

**ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗОЦИКЛОБУТЕНА**

**С. Е. Балаченкова, Г. Е. Адамов, К. С. Левченко, А. Ю. Калашников,
П. С. Шмелин, Е. П. Гребенников**

СВЕТЛАНА ЕВГЕНЬЕВНА БАЛАЧЕНКОВА – студент 4 курса Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА. E-mail: balachenkova.sveta@yandex.ru.

ГРИГОРИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ АДАМОВ – к.т.н., начальник лаборатории АО «ЦНИТИ «Техномаш». E-mail: adamov@cnitit.ru.

КОНСТАНТИН СЕРГЕЕВИЧ ЛЕВЧЕНКО – к.х.н., младший научный сотрудник института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. E-mail: k.s.levchenko@gmail.com.

АНТОН ЮРЬЕВИЧ КАЛАШНИКОВ – ведущий инженер-технолог АО «Российские космические системы». E-mail: kalashton@inbox.ru.

ПАВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ ШМЕЛИН – начальник отдела АО «ЦНИТИ «Техномаш». E-mail: shmelin@cnitit.ru.

ЕВГЕНИЙ ПЕТРОВИЧ ГРЕБЕННИКОВ – д.т.н., директор по науке АО «ЦНИТИ «Техномаш». E-mail: grebennikov@cnitit.ru.

119571, г. Москва, пр-кт Вернадского, 86, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет».

121108, г. Москва, ул. Ивана Франко, 4, Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш».

117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70, Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

111250, г. Москва, ул. Авиамоторная, 53, Акционерное общество «Российские космические системы».

В рамках статьи исследованы диэлектрические характеристики полимерных пленок двух аллил-замещенных производных силанов с бензоциклобутеновым заместителем и их сополимеров с диметакрилатом триэтиленгликоля, введение которого придавало материалам способность к фотополимеризации. Полученные значения диэлектрической проницаемости (менее 2,9 на частоте 10 ГГц) и тангенса угла потерь (менее $3 \cdot 10^{-3}$ на частоте 10 ГГц) делают разработанные материалы перспективными для применения в качестве диэлектрических покрытий в технологических процессах формирования компонентов электронных устройств.

Ключевые слова: производные бензоциклобутена, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь.

DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS BASED ON BENZOCYCLOBUTENE DERIVATIVES

S. E. Balachenkova¹, G. E. Adamov², K. S. Levchenko³, A. Yu. Kalashnikov⁴,
P. S. Shmelin², E. P. Grebennikov²

¹86, Vernadsky Avenue, Moscow, 119571, Russia, RTU MIREA – Russian Technological University.

²4, Ivana Franko Str., Moscow, 121108, Russia, JSC «Technomash».

³70, Profsoyuznaya Str., Moscow, 117393, Russia, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

⁴53, Aviamotornaya Str., Moscow, 111250, Russia, JSC “Russian space systems”.

In this article the dielectric characteristics of polymer films based on two allyl-substituted silanes with a benzocyclobutene substituent and their copolymers with triethylene glycol dimethacrylate at a frequencies of 1 and 10 GHz were studied. The obtained values of the dielectric constant (less than 2,9 at a frequency of 10 GHz) and the loss tangent (less than $3 \cdot 10^{-3}$ at a frequency of 10 GHz) make the developed materials promising for use as dielectric coatings in microelectronics.

Keywords: benzocyclobutene derivatives, dielectric constant, loss tangent.

Полимерные материалы на основе бензоциклобутена (БЦБ) нашли широкое применение в современной микроэлектронике. Термореактивные материалы на основе БЦБ показывают характеристики, благодаря которым они имеют множество преимуществ перед другими известными материалами на основе полиакрилатов, полиимидов, эпоксидных смол, фенолформальдегидных композиций и других.

Среди таких свойств:

- 1) низкое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon \leq 2,9$) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \leq 0,008$);
- 2) высокая устойчивость к химическим воздействиям;
- 3) высокая стабильность при температурах 300–450 °С;
- 4) хорошая адгезия к металлам;
- 5) низкая температура отверждения (как правило, от 150 до 250 °С) и умеренная (менее 5 %) усадка в ходе этого процесса;
- 6) высокая степень выравнивания поверхности;
- 7) устойчивость к влаге (накапливают менее 0,14–1,00 % воды при длительном выдерживании во влажной атмосфере при высоких температурах) [1, 2].

Также особенностью химических превращений материалов на основе бензоциклобутена в ходе по-

лимеризации является отсутствие катализаторов, инициаторов и различных газообразных побочных продуктов [3]. Такой набор свойств обуславливает высокую востребованность материалов на основе БЦБ в технологических цепочках изготовления различных устройств микроэлектроники [4].

Ключевыми функциональными характеристиками материалов на основе бензоциклобутена являются значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. В работе представлены исследования диэлектрических характеристик на частотах 1 ГГц и 10 ГГц полимерных материалов на основе синтезированных авторами производных БЦБ [5, 6] и их сополимеров с диметакрилатом триэтиленгликоля (ТГМ-3). Введение в композитный состав ТГМ-3 придавало материалам способность к фотополимеризации, что повышает технологичность исследованных композиций.

