

旋涂法制备声表面波化学传感器膜的研究

付曙霞^{1,2}, 马晋毅³, 江洪敏³, 黄发荣¹

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院特种功能高分子材料及其相关技术教育部重点实验室, 上海 200237;

2. 中国船舶重工集团公司第七一八研究所, 河北 邯郸 056027; 3. 中国电子科技集团公司第 26 研究所, 重庆 400060)

摘 要: 声表面波化学传感器因高灵敏、便携而快速等优点被用来检测有毒有害气体。聚合物在声表面波敏感器件表面的旋涂技术是研究的热点。用旋涂法把溶于丙酮的氟硅氧烷聚合物溶液在声表面波器件表面制备成膜。通过网络分析仪, 对在基片不同的旋涂区域和不同聚合物粘度对敏感芯片的品质因数和插入损耗的变化的分析、对比, 确定环基片中心区为成膜的最佳旋涂区域, 聚合物溶液增比粘度小于 0.34 时对成膜质量影响较小。

关键词: 声表面波; 化学传感器; 聚合物; 粘度; 成膜

中图分类号: TN212

文献标识码: A

Study on SAW Sensor Polymer Film Prepared with Spin-coating Method

FU Shuxia^{1,2}, MA Jinyi³, JIANG Hongmin³, HUANG Farong¹

(1. Key Lab. of Specially Functional Polymeric Material and Related Technology of Ministry of Education, School of Materials Science & Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. The 718th Research Institute of CSIC, Handan 056027, China;

3. 26th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China)

Abstract: Surface acoustic wave (SAW) gas sensor is often used to monitor toxic or hazardous gases, for it exhibits high sensibility, convenience, fast response and other advantages. The spin-coating technique of the polymer film on the surface of SAW sensing device has become a hot spot. In this method, the Silicon-based fluoroalcohol polymer is dissolved in acetone and coated on the surface of SAW device using spin coating method. By a network analyzer, the quality factor (Q) and insertion losses (dB) are measured to determine the influence of different areas of SAW gas sensors and different viscosity of polymer to prepare SAW gas sensors. It is concluded that the ring center area on surface acoustic wave substrate is the best film area and specific viscosity less than 0.34 should be accepted.

Key words: surface acoustic wave; gas sensor; polymer; viscosity; film

0 引言

当前世界局部战争的热化和现代恐怖事件的屡次发生, 使世界各国广泛重视有毒气体和工业废气的快速、现场检测, 防范类似事件的发生^[1]。具有体积小、灵敏度高、响应时间快等优越性的声表面波 (SAW) 传感器在近年来被应用到有毒气体的检测上^[2-4]。SAW 化学传感技术是声学、电子学和材料学相结合的一门新兴边缘学科。因为 SAW 器件本身对气体或蒸气不具有选择性, 为使 SAW 器件具有气敏传感作用, 需在 SAW 器件上添加一层气敏化学膜, 即在 SAW 的传播路径上覆盖一层选择性敏感膜, 吸附了气体的薄膜会导致 SAW 器件频率

变化, 这种频率的变化易测量, 精确测量频率的变化可测得气体的浓度, 实现自动化监测。SAW 化学传感器依赖于 SAW 器件表面敏感膜的性质, 敏感材料与 SAW 器件的一体化是其主要特征。SAW 化学传感器的难点之一是涂敷敏感膜层的制备工艺, 成膜技术会直接影响传感器的性能。选用不同的敏感材料, 采用的成膜技术也不同。成膜材料由金属 (Pd、Pt 等)、金属氧化物 (WO_3 、 ZnO 、 SO_2 、 TiO_2 + 贵金属) 发展到有机/聚合物材料。由于聚合物可根据需要的物理化学性能选择单体进行聚合, 目前已成为 SAW 化学传感器的敏感材料主要研究方向^[5-7]。聚合物在 SAW 器件上的成膜质量

收稿日期: 2011-05-09

作者简介: 付曙霞 (1971-), 女, 河北省邯郸市人, 高级工程师, 博士生, 主要从事新型功能材料的研究和开发工作。E-mail: fshx718@163.com

