

FORMOWANIE ULTRACIENKIEJ WARSTWY NITROCELULOZOWEJ I JEJ WPŁYW NA PARAMETRY REZONATORA Z AKUSTYCZNĄ POPRZECZNĄ FAŁĄ POWIERZCHNIOWĄ

Judyta Hechner¹

W artykule przedstawiono metodykę osadzania monowarstwy nitrocelulozy na powierzchni kwarcowego rezonatora z akustyczną poprzeczną falą powierzchniową (APFP). Zastosowana technika polegała na formowaniu błonki polimerowej na powierzchni wody, a następnie przeniesieniu jej na właściwe podłoże. Uzyskano powtarzalne, jednolite pokrycia nie deformujące amplitudowej charakterystyki rezonatora przy nieznacznym obniżeniu jego dobroci. Jednoznacznie zdefiniowane warstwy pozwoliły na ilościowe określenie zmian parametrów rezonatora (tj. częstotliwość środkową, tłumienność wtrącenia, dobroć) wynikających z obciążania jego powierzchni oraz oszacowanie czułości masowej i rozdzielczości pomiarowej podzespołu.

1. WSTĘP

Wysoka stabilność temperaturowa i duża czułość masowa kwarcowych rezonatorów z falą akustyczną czyni je bardzo atrakcyjnymi w zastosowaniach analitycznych, szczególnie do wykrywania śladowych ilości toksycznych gazów i lotnych substancji. W ITME została opracowana konstrukcja rezonatora z akustyczną poprzeczną falą powierzchniową (APFP) na kwarcu o orientacji $36^{\circ}\text{YX}90^{\circ}$, przewidziana do zastosowań w technice sensorowej i spełniająca wymagania aplikacyjne czujników BST (bojowych środków toksycznych).

W przypadku czujników chemicznych, na powierzchni rezonatora znajduje się dodatkowo warstwa czuła na wybrane parametry badanego ośrodka. Osadzanie

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,
e-mail: Judyta.Hechner@itme.edu.pl

membran chemoczułych standardowo stosowanymi metodami (natrysk, osadzanie na wirówce itp.) wywołuje degradację charakterystyki amplitudowej, nadmierny wzrost tłumienności wtrącenia i obniżenie dobroci rezonatora w wyniku zbyt dużego obciążenia, co w wielu przypadkach uniemożliwia stabilną pracę układu pomiarowego. Dlatego bardzo istotnym problemem technologicznym jest proces formowania na powierzchni rezonatora ultracienkich, jednolitych, dobrze zdefiniowanych warstw czułych chemicznie. Uzyskanie warstwy spełniającej powyższe wymagania jest możliwe przy wykorzystaniu precyzyjnej, ale też i bardzo kosztownej aparatury do osadzania cienkich organicznych filmów techniką Langmuira–Blodgetta [1-3].

W niniejszym artykule przedstawiono opracowaną przez Pracownię Projektowania Podzespołów Elektronicznych technikę formowania monowarstwy organicznej i przenoszenia jej na powierzchnię rezonatora, oraz jej wpływ na parametry rezonatora z akustyczną poprzeczną falą powierzchniową. Wyjściową substancją blonotwórczą była średniowiskozowa nitroceluloza.

2. ROZTWÓR WYJŚCIOWY I PODSTAWOWE ZASADY FORMOWANIA MONOWARSTWY

Zastosowana w prezentowanym rozwiązaniu technika formowania nitrocelulozowej monowarstwy na strukturze rezonatora polegała na osadzeniu warstwy polimerowej na powierzchni cieczy z bazowego roztworu blonotwórczego, a następnie przeniesieniu jej na właściwe podłoże. Bazowy roztwór przygotowuje się poprzez rozpuszczenie substancji blonotwórczej w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych.

