัดในแนวตั้งฉากกับการหมุน

ร้อน (No-heated) ตามลำดับ ตลอดแนวตั้งฉากกับการหมุนที่ระยะเยื้องศูนย์กลาง  $r$  ต่าง ๆ ตั้งแต่ 0 ซม. (ตรงศูนย์กลาง) จนถึง 4.0 ซม. ลักษณะเส้นโปรไฟล์แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของ  $r$  จะทำให้ฟิล์มมีความหนา  $h_f$  น้อยลง

## 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง $r$ และ $h_f$

ความสัมพันธ์ระหว่าง  $r$  และ  $h_f$  สามารถถูกเห็นได้โดยง่ายเมื่อทำการพล็อตค่า  $r$  กับ  $h_f$  ดังแสดงในรูป 5.2a และ 5.2b สำหรับแผ่นฟิล์มแบบอบร้อน และแบบไม่อบร้อน ตามลำดับ แต่ละกราฟแสดงให้เห็นถึง



รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะเยื้องศูนย์กลาง  $r$  กับความหนาของฟิล์ม  $h_f$  ที่ได้จากแบบจำลอง (Modelled) และจากการทดลอง (Experimental) ของ (a) ฟิล์มอบร้อน และ (b) ฟิล์มไม่อบร้อน

ความสัมพันธ์ดังกล่าวเปรียบเทียบกันระหว่างค่าที่ได้จากแบบจำลอง (Modelled) และค่าที่ได้จากการทดลอง (Experimental) สำหรับค่าที่ได้จากผลการทดลองที่แสดงเป็นเครื่องหมายในพล็อตนั้น ตัวเครื่องหมายจะแสดงถึงค่าเฉลี่ยที่ได้จากกลุ่มของชิ้นงานที่ถูกผลิตขึ้นภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน ดังนั้นแต่ละค่าจะมีค่าความคลาดเคลื่อน (Error bar) กำกับไว้ด้วย

สำหรับค่าที่ได้จากแบบจำลอง ซึ่งแสดงด้วยเส้นในรูป เส้นทึบแสดงถึงค่าที่ได้เมื่อ  $r$  มีค่ามากกว่า  $l/2$  ซึ่งเป็นกรณีที่แบบจำลองสามารถใช้ได้ ส่วนเส้นประแสดงถึงค่าที่ได้เมื่อ  $r$  น้อยกว่า  $l/2$  คือเมื่อแบบจำลองไม่สามารถใช้ได้ ค่า  $h_f$  ที่ได้จากแบบจำลองนี้ถูกคำนวณด้วยสมการ (21) เมื่อ  $h_{fc}$  คือค่าความหนาของฟิล์มตรงศูนย์กลางสำหรับฟิล์มอบร้อนและฟิล์มไม่อบร้อน ซึ่งมีค่าเท่ากับ 11.7 ไมโครเมตร และ 33.1 ไมโครเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 5.2a และ 5.2b ที่ตำแหน่ง  $r$  เท่ากับ 0 สำหรับค่าสัดส่วนตั้งต้นของมวลของของแข็งในสารละลายนั้น จากความหนาแน่นของพีวีดีเอฟ ที่เท่ากับ 1.74 กรัม / มล. ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากผู้ผลิต และจากความเข้มข้นของสารละลายพีวีดีเอฟในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ที่ ร้อยละ 20 แบบมวลต่อปริมาตร ค่าสัดส่วนตั้งต้นโดยมวลของของแข็งในสารละลาย หรือ  $m_s / (m_s + m_L)$  สามารถถูกคำนวณได้เท่ากับ 0.17 ส่วนค่าเส้นผ่านศูนย์กลางกลางของหยดของเหลว  $l$  ในแบบจำลองนั้นสามารถถูกแทนที่ได้ด้วยค่าความยาวของแผ่นชิ้นงานตามแนวรัศมี ซึ่งมีค่าเท่ากับ 20 มม.

กราฟแสดงให้เห็นว่า ทั้งในกรณีของแผ่นฟิล์มที่อบร้อนและไม่อบร้อนนั้น เมื่อ  $r$  ยังอยู่ในระยะที่แบบจำลองสามารถใช้ได้ กล่าวคือ  $r > l/2$  ค่า  $h_f$  ที่ได้จากแบบจำลองและที่ได้จากการทดลองนั้นมีค่าใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มในการเปลี่ยนแปลงเหมือนกัน ผลที่ได้จากกราฟนี้สามารถสรุปได้ว่า แบบจำลองที่นำเสนอขึ้นสามารถใช้ในการคำนวณความหนาของฟิล์มเยื้องศูนย์กลางได้เมื่อทราบค่าอื่น ๆ ที่จำเป็น เช่น ความหนาของฟิล์มตรงศูนย์กลาง เป็นต้น

## บทที่ 6

### สรุป

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับใช้ในการคำนวณความหนาของฟิล์มบางที่ได้จากการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเยื้องศูนย์กลางได้ถูกพัฒนาขึ้น โดยความหนาที่กล่าวถึงที่ระยะเยื้องศูนย์กลาง  $r$  สามารถถูกคำนวณได้เมื่อทราบค่าความหนาของฟิล์มแบบตรงศูนย์กลาง ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น และขนาดของชิ้นงาน แบบจำลองแสดงให้เห็นว่า ความหนาของฟิล์มเยื้องศูนย์กลาง  $h_f$  แปรผันกับค่า  $r^{-1/3}$  ซึ่งบ่งชี้ให้เห็นว่ายิ่งระยะ  $r$  ไกลขึ้น ฟิล์มจะบางลง ค่าของความหนาที่คำนวณได้จากแบบจำลองมีความใกล้เคียงกับค่าความหนาของฟิล์มจริงที่ได้จากการทดลอง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความถูกต้องของแบบจำลองดังกล่าว อย่างไรก็ตาม ระวังว่าระหว่างที่มีการพัฒนาแบบจำลอง มีการตั้งสมมติฐานในการกระจายพจน์พหุนามขึ้น จากสมมติฐานดังกล่าวทำให้แบบจำลองมีข้อจำกัด คือ สามารถใช้ได้เฉพาะตอนที่ระยะ  $r$  มีค่ามากกว่าครึ่งหนึ่งของความยาวแผ่นชิ้นงานในทิศรัศมีการหมุน แบบจำลองสามารถถูกพัฒนาต่อไปได้เพื่อลดข้อจำกัดนี้ต่อไปในอนาคต

## เอกสารอ้างอิง

### References

- [1] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 394-412, 2009.
- [2] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, "Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances " *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 2945-2986, 2012.
- [3] M. Habibi, F. Zabihi, M. Reza, Ahmadian-Yazdi, and M. Eslamian, "Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part II: Perovskite solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, pp. 1012-1031, 2016.
- [4] M. Shibata, Y. Sakai, and D. Yokoyama, "Advantages and disadvantages of vacuum-deposited and spin-coated amorphous organic semiconductor films for organic light-emitting diodes," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 42, pp. 11178-11191, 2015.
- [5] C. Liu, Y. Li, M. V. Lee, A. Kumatani, and K. Tsukagoshi, "Self-assembly of semiconductor/insulator interfaces in one-step spin-coating: a versatile approach for organic field-effect transistors," *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 7917-7933, 2013.
- [6] P. T. Snee, Y. Chan, D. G. Nocera, and M. G. Bawendi, "Whispering-gallery-mode lasing from a semiconductor nanocrystal/microsphere resonator composite," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 1131-1136, 2005.
- [7] H. Liu, X. Fang, L. Meng, and S. Wang, "Spin coating on spherical surface with large central angles," *Coatings*, vol. 7, pp. 1-13, 2017.
- [8] X.-g. Feng and L.-c. Sun, "Mathematical model of spin-coated photoresist on a spherical substrate " *Optics Express*, vol. 13, pp. 7070-7075, 2005.
- [9] Bayanheshig, H.-T. Zhang, and W.-H. Li, "Mathematic model and experiment verification of spin coating on concave spherical substrate," *Guangxue Jingmi Gongcheng/Optics and Precision Engineering*, vol. 16, pp. 229-234, 2008.
- [10] L.-j. Chen, Y.-y. Liang, J.-b. Luo, C.-h. Zhang, and G.-g. Yang, "Mathematical modeling and experimental study on photoresist whirl-coating in convex-surface laser lithography," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 11, pp. 105408-1-105408-8, 2009.
- [11] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, *et al.*, "Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method," *Nature Communications*, vol. 5, pp. 1-9, 2014.

- [12] N.-K. Kim, S.-Y. Jang, G. Pace, M. Caironi, W.-T. Park, D. Khim, *et al.*, "High-performance organic field-effect transistors with directionally aligned conjugated polymer film deposited from pre-aggregated solution," *Chemistry of Materials*, vol. 27, pp. 8345-8353, 2015.
- [13] Y. Huang, J. Sun, J. Zhang, S. Wang, H. Huang, J. Zhang, *et al.*, "Controllable thin-film morphology and structure for 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C8BTBT) based organic field-effect transistors," *Organic Electronics*, vol. 36, pp. 73-81, 2016.
- [14] H. Opoku, B. Nketia-Yawson, E. S. Shin, and Y.-Y. Noh, "Controlling organization of conjugated polymer films from binary solvent mixtures for high performance organic field-effect transistors," *Organic Electronics*, vol. 41, pp. 198-204, 2016.
- [15] N.-K. Kim, E.-S. Shin, Y.-Y. Noh, and D.-Y. Kim, "A selection rule of solvent for highly aligned diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymer film for high performance organic field-effect transistors," *Organic Electronics*, vol. 55, pp. 6-14, 2018.
- [16] J. Huang, J. H. Carpenter, C. Z. Li, J. S. Yu, H. Ade, and A. K. Y. Jen, "Highly Efficient Organic Solar Cells with Improved Vertical Donor-Acceptor Compositional Gradient Via an Inverted Off-Center Spinning Method," *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 967-974, 2015.
- [17] H. Wang, L. Chen, R. Xing, J. Liu, and Y. Han, "Simultaneous control over both molecular order and long-range alignment in films of the donor-acceptor copolymer," *Langmuir*, vol. 31, pp. 469-479, 2015.
- [18] L. Kang, H. Chen, Z.-J. Yang, Y. Yuan, H. Huang, B. Yang, *et al.*, "Seesaw-like polarized transmission behavior of silver nanowire arrays aligned by off-center spin-coating," *Journal of Applied Physics*, vol. 123, p. 205110, 2018.
- [19] J. H. Ahn, C. Wang, C. Pearson, M. R. Bryce, and M. C. Petty, "Organic light-emitting diodes based on a blend of poly[2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene] and an electron transporting material," *Applied Physics Letters*, vol. 85, p. 1283, 2004.
- [20] J. L. Alonso, J. C. Ferrer, M. A. Cotarelo, F. Montilla, and S. F. d. Ávila, "Influence of the thickness of electrochemically deposited polyaniline used as hole transporting layer on the behaviour of polymer light-emitting diodes," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2729-2735, 2009.
- [21] B. Gburek and V. Wagner, "Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates," *Organic Electronics*, vol. 11, pp. 814-819, 2010.
- [22] N. Stutzmann, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, "Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors," *Science*, vol. 999, pp. 1881-1884, 2003.

