

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers and polymeric composites

УДК 547.245

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-52-60>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез сополимеров на основе дивинилбензола и дибензоциклобутилдиметилсилана и исследование их функциональных характеристик

А.В. Лобанова¹, К.С. Левченко², Г.Е. Адамов², П.С. Шмелин², Е.П. Гребенников², А.Д. Кирилин¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), 119571 Россия

² Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш», 121108 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: anilovand@mail.ru

Аннотация

Цели. Создание новых полимерных материалов на основе кремнийорганических производных бензоциклобутена и изучение возможности их использования в качестве изолирующих диэлектрических слоев в устройствах микро- и СВЧ-электроники.

Методы. Синтез мономера дибензоциклобутилдиметилсилана (diBCB-DMS) проводился из 4-бромбензоциклобутена через стадию получения реактива Гриньяра. Сополимеры на основе дивинилбензола и diBCB-DMS получали термополимеризацией. Исследование свойств и строение полученных сополимеров проводилось с помощью термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрологии, а также методами высокочастотных изменений вольт-амперных характеристик и объемного резонатора.

Результаты. Синтезирован дибензоциклобутилдиметилсилан с выходом 81.5%, состав и строение которого подтверждены с помощью ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии. Диэлектрическая проницаемость гомополимера diBCB-DMS составила ~2.6. Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 ГГц гомополимера diBCB-DMS равен $2.3 \cdot 10^{-4}$. Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ГГц гомополимера diBCB-DMS равен $2.6 \cdot 10^{-4}$. Исследование сополимеров дивинилбензола и diBCB-DMS в разном мольном соотношении на термогравиметрическом анализаторе показало, что сополимеры способны выдерживать температуру до 470°C. Диэлектрическая проницаемость сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола в мольном соотношении 1 : 1 составила 2.6. Значения тангенса угла диэлектрических потерь при 1 ГГц и 10 ГГц сополимеров в мольном соотношении 1 : 1 составили $4.0 \cdot 10^{-4}$ и $5.6 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

Выводы. Анализ полученных результатов показывает, что образцы гомополимера diBCB-DMS имеют такие же диэлектрические характеристики, как и образцы на основе diBCB-DMS и дивинилбензола, следовательно, введение дивинилбензола в структуру полимера не ухудшает диэлектрические показатели, и такие полимерные материалы можно использовать при высоких температурах.

Ключевые слова

бензоциклобутен, дивинилбензол, дибензоциклобутилдиметилсилан, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, ТГА, материалы для электроники, кремнийорганические полимеры

Поступила: 16.02.2023

Доработана: 15.06.2023

Принята в печать: 24.01.2024

Для цитирования

Лобанова А.В., Левченко К.С., Адамов Г.Е., Шмелин П.С., Гребенников Е.П., Кирилин А.Д. Синтез сополимеров на основе дивинилбензола и дибензоциклобутилдиметилсилана и исследование их функциональных характеристик. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):52–60. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-52-60>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis of copolymers based on divinylbenzene and dibenzocyclobutyldimethylsilane and a study of their functional characteristics

Anna V. Lobanova¹✉, Konstantin S. Levchenko², Gregory E. Adamov², Pavel S. Smelin², Evgeniy P. Grebennikov¹, Alexey D. Kirilin¹

¹ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), 119571 Russia

² Central Research Institute of Technology “Technomash,” 121108 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: anilovand@mail.ru

Abstract

Objectives. To create new polymer materials based on organosilicon derivatives of benzocyclobutene and to study the possibility of their use as insulating dielectric layers in micro- and microwave electronics devices.

Methods. The synthesis of the dibenzocyclobutyldimethylsilane (diBCB-DMS) monomer was carried out from 4-brombenzocyclobutene through the production stage of the Grignard reagent. Copolymers based on divinylbenzene and dibenzocyclobutyldimethylsilane were obtained by means of thermal polymerization. The properties and structure of the copolymers thus obtained were studied using the following methods: thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectroscopy, and by means of high-frequency measurements of volt-ampere characteristics and volumetric resonator.

Results. diBCB-DMS was synthesized with a yield of 81.5%. The composition and structure were confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The dielectric constant of the diBCB-DMS homopolymer is ~2.6. The tangent of the dielectric loss angle at 1 GHz of the diBCB-DMS homopolymer is $2.3 \cdot 10^{-4}$. The tangent of the dielectric loss angle at 10 GHz of the diBCB-DMS homopolymer is $2.6 \cdot 10^{-4}$. The study of divinylbenzene and diBCB-DMS copolymers in different molar ratios on a thermogravimetric analyzer showed that the copolymers are able to withstand temperatures up to 470°C. The dielectric permittivity of diBCB-DMS and divinylbenzene copolymers in a molar ratio of 1 : 1 was 2.6. The values of the loss tangent at 1 and 10 GHz of copolymers in a molar ratio of 1 : 1 were $4.0 \cdot 10^{-4}$ and $5.6 \cdot 10^{-4}$, respectively.

