

Pengaruh Jenis Pelarut Xilen dan Tetrahidrofurana Terhadap Ketebalan Lapisan Polistiren dengan Metode *Spin Coating*

Eka Rahmawati^{1,3)*}, Fadli Robiandi^{1,3)}, Lalu A. Didik^{1,3)}, Susi Rahayu^{1,3)}, D.J. Djoko H. Santjojo.^{2,3)}, Setyawan P. Sakti^{2,3)}, Masrurroh^{2,3)}

¹⁾ Program Studi Magister Ilmu Fisika, Jurusan Fisika Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

²⁾ Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya

³⁾ Kelompok Penelitian ASMAT

Diterima 18 Agustus 2014, direvisi 30 September 2014

ABSTRAK

Telah dilakukan modifikasi permukaan QCM dengan melakukan pelapisan polimer polistiren (Ps) dengan metode *spin coating*. Polistiren dilarutkan dalam dua jenis pelarut yang berbeda yaitu xilen dan tetrahidrofurana (THF). Teknik pelapisan Ps dilakukan dengan variasi konsentrasi 1%, 2%, 3%, 4%, 5% dan kecepatan putar 1500 rpm, 2000 rpm, 2500 rpm, 3000 rpm, 3500 rpm, dan 4000 rpm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan pelarut xilen dan THF menghasilkan ketebalan lapisan Ps yang berbeda. Berdasarkan perhitungan dengan menggunakan persamaan Sauerbrey diperoleh hasil bahwa dengan pelarut xilen dengan variasi konsentrasi larutan dihasilkan ketebalan lapisan Ps masing-masing sebesar 0,1 μm , 0,28 μm , 0,35 μm , 0,59 μm , dan 0,81 μm . Sementara dengan menggunakan pelarut THF diperoleh ketebalan lapisan Ps sebesar 0,15 μm , 0,43 μm , 0,84 μm , 0,97 μm , 1,28 μm . Sedangkan pada variasi kecepatan putar diperoleh ketebalan Ps dengan pelarut xilen sebesar 0,486 μm , 0,445 μm , 0,432 μm , 0,350 μm , 0,320 μm , 0,290 μm sedangkan ketebalan dengan pelarut THF sebesar 1,05 μm , 0,93 μm , 0,87 μm , 0,84 μm , 0,67 μm , 0,52 μm . Perbedaan ketebalan tersebut dipengaruhi oleh perbedaan tekanan uap masing-masing pelarut, dimana pelarut THF memiliki tekanan uap sebesar 143 mmHg, sedangkan pelarut xilen memiliki tekanan uap sebesar 72 mmHg. Pelarut THF dengan nilai tekanan uap yang lebih tinggi menghasilkan lapisan yang lebih tebal.

Kata kunci : modifikasi permukaan, ketebalan lapisan, THF, xilen, tekanan uap.

ABSTRACT

Surface modification of QCM by applying polystyrene (Ps) as a coating layer has been investigated. The PS layer was coated onto QCM sensor by using *spin coating* method. Polystyrene was dissolved in two different solvents i.e., xylene and Tetrahydrofuran (THF) with various concentration i.e 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and the velocity angular of spin coater were 1500 rpm, 2000 rpm, 2500 rpm, 3000 rpm, 3500 rpm, dan 4000 rpm. The results show that different solvent result in the difference of thickness of polystyrene coating layer. By calculation with the Sauerbrey equation, the thickness of Ps layer using xylene solvent show 0,1 μm , 0,28 μm , 0,35 μm , 0,59 μm , dan 0,81 μm . While by using THF, the thickness of each Ps layer are 0,15 μm , 0,43 μm , 0,84 μm , 0,97 μm , 1,28 μm . On the otherhand, by applying different velocity of spin coater, the thickness of polystyrene with xylene are 0.486 μm , 0.445 μm , 0.432 μm , 0.350 μm , 0,320 μm , 0,290 μm , respectively. Moreover, the thickness of PS layer by using THF show 1.05 μm , 0,93 μm , 0,87 μm , 0,84 μm , 0,67 μm , 0,52 μm . Vapour pressure of each solvent is considered as the main property of solvent which influence the thickness of coating. The vapour pressure of THF (143 mmHg) is higher than the vapor pressure of xylene (72 mmHg), the thickness Ps layer with THF is thicker than that of by xylene solvents.