- [23] D. Vak, S.-S. Kim, J. Jo, S.-H. Oh, S.-I. Na, J. Kim, *et al.*, "Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 081102, 2007.
- [24] A. Hadipour, B. d. Boer, J. Wildeman, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, M. G. R. Turbiez, *et al.*, "Solution-processed organic tandem solar cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 16, pp. 1897-1903, 2006.
- [25] L. W. Schwartz and R. V. Roy, "Theoretical and numerical results for spin coating of viscous liquids," *Physics of Fluids*, vol. 16, pp. 569-584, 2004.
- [26] D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, pp. 3993-3997, 1978.
- [27] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, "Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review," *Indian Journal of Physics*, vol. 83, pp. 493-502, 2009.
- [28] S. Shimoji, "Numerical analysis of the spin-coating process," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, pp. 2712-2718, 1989.
- [29] M. D. Tyona, "A theoretical study on spin coating technique," *Avances in Materials Research*, vol. 2, pp. 195-208, 2013.
- [30] W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Bell, and D. W. Hess, "A mathematical model for spin coating of polymer resists," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, pp. 1199-1206, 1983.
- [31] S. Panigrahi, S. Waugh, S. K. Rout, A. K. Hassan, and A. K. Ray, "Study of spin coated organic thin film under spectrophotometer," *Indian Journal of Physics*, vol. 78, pp. 823-826, 2004.
- [32] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, "Flow of a viscous liquid on a rotating disk," *Journal of Applied Physics*, vol. 29, p. 5, 1958.
- [33] D. E. Bornside, C. W. Macosko, and L. E. Scriven, "Spin coating of a PMMA/chlorobenzene solution," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 138, p. 4, 1991.
- [34] C. J. Lawrence, "The mechanics of spin coating of polymer films," *Physics of Fluids*, vol. 31, p. 10, 1988.

## ภาคผนวก ก

## สรุปผลผลิตที่เกิดขึ้น

- เอกสารที่ได้รับการตีพิมพ์และที่อยู่ระหว่างการพิจารณาตีพิมพ์

ผลงาน	รายละเอียด	จำนวนที่ ได้	ปีที่ สำเร็จ
<b>1. การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ(Publications) ระดับนานาชาติ</b>			
- วารสาร ระดับนานาชาติ (International Journal)	- Kamol Wasapinyokul, Supranee Kaewpirom, Santhad Chuwongin, Siridech Boonsang, "Highly-transparent multi-layered spin-coated silk fibroin film," Proc. SPIE 10460, AOPC 2017: Optoelectronics and Micro/Nano-Optics, 104600S (24 October 2017); doi: 10.1117/12.2284186	1	2560
	- Chutinat Chunarom, Tanapat Yontrarak, Puttinan Wipopcharoenkul, Kamol Wasapinyokul, "Modification of optical properties of spin-coated TiO <sub>2</sub> film by heat treatments," Proc. SPIE 10460, AOPC 2017: Optoelectronics and Micro/Nano-Optics, 1046016 (24 October 2017); doi: 10.1117/12.2284659	1	2560
	- Mathematical model for thickness of off-centre spin-coated polymer films อยู่ระหว่างการพิจารณาตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Applied Polymer Science	1	2562

## Modification of optical properties of spin-coated TiO<sub>2</sub> film by heat treatments

Chutinat Chunarom, Tanapat Yontrakul, Puttinan Wipopcharoenkul, Kamol Wasapinyokul\*  
College of Advanced Manufacturing Innovation,  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

### ABSTRACT

In this report, effects of heat treatment conditions on the transmittance of titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>, films were examined. The colloidal solution of TiO<sub>2</sub> in two different solvents – isopropanol, IPA, and sulfuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, were deposited via a spin-coating method onto clean glass substrates. The films were subsequently annealed and cooled down, either quickly or slowly, before being measured for their optical transmittances in the visible region. Three points were noted: Firstly, when the films were quickly cooled down after annealed, their transmittance depended on their annealing temperature. In IPA and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the transmittance decreased and increased, respectively, when the annealing temperature increased. Secondly, when the films were slowly cooled down after annealed, their transmittance seemed to be independent from the annealing temperature, where the films had roughly equal transmittance regardless of annealing temperature. Lastly, the TiO<sub>2</sub> films with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> provided higher transmittance than those with IPA. All the three stated characteristics were the same for all wavelengths in the visible region. These results were believed to result from the dispersibility of the TiO<sub>2</sub> in each solvent and the cooling-down processes. Such results could be further developed to select a suitable heat treatment process for a spin-coated TiO<sub>2</sub> film with a desired optical transmittance.

**Keywords:** Titanium dioxide, spin-coating, optical properties, transmittance, annealing, cooling-down process, dispersibility

### 1. INTRODUCTION

Titanium dioxide, TiO<sub>2</sub> is a metal oxide considered as one of the mostly studied materials to be used in various applications. The material exists in three different polymorphs – rutile, anatase, and brookite,<sup>1</sup> the first of which is the most abundant natural form, followed by the second and the last. All three polymorphs, nevertheless, can be synthesised in the laboratory and used in the research.

The material possesses good properties in various categories. These include mechanical properties such as high hardness,<sup>1</sup> electrical properties such as wide bandgap,<sup>2</sup> optical properties such as high refractive index and good transparency in the visible region, optoelectronics properties such as being an efficient photocatalysis due to its high photoactivity,<sup>3</sup> and chemical properties such as high corrosion resistance.<sup>4</sup> These properties, together with its good fabricative properties such as low cost, low toxicity, good chemical and thermal stabilities, make the material applicable in various applications including pigments in paints,<sup>5</sup> thin film transistors,<sup>6</sup> solar cells,<sup>6</sup> and batteries.<sup>7</sup> The material can be deposited with various fabrication techniques such as evaporation, sputtering, chemical vapour deposition, and spin-coating. Among these, the interest in the spin-coating method has grown impressively due to its advantages such as low cost and good homogeneity of the film<sup>8,9</sup>. Properties of the film can be adjusted by the solution concentration and spin-coating recipe such as spinning speed, step, and time.<sup>1</sup> After spin-coating, the deposited film can be heat-treated, for example – baking and annealing, to adjust the film homogeneity. Nevertheless, there is still lack of study on the effect of heat treatment after spin-coating on the optical properties of the film.

In this study, the optical transmittance of the TiO<sub>2</sub> films, in two different solvents and different heat treatment conditions, were reported. In the next section, the experimental process was described, starting from the preparation of the TiO<sub>2</sub> colloidal solution, followed by the explanation of the film deposition method. This was then followed by the detail of the

\* kamol.wa@kmitl.ac.th, phone +66 2329 8264; fax +66 2329 8263

annealing and cooling-down processes. Subsequently, characterisation of the transmittance of the film was described and being compared for different conditions. The results and discussions were given, followed by the conclusions in the last section.

## 2. EXPERIMENTAL

The fabrication of the  $\text{TiO}_2$  film was composed of two main processes – The preparation of the  $\text{TiO}_2$  colloidal solutions and the depositions of the films. The  $\text{TiO}_2$  used in this study was in the anatase form. The material was dissolved in two different

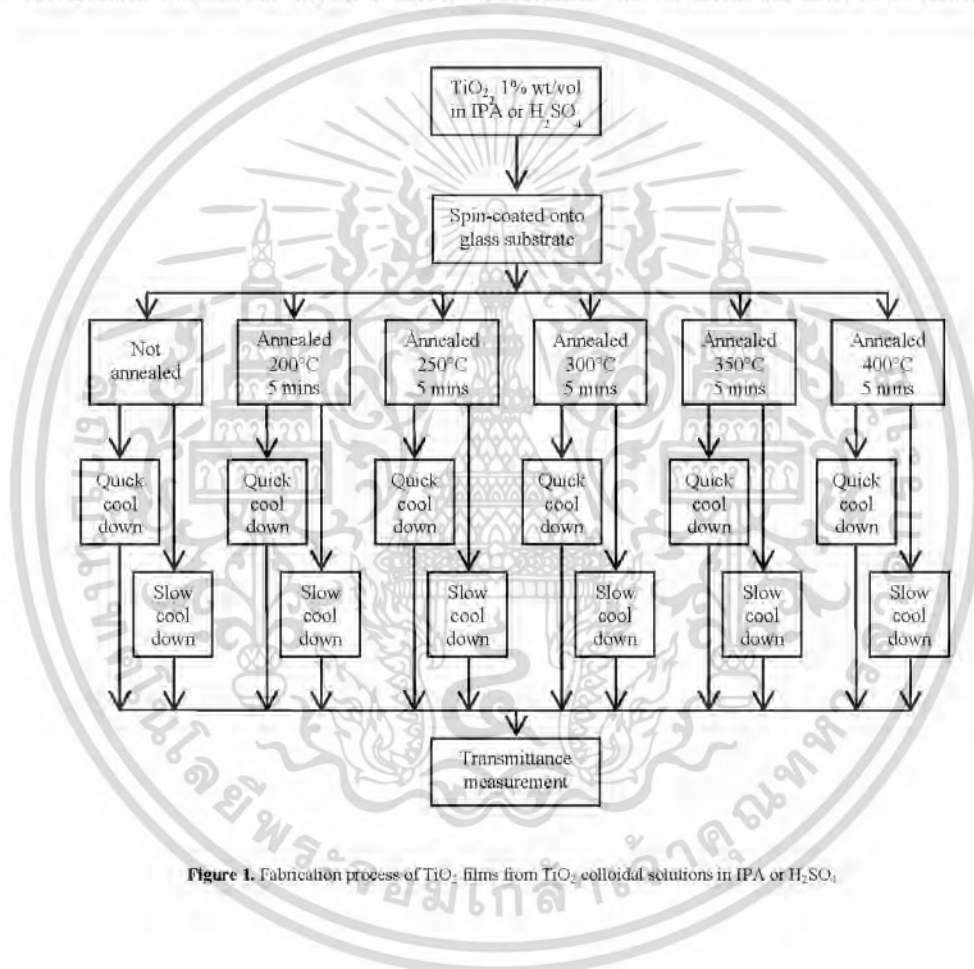
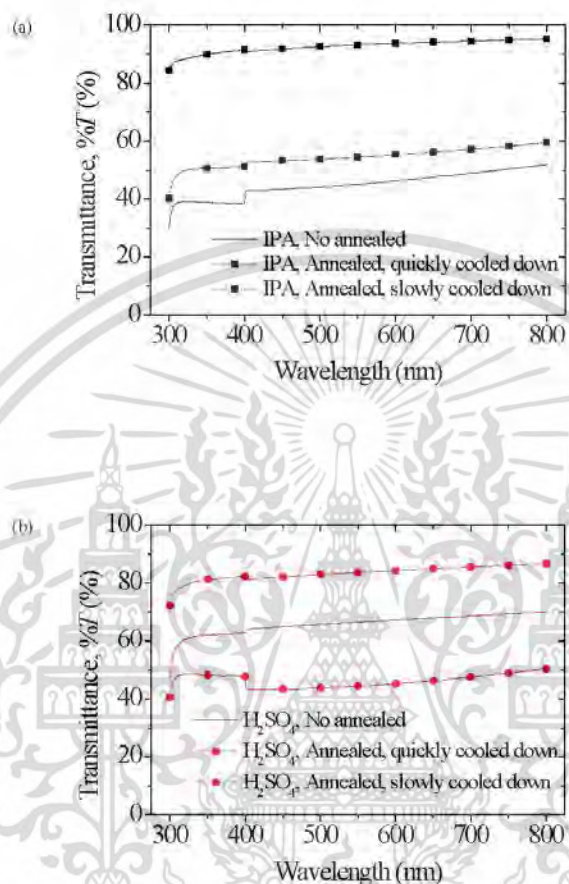


Figure 1. Fabrication process of  $\text{TiO}_2$  films from  $\text{TiO}_2$  colloidal solutions in IPA or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Figure 2.** Percentage transmittance of the spin-coated  $\text{TiO}_2$  films in (a) IPA, and (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , with three different conditions – no annealed, annealed at  $200^\circ\text{C}$  followed by a quickly cooling-down process, and annealed at  $200^\circ\text{C}$  followed by a slowly cooling-down process.