Conclusion. Analysis of the obtained results shows that the samples of the diBCB-DMS homopolymer have the same dielectric characteristics as the samples based on diBCB-DMS and divinylbenzene, therefore, the introduction of divinylbenzene into the polymer structure does not worsen the dielectric parameters and such polymer materials can be used at high temperatures.

Keywords

benzocyclobutene, divinylbenzene, dibenzocyclobutyldimethylsilane, dielectric permittivity, loss tangent, TGA, materials for electronics, organosilicon polymers

Submitted: 16.02.2023

Revised: 15.06.2023

Accepted: 24.01.2024

For citation

Lobanova A.V., Levchenko K.S., Adamov G.E., Smelin P.S., Grebennikov E.P., Kirilin A.D. Synthesis of copolymers based on divinylbenzene and dibenzocyclobutyldimethylsilane and a study of their functional characteristics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):52–60. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-52-60>

ВВЕДЕНИЕ

Высокий интерес к созданию новых полимерных материалов на основе кремнийорганических производных бензоциклобутена обусловлен его низкой диэлектрической постоянной (2.65), высоким напряжением пробоя (5.3 МВ/см), высокой термической стабильностью (около 470°C), низким поглощением влаги и хорошими механическими свойствами. Данные свойства позволяют применять материалы на основе бензоциклобутена в качестве изолирующих диэлектрических слоев для создания электронных и электрооптических компонентов, в том числе OLED устройств [1],

полимерных волноводов [2] и т.д. Кроме того, на их основе изготавливаются микро- и СВЧ-электронные устройства, объемные интегральные схемы [3], полосовые фильтры [4], а также устройства по технологии MEMS-on-CMOS [5]. Данные устройства широко применяются в военной и космической отраслях. Спрос на подобные материалы увеличивается с каждым годом, поэтому разработка и исследование новых полимерных материалов на основе бензоциклобутена являются актуальными задачами.

Синтез мономеров кремнийорганических производных бензоциклобутена осуществляется несколькими

методами: реакцией Хека [6–8], реакцией Пирса–Рубинштейна [9–11], гидросилированием с добавлением катализатора Карстедта [12] и через стадию получения реактива Гриньяра [13, 14]. Наиболее удобным в лабораторных условиях является синтез через стадию получения реактива Гриньяра, так как он не требует применения дорогих катализаторов. Именно поэтому в данной работе был синтезирован мономер дибензоциклобутилдиметилсилан (diBCB-DMS) с использованием реактива Гриньяра.

В настоящем исследовании была поставлена задача создания новых полимерных материалов на основе кремнийорганических производных бензоциклобутена и изучение возможности их использования в качестве изолирующих диэлектрических слоев в устройствах микро- и СВЧ-электроники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер diBCB-DMS синтезирован по методу, описанному в работе [15]. Все реагенты были закуплены в *Sigma-Aldrich* (США). Диметилдихлорсилан был закуплен в *abc GmbH* (Карлсруэ, Германия).

Синтез diBCB-DMS проводился в две стадии (рис. 1).

Для получения реактива Гриньяра в колбу со свежеперегнанным сухим тетрагидрофураном (800 мл)

и смесью порошка из магния (0.9 моль) и йода (0.04 моль) добавляли по каплям при интенсивном перемешивании 4-бромбензоциклобутен (0.9 моль) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40°C. Полученную смесь перемешивали еще 2 ч при данной температуре, а затем колбу помещали в ледяную баню и охлаждали до 0°C. После охлаждения смеси по каплям добавляли диметилдихлорсилан (0.45 моль) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10°C. Затем ледяную баню убрали, и смесь оставляли при комнатной температуре (20°C) на ночь. На следующий день смесь разбавляли гексаном (100 мл). Получившийся осадок отфильтровывали с помощью колонки, заполненной силикагелем, и промывали несколькими порциями гексана. Фильтрат концентрировали на роторном испарителе. Оставшийся продукт очищали с помощью вакуумной перегонки. Все реакционные смеси анализировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Merck Silica gel 60 F254 UV-254 plates (*Merck*, Германия). Состав и строение полученного соединения была подтверждена методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Первая схема получения сополимеров показана на рис. 2. По данной схеме изготавливались образцы

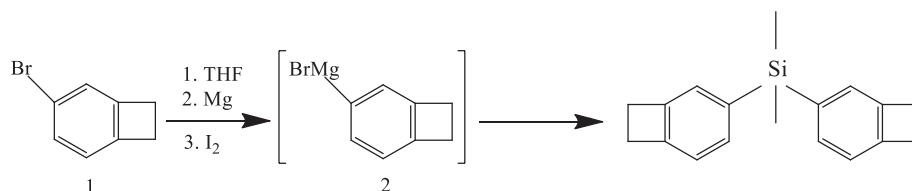


Рис. 1. Схема синтеза diBCB-DMS [15]

