

Научная статья

УДК 547-31/-39,547.874+62-03

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-139-156

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИАНОВЫХ ЭФИРОВ (обзор) Часть 2. Микроэлектроника, 3D-печать, защита от ионизирующего излучения*

Е.В. Долгова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Публикация является продолжением обзора направлений применения материалов на основе смол циановых эфиров. В данной статье представлена информация о внедрении и перспективах использования смол циановых эфиров в микроэлектронике, а также в относительно новых для данных смол областях применения, таких как изоляция сверхпроводящих магнитов и аддитивные технологии. Описаны основные преимущества полимеризованных циановых эфиров (политриазинов) и приведены примеры коммерческих материалов, представленных на зарубежных рынках.

Ключевые слова: циановые эфиры, политриазины, термостойкие полимеры, радиационная устойчивость, размеростабильность, низкая диэлектрическая постоянная, печатные платы, клеи для монтажа кристаллов, микроэлектроника, аддитивные технологии, 3D-печать

Для цитирования: Долгова Е.В. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 2. Микроэлектроника, 3D-печать, защита от ионизирующего излучения // Труды ВИАМ. 2023. № 1 (119). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-139-156.

Scientific article

APPLICATION OF CYANATE ESTER MATERIALS Part 2. Microelectronics, 3D printing, radiation protection

E.V. Dolgova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The publication is a continuation of the review of application of cyanate ester materials. This article provides information about prospects for the using of cyanate ester resins in microelectronics, as well as in relatively new applications for these resins, such as the insulation of superconducting magnets and additive technologies. The main advantages of cyanate esters polymers (polytriazines) are described and examples of commercial foreign materials are given.

Keywords: cyanate esters, polytriazines, thermosets, radiation resistance, dimensional stability, low dielectric constant, printed circuit boards, die attach adhesives, microelectronics, additive manufacturing, 3D printing

For citation: Dolgova E.V. Application of cyanate ester materials. Part 2. Microelectronics, 3D printing, radiation protection. *Trudy VIAM*, 2023, no. 1 (119), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-1-139-156.

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 4 (98), 2021.

Введение

Смолы циановых эфиров – важный класс термореактивных соединений, интерес к которым не ослабевает с 1970-х гг. Наиболее широко они используются в качестве матриц полимерных композиционных материалов (ПКМ) в аэрокосмической отрасли [1–6], а также при создании различных материалов для электроники [1, 5, 7, 8].

Мономеры и олигомеры циановых эфиров содержат в молекулах реакционно-способные $-O-C\equiv N$ -группы, которые тримеризуются с образованием термостойких гетероциклических структур, называемых политриазинами или полициануратами (рис. 1) [1, 4, 5].

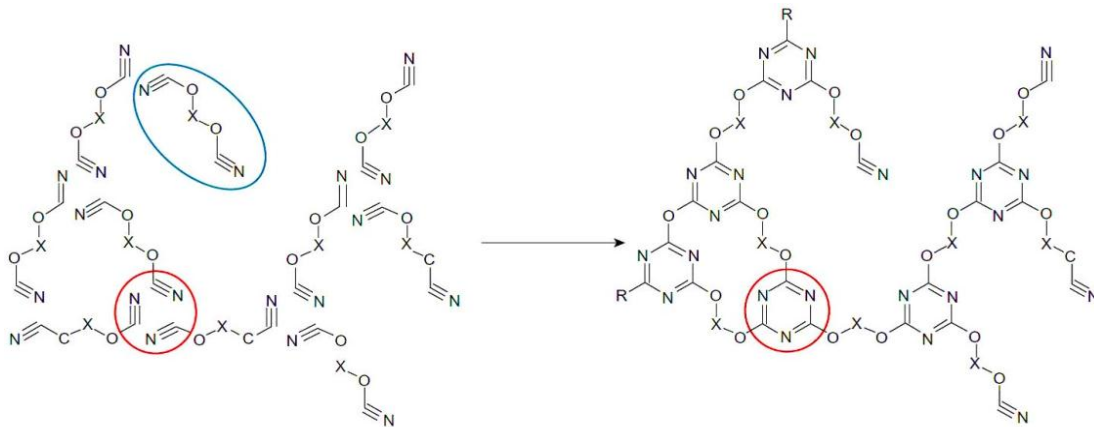


Рис. 1. Тримеризация циановых эфиров [1]

Политриазины обладают уникальным набором свойств [4], обеспечивающих материалам на их основе высокую тепло- и термостойкость, низкое влагопоглощение, радиационную устойчивость, отличные диэлектрические характеристики, размеростабильность и т. д. [4, 5, 8], что обуславливает их использование для изготовления изделий, эксплуатируемых в экстремальных условиях [9–11].

Данная статья является продолжением обзора областей применения материалов на основе циановых эфиров в мировой практике. В первой части были представлены примеры внедрения таких материалов в авиации и космической технике [6]. В этой публикации рассмотрено применение циановых эфиров в микроэлектронике, которая за рубежом наряду с аэрокосмической отраслью является основной областью потребления смол и связующих на их основе. Помимо этого, представлена информация о разработке радиационностойких материалов, нашедших применение в изоляции сверхпроводящих магнитов для реакторов термоядерного синтеза, а также данные о связующих для аддитивных технологий.

Материалы для электроники и микроэлектроники

За рубежом наиболее коммерчески реализуемыми материалами на основе циановых эфиров и их смесей с другими термореактивными смолами являются материалы, изготавливаемые для электронных и полупроводниковых устройств.

Начиная с 1970-х гг. и в настоящее время в электронике широко распространено применение однослойных или двухслойных печатных плат. Базовым материалом для них служит монтажная подложка (диэлектрическое основание), ламинированная с одной или двух сторон медной фольгой. В качестве подложки в основном используются ПКМ на основе эпоксидных смол и стеклянных наполнителей. В частности, стандартным материалом является фольгированный эпоксидный стеклотекстолит марки FR-4

с температурой стеклования до 170 °С [12, 13]. На рис. 2 представлена схема многослойной печатной платы (МПП) [12]. Наиболее распространенными материалами для подложек МПП являются стеклотекстолиты на основе термореактивных смол, также могут применяться армированные листы с керамическим наполнением, термопласты и ламинаты на основе металлов. Используемые в электронике базовые материалы должны характеризоваться низкими значениями диэлектрической проницаемости D_k и тангенса угла диэлектрических потерь D_f для улучшения скорости передачи сигнала и уменьшения потерь его мощности. При этом сорбция влаги диэлектрической подложкой должна быть минимальной, поскольку ее присутствие может приводить к возрастанию значений D_k и D_f .



Рис. 2. Схема многослойной печатной платы [12]

Необходимость увеличения скорости передачи сигнала и, как следствие, обработки высокочастотных сигналов повысило требования к используемым материалам подложки, что стимулировало разработку материалов для СВЧ-печатных плат. Монтажные подложки для таких плат должны иметь значение D_k менее 3, а также обладать низкими значениями D_f . Помимо этого, следовало увеличить размеростабильность, а также снизить тепловыделение при передаче сигнала. С увеличением количества проводящих слоев и слоев заземления в платах требовалось повышение температуры стеклования используемых подложек (до значений >180 °С) для предотвращения короткого замыкания проводников из разных слоев цепи, которое может быть вызвано разрывом покрытия на сквозных отверстиях из-за расширения плат по оси Z в процессе наплавки припоя. Соответствие данным требованиям и делает возможным применение связующего на основе циановых эфиров в сочетании со стеклянными или кварцевыми наполнителями в качестве подложки для высокоскоростных МПП в промышленной микроэлектронике. Причем использование таких материалов за рубежом в 1980-е гг. достигало 70 % [2, 13].