На рисунке 1 приведены структурные формулы производных бензоциклобутена: 1,3-диаллил-1,3-ди[бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-3-ил]-1,3-диметил силоксана (БЦБ-КА) и аллил-бис(бензоциклобутен-3-ил)-метил силана (БЦБ-ДКА), полимерные материалы на основе которых исследованы в рамках данной работы.

Получение пленок из 100 % производных БЦБ осуществлялось методом термополимеризации

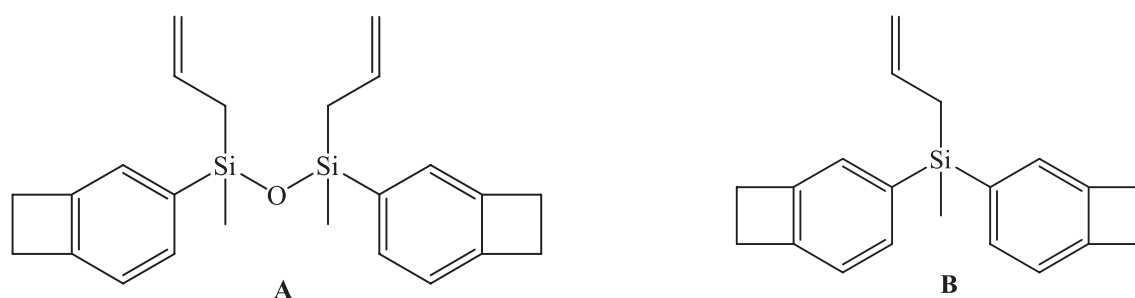


Рис. 1. Структурные формулы исследованных производных бензоциклобутена
А – 1,3-диаллил-1,3-ди[бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-3-ил]-1,3-диметил силоксан (БЦБ-КА);
В – аллил-бис(бензоциклобутен-3-ил)-метил силан (БЦБ-ДКА)

при 200 °С в течение 2 часов в инертной атмосфере аргона.

Формирование пленок из композиционных составов, содержащих соответствующее производное БЦБ и ТГМ-3, осуществлялось в две стадии.

На первой, за счет фотополимеризации, формировался каркас из полимерного ТГМ-3. Для проведения фотоотверждения в систему добавляли фотоинициатор Дагосиг 4265 в количестве 3 % (вес.). Процесс полимеризации проводился под воздействием осветителя на основе светодиодных источников света с максимумом длины волны 395 нм в течение 1 часа.

На второй стадии осуществлялось сшивание за счет терморезактивного БЦБ-фрагмента в ходе термообработки при 200 °С в течение 2 часов в инертной атмосфере аргона.

Измерения диэлектрических параметров в диапазоне частот 1 МГц–1 ГГц проводились на анализаторе импеданса и параметров материалов Agilent E4991A Material Analyzer с использованием измерительной оснастки Agilent 16453A.

Начальная калибровка прибора проводилась при помощи последовательной установки калибровочных сопротивлений (Open, Short, Load 50 Ohm) из калибровочного набора Agilent Calibration Kit 7 mm.

Калибровка оснастки осуществлялась при помощи калибровочного образца из политетрафторэтилена толщиной 750 мкм и диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2,1$. Результаты измерений обрабатывались при помощи программного обеспечения прибора.

В таблице 1 приведены результаты исследования диэлектрических характеристик полимерных пленок различных композиционных составов, полученных в рамках данной работы.

Измерение диэлектрических характеристик на частоте 10 ГГц проводилось методом объемного

Таблица 1

Диэлектрические характеристики композитных полимерных пленок на основе производных бензоциклобутена и диметакрилата триэтиленгликоля на частоте 1 ГГц

№	Состав полимера	ϵ (T=25 °C)	tg (T=25 °C)
1	БЦБ-КА	2,909	$1,54 \cdot 10^{-3}$
2	БЦБ-КА/ТГМ-3 (75/25)	3,084	$16,10 \cdot 10^{-3}$
3	БЦБ-КА/ТГМ-3 (50/50)	3,172	$18,31 \cdot 10^{-3}$
4	БЦБ-КА/ТГМ-3 (25/75)	3,530	$31,47 \cdot 10^{-3}$
5	БЦБ-ДКА	2,757	$1,53 \cdot 10^{-3}$
6	БЦБ-ДКА/ТГМ-3 (50/50)	3,181	$19,32 \cdot 10^{-3}$
7	БЦБ-ДКА/ТГМ-3 (25/75)	3,297	$28,40 \cdot 10^{-3}$

резонанса при фиксированной резонансной частоте по ГОСТ 8.623-2006.

