

Chernenko Natalia Evgenyevna – e-mail: nchernenko@sfedu.ru; phone: +78634371611; the Department of Nanotechnologies and Microsystems; junior research assistant.

Shandyba Nikita Andreyevich – e-mail: shandyba@sfedu.ru; phone: +78634371611; the Department of Nanotechnologies and Microsystems; junior research assistant.

Balakirev Sergey Vyacheslavovich – e-mail: sbalakirev@sfedu.ru; phone: +78634371611; the Department of Nanotechnologies and Microsystems; cand. of eng. sc.; associate professor.

Solodovnik Maxim Sergeevich – e-mail: solodovnikms@sfedu.ru; phone: +78634371611; the Department of Nanotechnologies and Microsystems; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК 621.31

DOI 10.18522/2311-3103-2024-6-280-291

А.В. Юдин, Ю.И. Юрасов, О.А. Беляк, П.С. Пляка, М.И. Толстунов

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМОЛ ДЛЯ DLP 3D ПЕЧАТИ С ДОБАВКАМИ ПОРОШКОВ Al_2O_3 И ЦТС-19

Расширение спектра материалов, доступных для обработки аддитивными методами, представляет большой интерес для промышленности. Технологии, такие как 3D печать полимерами, значительно раздвигают границы возможностей при проектировании, позволяя совершить переход к устройствам нового поколения. В виду постепенного внедрения таких подходов на практике, новый импульс развития получило направление метаматериалов – объемных структур, геометрия которых позволяет более полно использовать свойства базового материала. В частности, керамики, распространенные в современной электронной технике, могут быть введены в формуемый аддитивным способом полимер в качестве функциональной добавки. Последующая термическая обработка таких составов позволяет получить макроструктурированный керамо-полимерный или чисто керамический каркас с уникальными пьезо- или диэлектрическими свойствами. Однако, частицы добавки могут значительно изменять технологические свойства базового материала, что необходимо учитывать. При этом вычленение эмпирических признаков, характеризующих эту динамику, является нетривиальной задачей. Так, в публикациях по УФ-отверждаемым композициям в качестве ведущего признака признается критерий вязкости состава. В то же время оптическая прозрачность, определяющая потребную мощность оборудования, не рассматривается должным образом. В этой связи в представленной работе проведено исследование вязкостных, диэлектрических, оптических и температурных свойств композиций на основе УФ-отверждаемой смолы для DLP 3D печати, содержащих добавки 5 об. % порошков Al_2O_3 и ЦТС-19. Представлен метод качественного экспресс-анализа технологической пригодности состава, основанный на скотч-тесте. Показано, что вязкость состава менее значима в сравнении с его оптической прозрачностью в УФ-диапазоне. Рассмотренные составы обладают температурной стабильностью вплоть до 300 °C. Введение порошковых добавок позволяет в 2,5 раза увеличить показатель диэлектрической проницаемости ϵ'/ϵ_0 и снизить диэлектрические потери в материале при его нагреве выше 110 °C. Показано, что композиты, содержащие оксид алюминия обладают потенциалом для применения в электронике.

Оксид алюминия Al_2O_3 ; ЦТС-19; 3D печать; аддитивные технологии; композитные материалы; диэлектрическая спектроскопия.

A.V. Yudin, Yu.I. Yurasov, O.A. Belyak, P.S. Plyaka, M.I. Tolstunov

TECHNOLOGICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF RESINS FOR DLP 3D PRINTING WITH ADDITIVES OF Al_2O_3 AND CTS-19 POWDERS

Expanding the range of materials available for processing by additive methods is of great interest to industry. Technologies such as 3D polymer printing significantly expand the boundaries of design capabilities, allowing a transition to next-generation devices. In view of the gradual implementation of such approaches in practice, a new impetus for development has been given to the direction of metamaterials - volumetric structures whose geometry allows for more complete use of the properties of the base material. In particular, ceramics, common in modern electronics, can be introduced into a polymer molded by an additive method as a functional additive. Subsequent heat treatment of such compositions allows obtaining

a macrostructured ceramic-polymer or purely ceramic framework with unique piezo- or dielectric properties. However, additive particles can significantly change the technological properties of the base material, which must be taken into account. At the same time, isolating the empirical features characterizing this dynamics is a non-trivial task. Thus, in publications on UV-curable composites, the viscosity criterion of the composition is recognized as the leading feature. At the same time, optical permittivity, which determines the required equipment power, is not considered properly. In this regard, the presented work studies the viscosity, dielectric, optical and temperature properties of composites based on UV-curable resin for DLP 3D printing, containing additives of 5 vol. % Al₂O₃ and CTS-19 powders. A method for qualitative express analysis of the technological suitability of the composition based on the Scotch test is presented. It is shown that the viscosity of the composition is less significant in comparison with its optical permittivity in the UV range. The considered compositions have temperature stability up to 300 °C. The introduction of powder additives makes it possible to increase the dielectric permittivity ϵ/ϵ_0 by 2.5 times and reduce dielectric losses in the material when heated above 110 °C. It is shown that composites containing aluminum oxide have potential for use in electronics.