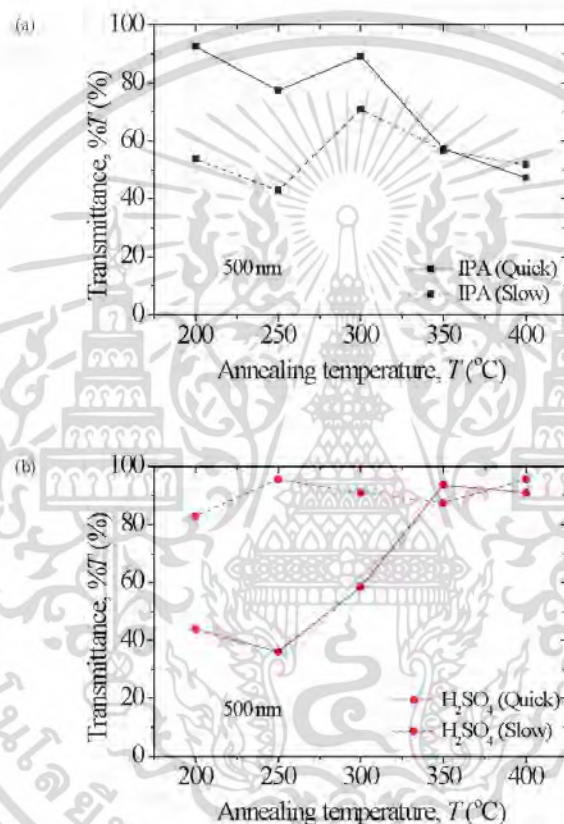
solvents – isopropanol, IPA; and sulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , with the same concentration of 1% wt/vol. This concentration was chosen as it was the richest possible concentration that the material still provided good dispersion in the solvent. Once in the solvent, the  $\text{TiO}_2$ -solvent mixture was then stirred at 200 rpm and heated at  $60^\circ\text{C}$  for four consecutive hours before being brought for the deposition. After four hours, the  $\text{TiO}_2$  colloidal solution in each solvent was then spin-coated onto a cleaned glass substrate with a two-step spin-coating process: a spin-coating speed of 1,000 rpm for 10 seconds followed by a spin-coating speed of 2,000 rpm for the next 20 seconds. After spin-coated, the samples were annealed for 5 minutes at different temperatures from  $200^\circ\text{C}$  to  $400^\circ\text{C}$ , with an increasing step of  $50^\circ\text{C}$ . For each solvent, there were two samples.

Proc. of SPIE Vol. 10460 1046016-3

Downloaded From: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie> on 12/11/2017 Terms of Use: <https://www.spiedigitallibrary.org/terms-of-use>

annealed at the same temperature but with different cooling down processes; One was cooled down to room temperature, at 25 °C, by a quick process, i.e. the substrate was taken off the hot plate immediately. The other was cooled down through a slow process, i.e. the substrate was left to cooled down on the hot plate to room temperature which took approximately 5-7 minutes depending on how high the annealing temperature was. Finally 12 samples for each solvent were obtained. Figure 1 shows the flow chart of the fabrication processes of the films.

Each sample was then measured for its transmittance in the visible region, from 300 nm to 800 nm, and the results were then discussed.



**Figure 3.** Percentage transmittance of the spin-coated TiO<sub>2</sub> films at 500 nm in (a) IPA, and (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at different annealing temperatures, from 200°C to 400 °C, with quickly and slowly cooling-down processes.

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 2a and 2b show the percentage transmittances in the visible region, from 300 nm to 800 nm, of the spin-coated TiO<sub>2</sub> films in two solvents, IPA and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively. The films in each solvent had three different annealing conditions: no annealed, annealed at 200 °C followed by a quickly cooling-down process, and annealed at 200 °C followed by a slowly cooling-down process. The results show that all films, regardless of their annealing conditions, show roughly smooth transmittances from 350 nm to 800 nm. This reflected a general property of the material that it is of a typical white colour. However, the transmittances at a specific wavelength had different values for different annealing conditions, with different trends in the two solvents.

To examine the relations of transmittance and annealing temperatures at different annealing conditions, the transmittances of the films at 500 nm were plotted against the temperature, in two annealing conditions – quickly and slowly cooling-down processes, as shown in Figure 3a and 3b for the films in IPA and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively. Three points could be noted: Firstly, when the films were quickly cooled down after annealing, their transmittance depended on their annealing temperatures. The trends were different in different solutions; For TiO<sub>2</sub> in IPA, the transmittance decreased when the annealing temperature increased. On the contrary, for TiO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the transmittance increased with the increasing annealing temperature. Secondly, when the films were slowly cooled down, their transmittance seemed to be independent from the annealing temperature, where, at all annealing temperatures, the films had roughly equal transmittance regardless of the type of solvents. Such trends of equal transmittance could be attributed to the slowly cooling-down process; As the films were cooled down slowly, the deposited TiO<sub>2</sub> particles had time to disperse uniformly over the substrate, resulting in the equal transmittance of the film. The last point worth noted is that, the TiO<sub>2</sub> films with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> provided higher transmittance than those with IPA. This was believed to be due to different dispersibilities of the TiO<sub>2</sub> particles in the two solvents, where the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acidic solution could provide better dispersed colloidal solution than IPA, and hence the spin-coated films with better transmittances were obtained. All the three stated characteristics were the same for all wavelengths in the observed region.

### 4. CONCLUSIONS

In conclusions, the spin-coated TiO<sub>2</sub> films provided a white colour film with different levels of transmittances depending on the cooling-down process after annealing and the solvents. The transmittance of films with a slowly cooling-down process were independent of the annealing temperatures and solvents. These effects were similar for all wavelengths in the visible region. The results of this study could be used as a preliminary study and a tool to select a suitable heat treatment and a cooling-down process with a proper solvent for spin-coated TiO<sub>2</sub> film with a desired optical transmittance in the visible region.

### REFERENCES

- [1] Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K., Entezari M. H., Dionysiou D. D., "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349 (2012).
- [2] Hosseini A., Ieli K. C., Ozenbas M., Ercelebi C., "Fabrication and characterization of spin-coated TiO<sub>2</sub> films". *Energy Procedia*, 60, 191-198 (2014).
- [3] Mital G. S., Manoj T., "A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles". *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639-1657 (2011).
- [4] Daniyan A. A., Umoru L. E., Olunlade B., "Preparation of Nano-TiO<sub>2</sub> thin film using spin coating method", *Journal of Minerals and Materials characterization and engineering*, 1, 138-144 (2013).
- [5] Shih W. S., Young S. J., Ji L. W., Water W., Shiu H. W., "TiO<sub>2</sub>-based thin film transistors with amorphous and anatase channel layer", 158(6), H609-H611 (2011).
- [6] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L. C., Kloo L., Pettersson H., "Dye-sensitized solar cells", *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663 (2010).

Proc. of SPIE Vol. 10460 1046016-5

Downloaded From: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie> on 12/11/2017 Terms of Use: <https://www.spiedigitallibrary.org/terms-of-use>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลีเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเชิงศูนย์ ผศ. ว่าที่ ร.ต. ดร. กมล วะสกีญญกุล  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [7] Bruce P. G., Scrosati B., Tarascon J. M., "Nanomaterials for rechargeable lithium batteries", *Angewandte Chemie-International Edition*, 47(16), 2930-2946 (2008).
- [8] Rath C., Mohanty P., Pandey V., Mishra N C., "Oxygen vacancy induced structural phase transformation in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles", *Journal of Physics D*, 42, 205101 (2009).
- [9] Brinker C. J., Scherer G.W., [Sol-gel science [M]], Academic Press, San Diego, CA (1990).



Proc. of SPIE Vol. 10460 1046016-6

Downloaded From: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie> on 12/11/2017 Terms of Use: <https://www.spiedigitallibrary.org/terms-of-use>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลีเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเชิงศูนย์ ผศ. ว่าที่ ร.ต. ดร. กมล วสะภัยญกุล  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Highly-transparent multi-layered spin-coated silk fibroin film

Kamol Wasapinyokul<sup>a</sup>, Supraanee Kaewpirom<sup>b</sup>, Santhad Chuwongin<sup>a</sup>, and Siridech Boonsang<sup>a</sup>

<sup>a</sup>College of Advanced Manufacturing Innovation,

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand

### ABSTRACT

In this study, the silk fibroin films with different numbers of layers were fabricated by the spin-coating method and their optical transmittances were observed. The process to synthesise the silk fibroin solution was explained – starting from the silk cocoon until the silk-fibroin solution, approximately 7.5% concentration wt/vol, was obtained. The solution was spin-coated onto clean glass substrates to fabricate samples. Totally 10 samples with different numbers of layers, from 1 to 5 layers, were obtained. All samples can be separated into two groups: those left dried at room temperature after spin-coating and those heated at 60 °C. They were then measured for their transmittance over the visible-to-near-infrared region. All samples exhibited the high transmittance where the values were at 95% and 98%, for the samples at room temperature and those at 60 °C, respectively. This was believed to be due to the heating effect that caused the silk fibroin to arrange itself after being heated, hence the higher transmittance. These high transmittances were maintained regardless of the number of layers and length of heating time. Results from this study could be used to fabricate a silk fibroin film with high optical transmittance and adjustable other properties.

**Keywords:** Silk fibroin, multi-layered, spin-coating, optical properties, transmittance, heat treatment duration

### 1. INTRODUCTION

Silk fibroin is a protein-based biomaterial obtained from cocoons of domesticated silkworms *Bombyx mori*. The primary structure of the fibroin could be attributed to a composition of three amino acid groups: glycine (Gly), serine (Ser), and alanine (Ala). These three amino acids group arrange them self in the sequence of (-Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-) as shown in Figure 1.