Fig. 1. Dibenzocyclobutyldimethylsilane (diBCB-DMS) synthesis scheme [15]

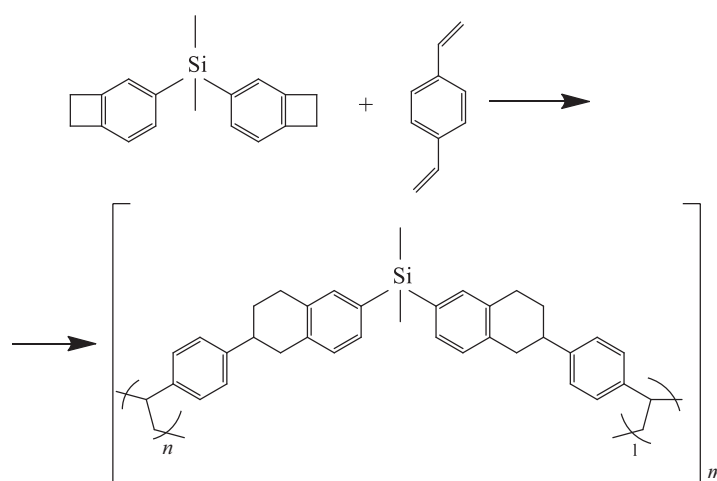


Рис. 2. Схема получения сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола

Fig. 2. Scheme for obtaining diBCB-DMS and divinylbenzene copolymers

для исследования термостабильности с разным молярным соотношением. Состав смеси изменяли с помощью добавления diBCB-DMS, начиная с 5% молей до 25% молей.

Для изготовления образцов смесь помещали в тигель в атмосфере аргона. Тигли помещали в печь при 160–165°C на 30 мин. Затем проводили конечную термическую обработку образцов при температуре 250°C в течение 4 ч.

Вторая схема получения представлена на рис. 3. Введение в реакцию ингибитора обусловлено тем, что различные температуры полимеризации (220°C для diBCB-DMS и 80°C для дивинилбензола) затрудняют получение образцов, поэтому был использован ингибитор — 2-метилгидрохинон в количестве 5% от массы дивинилбензола.

Для измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь изготавливались образцы 100% diBCB-DMS и сополимера diBCB-DMS и дивинилбензола в соотношении 1 : 1 с помощью термополимеризации. Были получены образцы 5 × 5 см и толщиной около 2 мм. Создание таких образцов проводилось в специально изготовленной для этого оснастке из тефлона.

Термополимеризация 100% diBCB-DMS осуществлялась в два этапа. На первом этапе отверждение проводилось в тефлоновой сборке, которую с помощью дозатора наполняли ~6 мл чистого diBCB-DMS. Сборку помещали в термостат OFA-54-8 (*Esco*, Сингапур) при температуре 160°C на 5 ч, затем при 220°C на 1.5 ч. На втором этапе образец подвергался финальной термической обработке при температуре 250°C в течение 4 ч.

Сополимер diBCB-DMS и дивинилбензола получали похожим способом. Реакционную смесь, состоящую из diBCB-DMS (4.6 г), дивинилбензола (2.3 г)

и 2-метилгидрохинона (0.115 г), отверждали в два этапа. Первичное отверждение проводилось в тефлоновой сборке, которую с помощью дозатора наполняли ~7 мл реакционной смеси, содержавшей компоненты в заданном соотношении. Сборку помещали в термостат Binder FD240 (*Binder*, Тутлинген, Германия), при температурном режиме: 140°C в течение 1 ч, 160°C в течение 2 ч, 180°C в течение 1 ч, 200°C в течение 1 ч и 220°C в течение 1 ч. На втором этапе образец был подвергнут финальной стадии термической обработки при температуре 250°C в течение 4 ч.

Исследования структуры и функциональных свойств гомополимера diBCB-DMS и сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола проводились методами ЯМР спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА) и с помощью методов высокочастотного измерения вольт-амперных характеристик для измерений при 1 ГГц и объемного резонатора для измерений при 10 ГГц.

Спектры ЯМР diBCB-DMS были зарегистрированы с помощью спектрометра Bruker AM-300 (*Bruker Corporation*, США) в CDCl₃. Масс-спектры были получены на приборе Varian MAT CH-6 (*Varian*, США) с использованием системы прямого ввода; энергия ионизации составляла 70 эВ, а напряжение ускорения — 1.75 кВ.