Пример использования циановых эфиров в составе базовых материалов для МПП представлен в патенте одного из основных зарубежных производителей материалов для микроэлектроники – фирмы Rogers Corp. [14]. Разработка предложена для применения в изделиях беспроводной и сотовой связи. В патенте дано описание многослойного материала, который состоит из нетканого стекловолокна, пропитанного связующим на основе цианового эфира, заполненным керамическим наполнителем с низкой диэлектрической проницаемостью (например, диоксид кремния, оксид титана). Предлагаемая разработка отличается огнестойкостью и коэффициентом D_f со значением $<0,008$, что свидетельствует о возможности использования материала в изделиях двойного назначения.

В последние два десятилетия в патентной литературе циановые эфиры упоминаются в составе связующих для подложек в сочетании с термопластами [15–17], низкомолекулярными эфирами [18], эпоксидными смолами [19–21] и прочими добавками, как правило, в присутствии ускорителей полимеризации. Исследования направлены на получение негорючих базовых материалов для печатных плат с низкими значениями D_k и D_f при сохранении технологичности препрегов. Существуют тенденции и к разработке связующих, которые не содержат галогены в своем составе [16, 17, 20]. Следует отметить, что в России в качестве материалов для СВЧ-печатных плат в основном используются армированные керамические материалы, а также термопластичные полимеры [22].

При этом одним из ключевых факторов выбора материалов для подложки, безусловно, является обоснованность финансовых затрат для достижения заданных характеристик. В настоящее время МПП на основе связующих, имеющих в составе смолы циановых эфиров, используются для обработки сигнала с частотой 12 ГГц и более. Такие платы актуальны в системах беспроводной связи (в частности, 5G), системах глобального геопозиционирования, спутникового вещания и радиолокационных системах слежения.

В научно-технической литературе также представлена информация о применении циановых эфиров при изготовлении подложек и покрытий для многокристалльных модулей [2, 23, 24], созданных по технологиям МСМ-D (многослойная тонкопленочная структура, сформированная на керамической или эмалированной металлической подложке) и МСМ-L (технология «кристалл на плате»). В частности, в патенте фирмы Rogers Corp. [24] в качестве диэлектрического покрытия в многокристалльных модулях, изготовленных по технологии МСМ-D, предлагается использование связующего, содержащего циановый эфир и наполненного диоксидом кремния.

При изготовлении гибких печатных плат в качестве базового материала часто применяются термопласты, в частности полиимид. Подобные печатные платы используются в устройствах, где электрическая схема должна соответствовать геометрическим формам компактного пространства (например, на приборной панели самолета). Для плат этого типа разрабатываются клеи на основе циановых эфиров для приклеивания медной фольги к полиимидным пленкам [2]. Преимуществами таких клеев по сравнению с наиболее распространенными акриловыми или эпоксидными клеями являются высокая адгезия в сквозных отверстиях печатных плат вследствие сокращения на 50 % их расширения по оси Z ; более высокая скорость передачи сигнала, связанная с уменьшением значений D_k с 4,0 до 3,1; значительное снижение величины D_f ; уменьшение абсорбированной влаги с 3,0–6,0 до 2,1 %, а также значительное улучшение термической стабильности и прочности при отслаивании при повышенной температуре. В то же время к недостаткам клеев можно отнести уменьшение удлинения при разрыве с 40 до 24 %, что недостаточно при применении для динамической гибкости, и снижение прочности при отслаивании при комнатной температуре.

В электронике также нашли применение содержащие циановые эфиры клеи для монтажа кристаллов [1, 2, 8, 25–28]. По сравнению с эпоксидными, такие клеи имеют более высокую тепло- и термостойкость и обладают улучшенными диэлектрическими свойствами. Ряд клеев, содержащих в составе серебро, пригодны для эксплуатации при температурах >200 °С. При этом для достижения требуемых свойств температура отверждения клея может составлять 175 °С в течение 1–2 ч, а при последующей термообработке >200 °С. Это делает клеи данного химического класса более пригодными для монтажа кристаллов к керамическим подложкам, чем к термопластичным ламинатам.

В работе [28] представлена аттестация наполненного серебром клея для монтажа кристаллов (клей марки Loctate Ablebond JM7000), содержащего в составе циановый

эфир, для использования в радиационнстойких электронных модулях памяти – в частности, для монтажа кристаллов силиконовых чипов, производимых компанией Lockheed Martin Federal Systems (LMFS). Такие чипы содержат защитный внешний слой из полиимида, поэтому перед выбором материала клея для крепления кристалла требовалось учитывать химическую совместимость и абсорбционные свойства полиимида. Результаты проведенных исследований показали, что клей марки Ablebond JM7000 выбран в качестве материала для монтажа кристаллов для всех монокристаллических модулей, производимых фирмой LMFS. Компания Golden Altos Corp., производящая печатные платы и модули памяти, также использует в своем производстве клей Ablebond JM7000 [29]. Кроме того, примером материалов для монтажа кристаллов, содержащих в составе циановый эфир, является наполненный серебром клей марки Henkel QMI301, применяемый для приклеивания интегральных схем к керамическим корпусам [30].

При рассмотрении марок коммерческих смол циановых эфиров, предлагаемых для электроники и микроэлектроники, безусловно, следует сказать о компании Lonza Specialty Ingredients – LSI (бывшее химическое подразделение фирмы Lonza AG, Базель, Швейцария), в 2021 г. выделившейся в отдельный бизнес под названием Arxada AG [31, 32]. В настоящее время именно компания Arxada AG помимо прочих продуктов производит линейку смол Primaset® Cyanate Ester Resins [33], применяемых для аэрокосмической отрасли, автомобилестроения и электроники, и ряд высокотемпературных отвердителей Lonzacure®. Вторым, но не менее значимым разработчиком и производителем на данном рынке химических соединений является американская компания Novoset LLC [34]. Данные организации продолжают многолетнее сотрудничество в области разработки и производства циановых эфиров для современных передовых технологий [35, 36].

Так, в 2014 г. компании анонсировали новые продукты в ряду смол Primaset® [35]. Полимерный продукт Primaset ULL-950 предлагается для решения таких высокотехнологичных задач, как разработка материалов для усилителей мощности для 4G LTE и передовых базовых станций 4G LTE для смартфонов, интернет-инфраструктуры и высокоуровневых серверов подсчета для «облачных вычислений». Низкие диэлектрические свойства полимерного продукта Primaset HTL-300 в сочетании с высокой температурой стеклования являются ключевыми факторами для изготовления подложек современных интегральных схем полупроводниковых упаковочных материалов и прикладных процессоров следующего поколения для мобильных чипов. Способность ламинатов работать при высоких температурах, а также повышенные показатели их ударной вязкости имеют важное значение при бессвинцовой сборке печатных плат и пленок для наплавки. Разработка этих материалов позволяет проектировать и производить МПП со сверхнизкой диэлектрической проницаемостью без использования тефлона. Низкое поглощение влаги и сохранение температуры стеклования во влажном состоянии в сочетании с высокими значениями ударной вязкости также могут служить хорошей рекомендацией для применения марок продуктов на основе циановых эфиров в конструкциях аэрокосмической техники.