Aluminum oxide Al₂O₃; CTS-19; 3D printing; additive technologies; composite materials; dielectric spectroscopy.

1. Введение. Аддитивные технологии продолжают активно внедряться в различных отраслях тяжелой промышленности и постоянно находят новые способы применения [1–5]. Среди них 3D печать полимерами [6] отличается наибольшей доступностью и простотой реализации. Расширение спектра материалов, доступных для обработки данным способом, является одним из ключевых факторов для дальнейшего развития направления [7].

Наиболее распространенными типами 3D принтеров на сегодняшний день являются сборки, работающие по FDM [8, 9] и DLP [9] технологиям. DLP метод представляет собой процесс, основанный на послойном отверждении УФ-чувствительных жидких смол. В сравнении с FDM подходом, его преимуществами являются высокая точность формируемой геометрии и хорошая производительность. Это определяет высокую конкурентную способность УФ 3D печати в ряде областей, примерами которых могут служить медицина [10] и электроника [2].

Концепция керамик на полимерной основе (Polymer Derived Ceramics) – одно из перспективных направлений, интерес к которому заново возник благодаря развитию оборудования для 3D печати [11]. Она предполагает создание керамонаполненного материала, обрабатываемого по отлаженным маршрутам аддитивного формования, с последующим высокотемпературным синтезом основной фазы. Это позволит создавать объемные каркасные структуры сложных форм, известные также метаматериалы [12]. Они представляют особый интерес для полупроводниковой микроэлектроники и радиотехники [13, 14], где могут быть эффективно использованы для создания печатных плат и компонентной базы нового поколения.

Для практического применения особый интерес представляют УФ-отверждаемые составы, содержащие оксиды кремния [17], циркония [18] и алюминия [19], а также пьезоэлектрики, яркими представителями которых являются системы ЦТС [20] и титанат бария [21, 22]. При этом предельно допустимые концентрации данных добавок существенно различаются. Так, в [20] для системы ЦТС, смешиваемой с разными типами УФ-отверждаемых смол, максимальная доля твердой фракции не превышала 10 об. %. В то же время, в [21, 22] сообщается об успешном производстве образцов, содержащих 30 об. % титаната бария. Также, в [23] доля добавки оксида алюминия была успешно доведена до 55 об. %.

Дальнейшее насыщение полимера порошками приводит к значительному усугублению проблемы межслойной адгезии, которая характерна для DLP 3D печати в целом [15, 16]. Возникающее при этом расслоение зачастую трудно диагностировать непосредственно в ходе работы оборудования. Данное явление может быть устранено с помощью оптимизации состава и режимов его отверждения, что требует экономичной и эффективной методики анализа. Для этого может быть адаптирована качественная оценка методом скотч-теста, которая широко используется в исследованиях адгезии металлических покрытий, наносимых на полимерные детали [24].

В качестве важной характеристики, влияющей на результативность формования керамонаполненных композиций, ряд исследователей выделяют вязкость жидких составов [21–23], которая значительно возрастает при увеличении доли твердой фракции. Однако, из результатов работы [20] следует, что оптическая проницаемость добавляемой керамики в ультрафиолетовом диапазоне является не менее важным фактором. В работах [25–27] представлены данные по пропусканию света тонкими пленками из ЦТС, оксида алюминия и титаната бария соответственно. Из них следует, что на длинах волн порядка 400 нм поглощающая способность в первом случае гораздо выше, чем в остальных. Таким образом, прослеживается корреляция между УФ-проницаемостью керамики и ее применимостью в качестве добавки для 3D печати по DLP технологии. С другой стороны, дисперсность порошковой добавки также может оказывать значительное влияние на характеристики отверждения. Подобные утверждения требуют натурной верификации, что позволит однозначно установить степень взаимного влияния параметров. Кроме того, известно, что даже малые концентрации функциональной добавки способны значительно изменять итоговые характеристики материала. В этой связи оценка электрофизических свойств получаемых композитов на разных этапах их обработки представляет практический интерес.