Warunek rozplywania się cieczy **A** na powierzchni cieczy **B** jest spełniony gdy:

$$\delta_B > \delta_A + \delta_{AB}$$

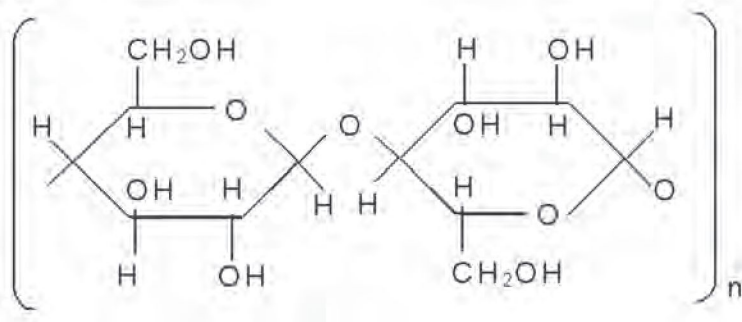
gdzie: δ_B – napięcie powierzchniowe cieczy **B**; δ_A – cieczy **A**,
 δ_{AB} – międzyfazowe napięcie na granicy **A** i **B**.

Ciecze polarne takie jak np. woda wykazują silne międzymolekularne oddziaływania, dlatego też charakteryzują się dużym napięciem powierzchniowym. Napięcie powierzchniowe wody w temperaturze 20°C wynosi $72,75 \times 10^{-3} \text{N/m}$. Wielkość napięcia powierzchniowego cieczy organicznych jest zawsze znacznie mniejsza od wody. W związku z tym, najczęściej woda stanowi subfazę na której formowane są błonki organiczne.

Wyjściowe substancje blonotwórcze powinny być więc nierozpuszczalne w wodzie, wykazywać zdolność do wzajemnej asocjacji cząsteczek i tworzenia międzyfazy na granicy powietrze/ciecz. Właściwość ta w dużej mierze uwarunkowana jest obecnością grup polarnych (hydrofilowych) w cząsteczce materiału bazowego .

Rodzaj i długość łańcucha polimerowego oraz rozmiar, ładunek i stopień hydratacji fragmentu polarnego decydują o jakości tworzonej błonki. W przypadku gdy łańcuch jest za krótki tworzą się aglomeraty tzw. „micelle” o średnicy przekroju ~ 20 nm, które uniemożliwiają uformowanie się jednorodnej błonki. Z drugiej strony zbyt duża długość łańcucha wywołuje wytrącanie się substancji. Długość łańcucha (czyli stopień polimeryzacji) decyduje także o lepkości wyjściowego roztworu błonotwórczego (im dłuższy łańcuch tym większa lepkość). Roztwór wyjściowy powinien zawierać stosunkowo dużą ilość substancji błonotwórczej, ale jednocześnie charakteryzować się przy tym małą lepkością. W przeprowadzonych badaniach w roli substancji błonotwórczej zastosowano nitrocelulozę średniowiskozową.

Nitroceluloza jest produktem reakcji celulozy (Rys. 1) z mieszaniną nitrującą, jest to więc poliester o wzorze sumarycznym $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$. Elementarną cząsteczką celulozy zawiera trzy grupy OH, w których atom wodoru w procesie estryfikacji jest podstawiany grupą nitrową (-NO₂). Jednakże w przypadku omawianej aplikacji korzystna jest niecałkowita estryfikacja grup wodorotlenowych, gdyż w konsekwencji nitroceluloza zawiera dwa rodzaje grup polarnych: nitrową i wodorotlenową.



Rys. 1. Wzór makrocząsteczki celulozy.

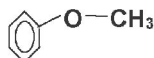
Fig. 1. The cellulose macromolecule structure.

Roztwór bazowy przygotowuje się poprzez rozpuszczenie substancji błonotwórczej w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych. Zastosowane w roztworze wyjściowym rozpuszczalniki organiczne muszą pełnić następujące funkcje: właściwego rozpuszczalnika nitrocelulozy, rozcieńczalnika, regulatora rozlewności błonki i jej plastyczności.