В 2022 г. между организациями подписано соглашение о разработке технологии и производстве на мощностях компании Arxada AG современного полимерного материала, созданного в лабораториях фирмы Novoset LLC [36]. Данный полимерный продукт будет востребован в нескольких отраслях промышленности, включая растущий телекоммуникационный сегмент 5G, и добавлен в линейку высокоэффективных термоактивных смол Primaset® компании Arxada AG для телекоммуникационной инфраструктуры и передовой индустрии упаковки полупроводников на таких же правах, как и успешно используемые продукты для электронных приложений 3G и 4G.

Следует отметить, что компания Novoset LLC разрабатывает материалы на основе циановых эфиров для полупроводниковых подложек IC и HDI для iPhone и iPad, подложек 5G для приложений IOT и M2M, высокопроизводительных маршрутизаторов и серверов для телекоммуникаций. В каталоге продуктов Novoset, помимо прочего, присутствуют катализаторы NovoCure®, представляющие собой растворы солей металлов в реактивном разбавителе и предназначенные для отверждения смол циановых эфиров, в том числе катализатор отверждения для 3D-печати (марка Novocure-205) [34].

Материалы для защиты от ионизирующего излучения

Одним из преимуществ политриазинов является стойкость к ионизирующему излучению с дозами не менее 10^9 рад [2], что позволяет применять связующие на основе циановых эфиров в изоляции сверхпроводящих магнитов.

Сверхпроводящие или резистивные магниты являются важным элементом конструкции большинства современных термоядерных устройств. Слабым звеном при проектировании магнитов такого типа считают изоляционные материалы по причине их чувствительности к высоким дозам облучения, охрупчивания при криогенных температурах, что, соответственно, может ограничивать возможность эксплуатации материалов. В конструкциях магнитов, спроектированных в XX в., широко распространено использование композитной изоляции на основе стекловолокна, пропитанного эпоксидными связующими [37]. Данные ПКМ обеспечивают достаточный уровень электроизоляционных и механических свойств при рабочей температуре магнита с учетом относительно невысокой их стоимости. Однако эпоксидные композиты не выдерживают воздействия высоких температур и уровня доз излучения, которыми характеризуются современные установки термоядерного синтеза.

Ввиду конструкционной сложности катушек сверхпроводящих магнитов оптимальным процессом изготовления изоляции является вакуумная пропитка под давлением. Для этого в процессе намотки катушки или до этого проводник обворачивается сухой стеклотканью, а после сборки катушку пропитывают жидким связующим. Следует отметить, что связующие, применяемые для изготовления композитной изоляции электромагнитных катушек, должны отвечать следующим требованиям: обладать низкой вязкостью ($<0,2$ Па·с), жизнеспособностью в течение не менее 8 ч при температуре переработки, необходимыми показателями смачивания и текучести, а также достаточно низкой температурой отверждения.

Так, для конструирования токамака проекта Fusion Ignition Research Experiment (FIRE) была необходима изоляция электромагнитных катушек, которая будет выдерживать дозу нейтронов до $1,5 \cdot 10^{10}$ рад, механическую нагрузку до 520 МПа при сжатии и 50–60 МПа при сдвиге, а также обеспечивать сохранение работоспособности как при криогенных, так и при повышенных температурах (до 100 °С) [37]. Результаты проведенных исследований показали, что композиционные материалы на основе эпоксидных связующих выдерживали комбинированное нейтронное и гамма-излучение мощностью не более $2,3 \cdot 10^9$ рад, а ПКМ на основе полиимидов и бисмалеинимидов оказались стойкими к дозам до $1 \cdot 10^{10}$ рад с незначительной потерей прочности при сдвиге [37]. Однако широкое применение последних ограничивалось сложностью переработки и ее высокой стоимостью, при этом исходные механические свойства композитов такого типа были ниже, чем у эпоксидных полимеров.

Компания Composite Technology Development (CTD) в 2000-х гг. первой начала разработку и использование радиационностойких связующих на основе смол циановых эфиров для изоляции сверхпроводящих магнитов для термоядерного синтеза [37–39]. Проведены исследования, направленные на создание композиций для пропитки под

давлением на основе циановых эфиров в сочетании с эпоксидами, полиимидами и бисмалеинимидами, как для повышения способности изоляционной системы выдерживать высокие уровни радиации, так и для улучшения общей технологичности связующих. Показано [37], что свойства связующих на основе смол циановых эфиров и их смесей с термореактивными сомономерами очень выгодно отличаются от существующих систем на основе эпоксидных смол. Смеси циановых эфиров с полиимидами и бисмалеинимидами обладали меньшей жизнеспособностью при пропитке, однако приемлемы для изготовления изоляции большинства сверхпроводников. Касательно температуры отверждения и механических свойств (прочность при сжатии и сдвиге), даже после облучения высокими дозами нейтронов и гамма-излучения композиты на основе смол циановых эфиров и их смесей с полиимидами и бисмалеинимидами были равными или превосходили (по свойствам) эпоксидные композиционные материалы.

В результате проведенных в 2002–2003 гг. работ компанией CTD представлено связующее марки CTD-403, полностью состоящее из смеси смол циановых эфиров, и связующее марки CTD-422 – из смеси эпоксидной смолы и цианового эфира. С учетом обширных исследований [37–41] данные составы нашли применение в исследовательских, медицинских и коммерческих магнитах, а также в качестве высокотемпературных клеев для автомобильной промышленности. Показано, что изоляционные материалы такого типа демонстрируют очень хорошую радиационную стойкость, отличные механические свойства и обладают требуемыми технологическими характеристиками при переработке.

В 2006 г. с использованием связующего марки CTD-403 изготовлена изоляция тестовой катушки для модернизации сферического токамака Mega Amp Spherical Tokamak (MAST). После проведения испытаний катушки показано, что изготовленная изоляция обеспечивает необходимую для данного устройства производительность в заданных условиях эксплуатации [42].

Разработанный компанией CTD состав марки CTD-425 на основе цианового эфира и эпоксидной смолы квалифицирован для изготовления композитной изоляции катушки тороидального поля проекта International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER). Данный продукт также выбрали для использования при обновлении центральной консоли проекта National Spherical Torus Experiment (NSTX), при построении магнитов для стелларатора Wendelstein 7-X в Германии и рассматривали для использования в токамаке Mega Amp Spherical Tokamak Upgrade (MAST-U), сконструированного в Великобритании [43].

В 2011 г. для использования в проекте ITER квалифицировали связующее марки CTD-435, также состоящее из смеси эпоксидной смолы и цианового эфира. Причиной этому являлись исключительно длительная жизнеспособность связующего в сочетании с оптимальным профилем отверждения, который способствует успешному и безопасному отверждению даже больших объемов чистого (неармированного) связующего – например, в элементах большой катушки тороидального поля в пределах заданных максимальной температуры и продолжительности работоспособности [41]. В результате три производителя катушек для проекта ITER (в Европе и Японии) в качестве связующего для изоляции выбрали продукт марки CTD-435.

Материалы для аддитивных технологий

Поскольку 3D-печать – один из самых перспективных способов изготовления высокоэффективных композитов нового поколения [44–48], в последнее десятилетие в публикациях стала появляться информация о применении циановых эфиров в качестве материалов для аддитивных технологий [49–51]. Основным преимуществом 3D-печати

является возможность точного контроля структуры печатного материала, что приводит к получению деталей с новыми или улучшенными свойствами по сравнению с характеристиками деталей, изготовленных традиционными методами [52]. Кроме того, аддитивные технологии имеют ряд и других преимуществ по сравнению с традиционными методами изготовления деталей, таких как снижение энергопотребления, уменьшение продолжительности производства и расхода материалов [51]. Однако применение терморезактивных материалов, к которым относятся смолы циановых эфиров, в аддитивных технологиях достаточно ограничено по причине их необратимого отверждения с высокой плотностью сшивки, что несколько осложняет совмещение процесса высокоскоростной печати с процессом отверждения и, как следствие, получение изделий требуемого качества.