直接影响声表面波传感器的性能,成膜厚度、均匀性是衡量成膜效果的重要指标。

目前较常见的成膜方法有滴涂法、旋涂法、喷涂法、LB 拉膜法、分子自组装机、溅射法、有机化学气相沉积法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法及脉冲激光沉积等^[8]。滴涂法简单易行,将聚合物溶液滴在 SAW 器件表面,依靠重力和表面张力,铺展成膜,干燥后得到固态薄膜,但成膜均匀性较差;喷涂法是利用喷涂设备将聚合物溶液喷涂于指定位置,因聚合物溶液具有粘性,易堵塞喷头;LB 法是单分子膜成膜技术,需要成膜分子一端具有亲水基,另一端具有疏水基,在 LB 拉膜机的控制下,可堆积成多层膜和复合膜,它不适合高分子聚合物;分子自组装机主要是依靠不同分子间相互作用形成自组装机,是一种适合使有机分子自发地形成有序膜的技术;溅射法、有机化学气相沉积法及脉冲激光沉积等,使用的设备较昂贵,广泛应用较难;旋涂甩胶是最早发展、应用最广的一种制膜方法,其工作原理是将聚合物溶液滴在固定好的基片上,进行旋转甩出大部分聚合物溶液,只有少部分溶液留在基片上,溶液在表面张力和旋转离心力的联合作用下,形成均匀的超薄膜,厚度可从几纳米至几微米。

1 实验

1.1 SAW 化学传感器的制作工艺

SAW 化学传感器的制作工艺过程^[9]如图 1 所示。

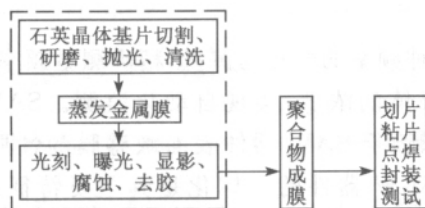


图 1 SAW 化学传感器制作工艺

1.2 聚合物溶液制备

称取不同质量的聚氟硅氧烷聚合物,用丙酮溶剂溶解至容量瓶,采用超声波振荡促进溶解,完全溶解至成淡黄色透明溶胶。配制成 X_1 、 X_2 、 X_3 3 种不同浓度的聚合物溶液。聚合物溶液粘度测量采用乌氏粘度计。实验温度 20 ℃。

1.3 SAW 化学传感器聚合物成膜工艺

本实验旋涂成膜采用型号为 Gamma80 的旋涂机,转速为 3 000 r/min。利用旋转产生的离心力原理,将聚合物溶液均匀甩开、平铺到 SAW 基片表

面。

对 SAW 基片上划分取样区域,进行成膜工艺研究,如图 2 所示。图中, f_0 为设计的参比频率, f_1 为设计的检测频率,其中 f_0 略小于 f_1 。 X_{n-1} 至 X_n 为取样时的不同区域(n 是聚合物采用聚氟硅氧烷材料,稀释为 X_1 、 X_2 、 X_3 3 种不同浓度的聚合物溶液)。

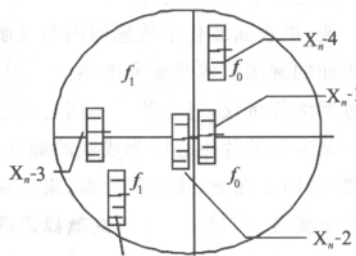


图 2 SAW 石英晶体基片取样区域

1.4 SAW 化学传感器性能表征

采用网络分析仪(安捷伦 E5070B)对旋涂成膜后的 SAW 化学传感器敏感器件进行电性能测试分析,运用扫描电镜进行表面形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 旋涂区域对声表面波传感器敏感器件的影响

聚合物溶液进行旋涂成膜后,在石英晶体基片上不同的区域进行 SAW 芯片取样分析,取样区域划分见图 2。

取样后进行电性能测试,测试值如表 1 所示。其中品质因数 Q 是中心频率和带宽的比值(f_{cent}/BW)^[10],其值是决定振荡器频率稳定性的重要参数

表 1 旋涂区域对声表面波传感器的影响

	样品 1		样品 2	
	Q	插入损耗/dB	Q	插入损耗/dB
X_2-1	6 490	12.1	/	/
X_2-2	5 789	12.5	5 926	12.6
X_2-3	4 287	14.9	4 379	14.1
X_2-4	3 326	17.6	3 571	17.4
X_2-5	5 060	14.4	4 236	14.3

	样品 3		样品 4	
	Q	插入损耗/dB	Q	插入损耗/dB
X_2-1	/	/	/	/
X_2-2	5 359	12.8	5 390	12.7
X_2-3	5 876	12.7	4 786	14.3
X_2-4	5 069	14.2	4 860	16.2
X_2-5	5 814	15.5	3 212	17.7

注:表中样品 1~5 为同一取样区域随机样品编号, X_2-1 ~ X_2-5 是浓度为 X_2 时图 2 中所示的不同取样区域。

之一,采用高Q值金属条反射栅双端对SAW谐振器作为SAW传感器的敏感元件,可以提高SAW传感器的灵敏度和分辨率。插入损耗是输入功率对输出功率以分贝表示的比值,SAW化学传感器敏感器件涂覆的敏感膜层越厚,SAW谐振器插入损耗就越大,对化学气体的响应值也越大,那么SAW传感器的灵敏度就越高。但SAW谐振器的插入损耗大会导致SAW振荡电路的功耗增加,使SAW振荡器频率稳定度降低,从而降低SAW传感器的灵敏度。综合考虑以上两方面的影响,覆膜后SAW敏感器件的插入损耗一般不大于18 dB。