Для получения ИК-спектров материалов использовался ИК-Фурье спектрометр ФСМ2201 (*Инфраспек*, Россия). Для исследования полимерных образцов сначала их растирали в порошок, добавляли KBr и прессовали в таблетку. Измерения проводились в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Измерение термостабильности образцов сополимеров проводили методом синхронного ТГА с помощью прибора Shimadzu DTG-60 (*Shimadzu Corporation*, Киото, Япония) в динамическом режиме

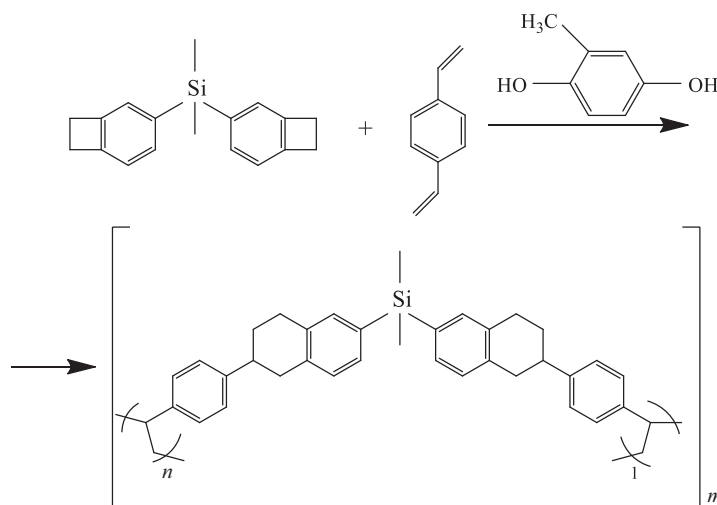


Рис. 3. Схема получения diBCB-DMS и дивинилбензола в присутствии 2-метилгидрохинона

Fig. 3. Scheme for the production of diBCB-DMS and divinylbenzene in the presence of 2-methylhydroquinone

в диапазоне 20–700°C, скорость нагрева 10°C/мин. Измерения проводились в токе аргона/воздуха со скоростью 50/100 мл/мин.

Исследование образцов методами высокочастотного измерения вольт-амперных характеристик и объемного резонатора проводилось на установке, состоящей из анализатора свойств материалов и импеданса Agilent E4991A RF, который позволяет измерять диэлектрические характеристики при 1 ГГц, и анализатора цепей Agilent PNA E8361C + цилиндрического разделенного резонатора 85072A 10-GHz (Agilent Technologies, Санта-Клара, Калифорния, США), которые позволяют измерять диэлектрические характеристики при 10 ГГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза diBCB-DMS через стадию получения реактива Гриньяра выход продукта составил 95.12 г (81.5%). Соединение представляет собой бесцветную жидкость, легко затвердевающую в холодильнике. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.62 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.47 (s, 2H), 7.28 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.40 (s, $J = 3.4$ Hz, 8H), 0.76 (s, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (76 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 147.30, 145.75, 136.85, 132.73, 128.16, 122.13, 30.14, 30.01, -1.67. Масс-спектр, найдено: 265.1414; рассчитано: 265.1407.

ИК-спектр diBCB-DMS представлен на рис. 4. Полоса на 1463 см^{-1} характерна для CH_2 -группы циклобутена. Полоса на 1255 см^{-1} показывает наличие связи Si- CH_3 в мономере. Полоса на 1107 см^{-1} характерна для связи Si- C_6H_5 . Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют подтвердить строение синтезированного мономера diBCB-DMS.

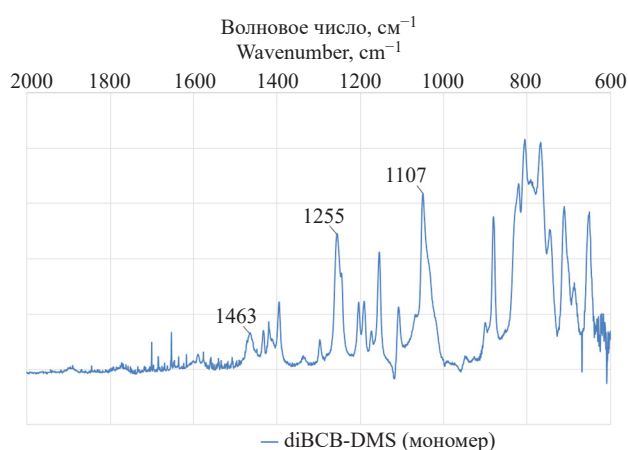


Рис. 4. ИК-спектр diBCB-DMS

Fig. 4. Infrared spectrum of diBCB-DMS

Изготовленные с помощью первого метода сополимеры diBCB-DMS и дивинилбензола в разных молярных соотношениях исследованы методом ТГА.

Результаты исследования представлены на рис. 5 и в табл. 1. На рис. 5 показано, что полимерные образцы способны выдерживать температуру до 470°C до их термического разложения.