Keywords : *spin coating*, thickness, THF, xylene, vapour pressure.

PENDAHULUAN

*Corresponding author:

E-mail: rahmawatieka89@gmail.com

Dalam pemanfaatan QCM sebagai

biosensor pendeteksi biomolekul, maka perlu dilakukan pelapisan bahan polimer di atas permukaan QCM. Pelapisan bahan polimer bertujuan untuk menghaluskan permukaan kristal kuarsa dan melindungi elektroda pada kristal kuarsa agar tidak teroksidasi [3]. Prinsip dasar dari sensor QCM adalah pergeseran frekuensi kristal sebanding dengan penambahan massa pada kristal kuarsa. QCM merupakan kristal SiO₂ (kuarsa) yang diapit oleh dua elektrode sehingga dapat menghasilkan potensial listrik sebagai respon terhadap tekanan mekanik yang diberikan [2,5,7]. Bahan elektroda yang biasanya digunakan adalah Au, Ag, Cu, Cr, Ni, dan Pt.

Modifikasi permukaan pada QCM biosensor sudah banyak dilakukan. Salah satu aplikasi yang diharapkan dari adanya perubahan tersebut adalah untuk mengoptimalkan bahan sensor QCM sebagai alat diagnosa suatu penyakit. Penambahan bahan polimer yang berupa lapisan tipis di atas permukaan QCM diharapkan mampu meningkatkan performa dari sensor tersebut. Beberapa parameter yang menjadi fokus dalam memodifikasi permukaan adalah ketebalan lapisan, kekasaran, morfologi, dll. Pada dasarnya deposisi lapisan tipis dapat dilakukan dengan beberapa cara diantaranya dengan proses fisika ataupun proses kimia. Dengan proses fisika misalnya, deposisi lapisan tipis dapat dilakukan dengan metode evaporasi, *spin coating* dan *spray coating* [5].

Teknik pelapisan dengan metode *spin coating* merupakan teknik yang paling baik digunakan untuk menghasilkan lapisan tipis dengan ketebalan seragam yang berkisar antara 0,3 – 5,0 μm pada permukaan substrat yang relatif kecil [7]. Dalam banyak kasus, material pelapis yang digunakan adalah polimer dalam bentuk larutan dimana pelarut yang digunakan mudah menguap [1]. Lapisan dengan ketebalan beragam dapat dihasilkan tergantung pada kombinasi polimer dan pelarut yang digunakan. Ketebalan lapisan merupakan salah satu faktor yang dapat mempengaruhi sifat mekanik dari suatu biosensor.

Terdapat banyak jenis pelarut organik yang digunakan untuk melarutkan polimer. Sifat fisika dan kimia dari masing-masing pelarut dapat menjadi acuan pemilihan pelarut yang disesuaikan dengan kebutuhan pemanfaatan lapisan tipis yang diharapkan.

Penelitian ini bertujuan untuk

mengidentifikasi pengaruh pelarut xilen dan tetrahidrofurana terhadap ketebalan lapisan tipis polistiren di atas permukaan QCM dengan menggunakan variasi konsentrasi larutan polistiren dan kecepatan putaran *spin coater* yang berbeda dalam proses *spin coating*. Dimana ketebalan dihitung dengan menggunakan persamaan Sauerbrey, berdasarkan perubahan frekuensi QCM yang dihasilkan serta berdasarkan hasil *Scanning Electron Microscope* (SEM).

METODE PENELITIAN

Penyiapan Sampel. Larutan polistiren dibuat dengan melarutkan padatan polistiren dalam sejumlah volume pelarut xilen dan tetrahidrofurana. Larutan polistiren dibuat dengan variasi konsentrasi yang berbeda yakni 1%, 2%, 3%, 4% dan 5% berdasarkan persamaan berikut ini,

$$\text{konsentrasi (\%)} = \frac{\text{massa polistiren (gram)}}{\text{volume pelarut (ml)}} \quad (1)$$

Sebelum dilakukan pelapisan dengan polimer polistiren, frekuensi awal QCM (f_0) diukur dengan menggunakan pencacah frekuensi. Selanjutnya larutan polistiren sebanyak 50 μl dideposisi pada permukaan QCM dengan menggunakan metode *spin coating* dengan kecepatan awal putaran *spin coater* 500 rpm dan variasi kecepatan putar akhir 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, dan 4000 rpm dengan lama proses pelapisan selama 60 detik. QCM yang sudah terlapisasi lapisan polistiren kemudian dipanaskan dalam oven dengan suhu 100°C selama 1 jam untuk menghilangkan sisa pelarut. Frekuensi QCM (f_1) setelah dilapisi polistiren diukur kembali untuk mengetahui perubahan frekuensi (Δf) yang dihasilkan.

