

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛЕНОК ПОЛИ(КАРБАЗОЛИЛ-9)МЕТИЛТИИРАНА: ПЛОТНОСТИ, АДГЕЗИИ, ТОЛЩИНЫ

Д.И. Елагин, В.М. Мисин, А.А. Мальцев

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

Аннотация. В данной статье проведено определение физических свойств поли(карбазолил-9)метилтиирана: плотности, толщины пленки полимера в зависимости от массы навески и площади подложки, а также адгезии к металлу и стеклу. Рассчитанная по ГОСТ 15139-69 плотность порошков полимера и его мономера составляет $1,295 \pm 0,001$ г/см³. Пленки поли(карбазолил-9)метилтиирана на подложках были получены методом полива из раствора в ТГФ. На основе статистической обработки данных о толщине образца, массе навески и площади подложки выведено уравнение (1), которое с погрешностью 5% может быть использовано для расчета толщины пленки полиКМТ при нанесении методом полива на подложки площадью менее 300 мм². Поперечные шлифы образцов, исследованные при помощи оптического и электронного микроскопа, подтвердили достоверность результатов измерения толщины и продемонстрировали профиль пленки. Адгезия полимера к стеклу и металлической подложке была оценена по разрушению слоя материала методом Х-образного надреза, методом решетчатых надрезов и методом параллельных надрезов. Адгезия пленок по ГОСТ 32702.2-2014 и ГОСТ 15140-78 является хорошей.

Ключевые слова: поли(карбазолил-9-ил)метилтииран, сканирующий электронный микроскоп, толщина полимерной пленки, адгезия, плотность.

1. Введение

Полимеры на основе карбазола перспективны для разработки материалов в области органической электроники. Они находят применение при создании светоизлучающих диодов (PLED — polymer light-emitting diode) [1]; флуоресцентных маркеров [2]; электрохромов для умных окон [3], датчиков перемещений [4]. Интерес к этим соединениям подтверждается регулярным выходом обзоров [5, 6]. Среди полимеров на основе производных карбазола поли(карбазолил-9)метилтииран обладает собственными ярко выраженными свойствами [7].

Изучение электрофизических свойств органического полупроводника требует точного определения толщины его слоя на

подложке, поскольку этот параметр напрямую влияет на расчёт электропроводности материала. Наиболее доступными [8] методами нанесения полимерных покрытий являются спин-коатинг [9] и метод полива [8, 10]. В этой работе мы изучили при помощи измерения микрометром толщины пленок, нанесенных методом полива, чтобы путем математического расчета в аналогичных случаях предсказывать толщину образца исходя из массы полимера в аликвоте и площади подложки. Способ разработан как доступная альтернатива методу лазерной рефлектометрии [11] и спектроскопической эллипсометрии [12]. Значение плотности полиКМТ является важной характеристикой материала, в частности позволяет рассчитать толщину и массу его пленки. Распространенными в органической электронике материалами подложек являются стекло и металлы с определенной шероховатостью поверхности [13, 14] с нанесенными поверх изоляторами, поэтому также важно оценить адгезию полиКМТ к этим типам подложек.

Цель работы - 1. Определить плотность порошков КМТ и полиКМТ. 2. Провести эксперимент по установлению зависимости толщины пленки полиКМТ от площади подложки и массы навески полимера. 3. Определить адгезию пленки полимера к стеклянной и металлической подложке.

2. Методы и принципы исследования

ТГФ (ГК Русхим) выдерживали над твердым КОН и перегоняли под вакуумом. Изопропанол (ГК Русхим) перегоняли при атмосферном давлении. В качестве материала металлической подложки использовали промышленно доступную электрохимически полированную никелевую ленту с заявленной шероховатостью $R_a = 0,01$ мкм и толщиной 42 ± 1 мкм, покрытую слоем оксидов металлов. В качестве материала стеклянной подложки выбрали предметные стекла толщиной 1 мм.

ПолиКМТ был нами синтезирован в растворе сухого ДМСО в среде аргона в присутствии инициатора $n\text{-BuLi}$ при 70°C в течение 5 часов и при перемешивании (схема 1) [15, 16]. Полимеризацию останавливали путем переноса содержимого колбы в избыток воды. Собранный осадок полимера промывали водой и изопропанолом и сушили под вакуумом. Высушенный полимер промывали ацетоном, в котором полимер, в отличие от мономера, нерастворим. Очищенный полиКМТ сушили в эксикаторе при пониженном давлении, молекулярное строение цепи подтверждено методом ^1H -ЯМР [15, 16].