В рамках данной работы экспериментально получены УФ-отверждаемые составы, содержащие одинаковое эффективное количество порошков системы ЦТС-19 и оксида алюминия Al_2O_3 , которые не препятствуют их эффективному формованию методами DLP 3D печати. Представлено сравнение их диэлектрических, температурных, оптических и вязкостных свойств. Полученные результаты показывают перспективность керамонаполненных составов, содержащих Al_2O_3 , которые могут быть использованы для производства пассивных электронных компонентов.

2. Материалы и методы. Объектами исследования являлись образцы как в жидком, так и в отвержденном агрегатных состояниях. Исходные составы были получены путем механического диспергирования установленной объемной доли порошковой добавки в коммерчески доступных смолах для 3D печати. Их отверждение выполнялось с использованием специализированного устройства, которое позволяло получать равномерные слои материала с толщиной 150 мкм. Оценивались показатели вязкости для жидких композиций, а также свойства оптического пропускания и диэлектрической проницаемости полученных из них пленок.

2.1. Исходные материалы. В качестве основы для керамонаполненных составов исследованы 3 типа базового материала, названия и основные характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства использованных фотополимеров

Параметр	Anycubic High Clear Resin	HARZ Labs Model Resin	Fun To Do Industrial Blend
Цвет	Прозрачный	Зеленый	Черный
Спектр засветки, нм	365 - 405	365 - 405	225 - 415 нм
Твердость, Шор	78	87 - 92	75
Вязкость, мПа·с	266	800-1000	95
Удлинение при разрыве, %	14.6	4 - 6%	-
Плотность, г/см ³	1.05 - 1.25	1,1	1.05
Прочность на растяжение, МПа	28.1	-	-
Усадка, %	3.72 - 4.24	<0.5%	<0.5%

В смолу в количестве от 5, 7,5 и 10 об. % вводились порошковые добавки оксида алюминия Al_2O_3 и цирконата титаната свинца ЦТС-19. Диспергирование и гомогенизация состава осуществлялись на протяжении 120 мин в закрытой непрозрачной емкости путем, помещенной на магнитной мешалке, частота вращения якоря которой составляла 60 об/мин.

2.2. Получение пленочных образцов. Для достоверного воспроизведения условий DLP 3D печати в малых объемах разработан метод послойного отверждения пленочных образцов керамонаполненных полимерных композиций, где используется специально спроектированное устройство, принципиальная схема которого представлена на рис. 1.

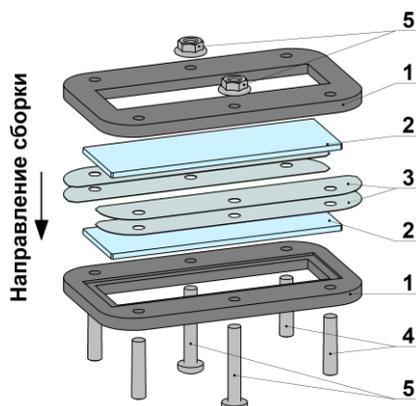


Рис. 1. Принципиальная схема приспособления для получения пленочных образцов УФ-отверждаемых полимерных композиций

Сборка состоит из двух жестких оптически непрозрачных планок (1), в которых размещаются стандартные предметные стекла (2). На нижнее из них вручную наносится образец УФ-отверждаемого состава с добавками. Толщина формируемой пластинки регулируется вкладышами из ФЭП пленки (3) с шагом 0,15 мм. Последние позиционируются в приспособлении с помощью направляющих штифтов (4) и поверхностей предметных стекол. Перед воздействием УФ-излучением конструкция стягивается с помощью болтовых соединений (5), что обеспечивает растекание состава по поверхностям рабочей зоны и равномерность толщины формируемых образцов. Односторонняя засветка осуществляется через окошко в верхней планке с помощью шести УФ-диодов с длиной волны 405 нм и общей мощностью 6 Вт. В этом случае нижний паз закрывается оптически непрозрачной вставкой. При необходимости в такой конструкции возможно проводить двустороннюю засветку с помощью распределенной системы излучателей. После воздействия ультрафиолетом болтовые соединения снимаются, предметные стекла свободно извлекаются из планок, а полученные пленки удаляются с их поверхности при помощи острого лезвия.

Ввиду большой толщины слоя, которая в среднем составляет 0,15 мм, время односторонней засветки УФ-излучением было значительно больше интервала, используемого в коммерческих принтерах, и составляло 75 сек/слой. Перед дальнейшим использованием полученные пленочные образцы промывались в изопропиловом спирте для удаления механических загрязнителей и неотвержденных остатков смолы.

2.3. Качественная оценка методом скотч-теста. Для качественной оценки межслойной адгезии с применением скотч-теста были изготовлены двухслойные образцы. Для этого использован второй комплект вкладышей из ФЭП пленки, устанавливаемый дополнительно при повторном нанесении жидкого состава. Для гарантированной оценки именно свойств межслойной адгезии применение поверхностных разделителей в ходе работ исключалось.