В настоящее время сообщается об исследованиях и создании терморезактивных связующих на основе смол циановых эфиров для переработки такими видами 3D-печати, как технология Direct Ink Writing (DIW) [49, 53], представляющая собой послойную 3D-печать образца путем экструзии «чернил» через формирующее отверстие головки 3D-принтера, 3D-печать связующих, состав которых подходит для процесса двойного отверждения (dual cure) [54, 55], и технология непрерывного производства жидкостной поверхности раздела (Continuous Liquid Interface Production – CLIP, компания Carbon Inc.), которая является частным случаем полимеризации в ванне (VAT-полимеризации) [50, 56, 57].

Технология DIW является перспективным методом быстрого изготовления сложных 3D-структур с уникальными свойствами из различных материалов – например, суспензий оксида графена, термопластов и даже полимеров, наполненных углеродным волокном [49]. Одна из основных проблем при использовании данной технологии заключается в разработке рецептуры сырьевых «чернил», которые должны быть реологически адаптированы для формирования нитевидных слоев, необходимых для успешной печати деталей [53, 58]. Исходное полимерное сырье, используемое для технологии DIW, должно соответствовать определенным требованиям – в частности, иметь фиксированные реологические характеристики, а в отвержденном виде – долговременную механическую стабильность. Несмотря на тот факт, что по данной технологии широко освоена печать изделий из термопластов и фотоотверждаемых смол, существует лишь ограниченное количество примеров 3D-печати композитов из терморезактивных материалов с высокой температурой стеклования, требующихся для применения в конструкциях с высокими эксплуатационными характеристиками, механически прочных и способных выдерживать более высокие рабочие температуры в течение длительного времени.

В работе [49] продемонстрированы разработанные для технологии DIW «чернила» на основе связующего марки SE280 от компании Novoset, содержащего циановый эфир и катализируемого раствором ацетилацетоната меди (II) в хлороформе. Добавление в «чернила» наночастиц кремнезема обеспечивает материалу тиксотропные свойства. Послойно напечатан простой кубический узор (рис. 3, а), в котором каждый последующий слой ортогонально ориентирован на предыдущий слой. Узор печатали на предметном стекле, покрытом политетрафторэтиленом, после чего его подвергали термическому отверждению (рис. 3, б).

«Чернила» отверждались термически с образованием политриазиновой сетки, циклотримеризацию проводили на воздухе при температурах 180 °С в течение 2 ч и 220 °С в течение 2 ч с доотверждением в атмосфере азота при повышенной температуре (до 250 °С) для завершения процесса образования полимерных структур. Температура стеклования напечатанного образца после доотверждения достигала 280 °С,

а термоокислительная стабильность сохранялась до 428 °С. «Чернила» демонстрируют высокую латентность отверждения при комнатной температуре и длительную жизнеспособность при хранении в герметичной таре. Отвержденный образец имел свойственное изделиям из политриазинов низкое влагопоглощение.

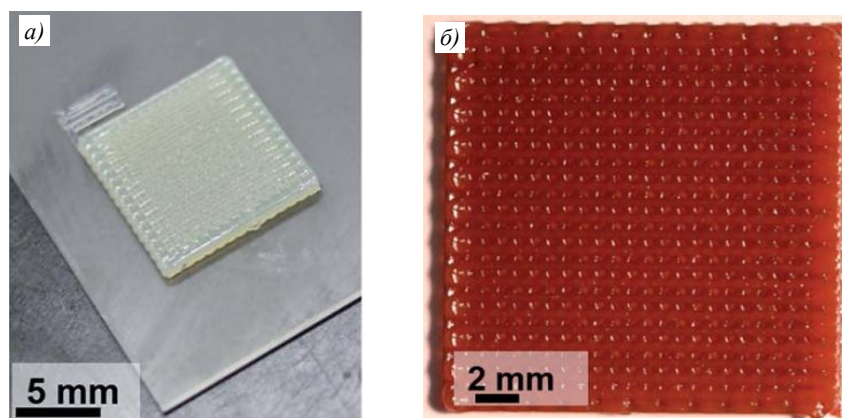


Рис. 3. Образец, напечатанный с помощью «чернил» на основе связующего, содержащего циановый эфир, по технологии DIW (а), и образец после полного цикла термического отверждения (б) [49]

Смолы циановых эфиров не нашли широкого применения в 3D-печати с ультрафиолетовым отверждением по причине того, что к цепям таких смол достаточно трудно привить фотополимеризуемые реакционные группы. Однако альтернативным способом переработки связующих с циановым эфиром в составе по 3D-технологии является двойное отверждение (dual cure), для которого в состав связующего вводится по меньшей мере один компонент с фотоотверждаемыми реакционноспособными группами (как правило, акрилатными). Вторым обязательным компонентом служит смесь цианового эфира с каталитической системой, которая впоследствии отверждается термически. В патенте [54] фирмы Carbon Inc. описан способ формирования трехмерных объектов из связующих подобного типа.

В работе [55] показана возможность использования для 3D-печати смеси, состоящей из трифункционального мономера трис(2-гидроксиэтил)изоцианураттриакрилата (ТНЕІСТА) и дицианата бисфенола Е (ВЕСу). Несмотря на тот факт, что гомополимер ТНЕІСТА характеризуется температурой стеклования ~247 °С, мономерный ТНЕІСТА не может использоваться при изготовлении термостойких деталей, напечатанных на 3D-принтере, поскольку он кристаллический, а добавление разбавителей снижает термическую стабильность печатных объектов. При совмещении кристаллического ТНЕІСТА с низковязким при комнатной температуре (~100 мПа·с при 25 °С) ВЕСу образуется гомогенная стабильная смесь.

Процесс изготовления детали состоял из нескольких этапов. Печать на 3D-принтере осуществляли при ультрафиолетовом облучении источником света с длиной волны 405 нм в течение 4,5 с слоя (толщиной 50 мкм) сгенерированной структуры (фотоотверждение ТНЕІСТА – фотоинициатором). Затем проводили термическую обработку изделия при температуре 100 °С в течение 2 ч в атмосфере воздуха и промывку ультразвуком в изопропиловом спирте. Вторичное термическое отверждение выполняли в печи в атмосфере азота при температурах от 90 до 220 °С в течение 5,5 ч, что способствовало формированию регулярной триазиновой структуры. В качестве катализатора полициклотримеризации использовали раствор оксалата кобальта (II) в нонилфеноле. В результате полученная полимерная структура представляла собой систему

взаимопроникающих сеток, что позволило отвержденному материалу сохранить преимущества политриазинов: хорошие механические свойства, низкие диэлектрическую проницаемость и диэлектрический коэффициент потерь, а также пониженное влагопоглощение и высокую термостойкость.