Для этого был использован измерительный стенд, включающий в себя ВЧ Генератор Г 4-83, Резонатор ДК 565, Измеритель отношения напряжения В8-7 и Осциллограф С1-76. Для измерений применялся цилиндрический объемный резонатор, в котором возбуждается колебание типа H_{01p} , где p – число полуволн, укладываемых по длине резонатора. Внутренний диаметр резонатора 50 мм, длина резонансной полости 80 мм.

Определение относительной диэлектрической проницаемости ϵ заключалось в измерении разности резонансной длины резонатора без образца и резонансной длины после помещения в него образца при фиксированной резонансной частоте.

Определение тангенса угла диэлектрических потерь tg заключалось в измерении собственной добротности резонатора с образцом и сравнении ее с собственной добротностью резонатора без образца с учетом изменения распределения поля и омических потерь в стенках резонатора после помещения образца.

В таблице 2 представлены результаты исследования диэлектрических характеристик полимерных пленок различных композиционных составов, полученных в рамках данной работы на частоте 10 ГГц.

Таблица 2

Диэлектрические характеристики композитных полимерных пленок на основе производных бензоциклобутена и диметакрилата триэтиленгликоля на частоте 10 ГГц

№	Состав полимера	ε (T=25°C)	tg (T=25°C)
1	БЦБ-КА	2,343	$4,43 \cdot 10^{-4}$
2	БЦБ-КА/ТГМ-3 (75/25)	2,481	$1,21 \cdot 10^{-3}$
3	БЦБ-КА/ТГМ-3 (50/50)	2,531	$1,78 \cdot 10^{-3}$
4	БЦБ-КА/ТГМ-3 (25/75)	2,766	$2,94 \cdot 10^{-3}$
5	БЦБ-ДКА	2,687	$3,71 \cdot 10^{-4}$
6	БЦБ-ДКА/ТГМ-3 (50/50)	2,813	$1,30 \cdot 10^{-3}$
7	БЦБ-ДКА/ТГМ-3 (25/75)	2,862	$2,65 \cdot 10^{-3}$

Гомополимеры на основе синтезированных производных БЦБ демонстрируют показатели диэлектрической проницаемости, сравнимые с известными аналогами от компании Dow Chemicals, выпускаемые под маркой Cyclotene™ [7]. Это делает синтезированные производные перспективными для дальнейшего использования при получении диэлектрических покрытий в технологических процессах формирования компонентов электронных устройств.

Композиционные материалы, включающие БЦБ-содержащие молекулы и метакрилатное производное ТГМ-3, являются способными к фотополимеризации, что расширяет их технологические возможности за счет использования методов фотолитографии.

Введение в композиционный состав ТГМ-3 приводит к некоторому увеличению значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь по сравнению с гомополимером, которое тем больше, чем больше содержание ТГМ-3. Следует отметить, что зависимость диэлектрических параметров от состава более заметно проявляется на частоте 1 ГГц, тогда как на частоте 10 ГГц она менее выражена. При этом для полимерных компо-

зиционных материалов на основе БЦБ-КА наблюдается большее изменение значений диэлектрических параметров на разных частотах по сравнению с материалами на основе БЦБ-ДКА.

В целом, можно констатировать, что гомополимеры на основе БЦБ-КА и БЦБ-ДКА демонстрируют показатели диэлектрической проницаемости, сравнимые с аналогами марки Cyclotene™ – коммерчески доступными материалами, применяемыми в микроэлектронной промышленности. При этом, введение в состав смеси метакрилатного производного ТГМ-3, являющегося способным к фотополимеризации, расширяет технологические возможности исследуемых материалов за счет возможности применения методов фотолитографии для формирования полимерных слоев. Это делает исследуемые материалы перспективными для использования при получении диэлектрических покрытий в технологических процессах формирования компонентов электронных устройств.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Соглашение о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий от 22 ноября 2019 года № 075-15-2019-1694 (внутренний номер Соглашения 05.604.21.0227), уникальный идентификатор RFMEFI60419X0227.

Литература

1. Левченко К.С., Чудов К.А., Адамов Г.Е., Порошин Н.О., Шмелин П.С., Гребенников Е.П., Паришков Ю.Г. Российский химический журнал. 2016. Т. LX. №4. С. 47–63.
2. Zhao X.-Y., Liu H.-J. Polymer International. 2010. V. 59. I. 5. P. 597–606.
3. Cao K., Yang L., Huang Y., Chang G., Yang J. Polymer. 2014. V. 55. №. 22. P. 5680–5688.
4. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Benzocyclobutene>
5. Levchenko K.S., Adamov E.G., Demin D.U., Chudov K.A., Bulanova A.V., Lyssenko K.A., Kalashnikov A.Yu., Shmelin P.S., Grebennikov E.P. Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1347. P. 012030
6. Levchenko K.S. et al. New crosslinking monomer based on benzocyclobutene for microelectronics // *in press*.
7. Mills M.E., Townsend P., Castillo D., Martin S., Achen A. Microelectronic Engineering. 1997. V. 33. I. 1–4. P. 327–334.