Из полученных двухслойных пластинок с помощью импульсного твердотельного лазера с длиной волны 1060~1085 нм и мощностью 30 Вт были вырезаны круглые образцы диаметром 13 мм, на боковые поверхности которых с двух сторон наносилась обычная полипропиленовая клейкая лента толщиной 30 мкм. Затем она рывком удалялась с поверхности. Тест считался успешно пройденным в случае, если разделения образца не произошло, и одна из клейких лент осталась полностью чистой. Дальнейшие исследования проводились для составов, успешно прошедших качественную оценку свойств.

2.4. Количественные методы исследования. Микроструктура порошков Al_2O_3 и ЦТС-19 исследовалась с помощью оптического 3D-сканирующего лазерного микроскопа Keyence VK-9700 ($\lambda = 408$ нм, Япония) в ЦКП ЮНЦ РАН. В ходе проведения анализа образец сначала насыпали на предметное стекло, после чего стряхивали. Для исследования оставшегося на стекле материала были выбраны участки с наиболее однородно распределенными по поверхности частицами. Измерения линейных размеров производилось при помощи специализированного программного обеспечения VK Analyzer.

Измерения кинематической вязкости жидких композиций выполнялись согласно ГОСТ 33-2016 с применением капиллярного вискозиметра ВПЖ-4, константа которого составляла $C = 0,8138$ мм²/с². Для каждого состава проведено по три последовательных эксперимента при постоянной температуре 25⁰С. Плотность оценивалась расчетным способом исходя из допущений, что для основной смолы и добавок Al_2O_3 и ЦТС-19 этот параметр равен 1,15 г/см³, 3,4 г/см³ и 7,6 г/см³ соответственно.

Для проверки правильности соотношения объемных долей фракций в образцах был проведен термогравиметрический анализ отвержденных образцов.

Измерения оптического пропускания и диэлектрической проницаемости осуществлялись для отвержденных однослойных пленок толщиной 150 мкм. В первом случае использован спектрофлуориметр Флюорат-02, заготовки для которого были обрезаны до прямоугольников с длиной 30 мм и шириной 12,5 мм. Они вставлялись в квадратную измерительную кювету по диагонали, где полностью перекрывали измерительную область.

Для оценки диэлектрических свойств на поверхности образцов, предварительно обработанных изопропиловым спиртом, с применением шаблона диаметром 6 мм наносился слой токопроводящего серебряного покрытия из клея Контактол. Чтобы предотвратить отделение основной части, перед удалением шаблона границы электродов дополнительно были намечены лазером. Исследование относительной диэлектрической проницаемости (ϵ'/ϵ_0) и тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) проводилось измерительном комплексе с использованием RLC-метра Е7-20 [27]. Запись получаемых данных и расчет параметров осуществлялись автоматически с помощью специально разработанного программного обеспечения [28]. Измерения проводились в диапазоне частот (f) 25 Гц...1 МГц при температурах 25...160⁰С в режимах монотонного нагрева и охлаждения со скоростью 1 ⁰С/мин (методика № GSSD ME 184-2011 [29]).

3. Результаты и обсуждение. 3.1. Микроскопия порошков. С помощью цифровой микроскопии на выборке, сформированной из 5 областей, были определены минимальный, средний и максимальный размеры частиц использованных в исследовании порошков. Полученные результаты представлены табл. 2. Микрофотографии образцов показаны рис. 2.

Таблица 2

Размеры частиц порошков Al_2O_3 и ЦТС-19

Размер частиц, мкм	Al_2O_3	ЦТС-19
Максимальный	11,258	2,739
Минимальный	1,365	0,26
Средний	3,8614	0,9428

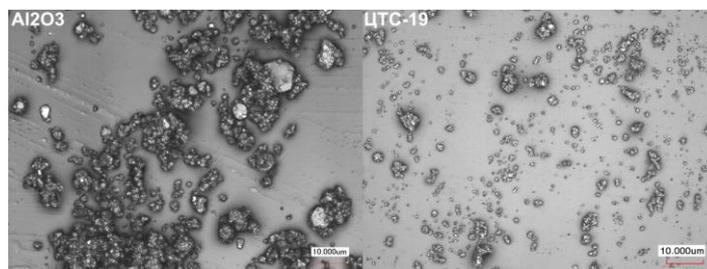


Рис. 2. Микрофотографии использованных порошков

3.2. Качественная оценка методом скотч-теста. В то время, как все рассмотренные составы с Al_2O_3 успешно прошли процедуру качественной оценки, аналогичные результаты для композиций, содержащих ЦТС-19, показаны в табл. 2.