由表1可知,在石英晶片的中心区域X₂-1取样,其Q值大于6 000,插入损耗(dB)较小,说明聚合物敏感层较薄;远离石英晶片的中心区域X₂-4、X₂-5取样,其Q值离散性较大,插入损耗也较大,说明因离心力作用,聚合物在石英晶片边缘较厚,SAW化学传感器芯片上的聚合物厚膜不均匀。在石英晶片的X₂-2、X₂-3取样,Q值和插入损耗分布较为均匀,这是因为当高分子溶液受到旋转剪切作用,流体的流动是轴向对称的圆环。弹性液体沿圆环流动时,沿流动方向的法向应力在圆环上产生的拉力、液体在垂直于流层的方向上的法向拉力及与轴平行方向上的法向英里分量的作用及重力作用下,使内层液体向外层液体挤压,产生以上现象^[12]。

2.2 聚合物粘度对SAW化学传感器敏感器件电性能的影响

聚合物溶液的流动速度和聚合物的平均分子量及聚合物浓度有关。高分子聚合物溶液的性质随浓度的不同有很大的变化,在浓度1%以下的稀溶液,粘度很小且很稳定,在没有化学变化的条件下其性质不随时间而变;当溶液浓度变大时,高分子链相互接近甚至相互贯穿而使链与链之间产生物理交联点,使体系产生冻胶或凝胶,呈半固体状态而不能流动。

用乌氏粘度计测定该聚合物溶液的粘度。溶液粘度的浓度依赖性的方程式很多,都是从经验得出的,最原始的也是用的最多的公式^[12-13]:

$$\eta_{sp}/C = [\eta]/(1 - k[\eta]C) \quad (1)$$

式中: η_{sp} 为增比粘度; $[\eta]$ 为极限粘度或特性粘度; C 为浓度; k 为常数。 k 是一个与浓度无关的常数,式(1)可改写为Schulz-Blaschke方程式:

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k[\eta]\eta_{sp} \quad (2)$$

当 $k[\eta]C \ll 1$ 时,可得Huggins方程式:

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C \quad (3)$$

当 $k=1/3$ 时,令 $\beta=1/2-k$,式(3)可改写为Kraemer方程式:

$$\ln \eta_r/C = [\eta] + \beta[\eta]^2 C \quad (4)$$

把测量不同浓度聚合物的粘度代入式(3)、(4),可得 η_{sp}/C 和 $\ln \eta_r/C$ 的浓度依赖性的两条曲线,如图3所示。

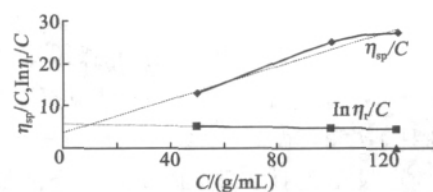


图3 η_{sp}/C 和 $\ln \eta_r/C$ 的浓度依赖性

由图3可知,增比粘度 η_{sp} 和浓度 C 的比值对 C 图不呈线性,浓度较高,曲线向下弯曲; η_{sp}/C 与 $\ln \eta_r/C$ (相对粘度 η_r)相交在 $C>0$ 处,说明常数 $k>1/3$,所以溶液粘度的浓度依赖性Huggins方程式,外推 $\eta_{sp}/C-C$ 至 $C=0$ 处,即为极限粘度 $[\eta]$,可推算各浓度下的粘度。

当旋转速度、温度、滴胶量等为定值时,通过改变溶液浓度大小调节溶液的粘度,可在SAW化学传感器上得到聚合物不同的膜层厚度,如表2所示。

表2 聚合物浓度对SAW化学传感器电性能的影响

增比粘度	样品 1		样品 2	
	Q	插入损耗/dB	Q	插入损耗/dB
0.36(X ₁ -2)	4 760	14.3	5 500	13.3
0.34(X ₂ -2)	5 789	12.5	5 926	12.6
0.25(X ₃ -2)	5 154	12.6	5 200	12.6
增比粘度	样品 3		样品 4	
	Q	插入损耗/dB	Q	插入损耗/dB
0.36(X ₁ -2)	5 464	12.9	5 428	13.2
0.34(X ₂ -2)	5 359	12.8	5 390	12.7
0.25(X ₃ -2)	5 018	12.6	5 036	13.8