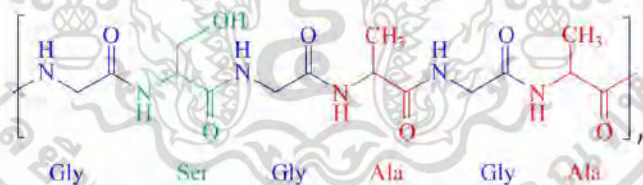


Figure 1. Chemical structure of silk fibroin from *Bombyx mori*

<sup>1</sup> kamol.wa@kmitl.ac.th; phone +66 2329 8264; fax +66 2329 8263

The material reportedly has a wide range of applications. It is known for its excellent properties in various categories including mechanical properties, such as good mechanical strength and enhanceable flexibility,<sup>1</sup> good electronics properties such as good dielectric constant, good optical properties such as high transmission, good optical properties such as high transmittance, and good environmental properties such as good biosustainable and biodegradable nature.<sup>3</sup> These properties, together with its good fabricative properties, such as low cost and solution-processability, make the material applicable to various electronics devices including organic field-effect transistors,<sup>4</sup> organic light-emitting devices,<sup>5</sup> and organic photovoltaic cells.<sup>6</sup> The material can be processed with various methods such as casting, spin-coating, nanomprinting, inkjet-printing, and patterning.<sup>7</sup> Among these, spin-coating is a method which has low cost and provide acceptable film morphology quality. The optical properties of the spin-coated silk fibroin film has been reported to be varied with the spin-coated recipe, including spin speed and duration, and the high transmission value of over 90% in the visible range has been reported.<sup>8</sup> Nevertheless, attempts to improve the transparency of the film is still of interests for the optics and optoelectronics applications.

In this study, the transmittances of silk fibroin films at different numbers of layers and heating conditions were reported. In the next section, the synthesis of silk fibroin solution, followed by the fabrication process of silk fibroin film were explained. Subsequently, the characterisation of the optical transmittance of the films were described. The results of the experiment were then explained in the consequent section and were discussed accordingly, where a highly-transparent multi-layered spin-coated silk fibroin film with the percentage transmittance, %, of up to 98% was obtained. Finally the conclusions were given together with the potential applications of the film.

## 2. EXPERIMENTAL

The fabrication of the film could be described through two separated main processes – the synthesis of the fibroin solution, and the fabrication of the film.

The synthesis of silk fibroin solutions can be explained as follows: Firstly, for a batch of experiment, 5 g of cocoons of silkworms, *Bombyx mori* J108, was prepared and cut into small pieces. These small pieces was composed of the silk fiber and the gum which held the fiber together. The fiber and gum were then separated from each other by dissolving such small pieces into the boiled 0.02-M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution for 30 minutes, during which the mixture was occasionally stirred to promote good dispersion. As the gum could be dissolved in the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  but the fiber could not, both components were then separated from each other. The degummed silk fiber was then taken out from the solution, before being cooled down and washed the gum and the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution out by being rinsed with ultra-pure cold water for three times. Consequently the wet silk fiber was dried at 40 °C in an hot air oven for 8 hours, before being dissolved in the LiBr solution, with the concentration of 9.3 mole wt/vol in water, in an oven at 60 °C for 4 hours. After dissolving, a highly viscous solution of silk-fiber in LiBr solution was then obtained. To make the solution processible for a spin-coating method, it was processed through the dialysis process where the solution of silk fiber in LiBr was packed into a Cellu-Sep dialysis cassette, model T3/Nominal MWCO: 12,000 – 14,000. The solution was dialysed against 1 L of ultrapure water, where the lithium ions and bromine ions would diffused out of the dialysis bag while the water diffused into, making the solution more watery. The dialysis process took 48 hours, during which the water was changed for six times to increase the water ratio in the dialysis bag. After the dialysis process, the dialysed silk-fibroin solution was then removed from the cassette and centrifuged with a spin rate of 2,000 rpm for 1 hour to remove any impurities. Finally, transparent silk fibroin solution with a concentration of approximately 7.5% wt/vol was obtained. Figure 2 shows the flow chart of how the synthesis of silk fibroin solution was carried out.

The silk fibroin solution was then spin-coated onto a cleaned glass substrate with a two-step spin-coating process: a spin-coating speed of 1,000 rpm for 10 seconds followed by a spin-coating speed of 2,000 rpm for the next 20 seconds. Two samples were fabricated and then were dried differently; After spin-coated, one of the samples was left dried at room temperature, 25 °C, for five minutes, while another was dried by being heated at 60 °C for five minutes. After five minutes, such spin-coating procedure was repeated to deposit another layer on the top of the already-dry films of both samples. After this second layer was spin-coated, the sample which was previously dried at room temperature, and the one which was dried at 60 °C was continued to be left dried with their previous methods, respectively. Consequently, the third, fourth, and fifth layers were spin-coated on each sample. These processes were then applied to other glass substrates to produce films with different numbers of layers, from one to five layers. Totally, 10 samples, with different numbers of layers, were fabricated; all of which can be separated into two groups – five samples which were left dried at room temperature for five minutes for

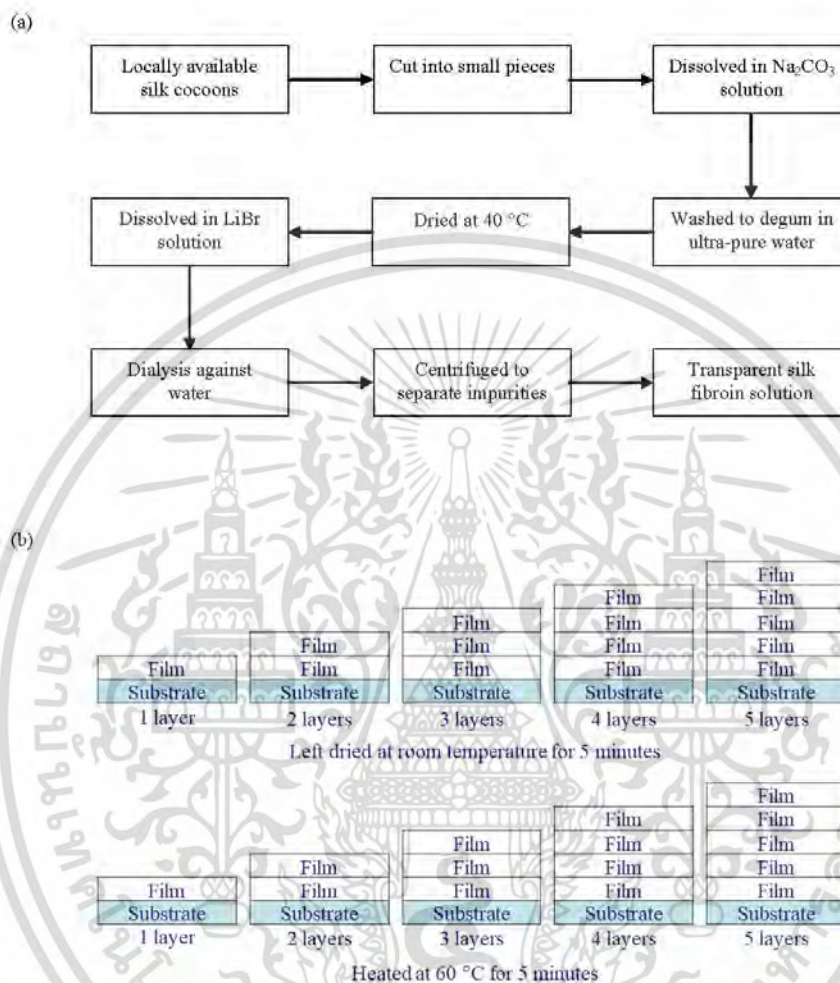


Figure 2. (a) Flow chart of the synthesis process of silk fibroin solution from silk cocoons, (b) Schematic diagram of 10 spin-coated samples used in this study

each spin-coated layer, and the other five samples which were dried at 60 °C for five minutes. Figure 2b summarised the final samples obtained in the fabrication.

Each sample was then measured for its transmittance over the visible-to-near-infrared region, from 300 nm to 1,100 nm, and the results were then discussed.

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 3 shows the percentage transmittance of typical 1-layer spin-coated silk-fibroin films in the visible-to-near-infrared region compared between the film which was not heated (i.e. left dried at room temperature), and the one which was heated at 60 °C for five minutes. Both films exhibited excellent transmission from 350 nm to 1,100 nm where the percentage transmittance of approximately over 90% were observed. A point worth noted is that the no-heated film had an average transmittance of 95%, which was lower than that of the heated film which was at the average value of 98%. This was

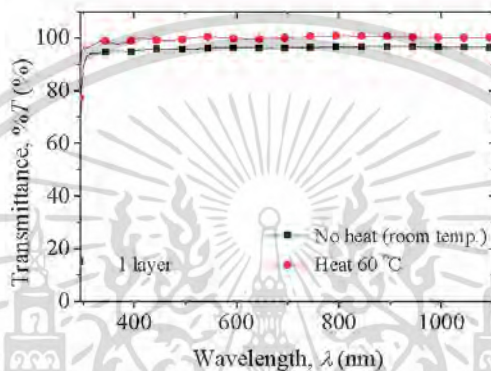


Figure 3. Percentage transmittance of the 1-layer spin-coated silk-fibroin film in the visible-to-near-infrared region

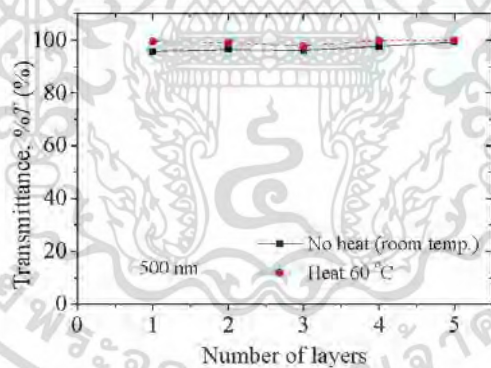


Figure 4. Relations between the number of spin-coated layers of the silk-fibroin films and their corresponding percentage transmittance at 500 nm

Proc. of SPIE Vol. 10460 104600S-4

Downloaded From: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie> on 12/11/2017 Terms of Use: <https://www.spiedigitallibrary.org/terms-of-use>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลิเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเชิงศูนย์ ผศ. ว่าที่ ร.ต. ดร. กมล วสะภัยญกุล  
ไมวารณใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

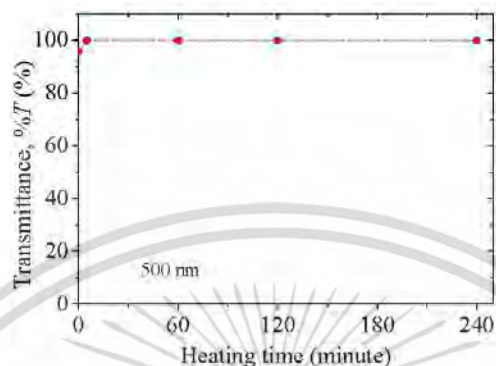


Figure 5. Relations between the 60 °C heating time of the silk-fibroin film and its percentage transmittance at 500 nm

believed to be attributed to the heating effect. Once the film was heated and cooled down, the deposited fibers could rearrange themselves to be more ordered; the homogeneity of the film then increased and hence enhancing the transmission.

This excellent transmission was maintained even the film thickness was increased through multi-layered spin-coating. Figure 4 shows the relations between the number of layers of spin-coated films and their corresponding percentage transmittance at 500 nm. Interestingly, it could be seen that, even though the number of layers increased, the films still kept their excellent transparent property. From 1 layer to 5 layers, the percentage transmittance of the no-heated and heated films were roughly constant at approximately 95% and 98%, respectively. This trend was similar over the observed region of wavelengths.

