

Pengaruh Laju Deposisi Terhadap Morfologi Lapisan Zinc Phthalocyanine (ZnPc) di Atas Permukaan Polistiren/QCM dengan Proses Evaporasi Vakum

Fadli Robiandi^{1,3)*}, Lalu A. Didik^{1,3)}, Eka Rahmawati^{1,3)}, Susi Rahayu^{1,3)}, Masruroh^{2,3)}, Setyawan P. Sakti^{2,3)}, D.J. Djoko H. Santjojo^{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 21 Juli 2014, direvisi 19 September 2014

ABSTRAK

Telah dilakukan deposisi lapisan Zinc Phthalocyanine (ZnPc) di atas lapisan polistiren dengan menggunakan metode evaporasi vakum. Lapisan polistiren dideposisikan pada permukaan substrat quartz crystal microbalance (QCM) dengan menggunakan spin coater. Lapisan ZnPc dideposisikan dengan menggunakan evaporator vakum dengan tiga variasi laju deposisi, yaitu: $1,39 \times 10^{-4}$, $8,08 \times 10^{-2}$ dan $7,41 \times 10^{-1}$ $\mu\text{m/s}$. morfologi lapisan dan kekasaran permukaan dianalisis dengan SEM dan alat pengukur kekasaran permukaan TMS-1200 TopMap. Dari hasil SEM terlihat bahwa struktur lapisan ZnPc yang dihasilkan dengan laju deposisi $1,39 \times 10^{-4}$ dan $8,08 \times 10^{-2}$ $\mu\text{m/s}$ memiliki ukuran pori dan serat ZnPc yang lebih kecil dari pori dan serat yang dihasilkan dengan laju deposisi $7,41 \times 10^{-1}$ $\mu\text{m/s}$. Peningkatan laju deposisi dapat mengakibatkan banyak molekul ZnPc yang berikatan dan membentuk serat, sehingga terbentuk serat dalam ukuran yang besar. Akibat semakin banyak molekul yang berikatan membentuk serat yang lebih besar, menyebabkan volume rongga atau pori meningkat. Laju deposisi dapat mempengaruhi kekasaran permukaan lapisan ZnPc dan nilai kekasaran permukaan proporsional dengan morfologi lapisan. Berdasarkan hasil analisis TMS-1200 TopMap, Lapisan dengan laju deposisi $7,41 \times 10^{-1}$ $\mu\text{m/s}$ memiliki tingkat kekasaran permukaan lapisan yang paling tinggi, yaitu 1310nm.

Kata kunci : ZnPc, evaporasi vakum, laju deposisi, morfologi, kekasaran permukaan.

ABSTRACT

Deposition of zinc phthalocyanine (ZnPc) layer on top polistiren surface by vacuum evaporation method has been investigated. PS layer was coated on QCM surface by spin coater and ZnPc layer was deposited on its surface by vacuum evaporator with three variation of deposition rate, i.e 1.39×10^{-4} , 8.08×10^{-2} dan 7.41×10^{-1} $\mu\text{m/s}$. The morphology and surface roughness of ZnPc layer was observed by scanning electron microscope (SEM) and non-contact topography measurement system TMS-1200 TopMap. SEM image of ZnPc layer with deposition rate of 1.39×10^{-4} , 8.08×10^{-2} and 7.41×10^{-1} $\mu\text{m/s}$ shows porous and fibre like structure. The size of pores and fibre structures of ZnPc layer that produced by deposition rates of 1.39×10^{-4} and 8.08×10^{-2} $\mu\text{m/s}$ is smaller than size of pores and fibre that produced by 7.41×10^{-1} $\mu\text{m/s}$. Moreover, increasing the deposition rate result a lot of ZnPc molecules make a bonding as fibrous result in the volume of fibrous increasing. Moreover, the increasing fibre size result pores volume increase. Therefore deposition rate can affect surface roughness, and roughness value is proportional to morphology of ZnPc layer. Based on result of TMS-1200 TopMap, the highest roughness level is 1310 nm, it's found on the ZnPc layer that produced by deposition rate of 7.41×10^{-1} $\mu\text{m/s}$.