Таблица 2

Результаты качественной оценки составов с добавками ЦТС-19

Фотополимер	Доля добавки, об. %	Получен однослойный образец	Получен двухслойный образец	Пройден скотч-тест
HARZ Labs Model Resin (MR)	10	-	-	-
	7,5	+	-	-
	5	+	+	-
Fun To Do Industrial Blend (IB)	10	-	-	-
	7,5	+	-	-
	5	+	+	+
Anycubic High Clear Resin (HCR)	10	-	-	-
	7,5	+	+	-
	5	+	+	+

Из представленных данных видно, что составы, основанные на прозрачной УФ-отверждаемой смоле, демонстрируют наиболее высокие качественные показатели. В этой связи для дальнейшего рассмотрения отобраны композиции, состоящие из фотополимера HCR и 5 об. % твердой фракции ЦТС-19 и Al_2O_3 . Более высокие объемные концентрации из исследования исключаются ввиду невозможности количественного сопоставления результатов для разных видов добавок.

Полученный результат потенциально может быть использован в качестве критерия оценки пригодности керамонаполненного состава для 3D печати DLP методом из-за значительного сходства условий скотч-теста и реального технологического процесса.

3.3. Вязкость составов. Результаты измерения вязкости приведены в табл. 3. Из представленных данных следует, что вязкость чистого состава практически в два раза больше заявленной производителем. Это может быть объяснено началом процесса полимеризации при первичном вскрытии тары, что привело к контакту связующего с воздухом и искусственным освещением.

Таблица 3

Показатели вязкости неотвержденных керамонаполненных составов на основе УФ-отверждаемой смолы HCR

Образец	Время истечения t, с	Расчетная плотность состава ρ , г/см ³	Вязкость кинематическая ν , мм ² /с	Вязкость динамическая η , мПа·с
Без добавок	582	1,150	469	545
5 об. % Al_2O_3	650	1,263	529	668
5 об. % ЦТС-19	590	1,473	480	707

Также видно, что введение в фотополимер добавок увеличивает его показатель вязкости. При этом значение ν несколько больше для добавки 5 об. % Al_2O_3 , в то время как показатель η выше для составов, содержащих ЦТС-19. Необходимо отметить, что изменение этих свойств в полученном диапазоне не оказывают существенного влияния на технологичность композиции. Составы остаются достаточно жидкими и текучими для эффективного формования методами DLP 3D печати.

3.4. Термогравиметрия составов. Данные термогравиметрии представлены на рис. 3. Из них следует, что при сгорании чистого полимера остаточная масса составляет порядка 1 масс. % от исходной. С учетом этой погрешности может быть сделан вывод, что

реальная массовая доля твердой фракции в отвержденных пленках соответствует номинальным значениям, которые для 5 об. % добавки равны 13,46 и 26 масс. % для Al_2O_3 и ЦТС-19 соответственно.

Кроме того, на графике видно, что в диапазоне температур вплоть до 300 °С материалы остаются достаточно стабильными, что определяет возможность их практического применения в аналогичных условиях.

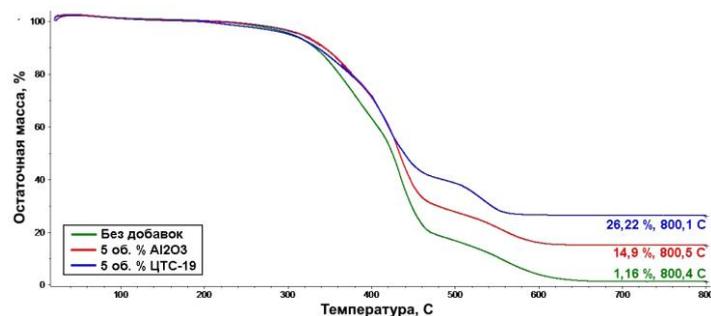


Рис. 3. Термогравиметрические кривые УФ-отвержденных керамонаполненных составов на основе HCR

3.5. Оптическое пропускание. Полученные спектры пропускания отвержденных пленок толщиной 150 мкм приведены на рис. 4.