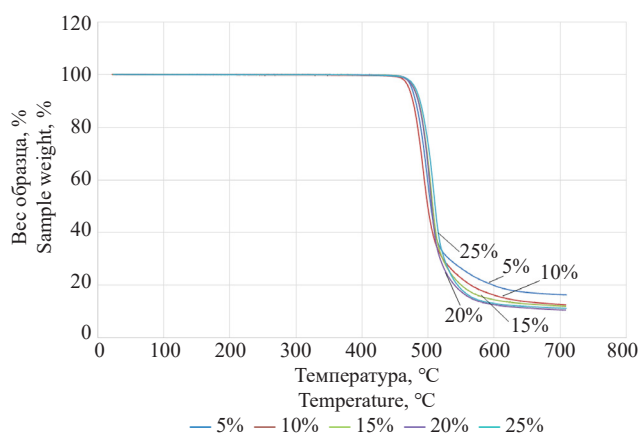


Рис. 5. Кривые полимеризованных образцов с составами от 5% до 25% молей diBCB-DMS, полученные методом ТГА

Fig. 5. Curves of polymerized samples with ratios from 5 to 25 mol % diBCB-DMS obtained by the TGA method

Таблица 1. Начальная температура разложения образцов

Table 1. The initial decomposition temperature of the samples

Соотношение компонентов в образце Ratio of components in the sample	Температура разложения, °C Decomposition temperature, °C
5% diBCB-DMS и 95% дивинилбензола 5% diBCB-DMS and 95% divinylbenzene	474.9
10% diBCB-DMS и 90% дивинилбензола 10% diBCB-DMS and 90% divinylbenzene	470.7
15% diBCB-DMS и 85% дивинилбензола 15% diBCB-DMS and 85% divinylbenzene	478.4
20% diBCB-DMS и 80% дивинилбензола 20% diBCB-DMS and 80% divinylbenzene	477.7
25% diBCB-DMS и 75% дивинилбензола 25% diBCB-DMS and 75% divinylbenzene	480.4

В результате термополимеризации мономера 100% poly-diBCB-DMS был получен образец, фотография которого представлена на рис. 6. Образец

был твердым, прозрачным и имел желтоватый оттенок. После вторичной термообработки внешний вид образца не изменился.



Рис. 6. Образец 100% diBCB-DMS после первичной термической обработки: 160°C — 5 ч, 220°C — 1.5 ч

Fig. 6. 100% diBCB-DMS sample after primary heat treatment 160°C — 5 h, 220°C — 1.5 h

В ИК-спектре diBCB-DMS (рис. 7) наблюдалось смещение полосы 1463 см⁻¹ на 1490 см⁻¹, что характеризует процесс полимеризации циклобутенового фрагмента [4+2]- или [4+4]-циклоприсоединения (реакция Дильса–Альдера), с образованием шести- или восьмичленного цикла, соответственно, содержащего метиленовые группы [17].

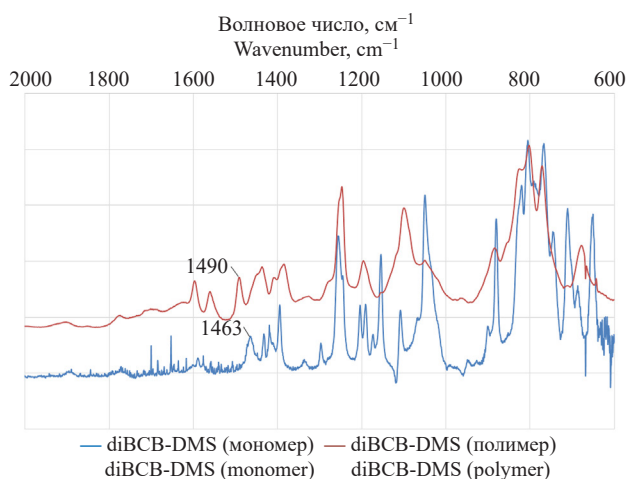


Рис. 7. ИК-спектр полимера diBCB-DMS

Fig. 7. Infrared spectrum of diBCB-DMS polymer

В результате сополимеризации diBCB-DMS и дивинилбензола в присутствии ингибитора в молярном соотношении 1 : 1 был получен твердый, прозрачный образец с желтоватым оттенком (рис. 8а и 8б). После второй стадии получения образец сохранил свою форму и остался прозрачным.

ИК-спектр полученного сополимера (рис. 9) показал, что при сополимеризации полоса на 1630 см⁻¹, характерная для колебаний C=C в дивинилбензоле,

уменьшается. Полоса на 985 см⁻¹, характерная для связи ароматического кольца с винильной группой в дивинилбензоле, так же уменьшается. Полоса на 1463 см⁻¹, характерная для СН₂-группы циклобутена, смещается к 1490 см⁻¹. Наличие изменений и образование новых полос свидетельствует о том, что циклобутен раскрывается, образуя реакционноспособные двойные связи (рис. 10), которые вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с винильными фрагментами дивинилбензола. В результате образуется сополимер на основе diBCB-DMS и дивинилбензола.