The heating duration was also studied to see its effect on the transmission. Figure 5 shows the relation between the heating time, from 0 to 240 minutes, of the 1-layer films and their corresponding percentage transmittances at 500 nm. The film with the heating time of 0 minute was the one left dried at room temperature. The results showed that, the film which was not heated had the percentage transmittance of 95%. But once heated, the value increased to be at the average value of 98%. The films with different heating times, from 5 minutes to 240 minutes, exhibited no difference in their excellent percentage transmission. This trend was similar over the observed region of wavelengths (from 350 nm to 1,100 nm). This phenomena could be because once the fiber was heated at a suitable temperature, the heating time would have no effect on how the fiber rearranged themselves after being cooled down. This suggested that the heating duration had no effect on the film transparency.

#### 4. CONCLUSIONS

In conclusions, this reported spin-coated silk-fibroin film exhibited an excellent transmission property where the average percentage transmittance over the visible-to-near-infrared region was as high as 95%. Moreover, once the film was heated, the value can be increased to be at an average of 98% in the same region. This was believed to be due to the homogeneity of the film which was increased after heating. The numbers of layers of the spin-coated films and the length of heating time were found to have no significant effects on the percentage transmittance where it still maintained at such high value. The results of this study could be helpful for optimising the properties of the silk fibroin film. An example of this includes that, once other properties such as dielectric constant or mechanical strengths of the film are needed to be adjusted, the thickness and heating conditions can be varied to optimise these properties without affecting the transmission of the films.

## REFERENCES

- [1] Koh L. D., Cheng Y., Teng C. P., Khin Y. W., Loh X.-J., Tee S. Y., Low M., Ye E., Yu H.-D., Zhang Y. W., Han M. Y., "Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials", *Progress in Polymer Science* 46, 86-110 (2015).
- [2] Dagdiviren C., Hwang S. W., Su Y., Kim S., Cheng H., Gur O., Hancu R., Omenetto F. G., Huang Y., Rogers J. A., "Transient, biocompatible electronics and energy harvesters based on ZnO", *Small* 9(20), 3398-3404 (2013).
- [3] Zhu B., Wong H., Leow W. R., Cai Y., Loh X. J., Han M. Y., Chen X., "Silk fibroin for flexible electronic devices", *Advanced Materials* 28, 4250-4265 (2016).
- [4] Chang J. W., Wang C. G., Huang C. Y., Tsai T. D., Guo T. F., Wen T. C., "Chicken albumen dielectrics in organic field-effect transistors", *Advanced materials* 23, 4077-4081 (2011).
- [5] Nogi M., Yano H., "Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry", *Advanced materials* 20, 1849-1852 (2008).
- [6] Hubler A., Trnovec B., Zillger T., Ali M., Wetzold N., Mingeback M., Wagenpahl A., Deibel C., Dyakonov V., "Printed paper photovoltaic cells", *Advanced Energy Materials* 1, 1018 (2011).
- [7] Tao H., Kaplan D. L., Omenetto F. G., "Silk materials - A road to sustainable high technology", *Advanced Materials* 24, 2824-2837 (2012).
- [8] Hota M. K., Bera M. K., Kundu B., Kundu S. C., Maiti C. K., "A natural silk fibroin protein-based transparent bio-memristor", *Advanced Functional Materials* 22, 4493-4499 (2012).



Proc. of SPIE Vol. 10460 104600S-6

Downloaded From: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie> on 12/11/2017 Terms of Use: <https://www.spiedigitallibrary.org/terms-of-use>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลีเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเชิงศูนย์กลาง ผศ. ว่าที่ ร.ต. ดร. กมล วสะภัยกุล ไม่วากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1  
2  
3 **Mathematical Model for Thickness of Off-Centre Spin-Coated Polymer Films**

4 Kamol Wasapinyokul,<sup>1,a</sup> Tanakrit Panjasamanwong,<sup>1</sup> Worathat Ponkasemsuk,<sup>1</sup> Chakrit

5 Sripichuabwong,<sup>2</sup> and Tanom Lomas<sup>2</sup>

6  
7  
8  
9 <sup>1</sup>*College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of*  
10  
11 *Technology Ladkrabang, 1, Chalongkrung 1 Rd., Ladkrabang, Bangkok, 10520,*

12  
13  
14 *Thailand*

15  
16  
17 <sup>2</sup>*National Electronics and Computer Technology Center: NECTEC, 112,*  
18  
19 *Phahonyothin Rd., Khlong Luang, Pathumthani, 12120, Thailand*

20  
21  
22  
23  
24  
25 Off-centre spin-coating is a method to fabricate thin film on a substrate where the  
26  
27 substrate is located at an off-centre distance away from the rotating centre of the spin-  
28  
29 coater. Here a mathematical model to calculate the thickness of a film fabricated by an  
30  
31 off-centre spin-coating technique was developed and proposed. The model showed  
32  
33 that the off-centre film thickness was calculable by using four factors – the on-centre  
34  
35 film thickness, mass fraction of solid in the wet film, length of the substrate in the  
36  
37 radial direction, and off-centre distance. Simply, the off-centre film was inversely  
38  
39 proportional to the off-centre distance to the exponent of one-third, i.e. the further the  
40  
41 off-centre distance, the thinner the film. The model was verified where the thicknesses  
42  
43 of the films calculated by using the model were compared with the experimental  
44  
45 values obtained from the off-centre spin-coated films of polyvinylidene fluoride, or  
46  
47 PVDF, at various off-centre distances. Both the modelled and the experimental data  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59

60 <sup>a</sup> Corresponding author, electronic mail: kamol.wa@kmitl.ac.th

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

were of the same trend and in a good agreement with each other, indicating the validity of the model. The limitation of the models was also discussed.

Keywords: film thickness; off-centre spin-coating; mathematical model



## I. INTRODUCTION

Spin-coating is a film-processing method widely used in the researches and industries to fabricate layers of organic-based electronic devices. Its general principle can be briefly explained as follows: a drop of liquid placed on a spinning surface would spread outward, away from the spinning centre, subsequently making a thin film coated on the surface. Advantages of the method include its low fabrication cost, low tooling cost, good control and good reproducibility of the film's thickness, morphology, and surface topography [1-3]. Compared to a vacuum-deposition process, the spin-coating method was reported to provide a film with better thermal stability [4], shorter processing time [5], and better versatility [3]. Due to its versatility, spin-coating has been modified to be applicable to fabricate a thin film not only on a flat, horizontal surface rotating around its centre. Adaptations of the method include coating films on flat surfaces with small semiconductor nanoparticles [6] and coating films on both concave and convex surfaces [7-10].

An adaptation of the method which has been increasingly studied is the off-centre spin-coating. Contrary to the conventional spin-coating practice where the substrate to be coated is rotated around its centre, in the off-centre spin-coating method, the substrate is located at a distance away from the rotating centre of the spin-coater. The method has been applied to the fabrications of some organic-based electronic devices including organic field-effect transistors [11-15] and organic photovoltaic cells [16]. The method has caught increasing research interests because an off-centre film

1 reportedly provides a better molecular alignment compared to a conventional on-  
2  
3  
4 centre film due to its anisotropy and large-size domain [12, 13, 17, 18]. Accordingly,  
5  
6 the property of the off-centre film intensively studied is its molecular alignment.  
7  
8  
9

10  
11 On the contrary, there has been a lack on the study of the thickness of an off-centre  
12  
13 spin-coated film. Thickness of the film is a crucial parameter affecting properties of  
14  
15 organic electronic devices including organic light-emitting diodes [19, 20], organic  
16  
17 field-effect transistors [21, 22], and organic photovoltaic cells [23, 24]. Due to its  
18  
19 significance, several attempts have been proposed to model the thickness of a spin-  
20  
21 coated film.[7, 25-32]. Attentions have been paid on effects of various conditions on  
22  
23 the thickness including mainly viscosity [25, 30], spin speed [26, 30], or shape of the  
24  
25 substrate [7]. However, these reported models are not applicable to calculate the  
26  
27 thickness of an off-centre spin-coated film. This is because, due to some assumptions  
28  
29 along the derivation of these models, the position of the substrate from the centre, i.e.  
30  
31 the off-centre distance, an essential factor in an off-centre spin-coating, has been  
32  
33 excluded from the models.  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

In this paper, we proposed a mathematical model to exhibit the relationship between  
the off-centre distance, of off-centre spin-coated films, and their corresponding  
thicknesses. The validity of the model was confirmed through the consistency  
between the values obtained from the model and the actual values measured from the  
experimental polymer films.

## II. MATHEMATICAL MODEL

Consider a drop of fluid placed on a rotating plane. The drop position can be located by using a polar coordinate  $(r, \theta, z)$  where  $r$  is the distance from the rotating centre,  $\theta$  the angle from a reference position,  $z$  the vertical height from the plane. The plane is rotating with an angular velocity  $\omega$ . The two forces acting on the rotated drop are the viscous and centrifugal forces. Under the equilibrium condition, both forces are in balance, and the force-balance equation can be written as follows [27, 29, 32]

$$-\eta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) = \rho \omega^2 r, \quad (1)$$

where  $\eta$ ,  $v$ , and  $\rho$  are the absolute viscosity, velocity in the radial direction, and density of the fluid, respectively.

Let  $h$  be the film height or the film thickness at the spinning time  $t$ . Assuming that there is no shear force at the top surface of the liquid, i.e.  $\partial v / \partial z = 0$  at  $z$  equal to  $h$ ; with double integration with respect to  $z$ , the force-balance equation becomes

$$v = \frac{\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r z h}{\eta} \quad (2)$$

The radial flow  $q$  per unit length of circumference of the drop can be found from the integration of the liquid velocity  $v(z)$  with respect to the vertical direction  $z$  from 0 to final film height  $h$ ,

$$q = \int_0^h v(z) dz = \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\eta}. \quad (3)$$

1 For a spin-coating with a uniform rotating speed, the variables which affect  $h$  are the  
 2 spinning time  $t$  and the distance  $r$  from the centre, i.e.  $h = h(t,r)$  [26, 27, 29, 31, 32].  
 3  
 4  
 5  
 6 The relationship between  $h$ ,  $t$  and  $r$  can be found from the following continuity  
 7 equation [26, 27, 29, 31, 32]  
 8  
 9

$$10 \quad \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial (rq)}{\partial r} \quad (4)$$

11  
 12 With the value of radial flow  $q$ , the continuity equation becomes

$$13 \quad \frac{\partial h}{\partial t} = -2Kh^3 - 3Krh^2 \frac{\partial h}{\partial r} \quad (5)$$

14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21 or

$$22 \quad -2Kh^3 = \frac{\partial h}{\partial t} + 3Krh^2 \frac{\partial h}{\partial r} \quad (6)$$

23  
 24  
 25  
 26 where

$$27 \quad K = \frac{\rho\omega^2}{3\eta} \quad (7)$$

28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33 As  $h = h(t,r)$ , the relation between partial and total derivatives can be derived:

$$34 \quad \frac{dh}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + \left( \frac{\partial h}{\partial r} \frac{dr}{dt} \right) \quad (8)$$

35  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44 The above partial differential equation can be compared with the rearranged  
 45 continuity equation, Eq. (6), which yields

$$46 \quad \frac{dh}{dt} = -2Kh^3 \quad (9)$$

47  
 48  
 49  
 50 and

$$51 \quad \frac{dr}{dt} = 3Krh^3 \quad (10)$$

52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65 Assume that, on an infinite substrate, a liquid drop is dispensed with a cylindrical  
 shape with a flat top surface with an initial thickness  $h_0$  and initial radius  $r_0$  as shown  
 in Figure 1a. After spin-coating for the time period  $t$ , the drop becomes a film with a

6

final thickness  $h_f$  and final radius  $r_f$  as shown in Figure 1b. The final thickness  $h_f$  can be obtained by integrating Eq. (9) from  $h_0$  to  $h_f$  over the time period  $t$ , as follows:

$$h_f = \frac{h_0}{\sqrt{1+4Kh_0^2t}}. \quad (11)$$

Similarly, the final radius  $r_f$  of the film can be found by integrating Eq. (10) from  $r_0$  to  $r_f$  over the time period  $t$ , which yields

$$r_f = r_0(1+4Kr_0^2t)^{\frac{3}{4}}. \quad (12)$$

With Eqs. (11) and (12), the relation between  $h_f$  and  $r_f$  can consequently be found:

$$h_f = h_0 \left( \frac{r_0}{r_f} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (13)$$

Eqs. (11) and (12) are typical models used to calculate the final film thickness and radius of a film as a function of time  $t$ , with an assumption of no evaporation of the solvent, i.e.  $\eta$  is constant [27, 29, 32]. Nevertheless, the models can be applied only on the on-centre spin-coating film.