Keywords : ZnPc, vacuum evaporation, deposition rate, morfology, surface roughness.

PENDAHULUAN

*Corresponding author:
E-mail: fadlirobiandi@gmail.com

Metal phthalocyanine (MPc) telah

ditemukan sejak 1930 dan telah digunakan secara luas sebagai pigmen atau zat pewarna pada plastik, permukaan logam dan kain [1]. Penelitian terkait karakteristik dan pemanfaatan MPC semakin banyak dilakukan, sehingga aplikasi MPC tidak terbatas sebagai pewarna namun juga berpotensi diaplikasikan dibidang medis (seperti *photodynamic therapy*), komponen elektro optik, agen foto konduksi, optik nonlinier dan solar sel [2-4]. Beberapa aplikasi material ini memiliki perilaku semikonduktor pada lapisan tipis. Di samping itu, MPC mempunyai karakteristik kestabilan termal dan kimia serta tidak larut dalam air [5]. Dewasa ini, lebih dari 40 MPC telah diuji coba dan dihasilkan banyak jenis senyawa *phthalocyanine* yang berbeda [6].

Salah satu jenis MPC adalah *zinc phthalocyanine* (ZnPc). Rumus kimia dari ZnPc adalah $C_{32}H_{16}N_8Zn$ [7]. ZnPc memiliki kelebihan seperti kestabilan termal dan sensitivitas yang tinggi [8, 9]. ZnPc merupakan material metal organik yang memiliki tingkat kelarutan yang rendah dan tidak larut dalam air dan bersifat hidrofobik. ZnPc dapat diaplikasikan pada *photo dynamic therapy* (PDT) [10]. Pada ZnPc kompleks seperti *zwitterionic zinc (II) phthalocyanine* memiliki struktur *phthalocyanine* kompleks. Struktur ini mempunyai karakteristik yang mampu berikatan kuat dengan biomolekul yaitu plasma protein darah [11]. Karena kemampuan ZnPc yang mampu berinteraksi kuat dengan biomolekul, ZnPc berpotensi sebagai lapisan fungsional untuk meningkatkan kemampuan immobilisasi terhadap biomolekul pada polistiren/QCM. Polistiren/QCM merupakan salah satu biosensor yang memanfaatkan permukaan polistiren yang mempunyai karakteristik adsorpsi fisik terhadap biomolekul [12].

Salah satu teknik konvensional yang sering digunakan untuk mendeposisikan bahan ZnPc adalah metode evaporasi panas. Proses evaporasi panas memerlukan ruang vakum sehingga proses ini disebut juga deposisi evaporasi vakum. Ruang vakum diperlukan agar atom atau molekul dari target tidak bertumbukan dengan partikel udara. Partikel udara pada ruang evaporasi dapat menghambat transport uap dari target menuju substrat sehingga mengurangi homogenitas lapisan yang terbentuk. Evaporasi vakum biasanya

membutuhkan kevakuman sebesar 10^{-4} torr untuk memperpanjang jarak tumbukan antar molekul gas, sehingga meminimalisir tumbukan dengan partikel udara [14]. Beberapa faktor pada proses evaporasi vakum yang dapat mempengaruhi morfologi lapisan yang terdeposit di atas substrat seperti laju deposisi dan suhu substrat [5]. Parameter tersebut menentukan mode pertumbuhan (*growth mode*) lapisan. Mode pertumbuhan lapisan akan mempengaruhi struktur dan morfologi permukaan lapisan. Penelitian ini bertujuan untuk menjelaskan pengaruh laju deposisi terhadap struktur dan morfologi permukaan lapisan ZnPc di atas lapisan polistiren.