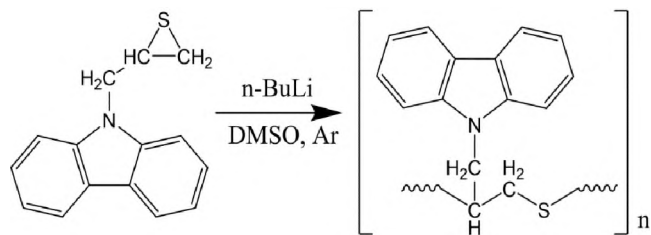


Схема 1. Схема получения полиКМТ, где DMSO - ДМСО.

Определение плотности порошков полиКМТ и КМТ было осуществлено по ГОСТ 15139-69 пикнометрическим методом [17]. Точность измерения массы составила 0,001 г. В качестве рабочей жидкости использовали изопропанол, поскольку в нем образцы нерастворимы и хорошо смачиваются. По результатам 3 параллельных измерений, между которыми отличие было не более 0,001 г, плотность обоих веществ составила $\rho_{\text{эксн}} = 1,295 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$.

Металлические подложки вырезали в виде отрезков в форме прямоугольника из никелевой ленты шириной $12 \pm 0,1$ мм и длиной от $100 \pm 0,1$ до $300 \pm 0,1$ мм. Такие размеры моделируют форму и площади подложек, применяемых для экспериментов по изучению электропроводности полимеров. Пленки полиКМТ изготавливали методом полива на подготовленных плоских обезжиренных и обеспыленных подложках путем переноса аликвот раствора полимера в ТГФ известной концентрации. Для каждого определённого значения массы полимера в образце было проведено не менее 3 параллельных экспериментов, в результате получили 98 пленок, которые высушивали под крышкой при комнатной температуре в атмосфере паров ТГФ в течение 2 суток, остатки растворителя удаляли в эксикаторе под вакуумом. Измерение толщины образцов проводили при помощи микрометра с погрешностью 0,001 мм, длину сторон подложек измеряли при помощи штангенциркуля с погрешностью 0,1 мм. Каждое измерение величины повторяли 5 раз, грубые промахи, если были, отбраковывали по Q-критерию (Диксона) [18], затем рассчитывали среднее значение результатов измерений [19]. Отнесение массы навески полимера к площади подложки и толщине пленки производили путем расчета объема каждого образца по формуле для прямоугольной призмы как произведение площади основания на высоту, результат представлен на рис. 1а. На основании визуального осмотра образцов принимали допущения, что все неровности подложки покрыты полимером, а также, что поверхность пленки однородная по всей площади. Была найдена расчетная плотность каждого образца по формуле:

$$\rho_{\text{расч}} = \frac{V_{\text{аликвоты}} \cdot C_{\text{раствора}}}{V_{\text{пленки}}},$$

где $\rho_{\text{расч}}$ – расчетная плотность пленки, $V_{\text{аликвоты}}$ и $C_{\text{раствора}}$ – объем аликвоты и концентрация раствора полиКМТ, выраженные в мл и мг/мл, соответственно, $V_{\text{пленки}}$ – рассчитанный по формуле объема прямоугольной призмы объем пленки, мм^3

Приравнивая рассчитанную по формуле плотность полиКМТ к найденной пикнометрическим методом $\rho_{\text{экср}}$ был введен поправочный коэффициент (рис. 1b), учитывающий влияние на объем образца различных факторов, например, скругления пленки вблизи края подложки (рис. 2d). Принимая найденную пикнометрическим методом плотность полиКМТ $\rho_{\text{экср}}$ за истинное значение был рассчитан доверительный интервал для 99% уровня значимости [19]. Зависимость толщины пленки от массы навески и площади образца приведены в уравнении 1.

Для того, чтобы отличить на снимках сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) границы образцов на их поверхность был нанесен слой серебра методом магнетронного напыления металлов. Известно, что в применяемой установке магнетронного напыления при мощности инвертора 600 Вт, времени 20 мин, расстоянии 0,5 м, давлении 3 мТорр в среде аргона слой нанесенного серебра составляет $2 \pm 0,2$ мкм. При таких параметрах напыления образцы сильно нагревались и сгорали. Поэтому при уменьшении мощности инвертора до 100 Вт и времени до 3 минут можно оценить слой нанесенного серебра в 50 нм. Засеребренные образцы фиксировали стопкой в холодной сварке и готовили поперечные шлифы (рис. 2).