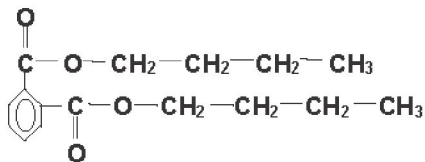
W roli właściwego rozpuszczalnika powinny być użyte substancje polarne, o dużym powinowactwie do wody i o stosunkowo dużej prężności par. Zawartość tego typu rozpuszczalników musi być ściśle określona, gdyż ich nadmiar w wyniku dyfuzji poprzez wytworzoną błonkę wywołuje jej „soczewkowanie”, rozpuszczanie i w konsekwencji dziurawienie.

Nitrocelulozę rozpuszczano w mieszanie alkoholu butylowego (C_4H_9OH) i octanu butylu ($CH_3COOC_4H_9$). W celu obniżenia lepkości oraz zminimalizowania tendencji do „soczewkowania” dodawano octan eteru monobutylowego glikolu dwuetylenowego ($C_4H_9O CH_2 CH_2O CH_2 CH_2OOC CH_3$).

Dodatki hydrofobowe takie jak :



eter fenylometylowy



ftalan dwubutyłu

wprowadzano do roztworu w celu uzyskania odpowiedniej rozlewności, sprężystości i rozmiaru powierzchni błonki .

Wzajemne proporcje wyżej podanych składników były dobierane doświadczalnie tak aby roztwór substancji błonotwórczej spełniał wymagania zarówno zastosowanej techniki, jak też jakości formowanej warstwy .

Napięcie powierzchniowe roztworu (o wytypowanym eksperymentalnie składzie) zmierzone metodą stalagmometryczną wynosi $25,6 \times 10^{-3} N/m$ w temperaturze $20^\circ C$ i jest ~ trzykrotnie niższe od napięcia powierzchniowego wody ($72,75 \times 10^{-3} N/m$). Spełniony więc został warunek rozlewności, a hydrofobowe składniki roztworu zapewniały uzyskiwanie błonek o średnicy rzędu 6 cm.

Zastosowany przez nas roztwór nitrocelulozy przy stosunkowo małej lepkości rzędu 12cP (oznaczonej wiskozymetrem Brookfielda) zawierał wystarczająco dużo substancji błonotwórczej aby zapewnić uzyskanie jednolitej, bezdefektowej monowarstwy.

3. OPIS OPERACJI OSADZANIA WARSTWY NA POWIERZCHNIĘ REZONATORA

Struktury rezonatorowe, jak już wcześniej wspomniano osadzone były na podłoża kwarcowe, mające charakter hydrofilowy. Stanowisko laboratoryjne do nanoszenia warstw wykonano we własnym zakresie.

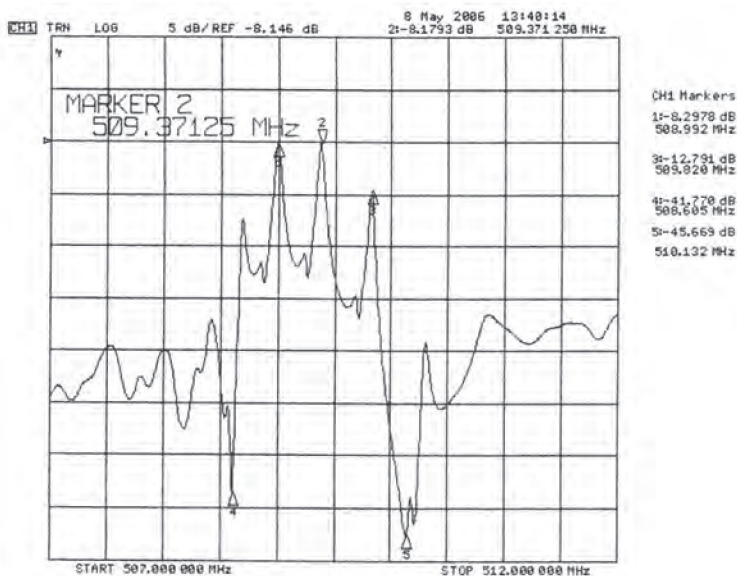
Pojedynczy rezonator kwarcowy umieszczono w odpowiednio skonstruowanej podstawie , zawierającej pionowe bariery o wysokości ($\approx 1,2$ mm) minimalnie większej niż pokrywany podzespół (przepust montażowy i naklejona na niego struktura). Całość zanurzano w świeżo destylowanej i dejonizowanej wodzie. Temperatura kąpieli musi być stała, gdyż napięcie powierzchniowe jest zależne od temperatury. Każda zmiana temperatury wpływa na warunki formowania błonki. Wzrost temperatury wywołuje obniżenie napięcia powierzchniowego, zwiększa się rozlewność