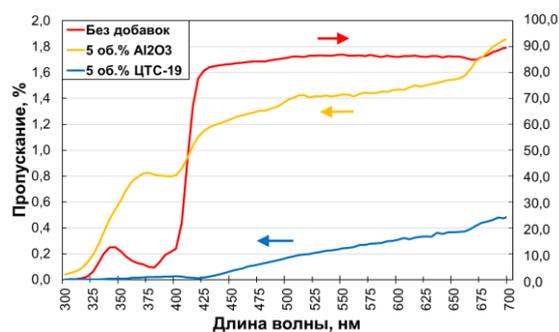


Рис. 4. Оптическое пропускание УФ-отвержденных керамонаполненных составов на основе HCR

Из представленных данных видно, что даже у чистой смолы присутствует достаточно большое поглощение спектра вблизи 405 нм, что, по-видимому, необходимо для запуска процессов полимеризации. Однако, введение в состав керамических добавок дополнительно снижает его пропускающую способность. Так, для добавок Al_2O_3 и ЦТС-19 проницаемость в требуемом УФ-диапазоне составляет порядка 0,86% и 0,09%, соответственно.

Это может быть обусловлено как меньшим размером частиц во втором случае, так и наличием корреляции с поглощающей способностью материала добавки. При этом увеличение среднего размера частиц ЦТС приведет к их более интенсивному оседанию, что может значительно снизить пригодность для печати. Таким образом, применение систем ЦТС в качестве добавки в УФ-отверждаемые полимеры в значительных объемах не представляется возможным, что дополнительно подтверждается данными работы [20].

3.6. Диэлектрические свойства. На рис. 5 представлены диэлектрические спектры зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $tg\delta(f)$ для чистой смолы (а) и композита с добавкой 5 об. % Al_2O_3 (б).

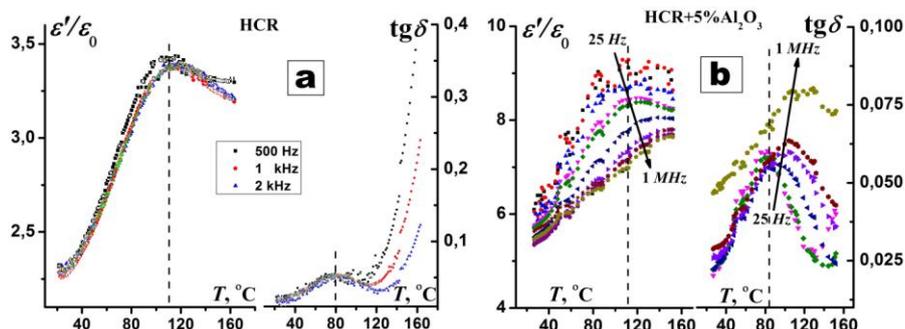


Рис. 5. Диэлектрические спектры зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$ УФ-отвержденной смолы HCR (a) и композита с 5 об. % Al_2O_3 (b)

Как видно из графика $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, при температуре 110 °C наблюдается явление, схожее с релаксационным фазовым переходом (ФП) второго рода. Эта перестройка внутренней структуры объекта также подтверждается изменением зависимости $\text{tg}\delta(f)$, где также следует отметить резкий рост диэлектрических потерь при дальнейшем нагреве [30].

Введение в полимер 5 об. % Al_2O_3 приводит к росту ϵ'/ϵ_0 в 2,5 раза ($\epsilon'/\epsilon_0 = 6$), а также к снижению диэлектрических потерь при нагреве выше 110 °C. Полученные результаты позволяют предположить, что такой материал потенциально применимым в электронике для создания пассивных компонентов. Кроме того, представляется возможным дальнейшее увеличение доли керамической фракции.

Диэлектрические спектры зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(f)$, композита, содержащего 5% ЦТС-19 представлены на рис. 6.

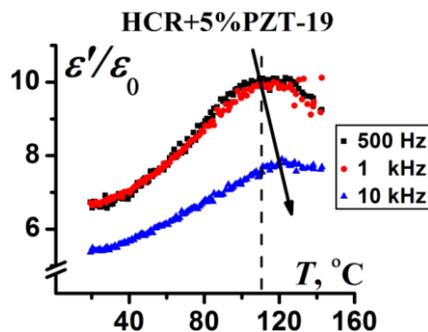


Рис. 6. Спектр диэлектрической проницаемости $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ УФ-отвержденного композита с 5 об. % ЦТС-19

Из приведенных данных следует, что структурный отклик материала во многом аналогичен композиту, содержащему оксид алюминия. Несколько большие значения проницаемости могут быть отнесены на счет свойств материала добавки. В это же время, общая динамика скорее обусловлена введением в смолу керамического порошка в целом. Учитывая, что более насыщенные добавкой ЦТС-19 композиты плохо поддаются отверждению по технологии DLP 3D печати, следует признать, что подобные составы обладают значительно меньшим потенциалом в сравнении с аналогами, содержащими Al_2O_3 .