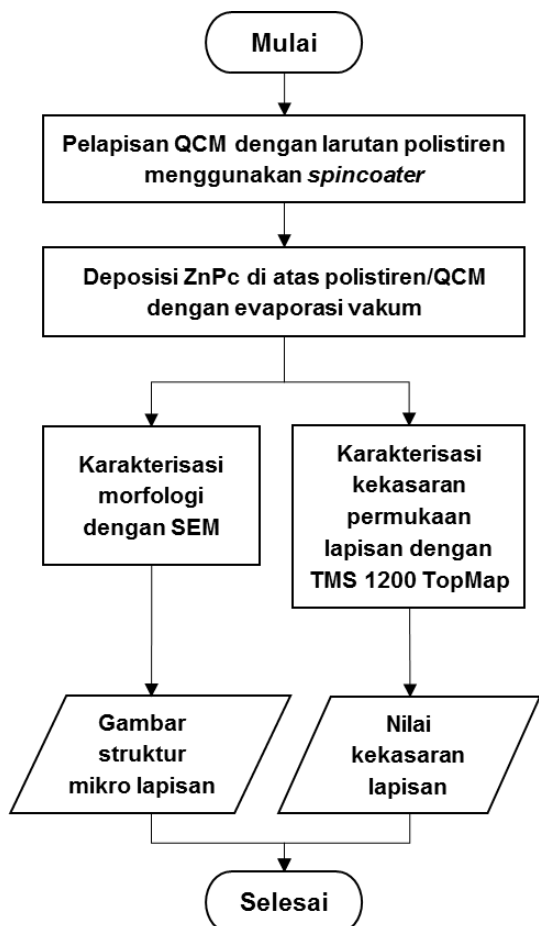
METODE PENELITIAN

Persiapan substrat. Polistiren dilarutkan dengan pelarut toluena dan konsentrasi polistiren yang digunakan adalah 3%. Larutan polistiren dideposisi pada permukaan QCM menggunakan *spin coater* dengan kecepatan putar pertama (ω_1) 500rpm selama 5 detik dan kecepatan kedua (ω_2) 3000rpm selama 60 detik. Polistiren/QCM dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 100°C selama 1 jam.

Deposisi ZnPc dengan evaporator vakum. Sampel yang digunakan adalah ZnPc (kemurnian 99% dari Sigma Aldrich). ZnPc dideposisi dengan menggunakan evaporator vakum. Filamen pemanas yang digunakan pada evaporator adalah koil tungsten. Proses evaporasi dimulai setelah *chamber* evaporator divakumkan selama 1 jam. Variasi arus yang digunakan pada proses evaporasi ZnPc adalah 25A, 33A dan 52A.

Karakterisasi dengan SEM dan pengukur kekasaran TMS-1200 TopMap. Karakterisasi dengan SEM dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi permukaan lapisan ZnPc yang terdeposit di atas permukaan substrat polistiren. Sebelum dilakukan karakterisasi sampel dilapisi dengan Au menggunakan *sputter* selama 35 detik. Sampel dianalisis pada permukaan dan *cross section* lapisan. Permukaan polistiren/QCM yang telah dilapisi dengan ZnPc dianalisis dengan TMS-1200 TopMap untuk mengetahui kekasaran permukaan lapisan.

Secara umum prosedur penelitian ini ditunjukkan oleh diagram alir yang ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram alir penelitian

HASIL DAN PEMBAHASAN

Laju deposisi. Peningkatan arus pada koil tungsten menyebabkan terjadinya peningkatan panas. Energi panas dari koil tungsten ditransfer secara konduksi pada *crucible*, sehingga kenaikan suhu pada koil tungsten akan menaikkan suhu *crucible*. Panas dari *crucible* ditransfer secara konduksi pada ZnPc, sehingga ZnPc dapat terevaporasi. Semakin tinggi panas yang dihasilkan tungsten maka laju deposisi lapisan ZnPc semakin meningkat (Tabel 1). Laju deposisi diperoleh dari hasil perhitungan ketebalan lapisan ZnPc yang terbentuk per satuan waktu.