Сканирующая электронная микроскопия была выполнена на приборе Zeiss EVO 50 SEM с PCMA-анализатором e2v Sirius SD IXRF при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Адгезию пленки полиКМТ к металлической и стеклянной подложке оценивали методом Х-образного надреза [20], методом решетчатых надрезов и параллельных надрезов [21]. Для нанесения полимерного слоя толщиной 30 мкм необходимую массу навески полимера рассчитали по уравнению 1. Методом полива из раствора полимера в ТГФ с концентрацией 90 мг/мл наносили 0,3 мл на квадратные подложки со стороной 25 мм. Рассчитанная по уравнению 1 толщина образца составила 30 ± 2 мкм, измеренная при помощи микрометра с погрешностью 0,001 мм составила 30 ± 1 мкм.

3. Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены значения массы пленок и соответствующие им объемы образцов, полученные по результатам измерений (рис. 1a). У проведенной линии тренда угловой коэффициент равен 1,03. При доверительной погрешности 99% [19] расчетная

плотность пленок в этом случае составляет $\rho_{расч}=0,968\pm0,053$ г/см³, что отличается от полученного экспериментально значения плотности $\rho_{эксп}=1,295\pm0,001$ г/см³. Причина такого сильного расхождения значений может быть, например, в неравномерности толщины пленки из-за скругления вблизи края подложки. Введем поправочный коэффициент k' равный отношению $\rho_{расч}/\rho_{эксп}$ и примем его равным 0,74. Умножив значения объемов пленок на $k'=0,74$ получим новую зависимость объемов образцов от их массы (рис. 1b) со значением углового коэффициента равным 0,77 и величиной $\rho'_{расч}=1,306\pm0,072$ г/см³. Погрешность расчетов составила не более 5%. Таким образом зависимость толщины пленки полиКМТ от массы навески и площади подложки можно выразить при помощи уравнения 1:

$$h_{пленки} = 0,77 * \frac{V_{аликвоты} * C_{раствора}}{S_{подложки}} \quad (1),$$

где $h_{пленки}$ — толщина пленки, измеренная микрометром, мм, $V_{аликвоты}$ и $C_{раствора}$ — объем аликвоты и концентрация раствора полиКМТ, выраженные в мл и мг/мл, соответственно; $S_{подложки}$ — площадь подложки, мм².

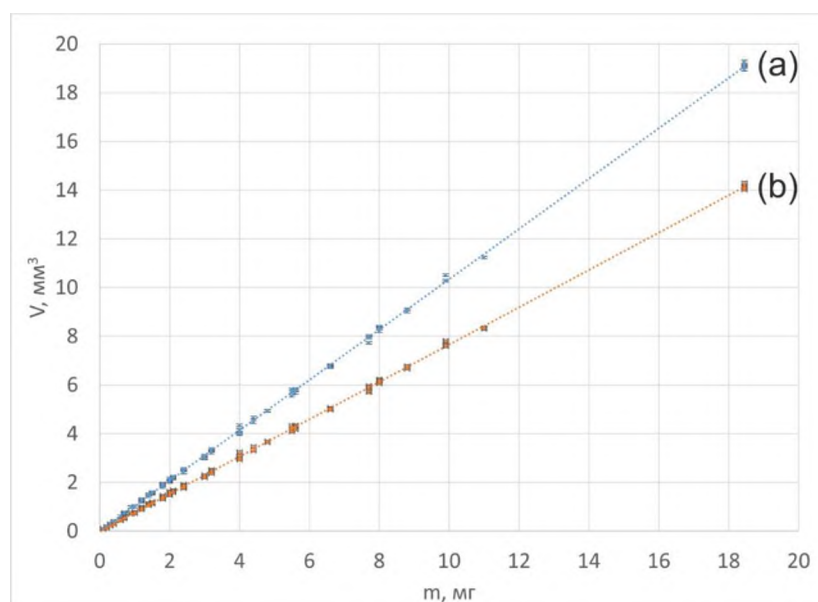


Рис. 1. Зависимость объема пленки полиКМТ от соответствующей массы навески в случае применения формулы объема призмы (a) и после введения поправочного коэффициента $k'=0,74$ (b).