For our model of the thickness of an off-centre film, consider a drop dispensed not at the centre, but at a distance  $r$  from the centre as shown in Figure 2. This drop has a radius of  $l/2$ . The distances from the rotating centre to the inner and outer edges of the drop are  $r_{0,i}$  and  $r_{0,o}$ , respectively.

The thickness of the final film  $h_f$  from this drop can be modelled as the thickness  $h_{f,o}$  of the final film from a drop dispensed at the centre with the initial radius of  $r_{0,o}$  subtracted by the thickness  $h_{f,i}$  of the final film from another drop dispensed at the

centre with the initial radius of  $r_{0,j}$ , i.e.  $h_f = h_{f,o} - h_{f,i}$ . Both drops have the same initial thickness  $h_0$ . Assume that after spin-coating for a time period  $t$ , both films have the same final radius  $r_f$ . The final films  $h_{f,o}$  and  $h_{f,i}$  can be calculated by using Eq. (13) as follows:

$$h_{f,o} = h_0 \left( \frac{r_{0,o}}{r_f} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (14)$$

$$h_{f,i} = h_0 \left( \frac{r_{0,i}}{r_f} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

With the values of  $h_{f,o}$  and  $h_{f,i}$  from Eq. (14)  $h_f$  which equals  $h_{f,o} - h_{f,i}$  can be calculated:

$$h_f = \frac{h_0}{r_f^{\frac{2}{3}}} \left( r_{0,o}^{\frac{2}{3}} - r_{0,i}^{\frac{2}{3}} \right). \quad (15)$$

Substituting  $r_{0,o}$  and  $r_{0,i}$  with  $r + l/2$  and  $r - l/2$ , respectively,  $h_f$  becomes

$$h_f = \frac{h_0}{r_f^{\frac{2}{3}}} \left( \left( r + \frac{l}{2} \right)^{\frac{2}{3}} - \left( r - \frac{l}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \right). \quad (16)$$

Each of the terms  $(r + l/2)^{2/3}$  and  $(r - l/2)^{2/3}$  can be estimated by using the binomial expansion with the assumption that  $r$  is greater than  $l/2$ . Their subtraction is consequently equal to  $\frac{2l}{1}$ . Hence Eq. (16) can be simplified:

$$h_f = \frac{h_0}{r_f^{\frac{2}{3}}} \left( \frac{2l}{1} \right). \quad (17)$$

For an on-centre film, its thickness  $h_{f,c}$  can be calculated from Eq. (15) by substituting  $r_{0,o}$  and  $r_{0,i}$  with 0 and  $l/2$ , respectively. Hence  $h_{f,c}$  becomes

$$h_{f,c} = \frac{h_0}{r_f^3} \left( \frac{l}{2} \right)^2. \quad (18)$$

Substituting  $h_{f,c}$  from Eq. (18) into Eq. (17), the off-centre film thickness  $h_f$  can be calculated in term of  $h_{f,c}$  as follows:

$$h_f = \frac{32^{\frac{1}{3}}}{3} \cdot h_{f,c} \cdot \left( \frac{l}{r} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.06 h_{f,c} \left( \frac{l}{r} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (19)$$

Eq. (20) demonstrates that the final thickness of an off-centre film is affected by the diameter of the dispensed drop  $l$ , and the off-centre distance  $r$ . However, it does not yet take into account the evaporation of the solvent during the spin-coating.

Evaporation has been reported to be an important factor affecting the film thickness. [26, 27, 33, 34]. Assuming that when the film is wet, the total mass of the wet film consists of those of initial liquid  $m_L$ , and solid,  $m_S$ ; once the spin-coating finishes, the liquid evaporates, leaving only the solid to form the final dried film. The height of the final dried film,  $h_f$  is then proportioned by the mass fraction of solid in the wet film,

$h_{wet}$  [33], i.e.

$$h_f = \frac{m_S}{m_S + m_L} h_{wet}. \quad (20)$$

where  $m_S / (m_S + m_L)$  is the initial mass fraction of solid in the solution representing the evaporation factor.

The evaporation factor in Eq. (20) affects the thicknesses  $h_{f,c}$  of an on-centre film in Eq. (18), and hence it is already included in the model for an off-centre one in Eq. (19). However, in an off-centre film, the effect is further enhanced as the film moves

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

faster than an on-centre one due to the off-centre distance  $r$ . From Eq. (19), as the thickness of an off-centre film  $h_f$  is affected by  $r$  with the power of 1/3, thus it is also affected by the evaporation factor with the power of 1/3. Eq. (19) is then modified:

$$h_f = 1.06 h_{f,c} \left( \frac{m_c}{m_c + m_l} \cdot \frac{l}{r} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

Eq. (21) is our finalised model to calculate the thickness of an off-centre spin-coated film, where it is affected by the on-centre film thickness, initial mass fraction of the solid in the solution, drop diameter, and off-centre distance. A limitation of the model is that it is valid only when  $r$  is greater than  $l/2$  due to the assumption in binomial expansion in Eq. (16).

Simply, the model shows that the film thickness is inversely proportional to the off-centre distance with the exponent of one-third:

$$h_f \propto r^{-\frac{1}{3}} \quad (22)$$

Figure 3 show the plots of  $h_f$  vs  $r$  at different  $l$ . The solid lines show the condition where  $r$  is greater or equal to  $l/2$  and the model is valid, while the dash lines show the condition where  $r$  is smaller than  $l/2$  and hence the model is not applicable. The plots picturise the model where the further the  $r$ , the thinner the film; while the larger the  $l$ , the thickness the film. However, due to the nature of exponential function with the exponent of less than one, the effects of both factors become less pronounced when their values are high. For instances, the ten-time increase in  $r$  from  $r$  to  $10r$  would

10

1 decrease  $h_f$  only by half from  $h_f$  to  $0.46h_f$ , while the ten-time increase in  $l$  from  $l$  to  $10l$   
 2  
 3  
 4 would only double  $h_f$  from  $h_f$  to  $2h_f$ .  
 5  
 6  
 7  
 8

### 9 III. EXPERIMENTAL PROCEDURES

10 To confirm the validity of the proposed model, off-centre spin-coated films were  
 11 fabricated and their thicknesses were measured and subsequently compared with the  
 12 modelled values. The polymer used to fabricate the films was Polyvinylidene fluoride,  
 13 or PVDF. The fabrication and characterisation of the films were as follows: PVDF,  
 14 purchased from Alfa Aesar, was dissolved with a concentration of 20%  
 15 weight/volume in dimethylformamide. The solution was spin-coated onto a  
 16 rectangular clean glass substrate of dimensions 20 mm  $\times$  17 mm by using a MTT  
 17 VTC-50 spin-coater.  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33  
 34  
 35

36 To observe the effect of the off-centre spin-coating, films of six conditions were  
 37 fabricated: one on-centre film and five off-centre films. In the former, the substrate  
 38 was placed with its centre at the rotation centre. In the latter, the substrates were  
 39 placed at five different off-centre distances  $r$  from the rotation centre, starting from  
 40 0.8 cm to 4.0 cm, with an increasing step of 0.8 cm. These off-centre distances were  
 41 measured from the rotating centre to the centre of the substrate as shown in Figure 4.  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65

substrate. The substrate size of 20 mm × 17 mm, was chosen because it was considered large enough so that the dispensed solution on the substrate was considered to have flat top surface, which was an assumption in the model. The spin-coating process had 2 steps – a 500 rpm speed for 10 s followed by a 1000 rpm speed for another 20 s. Such solution concentration and the spin-coating speeds were selected as they provided acceptably smooth films.

Two sets of the films were fabricated. In the first set, immediately after spin-coating, the films were heated at 80 °C for 10 mins to dry out the remaining dimethylformamide, while in the second set, immediately after spin-coating, the films were left dry at room temperature, i.e. no heat was applied.

After the fabrication for 48 hours, all films were measured for their thicknesses  $h_f$  by using a Bruker Dektak XT profilometer. The thickness was measured along the tangential direction of the rotation as shown as line  $T$  in Figure 4. For each film configuration, a number of films were fabricated and the average values were exhibited.

#### IV. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 5a and 5b shows the profiles of the heated and no-heated PVDF films, respectively, along the tangential direction of the rotation at different off-centre distances  $r$  from 0 (on-centre film) to 4.0 cm. The profile shows roughly that the

1 increase in  $r$  would yield a film with lower thickness  $h_f$ .

2  
3  
4  
5  
6 The relations between  $r$  and  $h_f$  can be seen more apparently when  $r$  was plotted  
7  
8 against  $h_f$  as shown in Figure 6a and 6b for the heated and no-heated PVDF films,  
9  
10 respectively. Each plot shows the relations from both the modelled data and the  
11  
12 experimental ones comparatively. For the experimental data, shown as symbols in the  
13  
14 figures, the symbols shown were the average data from a number of samples  
15  
16 fabricated under the same conditions and hence the error bars were presented for each  
17  
18 point.  
19  
20  
21  
22  
23  
24

25  
26 For the modelled data, shown as lines in the figures, the solid lines and dashed lines  
27  
28 showed the data when  $r$  was greater than  $l/2$ , i.e. the model was valid, and when  $r$  was  
29  
30 less than  $l/2$ , i.e. the model was inapplicable. The modelled  $h_f$  was calculated by using  
31  
32 Eq. (21) where  $h_{fc}$  was the on-centre thickness of the heated and no-heated films  
33  
34 which equalled 11.7  $\mu\text{m}$  and 33.1  $\mu\text{m}$ , respectively, as shown in Figure 6a and 6b at  $r$   
35  
36 equalled zero. With the density of PVDF of 1.74 g/mL as quoted from the  
37  
38 manufacturer and the concentration of PVDF in dimethylformamide of 20%  
39  
40 weight/volume, the mass ratio of the solid  $m_s / (m_s + m_l)$  could be calculated and was  
41  
42 equal to 0.17. The drop diameter  $l$  could be substituted with the substrate length of 20  
43  
44 mm.  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

61 The plots showed that, in both heated and no-heated films where the range of  $r$  was  
62  
63  
64  
65

1 applicable in the model, both the modelled and experimental data were in a good  
 2 agreement with each other. This suggested that our proposed model can be used to  
 3 estimate the thickness of an off-centre film once other crucial parameters, including  
 4 on-centre film thickness, are known.  
 5  
 6  
 7  
 8  
 9