Karakterisasi *Scanning Electron Microscope* (SEM). Alat karakterisasi SEM Inspect S50 digunakan untuk mengetahui bagian penampang (*cross section*) lapisan tipis sehingga ketebalan lapisan tipis dapat ditentukan secara langsung. Sampel sensor QCM yang telah terlapi polistiren perlu dilakukan coating dengan Au agar tidak terjadi *charging* yang dapat membuat pencitraan SEM menjadi tidak jelas. Sampel dilapisi dengan Au menggunakan alat

sputtering selama 1 menit. Proses *coating* tidak dilakukan dalam waktu lama untuk menghindari terbentuknya lapisan Au yang cukup banyak. Sampel selanjutnya dimasukkan ke dalam holder SEM dan divakumkan untuk beberapa menit. Setelah dilakukan pengaturan perbesaran pada monitor maka pengamatan penampang lapisan pada bagian yang diinginkan dapat dilakukan. Beberapa parameter yang harus diatur pada komputer diantaranya tegangan: 15,0 kV, resolusi: 256 × 192 pixels, *process time*: 4, *image width*: 160,5 μm.

Perhitungan Ketebalan Lapisan dengan Menggunakan Persamaan Sauerbrey. Selain menggunakan SEM, ketebalan Lapisan polistiren diperoleh dari perhitungan dengan menggunakan persamaan Sauerbrey,

$$\Delta f = -2 \frac{f_0^2 \Delta m}{\sqrt{\rho_q \mu_q} A} \quad (2)$$

Dengan substitusi $\Delta m = \rho_{PS} A \Delta h$

$$\Delta h = - \frac{\Delta f \sqrt{\rho_q \mu_q}}{f_0^2 2 \rho_{PS}} \quad (3)$$

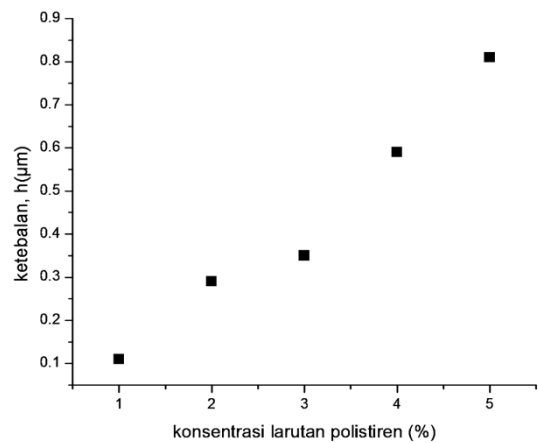
Substitusi $\rho_q = 2,648 \text{ g/cm}^3$ dan $\mu_q = 2,947 \times 10^{-11} \text{ g/cm}^2\text{s}^2$ serta $\rho_{PS} = 1,05 \text{ g/cm}^3$ akan diperoleh persamaan ketebalan polistiren yang terdeposisi di permukaan QCM. Penghitungan ketebalan di atas menggunakan asumsi bahwa polistiren yang terlapisi pada permukaan QCM dalam fase padat sempurna dan memiliki porositas yang kecil.