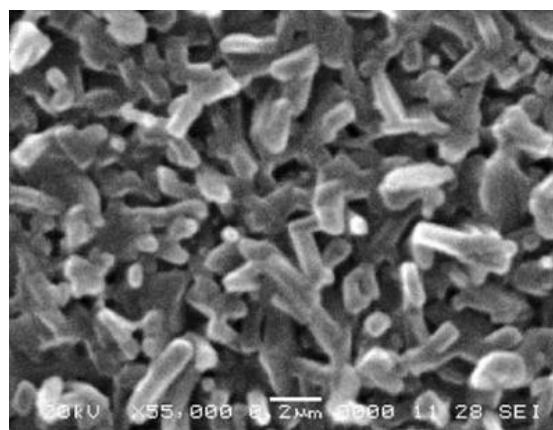
Morfologi lapisan ZnPc. Peningkatan panas menyebabkan fragmentasi atau pemutusan molekul pada serbuk ZnPc menjadi

lebih cepat, sehingga meningkatkan jumlah partikel uap dan laju deposisi. Energi kinetik pada partikel uap akan meningkat seiring meningkatnya panas, sehingga dapat meningkatkan laju deposisi. Laju deposisi mempengaruhi interaksi antara partikel dengan permukaan substrat dan interaksi antar partikel pada lapisan. Hal ini akan menentukan mode pertumbuhan lapisan ZnPc [15]. Mode pertumbuhan lapisan sangat berperan dalam menentukan struktur dan morfologi permukaan lapisan di atas substrat.

Tabel 1. Laju deposisi lapisan ZnPc

Arus (A)	Laju deposisi rata-rata ($\mu\text{m/s}$)
25	$1,39 \times 10^{-4}$
33	$8,08 \times 10^{-2}$
52	$7,41 \times 10^{-1}$

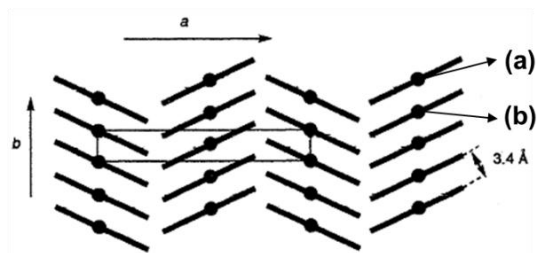
Selama proses deposisi ZnPc, diduga terjadi nukleasi lapisan yang berupa *island growth* pada permukaan substrat polistiren/QCM. *Islands* ini mengalami peningkatan ukuran seiring bertambahnya waktu dan jumlahnya bertambah banyak seiring peningkatan laju deposisi hingga terbentuk lapisan dengan cakupan yang cukup luas. Namun, *islands* tersebut tidak dapat bergabung secara sempurna atau membentuk lapisan yang kontinu, yang menyebabkan munculnya celah atau pori seperti tampak pada Gambar 2.



Gambar 2. Lapisan ZnPc pada permukaan kaca ($T_s = 50^\circ\text{C}$) dan tekanan vakum 1×10^{-6} mbar [14].

Susunan molekul ZnPc saat nukleasi cenderung membentuk kolom yang cenderung memanjang seperti yang diilustrasikan Gambar 3 [16]. Hal ini disebabkan ikatan π antar *ring phthalocyanine* [17]. Sehingga molekul ZnPc

saling menempel. Antar molekul ZnPc tidak membentuk ikatan kimia (kovalen atau ionik). Molekul *phthalocyanine* pada ZnPc merupakan senyawa yang stabil, dan molekul tersebut terbentuk dengan ikatan kovalen.