Заключение. В работе проведено исследование вязкостных, диэлектрических, оптических и температурных свойств композитов на основе УФ-отверждаемой смолы для DLP 3D печати, содержащих добавки 5 об. % порошков Al_2O_3 и ЦТС-19. Представлен метод качественного экспресс-анализа технологической пригодности состава, основанный на скотч-тесте. Показано, что вязкость состава менее значима в сравнении с его оптической проницаемостью в УФ-диапазоне. При этом на оптические свойства композита может влиять как дисперсность добавки, так и ее химический состав. Приоритезация

критериев в данном случае требует дополнительного исследования. При этом необходимо отметить, что увеличение размера частиц будет приводить к более быстрому их оседанию, что также может значительно снизить технологичность состава.

Данные термогравиметрии показывают, что рассмотренные составы обладают температурной стабильностью вплоть до 300 °С, которая определяется свойствами чистого полимера.

При исследовании диэлектрических свойств выяснено, что пленочные образцы с толщиной 150 мкм, содержащие 5 об. % добавок Al_2O_3 и системы ЦТС-19 обладают существенно отличным от исходной смолы структурным откликом. Так, введение добавок позволяет в 2,5 раза увеличить показатель диэлектрической проницаемости ϵ'/ϵ_0 и снизить диэлектрические потери в материале при его нагреве выше 110 °С. При этом содержание оксида алюминия в составе композита может быть дополнительно увеличено без потери технологичности. Это определяет перспективность УФ-отверждаемых композитов с Al_2O_3 в качестве материала для производства пассивных элементов электроники, таких как печатные платы, производство которых из чистого корунда является трудоемким и дорогостоящим.

Работа выполнена в рамках госзадания ЮНЦ РАН №122020100352-6 с использованием оборудования ЦКП ЮНЦ РАН №501994.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Byron Blakey-Milner et al.* Metal additive manufacturing in aerospace: A review // *Materials & Design*. – 2021. – 209. – 110008.
2. *Young-Geun Park et al.* High-Resolution 3D Printing for Electronics // *Advanced Science*. – 2022. – 9. – 2104623.
3. *Marcin Ziolkowski and Tomasz Dyl.* Possible Applications of Additive Manufacturing Technologies in Shipbuilding: A Review // *Machines*. – 2020. – 8. – 84.
4. *Cheng Sun et al.* Additive Manufacturing for Energy: A Review // *Applied Energy*. – 2021. – 282 A. 116041.
5. *Henry A. Colorado et al.* Additive manufacturing in armor and military applications: research, materials, processing technologies, perspectives, and challenges // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – 27. – P. 3900-3913.
6. *Iftekar S.F. et al.* Advancements and Limitations in 3D Printing Materials and Technologies: A Critical Review // *Polymers*. – 2023. – 15. – 2519.
7. *Chuhong Zhang et al.* Current advances and future perspectives of additive manufacturing for functional polymeric materials and devices // *SusMat*. – 2021. – 1. – P. 127-147.
8. *Amit M.E. Arefin et al.* Polymer 3D Printing Review: Materials, Process, and Design Strategies for Medical Applications // *Polymers*. – 2021. – 13. – 1499.
9. *Erin M. Maines et al.* Sustainable Advances in SLA/DLP 3D Printing Materials and Processes // *Green Chemistry*. – 2021. – 18.
10. *Xu X. et al.* Vat photopolymerization 3D printing for advanced drug delivery and medical device applications // *Journal of Controlled Release*. – 2020.
11. *Thomas Lacelle et al.* Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications // *APL Materials*. – 2023. – 11. – 070602.
12. *Aamer Nazir et al.* Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D printing of materials and cellular metamaterials // *Materials & Design*. – 2023. – 226. – 111661.
13. *Ren Z., Mujib S.B., Singh G.* High-Temperature Properties and Applications of Si-Based Polymer-Derived Ceramics: A Review // *Materials*. – 2021. – 14. – 614.
14. *Suresh Kumar N. et al.* A Review on Metamaterials for Device Applications // *Crystals*. – 2021. – 11. – 518.
15. *Mamatha S., Biswas P., Johnson R.* Digital light processing of ceramics: an overview on process, materials and challenges // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2023. – 8. – P. 1083-1102.
16. *Truxova V. et al.* Ceramic 3d printing: Comparison of SLA and DLP technologies // *MM Science Journal*. – 2020. – 2. – P. 3905-3911.
17. *Peng Cai et al.* Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography // *Ceramics International*. – 2020. – 46. 10. B. – P. 16833-16841.