На рисунке 2 представлены фотографии поперечного шлифа пленки полимера на подложке. При ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме растровой электронной микроскопии была составлена карта (рис.

2а) расположения элементов [22], входящих в подложку и нанесенный слой - никеля (Ni) и серебра (Ag), соответственно (рис. 2b и 2c). На рисунке видны четкие границы подложки из Ni толщиной 42 ± 1 мкм, окрашенной в красный, и тонкого слоя нанесенного Ag, окрашенного в зеленый. Случайные вкрапления Ag и миграция его микрочастиц, а также задиры металлической подложки естественны при подготовке шлифа. Аналогично были изучены остальные образцы. По результатам сравнения толщин, рассчитанных по уравнению 1 и полученных при помощи снимков СЭМ, доказано, что разница в значениях не превышала 5%. Одним из недостатков метода полива является образование «кофейного кольца» [23], однако при медленном испарении растворителя этот эффект не наблюдался, вместо него было обнаружено скругление пленки полиКМТ вблизи края подложки (рис. 2d).

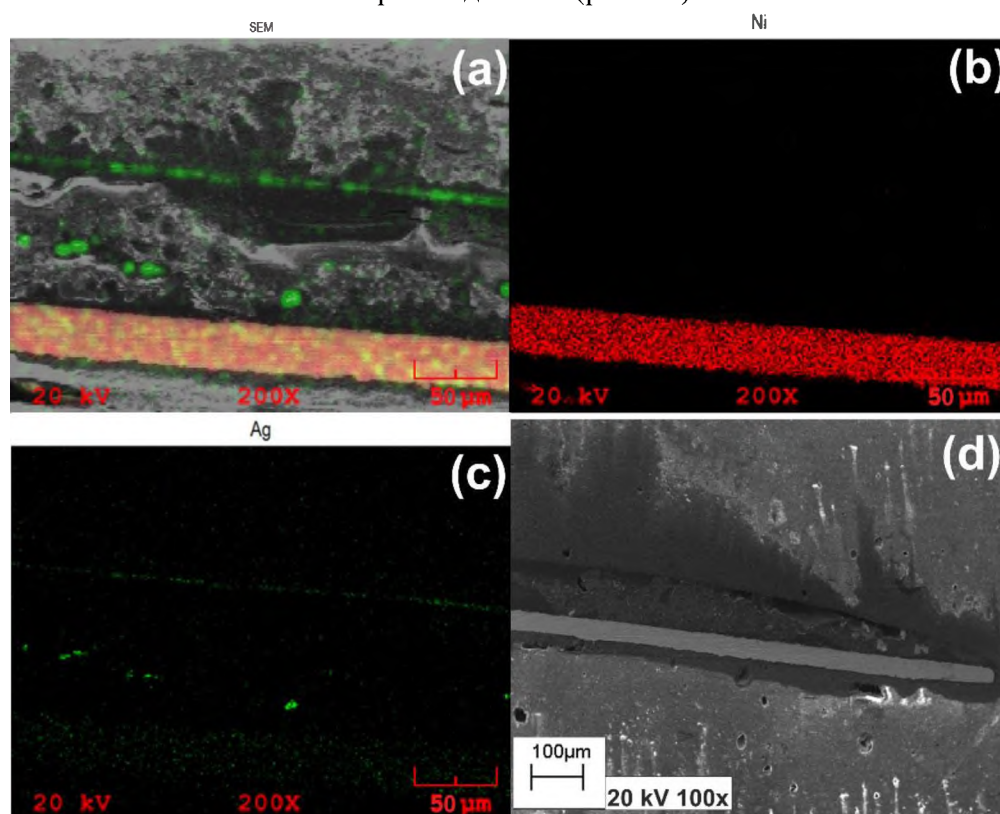


Рис. 2. Картирование шлифа (а) по элементам Ni (b) и Ag (c) образца пленки на металлической подложке при ускоряющем напряжении 20 кВ. Увеличение в 200 раз. Толщина пленки на фотографии составляет $0,111 \pm 0,001$ мм при площади подложки $170,3 \text{ мм}^2$ и массе пленки 18,5 г. Расчетное значение толщины по уравнению 1 составляет $0,108 \pm 0,005$ мм. Погрешность расчета составила 3%. Общий вид края пленки, нанесенной методом полива (d).