HASIL DAN PEMBAHASAN

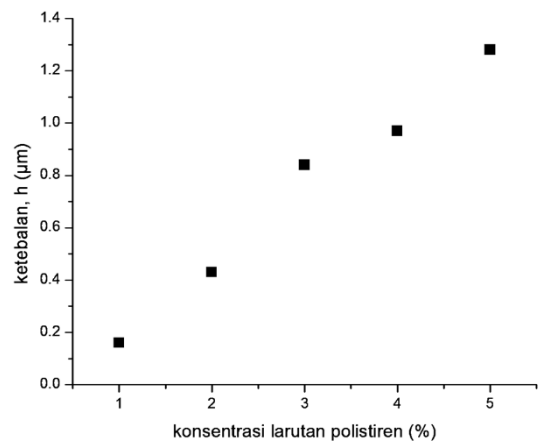
Dari hasil pencacahan frekuensi dan perhitungan ketebalan lapisan polistiren pada permukaan QCM dengan menggunakan persamaan (3) maka diperoleh ketebalan lapisan yang dipengaruhi oleh konsentrasi larutan polistiren yang ditunjukkan pada Gambar 1.

Berdasarkan Gambar 1 dan 2 dapat dilihat bahwa pada kedua jenis pelarut yang digunakan, baik pelarut xilen maupun THF menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi larutan, maka semakin tebal pula lapisan polistiren yang dihasilkan. Dengan menggunakan variasi konsentrasi 1%, 2%, 3%, 4%, 5% diperoleh ketebalan lapisan polistiren dengan menggunakan pelarut xilen secara berturut-turut adalah 0,1 μm, 0,28 μm, 0,35

μm, 0,59 μm, dan 0,81 μm. Sedangkan dengan menggunakan pelarut THF dihasilkan ketebalan 0,15 μm, 0,43 μm, 0,84 μm, 0,97 μm, 1,28 μm.



Gambar 1. Pengaruh konsentrasi larutan polistiren dengan pelarut xylene terhadap ketebalan lapisan polistiren di atas QCM.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi larutan polistiren dengan pelarut THF terhadap ketebalan lapisan polistiren di atas QCM

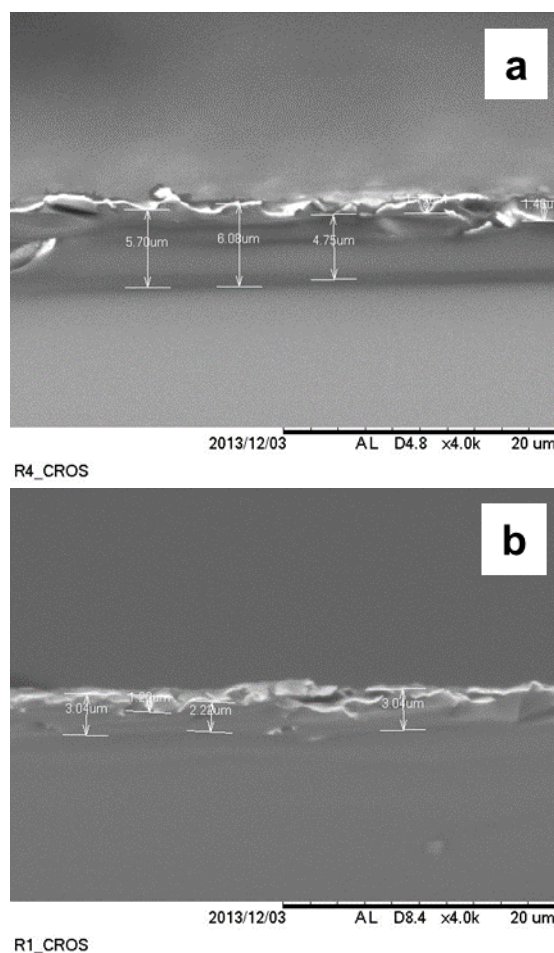
Peningkatan konsentrasi larutan akan dengan cepat menurunkan ketidakseragaman lapisan. Selama pada proses *coating* berlangsung, maka sejumlah pelarut akan menguap. Hal ini menyebabkan peningkatan konsentrasi polimer secara cepat yang menyebabkan peningkatan viskositas. Setelah terjadinya penguapan pelarut, lapisan polimer *uniform* akan terbentuk. Akan tetapi, lapisan polimer yang baru terbentuk masih dalam keadaan belum stabil dan masih terdapat sisi pelarut. Menghilangnya sebagian besar pelarut, menyebabkan pergerakan rantai terhambat. Pelarut yang tersisa tersebut akan dapat

mempengaruhi pergerakan rantai dan kehomogenan [4].