Термин «VAT-полимеризация» является обобщенным термином, который означает технологию, включающую стереолитографию и связанные с ней процессы [50]. Фотоотверждаемые связующие для VAT-полимеризации в основном состоят из мономеров/олигомеров, фотоинициаторов и добавок (стабилизаторы, пластификаторы, реактивные разбавители и растворители). Свободнорадикальная фотополимеризация хорошо зарекомендовала себя при использовании в качестве исходных материалов полимеров на акрилатной основе [47, 50]. Технологии VAT-полимеризации отличаются по типу источника света, используемого для процесса. В частности, в технологии CLIP в качестве источника света применяется цифровое микрозеркальное устройство для полимеризации фотоотверждаемого состава через проницаемое для кислорода окно из фторполимера [57], которое создает «мертвую зону», в результате чего полимеризация между окном и полимеризуемой частью подавляется. Следует отметить, что при технологии CLIP трехмерный объект создается непрерывно, а не поэтапно, тем самым продолжительность производственного процесса сокращается.

Поскольку 3D-печать для циановых эфиров – новая область применения, информации о внедрении изделий, произведенных по аддитивным технологиям, достаточно мало. В первую очередь следует отметить успехи компании Carbon Inc. (США), разработавшей материал марки Carbon Cyanate Ester 221 (CE 221) на основе цианового эфира для собственных моделей 3D-принтеров Carbon3D и технологии печати CLIP [49, 59]. Благодаря таким свойствам политриазинов, как высокая термостойкость, повышенные прочность и жесткость, изделия, полученные из материала на основе циановых эфиров методом 3D-печати, могут быть пригодны для различных промышленных применений, в том числе для электроники [50].

В качестве примера использования материала CE 221 можно назвать изготовление методом 3D-печати винтов компрессора (рис. 4, а) и жидкостных коллекторов (рис. 4, б) [59]. В частности, по требованиям к жидкостным коллекторам материал должен обладать особой химической стойкостью, стабильностью характеристик в течение всего срока службы и изотропными свойствами. Связующее CE 221 компании Carbon для 3D-печати было первым материалом, который отвечал этим требованиям благодаря температуре деформации 230 °С, долговременной термической стабильности и необходимой химической стойкости. Использование технологии CLIP позволило специалистам оптимизировать и масштабировать печать детали сложной геометрической формы. В настоящее время исследуется окончательный дизайн коллектора для возможного прямого производства сотен тысяч деталей [56].

Исследователи Калифорнийского университета Беркли применили 3D-печать по технологии Carbon Digital Light Synthesis (Carbon DLS) материала марки CE 221 для изготовления индивидуальной катушки (рис. 4, в) для проведения магнитно-резонансной томографии (МРТ) [60]. Данная полимерная конструкция используется для фиксации положения части тела пациента (в конкретном случае – для фиксации шейного отдела позвоночника) при выполнении исследования или проведения операции под контролем МРТ. Разработанные катушки улучшают значение показателя «отношение сигнал/шум» благодаря размещению антенны близко к пациенту, что позволяет получать изображения с более высоким разрешением. Поверхностные катушки МРТ представляют собой радиочастотные антенны, которые улавливают сигнал для создания изображения. Материал для катушки не должен генерировать ложные сигналы

МРТ, обладать низким поглощением радиочастот для минимизации их затухания, быть биосовместимым, а также выдерживать нагрев, необходимый после сборки для изготовления проводников на поверхности печатной детали. Материал CE 221 полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к подложке катушки, что позволяет при помощи 3D-печати и технологии Carbon DLS создавать персонализированные катушки для МРТ. Последние, в свою очередь, способствуют получению более четкого изображения исследуемой части тела пациента и, как следствие, существенному улучшению диагностики заболеваний и постановки диагнозов.

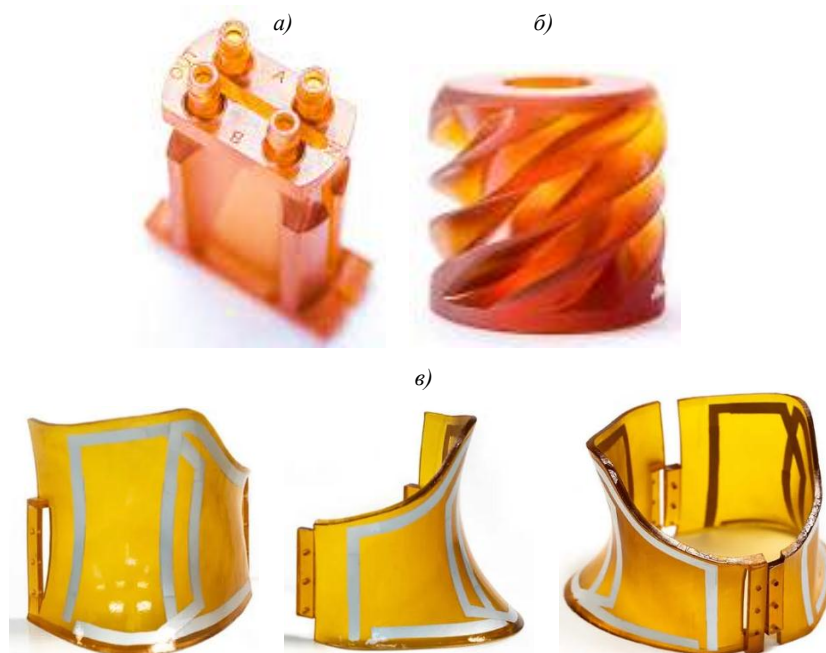


Рис. 4. Винт компрессора (а), жидкостный коллектор (б) и катушка для проведения магнитно-резонансной томографии (в) [59, 60]

Следует также отметить коммерческие марки связующих, разработанных для 3D-печати путем двойного отверждения. Компания EnvisionTec реализует связующее марки E-CE, предлагаемое для печати корпусов электроники и деталей автомобилей [61], а компания Novoset LLS – продукты на основе циановых эфиров для двойного отверждения, разрабатываемые и изготавливаемые специально под задачи клиентов [34].

Заключения

Рассмотрено применение материалов на основе смол циановых эфиров в микроэлектронике, которая с 1970-х гг. за рубежом наряду с аэрокосмической отраслью является основным их потребителем. Представлены также относительно новые для циановых эфиров области применения – в атомной энергетике и аддитивных технологиях.

Использование циановых эфиров в микроэлектронике актуально при изготовлении базовых материалов для печатных плат, покрытий для многокристаллических модулей и клеев для монтажа кристаллов. В настоящее время конечная цель их применения – создание элементов систем беспроводной связи (в частности, 5G), систем глобального геопозиционирования, спутникового вещания и радиолокационных систем слежения. За рубежом, начиная с 2000-х гг., с учетом стойкости политриазинов к ионизирующему излучению связующие на основе циановых эфиров используются для изоляции сверхпроводящих магнитов в реакторах термоядерного синтеза. Все более широкое

освоение аддитивных технологий и создание современных 3D-принтеров способствует разработке материалов на основе термореактивных циановых эфиров для переработки различными методами 3D-печати, такими как технологии CLIP и DIW, а также технология «двойного отверждения».

На зарубежном рынке представлен целый ряд коммерческих марок связующих и других материалов на основе циановых эфиров, разработанных для различного применения, что свидетельствует об актуальности создания подобных материалов для отечественных технологий.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Благодарности

Автор выражает благодарность И.В. Бабчуку и К.С. Лавровой за помощь в подборе и обработке литературы.