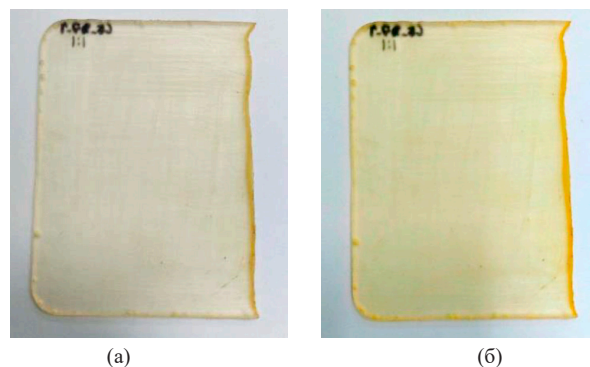


Рис. 8. Фотография образца смеси diBCB-DMS и дивинилбензола в молярном соотношении 1 : 1. (а) После первичной термической обработки при температурном режиме: 140°C — 1 ч, 160°C — 2 ч, 180°C — 1 ч, 200°C — 1 ч и 220°C — 1 ч; (б) после вторичной температурной обработки при 250°C

Fig. 8. Photograph of a sample of a diBCB-DMS and divinylbenzene mixture in a molar ratio of 1 : 1. (a) After primary heat treatment at temperature modes: 140°C — 1 h, 160°C — 2 h, 180°C — 1 h, 200°C — 1 h, and 220°C — 1 h; (b) after secondary temperature treatment at 250°C

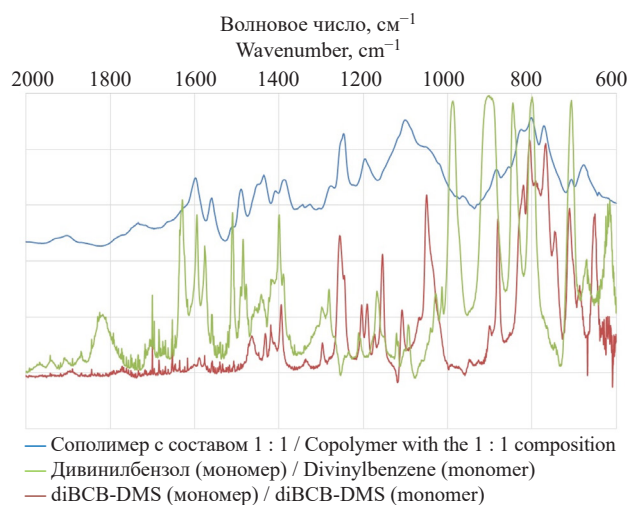


Рис. 9. ИК-спектр сополимера diBCB-DMS и дивинилбензола

Fig. 9. Infrared spectrum of diBCB-DMS copolymer and divinylbenzene

Таблица 2. Диэлектрические характеристики образцов из 100% мономера diBCB-DMS и из смеси мономеров diBCB-DMS и дивинилбензола

Table 2. Dielectric characteristics of a 100% diBCB-DMS monomer and a mixture of diBCB-DMS monomers and divinylbenzene

Образец Sample	Диэлектрическая проницаемость при 1 ГГц, ϵ Dielectric Permittivity at 1 GHz, ϵ	Тангенс угла потерь при 1 ГГц, α Loss tangent at 1 GHz, α	Диэлектрическая проницаемость при 10 ГГц, ϵ Dielectric permittivity at 10 GHz, ϵ	Тангенс угла потерь при 10 ГГц, α Loss tangent at 10 GHz, α
Образец 100% diBCB-DMS до обжига Sample of 100% diBCB-DMS before thermal polymerization	2.653	$4.4 \cdot 10^{-4}$	2.730	$4.4 \cdot 10^{-4}$
Образец 100% diBCB-DMS после обжига Sample of 100% diBCB-DMS after thermal polymerization	2.671	$2.3 \cdot 10^{-4}$	2.711	$2.6 \cdot 10^{-4}$
Образец 5 см × 5 см из смеси мономеров до обжига 5 cm × 5 cm sample from a monomer mixture before thermal polymerization	2.605	$3.8 \cdot 10^{-4}$	2.674	$7.0 \cdot 10^{-3}$
Образец 5 см × 5 см из смеси мономеров после обжига 5 cm × 5 cm sample from a monomer mixture after thermal polymerization	2.619	$4.0 \cdot 10^{-4}$	2.616	$5.6 \cdot 10^{-4}$