## 10 V. CONCLUSIONS

11 A mathematical model to calculate the thickness of a film spin-coated by the off-  
 12 centre spin-coating technique has been developed where the value at an off-centre  
 13 distance  $r$  could be calculated once the on-centre film thickness, solution  
 14 concentration, and sample size are known. The proposed model showed that the off-  
 15 centre thickness  $h_f$  was proportional to  $r^{-1/3}$ , indicating that the further the  $r$ , and  
 16 thinner the film. The modelled value was in a good agreement with the experimental  
 17 data, indicating the validity of the model. However, due to an assumption regarding  
 18 the polynomial expansion, the model is applicable only when  $r$  is greater than half of  
 19 the substrate size along the radial direction. With further improvement, this limitation  
 20 could be improved.  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33  
 34  
 35  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65

## References

1. Krebs, F.C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009. **93**(4): p. 394-412.
2. Fortunato, E., P. Barquinha, and R. Martins, *Oxide semiconductor thin-Film transistors: A review of recent advances* Advanced Materials, 2012. **24**(22): p. 2945-2986.
3. Habibi, M., et al., *Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part II: Perovskite solar cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **62**: p. 1012-1031.
4. Shibata, M., Y. Sakai, and D. Yokoyama, *Advantages and disadvantages of vacuum-deposited and spin-coated amorphous organic semiconductor films for organic light-emitting diodes*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **42**(3): p. 11178-11191.
5. Liu, C., et al., *Self-assembly of semiconductor/insulator interfaces in one-step spin-coating: a versatile approach for organic field-effect transistors*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013(21): p. 7917-7933.
6. Snee, P.T., et al., *Whispering-gallery-mode lasing from a semiconductor nanocrystal/microsphere resonator composite*. Advanced Materials, 2005. **17**(9): p. 1131-1136.
7. Liu, H., et al., *Spin coating on spherical surface with large central angles*. Coatings, 2017. **7**: p. 1-13.
8. Feng, X.-g. and L.-g. Sun, *Mathematical model of spin-coated photoresist on a spherical substrate* Optics Express, 2005. **13**(18): p. 7070-7075.
9. Bayanheshig, H.-T. Zhang, and W.-H. Li, *Mathematic model and experiment verification of spin coating on concave spherical substrate*. Guangxue Jingmi Gongcheng/Optics and Precision Engineering, 2008. **16**(2): p. 229-234.
10. Chen, L.-j., et al., *Mathematical modeling and experimental study on photoresist whirl-coating in convex-surface laser lithography*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2009. **11**: p. 105408-1-105408-8.
11. Yuan, Y., et al., *Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method*. Nature Communications, 2014. **5**(3005): p. 1-9.
12. Kim, N.-K., et al., *High-performance organic field-effect transistors with directionally aligned conjugated polymer film deposited from pre-aggregated solution*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(24): p. 8345-8353.
13. Huang, Y., et al., *Controllable thin-film morphology and structure for 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (CSBTBT) based organic field-effect transistors*. Organic Electronics, 2016. **36**: p. 73-81.
14. Opoku, H., et al., *Controlling organization of conjugated polymer films from binary solvent mixtures for high performance organic field-effect transistors*. Organic Electronics, 2016. **41**: p. 198-204.
15. Kim, N.-K., et al., *A selection rule of solvent for highly aligned diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymer film for high performance organic field-effect transistors*. Organic Electronics, 2018. **55**: p. 6-14.
16. Huang, J., et al., *Highly Efficient Organic Solar Cells with Improved Vertical Donor-Acceptor Compositional Gradient Via an Inverted Off-Center Spinning Method*. Advanced Materials, 2015. **28**: p. 967-974.

17. Wang, H., et al., *Simultaneous control over both molecular order and long-range alignment in films of the donor-acceptor copolymer*. Langmuir, 2015. **31**(1): p. 469-479.
18. Kang, L., et al., *Seesaw-like polarized transmission behavior of silver nanowire arrays aligned by off-center spin-coating*. Journal of Applied Physics, 2018. **123**: p. 205110.
19. Ahn, J.H., et al., *Organic light-emitting diodes based on a blend of poly[2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene] and an electron transporting material*. Applied Physics Letters, 2004. **85**: p. 1283.
20. Alonso, J.L., et al., *Influence of the thickness of electrochemically deposited polyaniline used as hole transporting layer on the behaviour of polymer light-emitting diodes*. Thin Solid Films, 2009. **517**(8): p. 2729-2735.
21. Gburek, B. and V. Wagner, *Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates*. Organic Electronics, 2010. **11**(5): p. 814-819.
22. Stutzmann, N., R.H. Friend, and H. Siringhaus, *Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors*. Science, 2003. **999**(5614): p. 1881-1884.
23. Vak, D., et al., *Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation*. Applied Physics Letters, 2007. **91**: p. 081102.
24. Hadjipour, A., et al., *Solution-processed organic tandem solar cells*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(14): p. 1897-1903.
25. Schwarts, L.W. and R.V. Roy, *Theoretical and numerical results for spin coating of viscous liquids*. Physics of Fluids, 2004. **16**(3): p. 569-584.
26. Meyerhofer, D., *Characteristics of resist films produced by spinning*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(7): p. 3993-3997.
27. Sahu, N., B. Parija, and S. Panigrahi, *Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review*. Indian Journal of Physics, 2009. **83**(4): p. 493-502.
28. Shimoji, S., *Numerical analysis of the spin-coating process*. Journal of Applied Physics, 1989. **66**(6): p. 2712-2718.
29. Tyona, M.D., *A theoretical study on spin coating technique*. Avances in Materials Research, 2013. **2**(4): p. 195-208.
30. Flack, W.W., et al., *A mathematical model for spin coating of polymer resists*. Journal of Applied Physics, 1983. **56**(4): p. 1199-1206.
31. Panigrahi, S., et al., *Study of spin coated organic thin film under spectrophotometer*. Indian Journal of Physics, 2004. **78**(8): p. 823-826.
32. Emshe, A.G., F.T. Bonner, and L.G. Peck, *Flow of a viscous liquid on a rotating disk*. Journal of Applied Physics, 1958. **29**(5): p. 5.
33. Bornside, D.E., C.W. Macosko, and L.E. Scriven, *Spin coating of a PMMA/chlorobenzene solution*. Journal of Electrochemical Society, 1991. **138**(1): p. 4.
34. Lawrence, C.J., *The mechanics of spin coating of polymer films*. Physics of Fluids, 1988. **31**: p. 10.

FIGURES AND FIGURE CAPTIONS

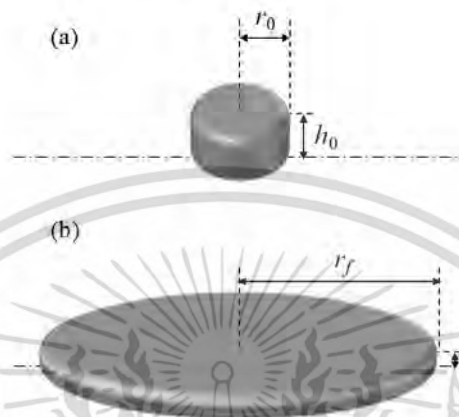


Figure 1: Shapes of (a) a dispensed drop before spin-coating, and (b) the film after spin-coating for a time period  $t$

Kamol Wasapinyokul, et al.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

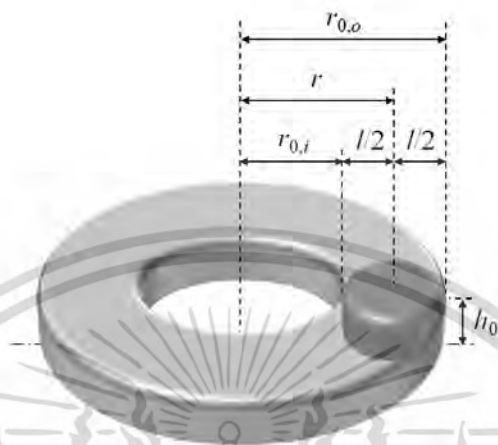


Figure 2; Schematic diagram of a drop dispensed at an off-centre distance  $r$ . The inner and outer edges of the drop are at  $r_{0,i}$  and  $r_{0,o}$ , respectively.

Kamol Wasapinyokul, et al.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

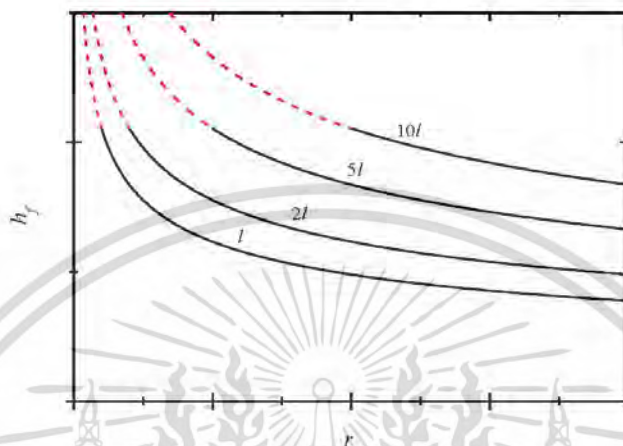


Figure 3: Relations between the off-center distance  $r$  and the off-center thickness  $h_f$  at different drop size  $l$  calculated from the proposed model. The dash lines and solid lines are for  $r < l/2$  and  $r \geq l/2$ , respectively.

Kamol Wasapinyokul, et al.

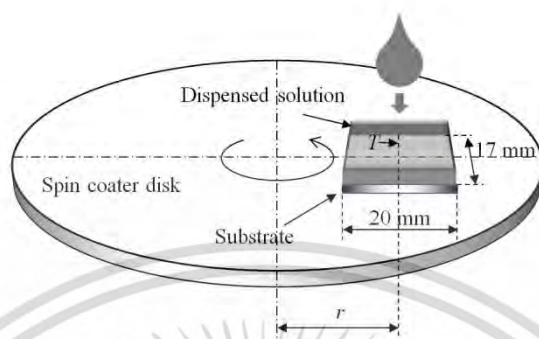


Figure 4: Schematic diagram of the installation of a sample in the off-centre spin-coating experiment