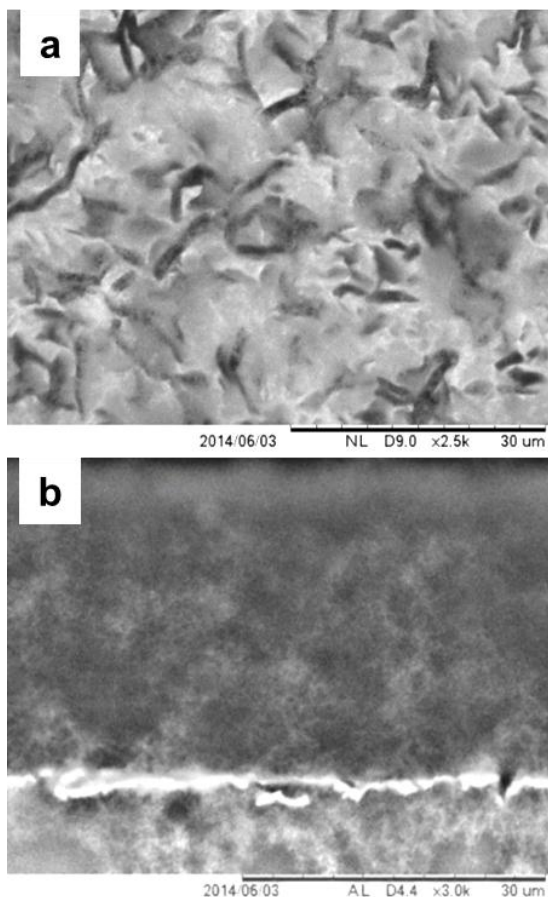


Gambar 3. Ilustrasi struktur serat ZnPc. (a) Zn. (b) *phthalocyanine* [16]. (Keterangan: $a = 25,92\text{\AA}$; $b = 3,70\text{\AA}$; $\beta = 90,4^\circ$)

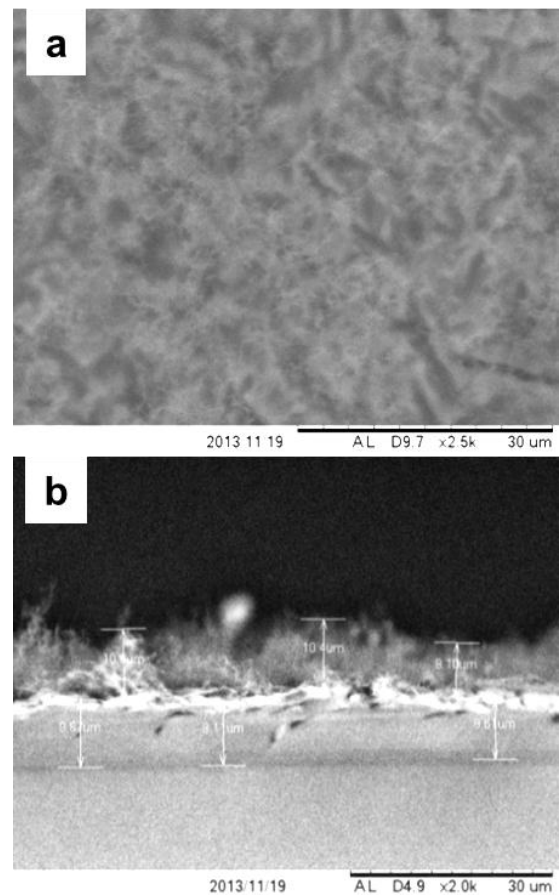
Perubahan struktur lapisan ZnPc akibat peningkatan laju deposisi ditunjukkan oleh Gambar 4, 5 dan 6. Secara umum struktur lapisan terbentuk dari serat-serat ZnPc dengan pola yang tidak teratur atau acak sehingga tampak seperti serabut.

Berdasarkan Gambar 4, 5 dan 6 terlihat bahwa semakin tinggi laju deposisi maka ukuran serat yang terbentuk cenderung semakin besar. Peningkatan laju deposisi diduga dapat menyebabkan banyak molekul ZnPc yang berikatan dan membentuk serat, sehingga terbentuk serat dalam ukuran yang besar, seperti yang ditunjukkan Gambar 6a. Dari gambar tersebut, terlihat struktur lapisan dengan serat yang berukuran lebih besar serta terdapat butiran ZnPc yang berbentuk bola.