Список источников

1. Kandelbauer A. Cyanate Esters // Handbook of Thermoset Plastics / ed. H. Dodiuk, S.H. Goodman. 3 ed. Amsterdam: William Andrew, 2014. P. 425–457. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00011-7.
2. Fang T., Shimp D.A. Polycyanate Esters: Science and Applications // Progress in Polymer Science. 1995. Vol. 20. P. 61–118.
3. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
4. The Chemistry and Technology of Cyanate Esters / ed. I.A. Hamerton. Glasgow; London: Blackie Academic & Professional UK, 1994. 357 p.
5. Fink J.K. Cyanate Ester Resins // Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. 2018. P. 345–366. DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00010-5.
6. Долгова Е.В., Лаврова К.С. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 1. Авиационная и космическая техника // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
7. Licari J.J., Swanson D.W. Applications // Adhesives Technology for Electronic Applications. 2011. P. 217–288. DOI: 10.1016/b978-1-4377-7889-2.10005-1.
8. Reghunadhan Nair C.P., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments // Advances in Polymer Science. 2001. Vol. 155. P. 1–99.
9. Ajaja J., Barthelat F. Damage accumulation in a carbon fiber fabric reinforced cyanate ester composite subjected to mechanical loading and thermal cycling // Composites. Part B. 2016. Vol. 90. P. 523–529. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.09.054.
10. Toldy A., Szlancsik A., Szolnoki B. Reactive flame retardancy of cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites // Polymer Degradation and Stability. 2016. Vol. 128. P. 29–38. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.015.
11. Ren P., Liang G., Zhang Z. Epoxy-modified cyanate ester resin and its high-modulus carbon-fiber composites // Polymer Composites. 2006. Vol. 27. P. 402–409. DOI: 10.1002/pc.20207.
12. Многослойные печатные платы: сквозная металлизация // Компания Резонит. URL: <https://rezonit.ru/directory/baza-znaniy/tekhnologiya-izgotovleniya-pechatnykh-plat-v-kartinkakh/mnogosloynye-pechatnye-platy-skvoznaya-metallizatsiya/> (дата обращения: 16.06.2022).
13. Rogers J.K., Gabriele M.C. Composite Resins, Fibers Machinery Debut at SAMPE. Conference // Plastics Technology. 1989. P. 25–31.
14. Cyanate ester microwave circuit material: pat. WO9317860 (A1); filed 13.03.92; publ. 16.09.93.

15. Ultra low loss dielectric thermosetting resin compositions and high performance laminates manufactured therefrom: pat. US 9,332,637 B2; filed 04.11.13; publ. 03.05.16.
16. Low dielectric halogen-free resin composition and circuit board using the same: pat. US 9,428,646 B2; filed 23.07.13; publ. 30.08.16.
17. Halogen-free resin composition, and copper clad laminate and printed circuit board using same: pat. US 2013/0115472 (A1); filed 19.11.12; publ. 09.05.13.
18. Thermoset resin composition, and prepreg and laminate for printed circuit board manufactured therefrom: pat. US 0159016 (A1); filed 29.12.11; publ. 11.06.15.
19. Thermosetting resin composition and application thereof in millimeter wave circuit substrate: pat. CN 111454539 (A); filed 17.04.20; publ. 28.07.20.
20. Cyanate ester resin composition, and a prepreg, a laminated material and a metal clad laminated material made therefrom: pat. US 2014/113151 (A1); filed 15.03.13; publ. 24.04.14.
21. Resin composition and preparation methods of prepreg, composite substrate and PCB (printed circuit board) substrate: pat. CN 104559054 (A); filed 25.10.13; publ. 29.04.15.
22. Мылов Г.В. Печатные платы: выбор базовых материалов. М.: Горячая линия – Телеком, 2015. 176 с.
23. Shiao J., Nguyen D. Performance modeling of a cache system with three interconnect technologies: cyanate ester PCB, chip-on-board and Cu/PI MCM // Proceedings. IEEE Multi-Chip Module Conference MCMC-92. 1992. DOI: 10.1109/mcmc.1992.201467.
24. Method of manufacture multichip module substrate: pat. US 5287619 (A); filed 09.03.92; publ. 22.02.94.
25. Licari J.J., Swanson D.W. Chemistry, Formulation, and Properties of Adhesives // Adhesives Technology for Electronic Applications. Published by Elsevier Inc., 2011. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7889-2.10003-8.
26. Rabilloud G. Adhesives in Electronic // Handbook of Adhesives and Surface Preparation / ed. Sina Ebnesajjad. Elsevier Inc., 2011. P. 259–299. DOI: 10.1016/B978-1-4377-4461-3.10012-4.
27. Silicone-based cyanate-ester cross-linkable die attach adhesive: pat. US 2005/0159573 (A1); filed 25.06.03; publ. 21.07.05.
28. Shah T., Danziger S., Moores K., Joshi Y. (n.d.). Cyanate ester die attach material for radiation hardened electronic packages // Proceedings of 3rd International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing. 1998. Cat. No. 98EX180. DOI: 10.1109/adhes.1998.742002.
29. Die Attach Process // Golden Altos Corporation. URL: <https://www.goldenaltos.com/assembly-services/die-attach-process> (дата обращения: 19.04.2022).
30. Description for Henkel QMI301 // Gluespec. URL: <https://www.gluespec.com/Materials/adhesive/henkel/qmi301> (дата обращения: 19.04.2022).
31. Former Lonza business LSI rebrands as Arxada // Cosmetic business. URL: https://www.cosmeticsbusiness.com/news/article_page/Former_Lonza_business_LSI_rebrands_as_Arxada/179472 (дата обращения: 16.04.2022).
32. Lonza Specialty Ingredients rebrands as Arxada // Chemical engineering. URL: <https://www.chemengonline.com/lonza-specialty-ingredients-rebrands-as-arxada/?printmode=1> (дата обращения: 16.04.2022).
33. Our products // Arxada Ltd. URL: <https://agro.arxada.com/composite-materials> (дата обращения: 16.04.2022).
34. Our products // Novoset, LLC. URL: <https://www.novoset.com/copy-of-our-market> (дата обращения: 16.04.2022).
35. Novoset, LLC and Lonza introduce new, ultra-low dielectric loss and high temperature materials // Semiconductor-digest. URL: <https://sst.semiconductor-digest.com/2014/01/novoset-llc-and-lonza-introduce-new-ultra-low-dielectric-loss-and-high-temperature-materials/#> (дата обращения: 16.04.2022).
36. Arxada and Novoset Agree Global License to Develop Next Generation Composite Materials // Arxada. URL: <https://www.arxada.com/en/media/2022/May-03.html> (дата обращения: 18.06.2022).