i w konsekwencji rośnie średnica błonki i maleje jej sprężystość. Odpowiednia sprężystość jest bardzo istotnym czynnikiem zapobiegającym rozerwaniu błonki na etapie jej przenoszenia na powierzchnię rezonatora.

Przed operacją formowania błony, powierzchnię wody oczyszczono przy pomocy odpowiedniej ssawki próżniowej a następnie osadzono na niej kroplę roztworu błonotwórczego. Zakraplacz powinien znajdować się tuż nad powierzchnią wody, tak aby zminimalizować przedwczesne odparowywanie lotnych rozpuszczalników. Po ustabilizowaniu się błonki, obniżano poziom wody (z prędkością która nie wywołuje deformacji błonki) aż do momentu w którym powłoka osiadzie na barierach pionowych. Nadmiarowa część błony oraz resztki wody spod warstwy usuwane były skonstruowaną przez nas ssawką próżniową. Po całkowitym wysuszeniu warstwy, proces osadzania można powtarzać wielokrotnie.

4. WPLYW OSADZONYCH WARSTW NA PARAMETRY REZONATORA

Opracowana konstrukcja przetwornikowa jest rezonatorem wielomodowym [4]. Praktycznie uzyskana charakterystyka amplitudowo - częstotliwościowa tego rezonatora przedstawiona jest na Rys. 2.



Rys. 2. Charakterystyka amplitudowo- częstotliwościowa rezonatora z APFP.
Fig. 2. The amplitude-frequency characteristic of the resonator with the APFP.

Rezonatory te charakteryzują się tłumiennością wtrącenia rzędu 8 dB, częstotliwością ~ 500 MHz i dobrocią po obciążeniu impedancją $50 \Omega \approx 9000$ (tłumienność wtrącenia rezonatora jest to tłumienność rezonatora określana przy jego częstotliwości rezonansowej). Dobroć rezonatora jest zdefiniowana ilorazem częstotliwości rezonansowej do szerokości pasma przepustowego na poziomie 3dB $\{Q = f_0 / \Delta f(3dB)\}$. Im węższe pasmo przepustowe tym większa dobroć rezonatora, tym lepiej zdefiniowane maksimum i w związku z tym większa precyzja pracy układu generacyjnego.

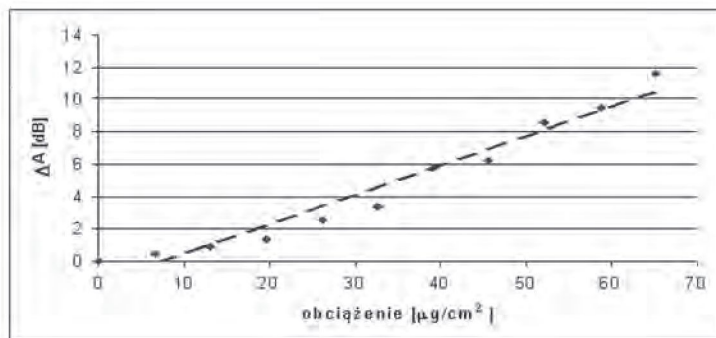
W źródłach literaturowych brak danych dotyczących kwarcowych rezonatorów z APFP obciążonych polimerową warstwą o dobroci rzędu 6000. Dlatego głównym celem przeprowadzonych badań było opracowanie podzespołu z warstwą o aplikacyjnie zadowalającej jakości, zapewniającej możliwie małą redukcję dobroci rezonatora.