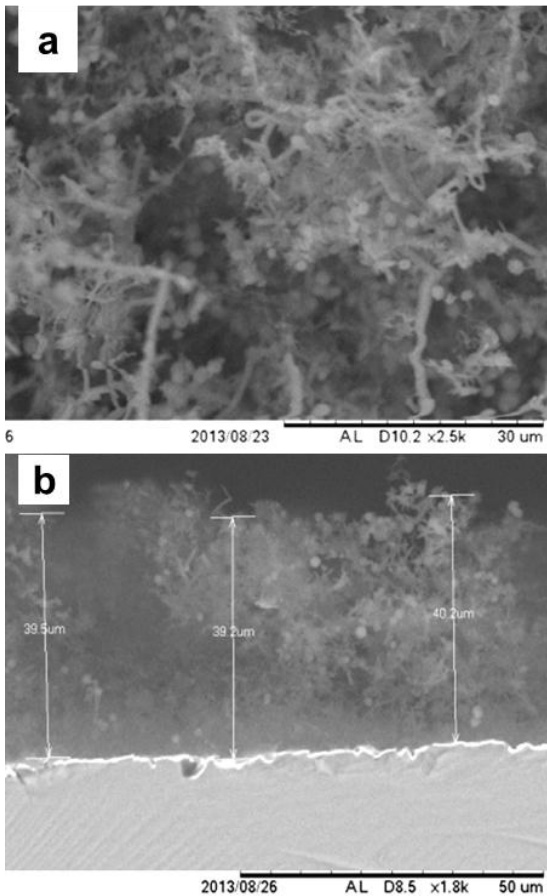
Gambar 4 dan 5 terlihat bahwa ukuran rongga pada lapisan berbanding lurus dengan laju deposisi. Lapisan yang terbentuk dengan laju deposisi $7,41 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ memiliki pori-pori yang paling besar. Bertambahnya ukuran rongga atau pori pada lapisan disebabkan meningkatnya ukuran serat pada lapisan yang diakibatkan peningkatan panas, meningkatnya ukuran serat akan menyisakan ruang atau pori pada lapisan. Semakin banyak partikel yang berikatan dan membentuk serat yang lebih besar maka volume pori akan semakin besar.



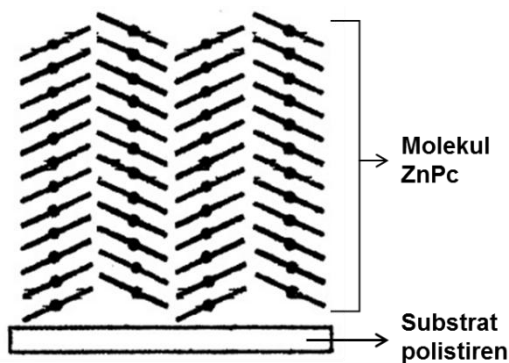
Gambar 4. Morfologi lapisan dengan laju deposisi $1,39 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$, (a) permukaan lapisan, (b) *cross section* lapisan.



Gambar 5. Morfologi lapisan dengan laju deposisi $8,08 \times 10^{-2} \mu\text{m/s}$, (a) permukaan lapisan, (b) *cross section* lapisan.



Gambar 6. Morfologi lapisan dengan laju deposisi $7,41 \times 10^{-1} \mu\text{m/s}$, a) permukaan lapisan, b) *cross section* lapisan.



Gambar 7. Ilustrasi pola non-epitaksi lapisan ZnPc [16].

Pola pertumbuhan lapisan ZnPc di atas polistiren (struktur amorf) berpola non-epitaksi. Hal ini disebabkan struktur ZnPc memiliki tingkat kekristalan yang rendah. Epitaksi adalah pertumbuhan lapisan kristal pada permukaan substrat kristal. Permukaan lapisan polistiren dan ZnPc bersifat hidrofobik sehingga kolom atau serat cenderung tegak lurus terhadap permukaan substrat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7 [16]. Hal ini dapat diakibatkan

oleh gaya adhesi yang cukup kuat antara permukaan polistiren dengan molekul ZnPc.