Jika ditinjau pada jenis pelarut yang digunakan maka terdapat perbedaan hasil ketebalan yang cukup jauh antara lapisan polistiren dengan menggunakan pelarut xilen dan THF walaupun pada konsentrasi yang sama. Misalnya pada konsentrasi larutan 3%, ketebalan lapisan yang dihitung dengan persamaan (3) berturut-turut dengan menggunakan pelarut xilen dan THF adalah 0.35 μ m dan 0.84 μ m. Hal ini dapat dijelaskan bahwa pemilihan jenis pelarut yang berbeda akan mempengaruhi beberapa karakteristik fisika maupun kimia dari lapisan yang dihasilkan. Salah satu sifat yang dimiliki oleh pelarut yang dapat mempengaruhi lapisan tipis adalah nilai tekanan uap. Nilai tekanan uap masing-masing pelarut THF dan xilen berturut-turut 143 mmHg (pada suhu 20 °C) dan 6,72 mmHg (pada suhu 21°C). Semakin besar nilai tekanan uap pelarut maka semakin besar pula nilai ketebalannya. Meningkatnya nilai tekanan uap menyebabkan pelarut akan menguap lebih cepat, sehingga lapisan polimer akan lebih cepat “membeku” pada saat proses pelapisan. Polimer yang kehilangan pelarut akan memiliki sedikit waktu untuk menjadi lebih tipis dan penyebaran menjadi tidak merata. Penguapan pelarut tergantung pada transfer massa dari cair ke fase gas, kondisi aliran fluida dalam fase gas dan juga lama putaran. Evaporasi yang rendah menyebabkan aliran yang lebih radial, sehingga lapisan menjadi lebih tipis. Selain itu evaporasi yang lebih lama menyebabkan aliran fluida yang lebih lama di atas lapisan. Menyisakan ketebalan lapisan yang lebih homogen, lebih tipis dan padat seragam. [6].

Berdasarkan hasil *cross section* dengan menggunakan SEM diperoleh citra pada Gambar 3, dapat diketahui bahwa ketebalan dari lapisan polistiren yang diukur pada 4 titik yang berbeda dapat dilihat pada Tabel 1. Dari empat titik pengukuran ketebalan dengan menggunakan SEM, ketebalan lapisan dengan menggunakan pelarut THF menghasilkan ketebalan yang cukup beragam. Keragaman ketebalan yang lebih sedikit dihasilkan pada lapisan polistiren dengan pelarut xilen. Keberagaman ketebalan tersebut dapat mengindikasikan bahwa tingkat kehomogenan lapisan yang dihasilkan berbeda untuk masing-masing pelarut yang digunakan. Dimana dapat

disimpulkan bahwa lapisan polistiren dengan menggunakan pelarut xilen lebih homogen dibandingkan dengan lapisan polistiren dengan menggunakan pelarut THF. Baik pengukuran dengan menggunakan persamaan Sauerbrey maupun dari hasil pengukuran SEM, ketebalan lapisan polistiren lebih besar pada permukaan QCM dengan menggunakan pelarut THF.



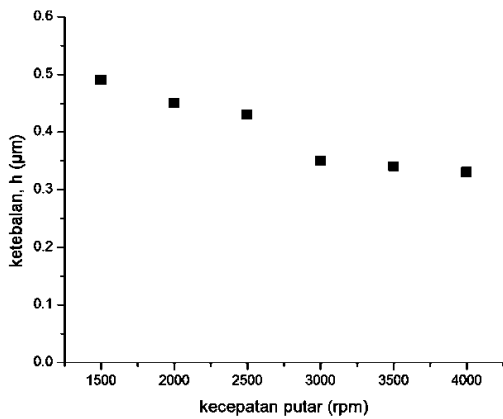
Gambar 3. Hasil *Cross section* dari SEM yang menunjukkan ketebalan lapisan polistiren, a) menggunakan pelarut THF, b) menggunakan pelarut xilen (perbesaran 6000 X)

Tabel 1. Ketebalan lapisan polistiren di atas QCM dengan menggunakan pelarut yang berbeda.