Kamol Wasapinyokul, et al.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

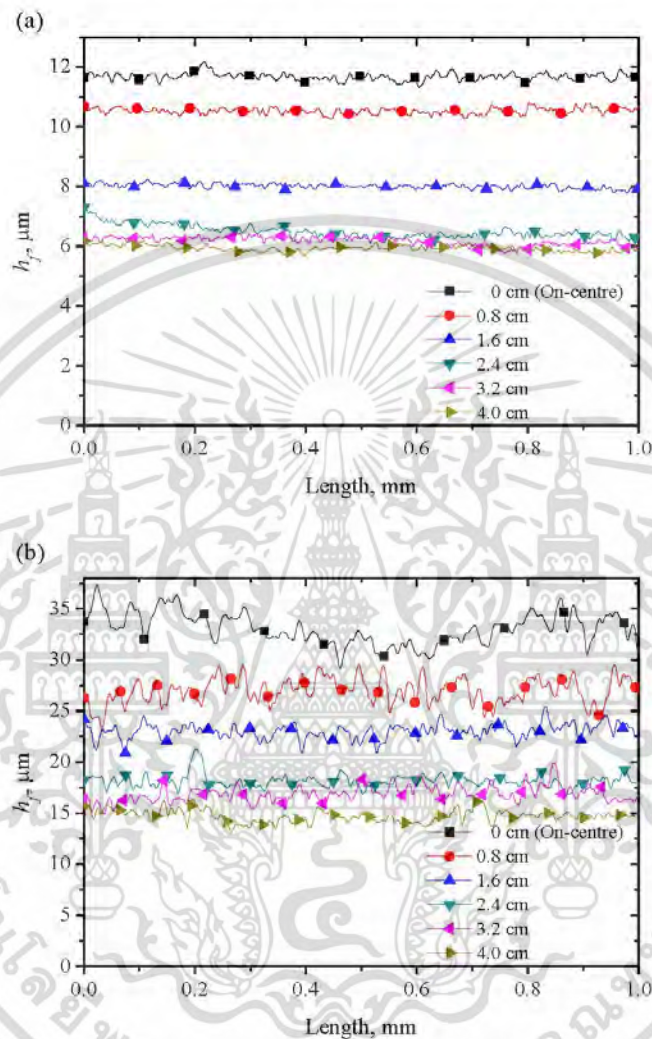


Figure 5: Profiles of the experimental PVDF films at different off-centre distances  $r$  of (a) heat, and (b) no-heated films, measured in the tangential direction with the rotation

Kamol Wasapinyokul, et al.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

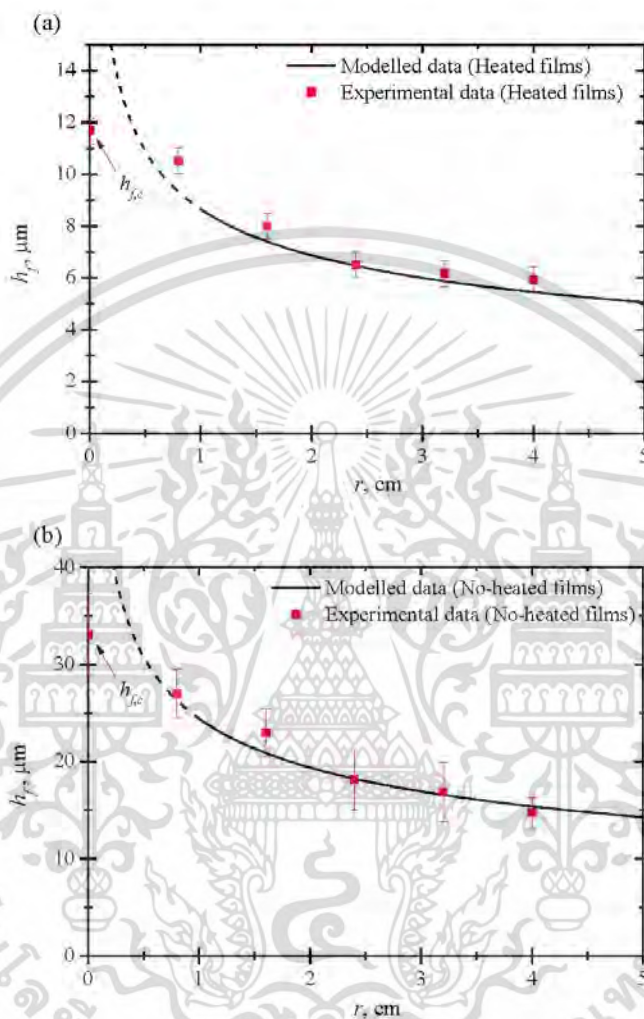
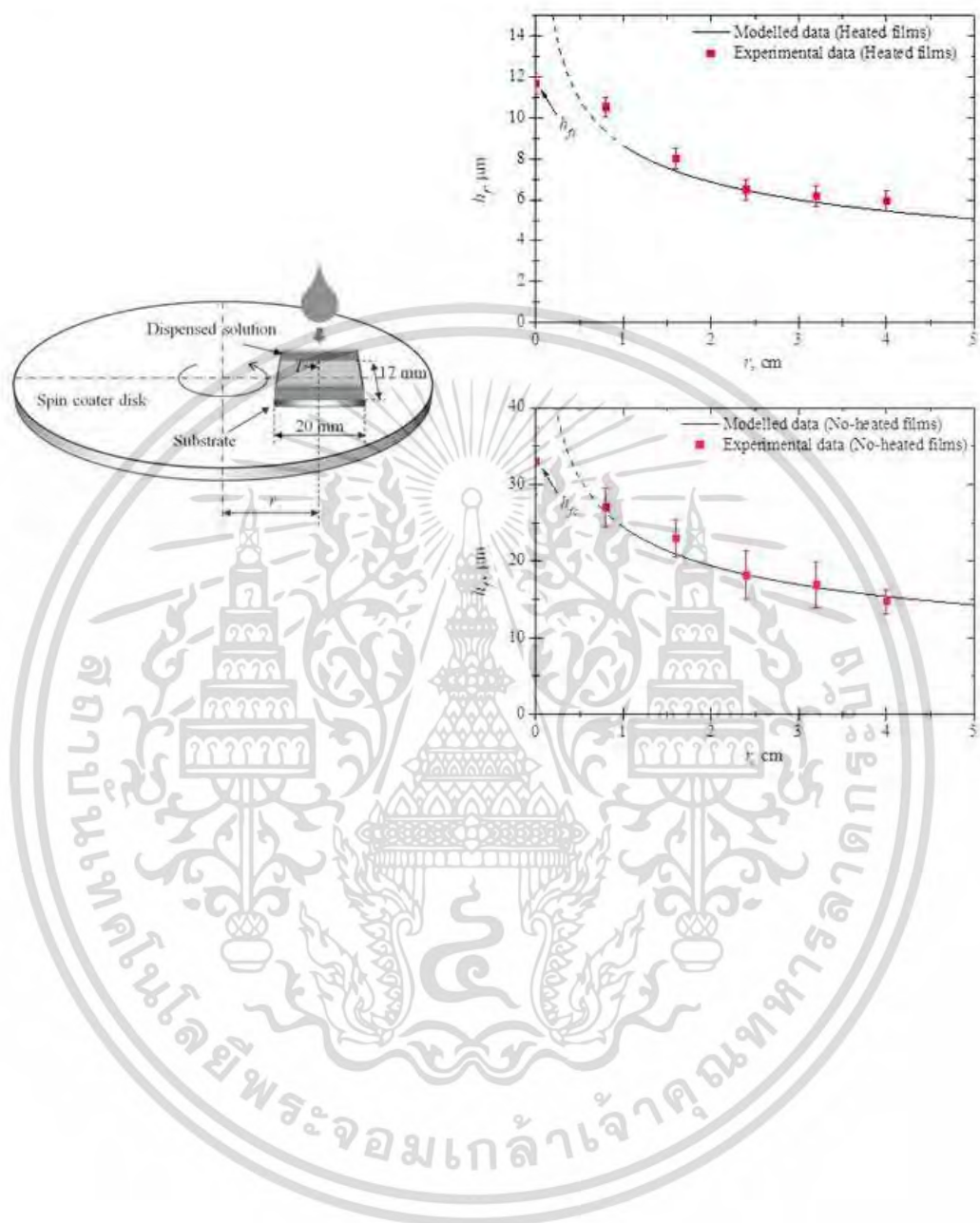


Figure 6: Relations between the off-center distance  $r$  and the film thickness  $h_f$  of the modelled and experimental data of (a) heated films and (b) no-heated films

Kamol Wasapinyokul, et al.

Graphical Abstract Image



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลิเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเชิงศูนย์ ผศ. วาที ร.ต. ดร. กมล วสะภิญโญกุล  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

## การใช้จ่ายเงินในการดำเนินโครงการวิจัย

ชื่อโครงการ	การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางโพลีเมอร์ที่ผลิตโดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง เยื้องศูนย์
แหล่งเงิน	เงินงบประมาณเงินรายได้
ประจำปีงบประมาณ 2560	จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 75,000 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี	ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2559 ถึง 30 กันยายน 2560
ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ วาที่ ร.ต. ดร. กมล วสะภิญโญกุล วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง

ว/ด/ป	รายการ	เลขที่อ้างอิง	รายรับ	รายจ่าย (งบดำเนินงาน)
13/01/2560	เงินเข้า งวดที่ 1	-	63,750.00	-
28/02/2560	Glass wafer 6 inch (2 wafers)	RV17004105	-	60,200.00
13/07/2560	Poly(methyl methacrylate)	226742	-	2,782.00
15/08/2560	เงินเข้า งวดที่ 2	-	11,250.00	-
26/01/2561	Rubber gloves, iso-Propyl Alcohol, Forceps, Wash bottle 500 ml	IV17-010222	-	1059.30
23/05/2561	Poly(methyl methacrylate)	234090	-	2653.60
31/05/2561	Vial, Mag stirring bar, glass slides	IV18-051357	-	2856.90
04/07/2561	Rubber gloves	IV18-061288	-	856.00
27/11/2561	Vial, Mag stirring bar, Glass slide, Rubber gloves	IV18-111293	-	3605.90
14/02/2562	Chloroform	IV19-020412	-	1284.00
	รวม		75,000.00	75,297.70

## ภาคผนวก ค

### ประวัตินักวิจัย

ชื่อ-สกุล	ผศ. ว่าที่ ร.ต. ดร. กมล วสะภิญโญกุล		
งานปัจจุบัน	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง		
ตำแหน่ง	อาจารย์		
<b>การศึกษา</b>			
คุณวุฒิ	สาขา	สถานศึกษา	ปีที่จบ
Ph.D.	Electrical engineering	University of Cambridge, UK	2554
M.Sc.	Optics and photonics	Imperial College London, UK	2549
วศ.บ.	วิศวกรรมศาสตร์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2544
สถานที่ติดต่อ	วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง (AMI) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เลขที่ 1 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520		
ประสบการณ์วิจัยหรือสาขาที่ชำนาญ	Opto-electronic nanodevices, Semiconductor-based sensors and applications, Photometry engineering		
ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Kamol Wasapinyokul, Santhad Chuwongin, Ajchara Charoensook, “Effects of baffle reflection and shadow in an integrating sphere on the total luminous flux measurement of a linearly-shaped lamp”, <i>Acta Imeko</i>, 6(4), pp. 105-112, 2017, doi: 10.21014/acta_imeko.v6i4.443.</li> <li>2. Kamol Wasapinyokul, W. I. Milne, D. P. Chu, “Origin of the threshold voltageshift of organic thin film transistors under light illumination”, <i>Journal of Applied Physics</i>, 109(8), pp. 084510-1-084510-5, 2011, doi: 10.1063/1.3575334.</li> <li>3. Xuhua Wang, Kamol Wasapinyokul, Wei D. Tan, Ruth Rawcliffe, Alasdair J.Campbell, Donal D. C. Bradley, “Device physics of highly sensitive thin film polyfluorene</li> </ol>		

copolymer organic phototransistors”, *Journal of Applied Physics*, **107**(2), pp. 024509-1-024509-10, 2010, doi: 10.1063/1.3273332.

4. **Kamol Wasapinyokul**, W. I. Milne, D. P. Chu, “Photoresponse and saturationbehaviour of organic thin film transistors”, *Journal of Applied Physics*, **105**(2),pp. 024509, 2009, doi: 10.1063/1.3068359.