在表2中,在同一涂覆区中,增比浓度大时,其Q值分布不均匀,插入损耗较大,说明膜层厚度较厚和成膜均匀性较差;增比浓度减小,Q值和插入损耗分布趋于均匀。这是因为高分子稀溶液多属于牛顿流体,剪切应力随粘度增大而增大,内层液体向外层液体挤压力加大,引起膜厚增加。

2.3 表观形貌

对比覆膜前后的声表面波芯片的表观形貌,图4(a)为声表面波芯片空白时的SEM图,图4(b)为覆膜后的扫描电镜图。比较SAW芯片上成膜前后

的形貌,可以看到成膜基本均匀。

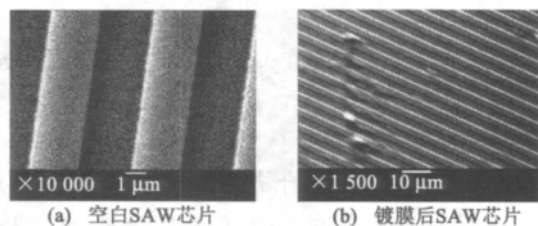


图4 SAW芯片上的SEM图

3 结论

通过旋涂法涂覆 SAW 化学传感器聚合物膜的实验,在 SAW 基片上选择了 5 个取样区域进行分析,用 3 种粘度的氟硅氧烷聚合物溶液完成了 SAW 传感器的小批量覆膜实验,通过网络分析仪对传感器的品质因数(Q)及插入损耗进行了测试和比较。由实验得到了以下结论:

1) 在 SAW 基片上进行聚合物涂覆,中心区域成膜较薄,边缘区域成膜较厚及不均匀,最佳的成膜区域为 SAW 基片环中心的区域。

2) 在 3 000 r/min 的旋转速度时,氟硅氧烷聚合物稀溶液的粘度对成膜质量影响不明显;但增比粘度大于 0.34 时,也会影响成膜质量。

参考文献:

- [1] 马晋毅,江洪敏,李燕,等. 声表面波化学战剂气体传感器的研究[J]. 压电与声光, 2008, 30(5): 525-527.
MA Jinyi, JIANG Hongmin, LI Yan, et al. Study on SAW gas sensor for chemical warfare agent[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2008, 30(5): 525-527.
- [2] 刘积学,马晋毅,江洪敏,等. 声表面波多参数传感器发展及应用(1)[J]. 压电与声光, 2008, 30(5): 521-524, 527.
LU Jixue, MA Jinyi, JIANG Hongmin, et al. SAW multi-parameter sensor development and application(1)[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2008, 30(5): 521-524.
- [3] 潘勇,刘卫卫,赵建军,等. 声表面波技术在化学战剂检测中的研究及发展[J]. 化学传感器, 2004, 24(2): 8-14.
PAN Yong, LIU Weiwei, ZHAO Jianjun, et al. The studies and developments of surface acoustic wave used in the detection of chemical warfare agents[J]. Chemical Sensors, 2004, 24(2): 8-14.
- [4] 施云芬,施云波,孙墨杰,等. 酞菁钼-聚苯胺修饰声表面波传感器及含磷毒气的检测[J]. 半导体学报, 2008, 29(5): 998-1002.
SHI Yunfen, SHI Yunbo, SUN Mojie, et al. A PdPc-PANI modified SAW sensor and phosphorous-containing toxic gas detection[J]. Journal of Semiconductors, 2008, 29(5): 998-1002.
- [5] ADHIKARI B, MAJUMDAR S. Polymers in sensor applications[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(7): 699-766.
- [6] ALIZADEH T, ZEYNALI S. Electronic nose based on the polymer coated SAW sensors array for the warfare agent simulants classification[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 129(1): 412-423.
- [7] GRATE J W. Hydrogen-bond acidic polymers for chemical vapor sensing[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(2): 726-745.
- [8] 应智花. 甲基膦酸二甲酯质量敏感型气体传感器的制备及特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2008.
- [9] 朱长纯, 卢文科. 声表面波式小波变换器件与应用[M]. 北京: 国防科技出版社, 2004.
- [10] 罗伯特. A. 威特. 频谱和网络测量[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1997.
- [11] 杨峰, 张晓卫. 磁光盘甩胶工艺研究[J]. 电子工艺技术, 1997, 18(4): 152-153.
YANG Feng, ZHANG Xiaowei. Study of magneto-optic disks lacquering techniques[J]. Electronics Preeess Technology, 1997, 18(4): 152-153.
- [12] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005.
- [13] 刘元俊, 陈惠钊. 聚合物粘度的测量标准及特性粘数的获得[J]. 工程塑料应用, 1997, 25(4): 36-39.
LIU Yuanjun, CHEN Huizhao. Polymer viscosity measurement standard and obtaining of the intrinsic viscosity[J]. Engineering Plastics Application, 1997, 25(4): 36-39.