Proses pembentukan serat terjadi pada lapisan ZnPc yang terbentuk di atas lapisan ZnPc awal. Lapisan ini memiliki pola pertumbuhan yang berbeda dengan lapisan awal (tidak membentuk pola pulau). Pertumbuhan serat pada lapisan ZnPc terjadi pada saat partikel uap ZnPc terdeposit di atas lapisan ZnPc awal (lapisan yang berbatasan dengan permukaan polistiren atau lapisan yang memiliki interaksi dengan substrat), partikel uap tersebut berinteraksi dengan lapisan ZnPc sehingga membentuk lapisan yang pola pertumbuhannya memanjang atau membentuk serat. Molekul ZnPc akan mengikuti pola atau susunan molekul pada lapisan ZnPc awal, yaitu molekul ZnPc saling menempel atau tumpang tindih membentuk kolom, seperti yang ditampilkan pada Gambar 3.

Morfologi lapisan ZnPc ditentukan oleh struktur substrat [16]. Jika substrat yang digunakan memiliki tingkat kekristalan yang tinggi maka lapisan yang terbentuk akan memiliki keteraturan yang lebih tinggi, dari lapisan yang tumbuh pada substrat yang berstruktur amorf. Begitu pula pada morfologi permukaan substrat akan mempengaruhi arah pertumbuhan lapisan. Sehingga kekasaran permukaan lapisan polistiren di atas QCM menyebabkan arah pertumbuhan serat menjadi acak dan mengakibatkan serat membentuk struktur seperti serabut.

Kekasaran Permukaan. Tabel 2. Menunjukkan tingkat kekasaran permukaan lapisan ZnPc. Lapisan dengan laju deposisi $7,41 \times 10^{-1}$ memiliki nilai kekasaran yang paling tinggi jika dibandingkan dengan yang lain.

Tabel 2. Nilai Kekasaran lapisan berdasarkan analisis TMS1200 TopMap

Laju deposisi ($\mu\text{m/s}$)	Nilai kekasaran lapisan (nm)
1.39×10^{-4}	628,79
8.08×10^{-2}	578,64
$7,41 \times 10^{-1}$	1310

Dari tabel diatas, nilai kekasaran lapisan mengalami penurunan yang tidak signifikan saat laju deposisi $8.08 \times 10^{-2} \mu\text{m/s}$, hal namun

kekasaran permukaan meningkat cukup tajam saat laju deposisi meningkat menjadi $7,41 \times 10^{-1} \mu\text{m/s}$. Tingkat kekasaran permukaan terlihat proporsional terhadap morfologi lapisan yang terdeposit pada permukaan Polistiren/QCM, seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 4a, 5a dan 6a. dan morfologi lapisan ZnPc sangat dipengaruhi oleh laju deposisi.

Laju deposisi mempengaruhi bentuk struktur lapisan ZnPc yang terdeposit di atas permukaan substrat. Semakin cepat laju deposisi berarti kecepatan partikel uap menuju substrat semakin meningkat, dan diikuti peningkatan momentum yang disebabkan oleh peningkatan energi kinetik akibat peningkatan panas. Partikel uap akan bertumbukan dengan molekul ZnPc pada serat. Besarnya interaksi atau efek tumbukan tersebut ditentukan momentum partikel. Dan besarnya momentum partikel ditentukan oleh kecepatan partikel menuju uap (laju deposisi). Hal ini dapat mengganggu keteraturan susunan molekul ZnPc, karena ikatan yang terjadi antar molekul ZnPc berupa ikatan π atau Van der Waals [17], yang merupakan ikatan lemah. Sehingga struktur lapisan yang dihasilkan berupa serat yang tidak beraturan (seperti serabut).