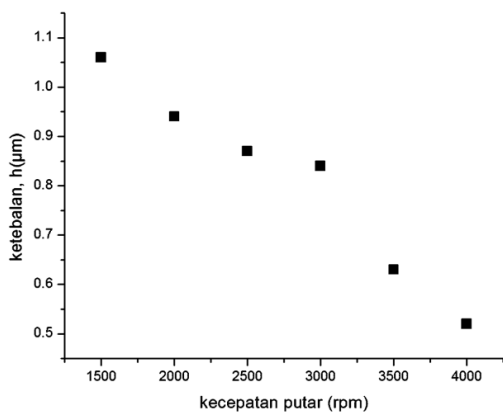
Pelarut	Ketebalan (μ m)				Rata Ketebalan (μ m)
	1	2	3	4	
THF	5,70	6,08	4,75	1,46	4,50
Xilen	3,04	1,2	2,22	3,04	2,38

Selain menggunakan variasi konsentrasi larutan, lapisan polistiren juga dihasilkan dengan mengaplikasikan kecepatan putar yang bervariasi pada proses *spin coating*. Berikut

grafik pengaruh kecepatan putar terhadap ketebalan lapisan polistiren yang dilarutkan dengan pelarut xilen,



Gambar 4. Pengaruh kecepatan putar *spin coater* terhadap ketebalan lapisan polistiren yang dilarutkan dengan xilen di atas QCM.

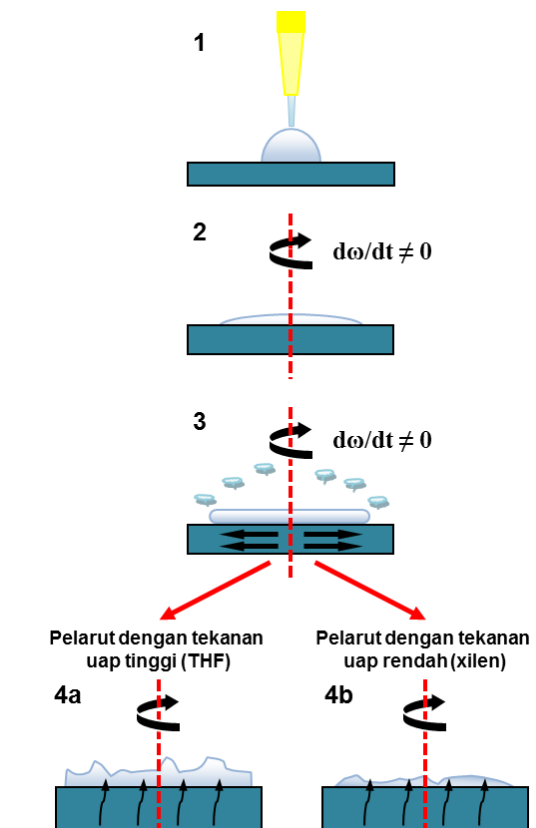


Gambar 5. Pengaruh kecepatan putar *spin coater* terhadap ketebalan lapisan polistiren yang dilarutkan dengan THF di atas QCM

Pada proses *spin coating*, kecepatan putar akan mempengaruhi ketebalan lapisan tipis. Semakin besar kecepatan putar yang diaplikasikan, maka ketebalan lapisan akan semakin berkurang. Pada gambar grafik 4 dan 5 dapat dilihat bahwa penambahan kecepatan putar akan menyebabkan ketebalan lapisan polistiren semakin menipis. Hal ini berlaku, baik pada lapisan dengan menggunakan pelarut xilen maupun THF. Dengan menggunakan pelarut xilen diperoleh ketebalan lapisan dengan variasi kecepatan putar 1500 rpm, 2000 rpm, 2500 rpm, 3000 rpm, 3500 rpm, 4000 rpm secara berturut-turut adalah 0,486 μm, 0,445 μm, 0,432 μm, 0,350 μm, 0,320 μm, 0,290 μm. Sedangkan dengan menggunakan pelarut THF

diperoleh ketebalan dengan variasi kecepatan yang sama, secara berturut-turut adalah 1,05 μm, 0,93 μm, 0,87 μm, 0,84 μm, 0,67 μm, 0,52 μm.