37. Fabian P.E., Munshi N.A., Denis R.J. Highly radiation-resistant vacuum impregnation resin systems for fusion magnet insulation // *Advances in Cryogenic Engineering-Materials*. 2002. Vol. 48. P. 295–302. DOI: 10.1063/1.1472555.
38. Fabian P.E., Rice J.A., Munshi N.A. et al. Novel radiation-resistant insulation systems for fusion magnets // *Fusion Engineering and Design*. 2002. Vol. 61–62. P. 795–799.
39. Hooker M.W., Arzberger S.A., Grandlienard S.D. et al. Industrialization of Radiation-Resistant Cyanate Ester Magnet Insulation // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2009. Vol. 19. No. 3. P. 2367–2370.
40. Hooker M.W., Walsh J.K., Haynes M.W., Munshi N.A. Design and Testing of ITER TF Coil Insulations // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2011. Vol. 21. No. 3. P. 3127–3131.
41. Hill J., Munshi N., Tupper M. et al. Risk Mitigation for Cyanate Ester Insulation of Large Magnets Through Cure Optimization // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2015. Vol. 25. No. 3. P. 7700105.
42. Davis S.R., Voss G.M. Manufacture and test of a prototype cyanate ester coil // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2010. Vol. 20. No. 3. P. 1479–1483.
43. Fabian P., Haynes M., Babcock H. Characterization and Qualification of Cyanate Ester/Epoxy Insulation for NSTX-U Fusion Magnets // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2013. Vol. 23. No. 3. P. 7700204.
44. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
45. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
46. Лопатин А.Н., Зверков И.Д. Изготовление формообразующей оснастки аддитивными методами для композитных деталей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-2019-0-2-53-59.
47. Внук В.В., Камаев С.В., Марков М.А., Чербыло С.А. Особенности изготовления моделей из многокомпонентных фотополимеров методом лазерной стереолитографии // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 31–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-31-36.
48. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В. Мельников А.А., Щур П.А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 2 (108). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
49. Chandrasekaran S., Duoss E.B., Worsley M.A., Lewicki J.P. 3D printing of high performance cyanate ester thermoset polymers // *Journal of Materials Chemistry. A*. 2018. Vol. 6 (3). P. 853–858. DOI: 10.1039/C7TA09466C.
50. Lee J.-Y., An J., Chua Ch.K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials // *Applied Materials Today*. 2017. Vol. 7. P. 120–133. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.02.004.
51. Wang B., Zhang Z., Pei Zh. et al. Current progress on the 3D printing of thermosets // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2020. Vol. 3. P. 462–472. DOI: 10.1007/s42114-020-00183-z.
52. Quan Z., Wu A., Keefe M. et al. Additive manufacturing of multi-directional preforms for composites: opportunities and challenges // *Materials Today*. 2015. Vol. 18. P. 503–512. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.05.001.
53. Lewis J.A. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials // *Advanced Functional Materials*. 2006. Vol. 16. P. 2193–2204. DOI: 10.1002/adfm.200600434.
54. Cyanate ester dual cure resins for additive manufacturing: pat. WO 2017/040883 (A1); filed 02.09.16, publ. 09.03.17.
55. Zhou Zh.-X., Li Y., Zhong J. et al. High-Performance Cyanate Ester Resins with Interpenetration Networks for 3D Printing // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020. Vol. 12. P. 38682–38689. DOI: 10.1021/acsami.0c10909.

56. Carbon uses DLSTTM technology to optimize fluid manifold designs // Carbon. URL: https://www.carbon3d.com/resources/whitepaper/carbon-dls-optimizes-fluid-manifold-designs?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (дата обращения: 16.04.2022).
57. What is Carbon Digital Light SynthesisTM? // Carbon. URL: https://www.carbon3d.com/carbon-dls-technology?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (дата обращения: 16.04.2022).
58. Duoss E.B., Weisgraber T.H., Hearon K. et al. Three-Dimensional Printing of Elastomeric, Cellular Architectures with Negative Stiffness // *Advanced Functional Materials*. 2014. Vol. 24. P. 4905–4913. DOI: 10.1002/adfm.201400451.
59. CE 221. High temperature resistance, stiff, and proven chemical resistance // Carbon. URL: <https://www.carbon3d.com/materials/ce-221> (дата обращения: 16.04.2022).
60. Improving MRI Diagnostics with Custom Patient Guides at UC Berkeley // Carbon. URL: <https://www.carbon3d.com/resources/case-study/improving-mri-diagnostics-with-custom-patient-guides-at-uc-berkeley> (дата обращения: 16.04.2022).
61. Envisiontec E-CE (Cyan Ester) // Vektorus. URL: <https://vektorus.ru/materiali/envisiontec-e-ce-cyan-ester.html> (дата обращения: 22.04.2022).

References

1. Kandelbauer A. Cyanate Esters. *Handbook of Thermoset Plastics*. Ed. H. Dodiuk, S.H. Goodman. 3 ed. Amsterdam: William Andrew, 2014, pp. 425–457. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00011-7.
2. Fang T., Shimp D.A. Polycyanate Esters: Science and Applications. *Progress in Polymer Science*, 1995, vol. 20, pp. 61–118.
3. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
4. *The Chemistry and Technology of Cyanate Esters*. Ed. I.A. Hamerton. Glasgow; London: Blackie Academic & Professional UK, 1994, 357 p.
5. Fink J.K. Cyanate Ester Resins. *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*, 2018, pp. 345–366. DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00010-5.
6. Dolgova E.V., Lavrova K.S. Application of cyanate ester materials (review). Part 1. Aviation and space structures. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 19, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
7. Licari J.J., Swanson D.W. Applications. *Adhesives Technology for Electronic Applications*, 2011, pp. 217–288. DOI: 10.1016/b978-1-4377-7889-2.10005-1.
8. Reghunadhan Nair C.P., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments. *Advances in Polymer Science*, 2001, vol. 155, pp. 1–99.
9. Ajaja J., Barthelat F. Damage accumulation in a carbon fiber fabric reinforced cyanate ester composite subjected to mechanical loading and thermal cycling. *Composites. Part B*, 2016, vol. 90, pp. 523–529. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.09.054.
10. Toldy A., Szlancsik A., Szolnoki B. Reactive flame retardancy of cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, vol. 128, pp. 29–38. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.015.
11. Ren P., Liang G., Zhang Z. Epoxy-modified cyanate ester resin and its high-modulus carbon-fiber composites. *Polymer Composites*, 2006, vol. 27, pp. 402–409. DOI: 10.1002/pc.20207.
12. *Multilayer printed circuit boards: through metallization*. Available at: <https://rezonit.ru/directory/baza-znaniy/tehnologiya-izgotovleniya-pechatnykh-plat-v-kartinkakh/mnogosloynnye-pechatnye-platy-skvoznaya-metallizatsiya/> (accessed: June 16, 2022).
13. Rogers J.K., Gabriele M.C. Composite Resins, Fibers Machinery Debut at SAMPE. Conference. *Plastics Technology*, 1989, pp. 25–31.
14. *Cyanate ester microwave circuit material*: pat. WO9317860 (A1); filed 13.03.92; publ. 16.09.93.
15. *Ultra low loss dielectric thermosetting resin compositions and high performance laminates manufactured therefrom*: pat. US 9,332,637 B2; filed 04.11.13; publ. 03.05.16.