KESIMPULAN

Peningkatan laju deposisi lapisan menyebabkan peningkatan ukuran serat dan pori pada struktur lapisan ZnPc. Bertambahnya ukuran serat dan pori pada lapisan dipengaruhi oleh peningkatan panas pada proses evaporasi. Kekasaran permukaan lapisan ditentukan oleh struktur lapisan. Dan semakin tinggi panas pada proses evaporasi, kekasaran permukaan cenderung semakin meningkat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Indonesia, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi (DIKTI), melalui LPPM dan DIPA Universitas Brawijaya (DIPA-023.04.2.414989/2013) dan SK Rektor Nomor 295/SK/2013 yang telah mendanai penelitian ini, serta kelompok penelitian ASMAT (*Advance System Material and*

Technology).

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Liu, Z.T., H.S. Kwok, A.B. Djuricic, (2004). The optical functions of metal phthalocyanines. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**: 678.
- [2] Kobayashi, N. *Curr. Opin. (1999)*. *Solid State Mater. Sci.* **4**: 345–353.
- [3] Leznoff, C.C. A.B.P. Lever. (1996), *Phthalocyanines Properties and Applications*, **4**. VCH, New York.
- [4] Kerp, H.R. H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, E.E. van Faassen. (1998). *Chem. Phys. Lett.* **298**: 302–308.
- [5] Senthilarasu, S. R. Sathyamoorthy, S. K.Kulkarni. (2005). Substrate temperature effects on structural orientations and optical properties of Zinc Phthalocyanine (ZnPc) thin films. *Materials Science and Engineering*. **122**: 100-105.
- [6] Moser, Frank H. Arthur L. Thomas. (1963). *Phthalocyanine Compounds*. Reinhold Publishing Corporation. New York.
- [7] Amin, B. S.Nazir. U. Schwingenschogl. (2013). Molecular Distortion and Change transfer Effect in ZnPc/Cu (111). *Nature* **3**:1705.
- [8] Sathyamoorthy, R. S. Senthilarasu, S. Lalitha, A. Subbarayan, K. Natarajan, Xavier Mathew. (2004). *Sol. Eng. Mat. Sol. Cells* **82**:169–177.
- [9] Senthilarasu, S. R. Sathyamoorthy, S. Lalitha, A. Subbarayan, K. Natarajan. (2004). *Sol. Eng. Mat. Sol. Cells* **82**: 179–186.
- [10] Josefsen, L.B, Ross W.Boyle. (2012). Unique Diagnostic and Therapeutic Roles of Porphyrins and Phthalocyanines in Photodynamic Therapy, Imaging and Theranostics, *Theranostics* **9**: 916-966.
- [11] Gol, Cem. Mahmut Durmus, (2012). Investigation of photophysical, photochemical and bovine serum albumin. *Synthetic Material*. **162**: 605-613.
- [12] Sakti, Setyawan P. P. H. B. Zimmermann, F. Buhling, S. Ansorge, (2001). Disposable HSA QCM-immunosensor for practical measurement in liquid, *Sensor and Actuator*. **78**: 257-262.

342 Fadli Robiandi, dkk: Pengaruh Laju Deposisi Terhadap Morfologi Lapisan Zinc Phthalocyanine (ZnPc) di Atas Permukaan Polistiren/QCM dengan Proses Evaporasi Vakum

- [13] Mattox, Donald M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier. United States of America.
- [14] Senthilarasu, S. Y.B.Hahn. Soo-Hyoung Lee. (2008). Nano structure formation in vacuum evaporated zinc phthalocyanine (ZnPc) thin film. *J Mater Sci: Mater Electron*. **19**: 482-486.
- [15] Ohring, Milton. (2002). *Material Science of Thin Film Deposition and Structure Second Edition*. Academic Press. United State of America.
- [16] Kadish, K.M, Smith KM, Roger Guillard. (2003). *The Porphyrin Handbook Volume 17/Phthalocyanines: Properties and Materials*. Academic Press. San Diego.
- [17] McKeown, N.B. (1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure, and Function*. Cambridge University Press. United Kingdom.