Mierzonymi wielkościami są zmiany częstotliwości i tłumienności wtrącenia najwyższego modu (marker 2) wynikające z obciążenia powierzchni rezonatora osadzonymi na nią warstwami nitrocelulozowymi.

Po każdym jednostkowym procesie formowania warstwy wykonywano pomiary i proces powtarzano.

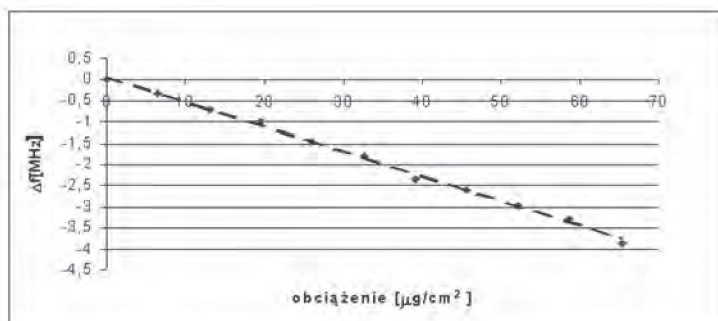
Wymiary struktury rezonatorowej, a więc i pokrywanej warstwą powierzchni wynoszą $17 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$.

Na Rys. 3-5 przedstawiono zmiany tłumienności wtrącenia (ΔA), częstotliwości (Δf) w punkcie minimalnego tłumienia oraz dobroci rezonatora z APFP (Q) w funkcji obciążenia masowego warstwami nitrocelulozowymi.



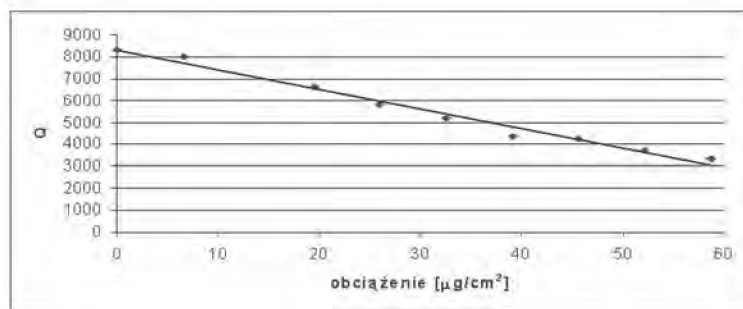
Rys. 3. Zależność zmiany tłumienności wtrącenia (ΔA) od obciążenia powierzchni rezonatora. Liczba dla dziesięciu osadzonych warstw.

Fig. 3. The relation between ΔA and resonator load. Number of the based layers - 10.



Rys. 4. Zależność Δf od obciążenia powierzchni rezonatora. Liczba dla dziesięciu osadzonych warstw.

Fig. 4. The relation between Δf and resonator load. Number of the based layers - 10.



Rys. 5. Zależność Q od obciążenia powierzchni rezonatora. Liczba dla dziesięciu osadzonych warstw.

Fig. 5. The relation between Q and resonator load. Number of the based layers - 10.

Przebiegi funkcji zilustrowane na powyższych rysunkach wskazują że warstwy formowane opracowaną techniką są powtarzalne. Uzyskane rezultaty pozwoliły na ilościowe określenie granicznego obciążenia masowego, przy którym redukcja dobroci rezonatora nie przekracza 30% wartości początkowej i wynosi ona $26 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Masa ta jest równoważna pięciu nałożonym warstwom nitrocelulozy.