Нами была проведена оценка адгезии полиКМТ (рис. 3). По результатам разрушения образцам на металле присвоено 3 из 6 [20], 2 из 4 и 2 из 3 балла [21] по методу Х-образного надреза (рис. 3а), решетчатых надрезов (рис. 3б) и методу параллельных надрезов (рис. 3с), соответственно. По разрушению на стекле присвоено 2 балла из 4 по методу решетчатых надрезов (рис. 3д) [21].

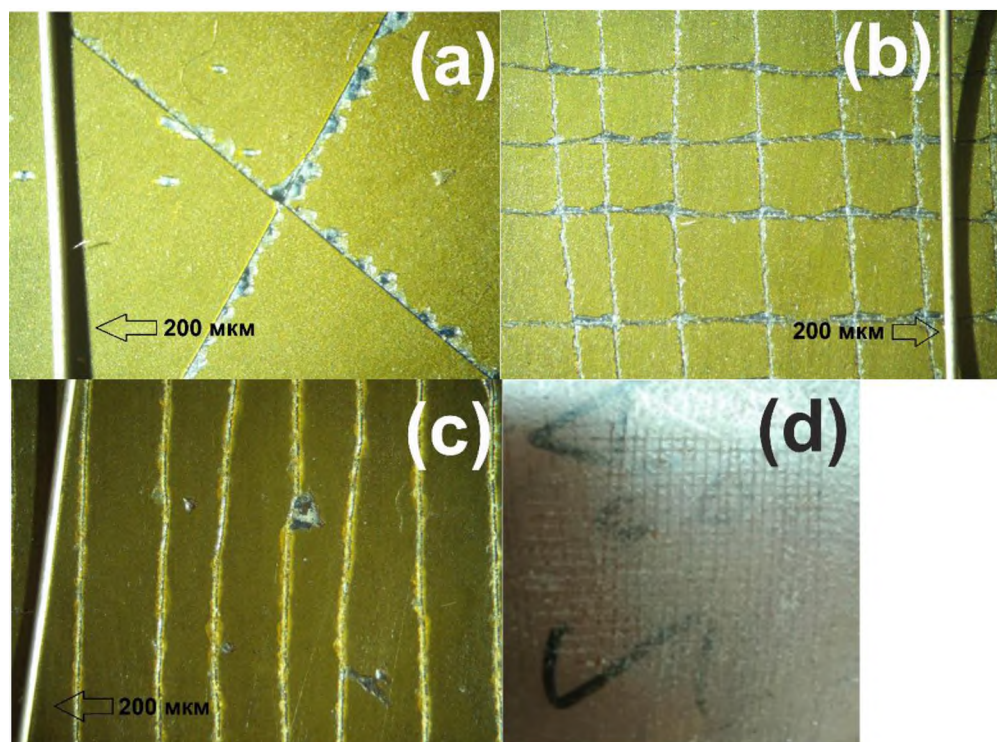


Рис. 3. Оценка адгезии полиКМТ к металлу методом Х-образного надреза (а) [20], решетчатых надрезов (б) и параллельных надрезов (с) [21]. Объект на рисунке – проволока толщиной 200 мкм, приведенная для масштаба. Оценка адгезии к стеклу по методу решетчатых надрезов [21]. Толщина пленок составляет 40 ± 1 мкм.

По оценке согласно ГОСТ 32702.2-2014 и ГОСТ 15140-78 пленки полимера обладают хорошей адгезией [20, 21].

4. Выводы

1. Определенная по ГОСТ 15139-69 плотность порошков поли(карбазолил-9)метилтиирана и его мономера (карбазолил-9)метилтиирана составляет $1,295 \pm 0,001$ г/см³.

2. В уравнении зависимости толщины пленки от двух параметров - массы навески и площади подложки - введен поправочный множитель

$k'=0,77$, отражающий отличие профиля пленки, нанесенной методом полива, от идеального случая прямоугольного профиля.

3. Полученный при помощи СЭМ фотографии поперечного шлифа пленочных образцов демонстрируют скругление профиля пленки вблизи края подложки и отсутствие эффекта «кофейного кольца».