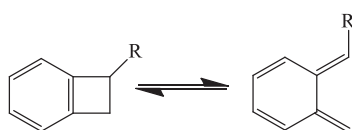


Рис. 10. Процесс раскрытия циклобутена в бензоциклобутене

Fig. 10. Process of cyclobutene disclosure in benzocyclobutene

Диэлектрические характеристики полученных образцов 100% diBCB-DMS и сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола в молярном соотношении 1 : 1 представлены в табл. 2. Видно, что полимерные образцы, изготовленные из смеси мономеров diBCB-DMS и дивинилбензола в молярном соотношении 1 : 1, имеют схожую диэлектрическую проницаемость и тангенс угла потерь, как и образец из 100% мономера diBCB-DMS. При добавлении дивинилбензола в состав образцов диэлектрические характеристики не ухудшаются. Полученные значения при 1 ГГц и 10 ГГц почти не меняются, что позволяет использовать материал при более высоких частотах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании показано, что на основе кремний-органических производных бензоциклобутена можно получать полимерные материалы и использовать

их в качестве изолирующих диэлектрических слоев в устройствах микро- и СВЧ-электроники. Впервые получены новые термополимеризующиеся материалы на основе diBCB-DMS и дивинилбензола в разных молярных соотношениях и изучены их функциональные характеристики: двухстадийным методом синтеза получен diBCB-DMS с выходом 81.5%; изучена возможность получения сополимеров дивинилбензола и diBCB-DMS; получены сополимеры diBCB-DMS с дивинилбензолом в молярном соотношениях: 1 : 1, 1 : 20, 1 : 10, 1 : 6.7, 1 : 5, 1 : 4.

Установлено, что при изготовлении материалов на основе сополимеров diBCB-DMS и дивинилбензола не происходит ухудшение показателей диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь относительно результатов, полученных на основе материала из 100% diBCB-DMS. Показано, что полученные материалы способны выдерживать температуру до 470°C.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Zuniga C.A., Abdallah J., Haske W., Zhang Y., Coropceanu I., Barlow S., Kippelen B., Marder S.R. Crosslinking using rapid thermal processing for the fabrication of efficient solution-processed phosphorescent organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.* 2013;25(12):1739–1744. <https://doi.org/10.1002/adma.201204518>
2. Cao L., Grimault-Jacquelin A.S., Zerounian N., Aniel F. Design and VNA-measurement of coplanar waveguide (CPW) on benzocyclobutene (BCB) at THz frequencies. *Infrared Phys. Technol.* 2014;63:157–164. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.12.023>
3. Chen Q., Yu W., Huang C., Tan Z., Wang Z. Reliability of through-silicon-vias (TSVs) with benzocyclobutene liners. *Microelectron. Reliab.* 2013;53(5):725–732. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.12.012>
4. Hyeon I.J., Park W.Y., Lim S., Baek C.W. Ku-band bandpass filters using novel micromachined substrate integrated waveguide structure with embedded silicon vias in benzocyclobutene dielectrics. *Sens. Actuators A: Phys.* 2012;188(12):463–470. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.02.012>
5. Makihata M., Tanaka S., Muroyama M., Matsuzaki S., Yamada H., Nakayama T., Esashi M. Integration and packaging technology of MEMS-on-CMOS capacitive tactile sensor for robot application using thick BCB isolation layer and backside-grooved electrical connection. *Sens. Actuators A: Phys.* 2012;188:103–110. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.04.032>
6. Yang J., Sun M., Cheng Y., Xiao F. Study of benzocyclobutene-functionalized siloxane thermoset with a cyclic structure. In: *2011 12th International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging*. IEEE. 2011. <https://doi.org/10.1109/ICEPT.2011.6066841>
7. Yang J., Cheng Y., Xiao F. Synthesis, thermal and mechanical properties of benzocyclobutene-functionalized siloxane thermosets with different geometric structures. *Eur. Polym. J.* 2012;48(4):751–760. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.01.006>
8. Zuo X., Yu R., Shi S., Feng Z., Li Z., Yang S., Fan L. Synthesis and characterization of photosensitive benzocyclobutene-functionalized siloxane thermosets. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2009;47(22):6246–6258. <https://doi.org/10.1002/pola.23668>
9. Rabanzo-Castillo K.M., Kumar V.B., Söhnel T., Leitao E.M. Catalytic synthesis of oligosiloxanes mediated by an air stable catalyst, (C₆F₅)₃B(OH)₂. *Front. Chem.* 2020;8:477. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00477>
10. Li J., Zhang Z., Zhu T., Li Z., Wang J., Cheng Y. Multi-benzocyclobutene functionalized siloxane monomers prepared by Piers-Rubinsztajn reaction for low-k materials. *Eur. Polym. J.* 2020;126:109562. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109562>
11. Chen X., Wang J., Sun J., Fang Q. High performance low dielectric polysiloxanes with high thermostability and low water uptake. *Mater. Chem. Front.* 2018;2(7):1397–1402. <https://doi.org/10.1039/C8QM00104A>
12. Shi Q., Pen, Q., Wu S., Long Q., Deng Y., Huan, Yang J. Benzocyclobutene-containing carbosilane monomers as a route to low-κ dielectric and low dielectric loss materials. *ChemistrySelect.* 2022;7(15):e202104413. <https://doi.org/10.1002/slct.202104413>
13. Yang J., Liu S., Zhu F., Huang Y., Li B., Zhang L. New polymers derived from 4-vinylsilylbenzocyclobutene monomer with good thermal stability, excellent film-forming property, and low-dielectric constant. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2011;49(2):381–391. <https://doi.org/10.1002/POLA.24437>
14. Sakellariou G., Ji H., Mays J.W., Baskaran D. Enhanced polymer grafting from multiwalled carbon nanotubes through living anionic surface-initiated polymerization. *Chem. Mater.* 2008;20(19):6217–6230. <https://doi.org/10.1021/cm801449t>
15. Levchenko K.S., Adamov G.E., Demin D.Y., Chicheva P.A., Chudov K.A., Shmelin P.S., Grebennikov E.P. Di(bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-3-yl)dimethylsilane. *Molbank.* 2020;2020(4):M1160. <https://doi.org/10.3390/M1160>