Ponieważ w układzie generacyjnym mierzoną wielkością jest częstotliwość, to liniowość odpowiedzi częstotliwościowej rezonatora na oddziaływanie masowe jest wskaźnikiem jego zadowalającej zdolności analitycznej. Powyższe badania umożliwiły także określenie czułości masowej opracowanych rezonatorów oraz rozdzielczości pomiarowej.

Czułość określona na podstawie charakterystyki przetwarzania zdefiniowana wyrażeniem $S = dy/dx$ wynosi $\approx 55 \text{ kHz} / \mu\text{g cm}^{-2}$, a zdolność rozdzielcza szaco-

wana jako najmniejsza różnica wartości oznaczanej powodująca rozróżnialną zmianę wskazań przyrządu jest rzędu $0,002 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ na 100 Hz .

5. WNIOSKI

Duża czułość masowa podzespołów z fala akustyczną na podłożach kwarcowych oraz specyfika struktur rezonatorowych (bardzo wąskie pasmo przepustowe, z wyraźnym minimum tłumienności, dzięki czemu można precyzyjnie określać częstotliwość w układzie generacyjnym) zapewniają teoretycznie wysoką skuteczność detekcji, z drugiej strony limitują wielkość obciążenia masowego, wnoszonego przez warstwy chemicznie czule.

Wykorzystanie więc rezonatorów jako czujników, w przeciwieństwie do linii opóźniających, wymaga stosowania ultracienkich warstw w roli chemoczułych membran. Opracowana przez nas technika formowania monowarstwy nitrocelulozowej zapewniła uzyskanie powtarzalnych, jednolitych pokryć, nie deformujących amplitudowej charakterystyki rezonatora. Warstwa o grubości $\sim 200 \text{ \AA}$ i masie $\sim 3 \mu\text{g}$ wywołała wzrost tłumienności wtrącenia rzędu $0,5\text{dB}$ i redukcję dobroci do wartości 8000. Powyższe parametry zapewniają wysoką precyzję pomiarów. Jednoznacznie zdefiniowane warstwy pozwoliły na oszacowanie czułości masowej opracowanego rezonatora, która wynosi $55 \text{ kHz}/\mu\text{g cm}^{-2}$ i rozdzielczości pomiarowej $2 \times 10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}/100\text{Hz}$.

LITERATURA

- [1] Kato Dai, Kunitake Massashi, Nishizawa Matsuhiko, Matsue Tomokazu, Mizutani Fumio: Amperometric nitric oxide microsensor using two-dimensional cross-linked Langmuir – Blodgett films of polysiloxane copolymer, *Sensors & Actuators B*, 108 1–2 (2005) 384–388
- [2] Shtykov S., Rusanowa T., Yu, Kalach A.V, Pankin K.: Application of Langmuir–Blodgett films as modifiers of piezoresonance sensors, *Sensors & Actuators B*, 114, 1, (2006) 497-499
- [3] Hou Yanxia, Jaffrezic- Renault N., Zhang Aidong, Wan Jialiang, Errachid Abdelhamid: Study of pure urease Langmuir–Blodgett film and application for biosensor development, *Sensors & Actuators B*, 86, 2-3 (2002) 143-149
- [4] Soluch W.: Surface transverse wave asynchronous multimode resonator on quartz., *Electronics Letters*, 41, 16 (2005) 931-933

Praca wykonana w ramach projektu badawczego 3 T10C 013 28

SUMMARY

FORMATION OF THE ULTRA-THIN LAYER AND ITS INFLUENCE ON THE PARAMETERS OF THE STW QUARTZ RESONATOR

Methodology of nitrocellulose monolayers deposition on the STW resonator surface is presented. This method is based on the polymeric membrane formed on the water surface and transferred on the appropriate substrate. The obtained layers were uniform, reproducible and did not have an influence on the amplitude characteristics of the resonator. A slight reduction of the quality factor was observed.

The unequivocal defined layers enabled quantitative determination of resonator parameter changes (center frequency, insertion loss, quality factor) under the influence of the surface load, as well as estimation of the mass- sensitivity and resolution measurements of the subassembly.