4. Адгезии пленки поли(карбазолил-9)метилтирана к стеклянной и металлической подложке оценена на 2 из 4 и 3 из 6 балла, что является пригодным для использования в органической электронике результатом.

Список литературы

1. Ivaniuk K., Stakhira P., Yaremchuk I., Kutsiy S., Bulavinets T., Volyniuk D., Klymenko I., Sych G., Karaush-Karmazin N., Ali A., Vaitusionak A. A., Kostjuk S. V., Grazulevicius J. V., Baryshnikov G. V. Tetrafluorovinylphenyl)carbazole as a Multifunctional Material for OLED Applications // *ACS Applied Electronic Materials*. 2023. v. 5. no. 4. pp. 2156-2168. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00047>
2. Tufano F., Grisi F., Costabile C., Mazzeo M., Venditto V., Boccia A. C., Fittipaldi R., Izzo L., Pragliola S. Polyethylenes and Polystyrenes with Carbazole Fluorescent Tags // *Processes*. 2023. v. 11. no. 515. pp. 1-13. <https://doi.org/10.3390/pr11020515>
3. Soganci T., Baygu Y., Gök Y., Ak M. Disulfide-linked symmetric N-alkyl carbazole derivative as a new electroactive monomer for electrochromic applications // *Synthetic Metals*. 2018. v. 244. pp. 120-127. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.009>
4. Каримов Х.С., Ахмедов Х.М., Рахматова З.М., Хамидов И., Матин А., Хан А. Датчик перемещений на основе композита поли-N-эпоксипропилкарбазола и Cu_2O // *ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК республики Таджикистан*. 2010. Т. 53. № 11. С. 1-4.
5. Bekkar F., Bettahar F., Moreno I., Meghabar R., Hamadouche M., Hernáez E., Vilas-Vilela J. L., Ruiz-Rubio L. Polycarbazole and Its Derivatives: Synthesis and Applications. A Review of the Last 10 Years // *Polymers*. 2020. v. 12. no. 2227. pp. 1-33. <https://doi.org/10.3390/polym12102227>
6. Liguori R., Botta A., Rubino A., Pragliola S., Venditto V. Stereoregular polymers with pendant carbazolyl groups: Synthesis, properties and optoelectronic applications // *Synthetic Metals*. 2018. v. 246. pp. 185-194. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.10.005>
7. Мисин В.М., Елагин Д.И. Карбазолсодержащие политираны. Синтез полимеров и свойства материалов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2025. т. 67. № 2. с. 59-80. <https://doi.org/10.31857/S2308113925020015>

8. Нанесение тонких пленок и покрытий: сравнение методов нанесения покрытий. OhmLiberScience. [Электронный ресурс]. URL: <https://ohmliberscience.ru/resursy/baza-znaniy/970-nanesenie-tonkikh-plenok-i-pokrytij-sravnenie-metodov-naneseniya-pokrytij> (дата обращения 12.06.2026)
9. Технология нанесения покрытия методом центрифугирования. ООО «Промэнерголаб». [Электронный ресурс]. URL: <https://www.czl.ru/applications/spin-coating-technology/> (дата обращения 12.06.2026)
10. Bravo-Sánchez A. I., Castillo-Mixcóatl J., Moreno-Acosta M. A., Sosa-Ramos O., Rodríguez-Torres M., Beltrán-Pérez G., Altuzar V., Mendoza-Barrera C., Muñoz-Aguirre S. Automation of the drop-casting deposition method for polymeric sensing films over a quartz crystal microbalance // *Discover Applied Sciences*. 2025. v. 7. no. 676. pp. 1-13. <https://doi.org/10.1007/s42452-025-06757-0>
11. Федотов Ю.В., Белов М. Л., Белов А. М., Городничев В. А., Козинцев В. И. Лазерный рефлектометрический метод измерения толщины и оптических характеристик тонких пленок в процессе их роста // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия "Приборостроение"*. 2011. № 2. с. 16-23
12. Kim J.S., Park H.M., Joo, K.N. Single Shot Line Profile Measurement of Multi-layered Film Thicknesses // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2020. v. 21, pp. 2089–2094. <https://doi.org/10.1007/s12541-020-00410-z>
13. Kotorová S., Váry T., Chlpík J., Toušek J., Toušková J., Rutsch R., Végšő K., Šiffalovič P., Nádaždy V., Majková E., Círák J. The influence of surface roughness on the presence of polymorphs and defect states in P3HT layers // *Applied Surface Science*. 2022. v. 573. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151539>
14. Geiger M., Acharya R., Reutter E., Ferschke T., Zschieschang U., Weis J., Pflaum J., Klauk H., Weitz R. T. Effect of the Degree of the Gate-Dielectric Surface Roughness on the Performance of Bottom-Gate Organic Thin-Film Transistors // *Advanced Materials Interfaces*. 2020. v. 7. no. 10. pp. 1-8. <https://doi.org/10.1002/admi.201902145>
15. Елагин Д.И. - Синтез поли(9-(тииран-2-ил)метил-9Н-карбазола) в присутствии BuLi / Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2023» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2023. ISBN 978-5-317-06952-0
16. Елагин Д.И., Мисин В.М., Попов З.И., Левина И.И., Тамеев А.Р., Александров А.Е., Кучкина И.О., Благодатских И.В. Синтез полимеров тиранилметилкарбазола. Свойства. Применение», Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «V Байкальский материаловедческий форум», 4–10 июля 2025 г., Улан-Удэ