Gambar 5 merupakan grafik yang menunjukkan pengaruh kecepatan putar terhadap ketebalan lapisan dengan menggunakan pelarut tetrahydrofuran (THF). Kecepatan putar yang meningkat menyebabkan, banyaknya larutan polistiren yang terbuang pada saat proses *spin coating*, sehingga mempengaruhi ketebalan lapisan yang semakin berkurang. Pada proses *spin coating*, larutan polistiren yang diteteskan akan disebarkan secara merata karena adanya gaya sentrifugal. Akibatnya lapisan akan mengalami penipisan selama perputaran. Untuk mendapatkan lapisan yang homogen, terdapat beberapa faktor yang harus diperhatikan diantaranya laju evaporasi pelarut, viskositas cairan, konsentrasi larutan, kecepatan dan waktu putar [8].



Gambar 6. Pengaruh tekanan uap pada proses terbentuknya lapisan selama proses *spin coating* dengan menggunakan pelarut yang berbeda

Gambar 6 di atas merupakan ilustrasi terbentuknya lapisan polistiren pada permukaan

QCM selama proses *spin coating*, dimana jenis pelarut yang digunakan berbeda yaitu THF dan xilen. Berdasarkan ilustrasi Gambar 6 dapat dilihat bahwa ketika proses *spin coating* berlangsung terjadi penipisan lapisan akibat adanya percepatan *spin coater* (proses 2 dan 3), dimana sebagian larutan terbuang ke arah luar. Pada saat percepatan konstan (proses 3), lapisan mulai terbentuk. Lapisan yang terbentuk akan dipengaruhi oleh tekanan uap pelarut yang digunakan. Semakin besar nilai tekanan uap pelarut, maka lapisan yang terbentuk akan semakin tebal dan kasar. Sebaliknya jika tekanan uap yang dimiliki oleh pelarut rendah, maka lapisan yang dihasilkan tipis dan terlihat lebih homogen (proses 4a dan 4b).

KESIMPULAN

Ketebalan lapisan polistiren dapat dipengaruhi oleh jenis pelarut yang digunakan yaitu xilen dan THF. Salah satu sifat pelarut yang dapat mempengaruhi ketebalan lapisan adalah nilai tekanan uap yang dimiliki oleh pelarut. Nilai tekanan uap yang tinggi yang dimiliki THF akan menghasilkan lapisan yang tebal dan kasar. Demikian sebaliknya, nilai tekanan uap yang rendah yang dimiliki xilen menghasilkan lapisan polistiren yang lebih tipis dan homogen. Lapisan polistiren yang diperoleh dari variasi dan kecepatan putar yang sama namun dilarutkan dalam pelarut yang berbeda menghasilkan ketebalan lapisan polistiren yang berbeda. Konsentrasi larutan yang semakin tinggi akan menghasilkan ketebalan yang semakin tinggi pula. Namun kecepatan putar yang semakin tinggi akan menghasilkan ketebalan yang semakin rendah.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih ditujukan kepada DIKTI yang telah

berpartisipasi mendanai proyek ini. Rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada grup penelitian ASMAT (*Advance System Material and Technology*) yang telah menaungi penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Christofer B. Walsh, E. I. (2003). Ultra Thin PMMA Film Spin-Coated From Toluena Solution. *Thin solid film. Elviesier*, 429(1-2): 71-76.
- [2] Feng, Tan dan Huang Xian He. (2013). Relations between Mass Change and Frequency Shift of QCM Sensor in Contact with Viscoelastic Medium. *Chinese Physical Society*, 30(5) .2013. 050701
- [3] Jie. (2006). *Technical Background, Application and Implementation of QCM System*. Jhyvaskyla, finlandia, departemen of physics.
- [4] Lawrence, C. J. dan W. Zhou. (1991). Spin coating of non-Newtonian fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 39(2): 137-187.
- [5] Mecea, V. M. (2006). Is Quartz Crystal Microbalance really a mass sensor? *Sensor and Actuators A* **128**:270 – 277
- [6] Rabilloud, G. (2000). High-Performance Polymers, Polyimides in Electronics Editions Technip. Paris.
- [7] Sakti, S.P, et al. (2012). Improvement of Biomolecule Immobilization on Polystyrene Surface by Increasing Surface Roughness. *J Biosensor and Bioelectron* 3(3), 1000119
- [8] Seshan, K., (2002). Deposition Technology and Application. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications*. K. Seshan. Norwich, Noyes Publications: 11.