16. *Low dielectric halogen-free resin composition and circuit board using the same*: pat. US 9,428,646 B2; filed 23.07.13; publ. 30.08.16.
17. *Halogen-free resin composition, and copper clad laminate and printed circuit board using same*: pat. US 2013/0115472 (A1); filed 19.11.12; publ. 09.05.13.
18. *Thermoset resin composition, and prepreg and laminate for printed circuit board manufactured therefrom*: pat. US 0159016 (A1); filed 29.12.11; publ. 11.06.15.
19. *Thermosetting resin composition and application thereof in millimeter wave circuit substrate*: pat. CN 111454539 (A); filed 17.04.20; publ. 28.07.20.
20. *Cyanate ester resin composition, and a prepreg, a laminated material and a metal clad laminated material made therefrom*: pat. US 2014/113151 (A1); filed 15.03.13; publ. 24.04.14.
21. *Resin composition and preparation methods of prepreg, composite substrate and PCB (printed circuit board) substrate*: pat. CN 104559054 (A); filed 25.10.13; publ. 29.04.15.
22. Mylov G.V. *Printed circuit boards: selection of base materials*. Moscow: Goryachaya liniya – Telecom, 2015, 176 p.
23. Shiao J., Nguyen D. Performance modeling of a cache system with three interconnect technologies: cyanate ester PCB, chip-on-board and Cu/PI MCM. *Proceedings. IEEE Multi-Chip Module Conference MCMC-92*. 1992. DOI: 10.1109/mcmc.1992.201467.
24. *Method of manufacture multichip module substrate*: pat. US 5287619 (A); filed 09.03.92; publ. 22.02.94.
25. Licari J.J., Swanson D.W. Chemistry, Formulation, and Properties of Adhesives. *Adhesives Technology for Electronic Applications*. Published by Elsevier Inc., 2011. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7889-2.10003-8.
26. Rabilloud G. Adhesives in Electronic. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. Ed. S. Ebnesajjad. Elsevier Inc., 2011, pp. 259–299. DOI: 10.1016/B978-1-4377-4461-3.10012-4.
27. *Silicone-based cyanate-ester cross-linkable die attach adhesive*: pat. US 2005/0159573 (A1); filed 25.06.03; publ. 21.07.05.
28. Shah T., Danziger S., Moores K., Joshi Y. (n.d.). Cyanate ester die attach material for radiation hardened electronic packages. *Proceedings of 3rd International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing*. 1998, cat, no. 98EX180. DOI: 10.1109/adhes.1998.742002.
29. *Die Attach Process*. Available at: <https://www.goldenaltos.com/assembly-services/die-attach-process> (accessed: April 19, 2022).
30. *Description for Henkel QMI301*. Available at: <https://www.gluespec.com/Materials/adhesive/henkel/qmi301> (accessed: April 19, 2022).
31. *Former Lonza business LSI rebrands as Arxada*. Available at: https://www.cosmeticsbusiness.com/news/article_page/Former_Lonza_business_LSI_rebrands_as_Arxada/179472 (accessed: April 16, 2022).
32. *Lonza Specialty Ingredients rebrands as Arxada*. Available at: <https://www.chemengonline.com/lonza-specialty-ingredients-rebrands-as-arxada/?printmode=1> (accessed: April 16, 2022).
33. Our products. *Arxada Ltd*. Available at: <https://agro.arxada.com/composite-materials> (accessed: April 16, 2022).
34. Our products. *Novoset, LLC*. Available at: <https://www.novoset.com/copy-of-our-market> (accessed: April 16, 2022).
35. Novoset, LLC and Lonza introduce new, ultra-low dielectric loss and high temperature materials. *Semiconductor-digest*. Available at: <https://sst.semiconductor-digest.com/2014/01/novoset-llc-and-lonza-introduce-new-ultra-low-dielectric-loss-and-high-temperature-materials/#> (accessed: April 16, 2022).
36. *Arxada and Novoset Agree Global License to Develop Next Generation Composite Materials*. Available at: <https://www.arxada.com/en/media/2022/May-03.html> (accessed: June 18, 2022).
37. Fabian P.E., Munshi N.A., Denis R.J. Highly radiation-resistant vacuum impregnation resin systems for fusion magnet insulation. *Advances in Cryogenic Engineering-Materials*, 2002, vol. 48, pp. 295–302. DOI: 10.1063/1.1472555.

38. Fabian P.E., Rice J.A., Munshi N.A. et al. Novel radiation-resistant insulation systems for fusion magnets. *Fusion Engineering and Design*, 2002, vol. 61–62, pp. 795–799.
39. Hooker M.W., Arzberger S.A., Grandlienard S.D. et al. Industrialization of Radiation-Resistant Cyanate Ester Magnet Insulation. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2009, vol. 19, no. 3, pp. 2367–2370.
40. Hooker M.W., Walsh J.K., Haynes M.W., Munshi N.A. Design and Testing of ITER TF Coil Insulations. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2011, vol. 21, no. 3, pp. 3127–3131.
41. Hill J., Munshi N., Tupper M. et al. Risk Mitigation for Cyanate Ester Insulation of Large Magnets Through Cure Optimization. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2015, vol. 25, no. 3, p. 7700105.
42. Davis S.R., Voss G.M. Manufacture and test of a prototype cyanate ester coil. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 1479–1483.
43. Fabian P., Haynes M., Babcock H. Characterization and Qualification of Cyanate Ester/Epoxy Insulation for NSTX-U Fusion Magnets. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2013, vol. 23, no. 3, p. 7700204.
44. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
45. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
46. Lopatin A.N., Zverkov I.D. Shaping molding tools production for composite parts by means of additive technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
47. Vnuk V.V., Kamayev S.V., Markov M.A., Cherebylo S.A. Features of parts fabrication by using multicomponent resins by laser stereolithography. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 31–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-31-36.
48. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Schur P.A. Application of functional and adaptive materials obtained by 3D printing (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108). paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
49. Chandrasekaran S., Duoss E.B., Worsley M.A., Lewicki J.P. 3D printing of high performance cyanate ester thermoset polymers. *Journal of Materials Chemistry. A*, 2018, vol. 6 (3), pp. 853–858. DOI: 10.1039/C7TA09466C.
50. Lee J.-Y., An J., Chua Ch.K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today*, 2017, vol. 7, pp. 120–133. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.02.004.
51. Wang B., Zhang Z., Pei Zh. et al. Current progress on the 3D printing of thermosets. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2020, vol. 3, pp. 462–472. DOI: 10.1007/s42114-020-00183-z.
52. Quan Z., Wu A., Keefe M. et al. Additive manufacturing of multi-directional preforms for composites: opportunities and challenges. *Materials Today*, 2015, vol. 18, pp. 503–512. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.05.001.
53. Lewis J.A. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials. *Advanced Functional Materials*, 2006, vol. 16, pp. 2193–2204. DOI: 10.1002/adfm.200600434.
54. *Cyanate ester dual cure resins for additive manufacturing*: pat. WO 2017/040883 (A1); filed 02.09.16, publ. 09.03.17.
55. Zhou Zh.-X., Li Y., Zhong J. et al. High-Performance Cyanate Ester Resins with Interpenetration Networks for 3D Printing. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, vol. 12, pp. 38682–38689. DOI: 10.1021/acsami.0c10909.
56. *Carbon uses DLS™ technology to optimize fluid manifold designs*. Available at: https://www.carbon3d.com/resources/whitepaper/carbon-dls-optimizes-fluid-manifold-designs?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (accessed: April 16, 2022).

57. *What is Carbon Digital Light Synthesis™?* Available at: https://www.carbon3d.com/carbon-dls-technology?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (accessed: April 16, 2022).
58. Duoss E.B., Weisgraber T.H., Hearon K. et al. Three-Dimensional Printing of Elastomeric, Cellular Architectures with Negative Stiffness. *Advanced Functional Materials*, 2014, vol. 24, pp. 4905–4913. DOI: 10.1002/adfm.201400451.
59. *CE 221. High temperature resistance, stiff, and proven chemical resistance.* Available at: <https://www.carbon3d.com/materials/ce-221> (accessed: April 16, 2022).
60. *Improving MRI Diagnostics with Custom Patient Guides at UC Berkeley.* Available at: <https://www.carbon3d.com/resources/case-study/improving-mri-diagnostics-with-custom-patient-guides-at-uc-berkeley> (accessed: April 16, 2022).
61. *Envisiontec E-CE (Cyan Ester).* Available at: <https://vektor.ru/materiali/envisiontec-e-ce-cyan-ester.html> (accessed: April 22, 2022).

Информация об авторах

Долгова Елена Владимировна, заместитель начальника лаборатории по науке, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Elena V. Dolgova, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 07.07.2022; получена после доработки 03.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 04.10.2022.
The article was submitted 07.07.2022; received in revised form 03.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 04.10.2022.