- оз. Байкал (с. Горячинск): электронное издание. – Улан-Удэ: Изд-во. ИМБТ СО РАН, 2025. – 542 с.
17. ГОСТ 15139-69 Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы).
18. Несколько слов о Q-критерии. Аналитическая химия. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.freechemistry.ru/calc/qtest.htm> (дата обращения 12.06.2026)
19. Статистические методы обработки данных : практикум / Кацко И. А., Ляховецкий А. М., Горпинченко К. Н., Захарова Ю. Н., Кремьянская Е. В., Жминько А. Е. – Краснодар : КубГАУ, 2017. – 89 с.
20. ГОСТ 32702.2-2014 Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом Х-образного надреза.
21. ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.
22. Физические основы растровой электронной микроскопии. Растровая электронная микроскопия. [Электронный ресурс]. URL: <http://lab.bmstu.ru/rem/parts2/parts1/index.htm> (дата обращения 12.06.2026)
23. Васильчикова Е. Н., Константинов М. С., Машенко В. И., Кучеров Р. Н., Чаусов Д. Н., Дадиванян А. К. Особенности процесса кристаллизации 4,4'-азоксианизола в виде множественных «кофейных колец» // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2020. Т. 20. № 1. С. 47-52. <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2020.1.47>

Об авторах:

ЕЛАГИН Даниил Ильич – аспирант, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук (119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4), e-mail: danilka-elagin@yandex.ru, ORCID: 0009-0001-9674-9264.

МИСИН Вячеслав Михайлович - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук (119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4), e-mail: misinnn@gmail.com, ORCID: 0009-0002-2178-3377, РИНЦ AuthorID: 526602.

МАЛЫЦЕВ Александр Андреевич - научный сотрудник, кандидат химических наук, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук (119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4), e-mail: aam.0205@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-5378-174X.

DETERMINATION OF THE PHYSICAL PARAMETERS OF POLY(CARBAZOLYL-9)METHYLTHIIRANE FILMS: DENSITY, ADHESION, AND THICKNESS

D.I. Elagin, V.M. Misin, A.A. Maltsev

N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS, Moscow

This article describes the physical properties of poly(carbazolyl-9-yl)methylthiirane: density, polymer film thickness depending on the sample weight and substrate area, as well as adhesion to metal and glass. The density of the polymer and its monomer powders, calculated according to GOST 15139-69, is $1.295 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$. Poly(carbazolyl-9-yl)methylthiirane films on substrates were obtained by casting from a THF solution. Based on statistical processing of sample thickness, sample weight, and substrate area data, equation (1) was derived. It can be used with a 5% error to calculate the poly-KMT film thickness when applied by casting onto substrates smaller than 300 mm^2 . Cross-sections of the samples, examined using optical and electron microscopes, confirmed the reliability of the thickness measurements and demonstrated the film profile. Polymer adhesion to glass and metal substrates was assessed by layer failure using the X-notch, grid-notch, and parallel-notch methods. Film adhesion was found to be good according to GOST 32702.2-2014 and GOST 15140-78.

Keywords: *poly(carbazolyl-9-yl)methylthiirane, scanning electron microscope, polymer film thickness, adhesion, density.*

Дата поступления в редакцию: 02.09.2026.

Дата принятия в печать: 09.09.2026.