Об авторах

Лобанова Анна Васильевна, аспирант кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: anilovand@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6196-3685>

Левченко Константин Сергеевич, к.х.н., начальник лаборатории разработки новых функциональных материалов для электроники и фотоники, АО «ЦНИТИ «Техномаш» (121108, Россия, Москва, ул. Ивана Франко, д. 4). E-mail: k.s.levchenko@gmail.com. Scopus Author ID 22938411800, SPIN-код РИНЦ 3126-0823, <https://orcid.org/0000-0002-1509-7365>

Адамов Григорий Евгеньевич, к.т.н., начальник лаборатории разработки технологии получения функциональных структур для электроники и фотоники, АО «ЦНИТИ «Техномаш» (121108, Россия, Москва, ул. Ивана Франко, д. 4). E-mail: adamov@cnitit.ru. Scopus Author ID 24066302800, SPIN-код РИНЦ 8047-7805, <https://orcid.org/0000-0001-8816-1666>

Шмелин Павел Сергеевич, к.т.н., начальник научно-исследовательского отдела функциональных материалов, АО «ЦНИТИ «Техномаш» (121108, Россия, г. Москва, ул. Ивана Франко, д. 4). E-mail: pshmelin@yandex.ru. Scopus Author ID 37073565000, ResearcherID F-7846-2014, <https://orcid.org/0000-0003-4331-7959>

Гребенников Евгений Петрович, д.т.н. заместитель директора Инновационно-инжинирингового центра микросенсорики, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: Grebennikov@mirea.ru. Scopus Author ID 36860540400, <https://orcid.org/0000-0001-7315-4084>

Кирилин Алексей Дмитриевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kirilinada@rambler.ru. Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215, SPIN-код РИНЦ 5500-5030, <https://orcid.org/0000-0001-9225-9551>

About the authors

Anna V. Lobanova, Postgraduate Student, K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: anilovand@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6196-3685>

Konstantine S. Levchenko, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory for the Development of New Functional Materials for Electronics and Photonics, Technomash (4, Ivana Franko ul., Moscow, 121108, Russia). E-mail: k.s.levchenko@gmail.com. Scopus Author ID 22938411800, RSCI SPIN-code 3126-0823, <https://orcid.org/0000-0002-1509-7365>

Grigory E. Adamov, Cand. Sci. (Eng.), of the Laboratory for the Development of Technology for Obtaining Functional Structures for Electronics and Photonics, Technomash (4, Ivana Franko ul., Moscow, 121108, Russia). E-mail: adamov@cnititm.ru. Scopus Author ID 24066302800, RSCI SPIN-code 8047-7805, <https://orcid.org/0000-0001-8816-1666>

Pavel S. Shmelin, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Department of Functional Materials, Technomash (4, Ivana Franko ul., Moscow, 121108, Russia). E-mail: pshmelin@yandex.ru. Scopus Author ID 37073565000, ResearcherID F-7846-2014, <https://orcid.org/0000-0003-4331-7959>

Evgeny P. Grebennikov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director, Innovation and Engineering Center of Microsensory, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: Grebennikov@mirea.ru. Scopus Author ID 36860540400, <https://orcid.org/0000-0001-7315-4084>

Alexey D. Kirilin, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the K.A. Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kirilinada@rambler.ru. Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215, RSCI SPIN-code 5500-5030, <https://orcid.org/0000-0001-9225-9551>