18. *Komissarenko D. et al.* DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – 41. 1. – P. 684-690.
19. *Xiaohong Xu et al.* Study of alumina ceramic parts fabricated via DLP stereolithography using powders with different sizes and morphologies // *Applied Ceramic Technology*. – 2022. – 20. 2.
20. *Ryis Mitkus et al.* Investigation and attempt to 3D print piezoelectric 0-3 composites made of photopolymer resins and PZT // *Proceedings of the ASME 2020 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*. 2020. September 14-16. Irvine. CA. USA.
21. *Sotov A. et al.* LCD-SLA 3D printing of BaTiO₃ piezoelectric ceramics // *Ceramics International*. – 2021. – 47. – P. 30358-30366.
22. *Yushun Zeng et al.* 3D-Printing Piezoelectric Composite with Honeycomb Structure for Ultrasonic Devices // *Micromachines*. – 2020. – 11. – 713.
23. *Qiaolei Li et al.* Balancing flexural strength and porosity in DLP-3D printing Al₂O₃ cores for hollow turbine blades // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – 104. – P. 19-32.
24. *Melentiev R. et al.* Metallization of polymers and composites: State-of-the-art approaches // *Materials & Design*. – 2022. – 221. – 110958.
25. *Rodrigues S. et al.* Improvement of the fatigue and the ferroelectric properties of PZT films through a LSCO seed layer // *Materials Science and Engineering*. – 2013. – B. 178. – P. 1224-1229.
26. *Hameed M. et al.* Preparation and Characterization of Al₂O₃ Nanostructures by Pulsed-Laser Deposition // *Journal of Optoelectronics and Photonics*. – 2015. – 6. 8. – P. 43-46.
27. *Rouholah Ashiri et al.* Development and investigation of novel nanoparticle embedded solutions with enhanced optical transparency // *Journal of Materials Research*. – 2014. – 29 (24). – P. 2949-2956.
28. Патент РФ на полезную модель № 66552. Автоматический измерительный стенд электрофизических параметров сегнето-пьезоматериалов в широком интервале температур и частот / Ю.И. Юрасов. Заявка № 2007102548, приоритет от 23.01.2007. Зарег. 10.09.2007. Опубл. 10.09.2007. Бюл. Изобретения. Полезные модели № 25, 2007.
29. Расчет диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот (Лабораторный стенд ЮКОМП 2.0) / Ю.И. Юрасов // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. №2006611142. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 29.03.2006 г.
30. Методика экспериментального определения комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, температуры Кюри диэлектрических материалов в широком диапазоне температур (10÷1000) К, частот (10⁻³÷1·10⁶) Гц электрического измерительного поля / Резниченко Л.А., Андриюшин К.П., Андриюшина И.Н., Вербенко И.А., Кубрин С.П., Павелко А.А., Павленко А.В., Юрасов Ю.И. // Аттестат № 184 от 03.05. 2011. Методика № ГСССД МЭ 184-2011 ФГУП «Стандартинформ» ГНМЦ «ССД».
31. *Yurasov Y.I. and Nazarenko A.V.* Parameter of dielectric loss distribution in the new model for complex conductivity based on Havriliak–Negami formula // *J. of Advanced Dielectrics*. – 2020. – 10 (1,2). – 2060006.

REFERENCES

1. *Byron Blakey-Milner et al.* Metal additive manufacturing in aerospace: A review, *Materials & Design*, 2021, 209, 110008.
2. *Young-Geun Park et al.* High-Resolution 3D Printing for Electronics, *Advanced Science*, 2022, 9, 2104623.
3. *Marcin Ziolkowski and Tomasz Dyl.* Possible Applications of Additive Manufacturing Technologies in Shipbuilding: A Review, *Machines*, 2020, 8, 84.
4. *Cheng Sun et al.* Additive Manufacturing for Energy: A Review, *Applied Energy*, 2021, 282 A, 116041.
5. *Henry A. Colorado et al.* Additive manufacturing in armor and military applications: research, materials, processing technologies, perspectives, and challenges, *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 27, pp. 3900-3913.
6. *Iftekar S.F. et al.* Advancements and Limitations in 3D Printing Materials and Technologies: A Critical Review, *Polymers*, 2023, 15, 2519.
7. *Chuhong Zhang et al.* Current advances and future perspectives of additive manufacturing for functional polymeric materials and devices, *SusMat*, 2021, 1, pp. 127-147.
8. *Amit M.E. Arefin et al.* Polymer 3D Printing Review: Materials, Process, and Design Strategies for Medical Applications, *Polymers*, 2021, 13, 1499.
9. *Erin M. Maines et al.* Sustainable Advances in SLA/DLP 3D Printing Materials and Processes, *Green Chemistry*, 2021, 18.

10. Xu X. et al. Vat photopolymerization 3D printing for advanced drug delivery and medical device applications, *Journal of Controlled Release*, 2020.
11. Thomas Lacelle et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications, *APL Materials*, 2023, 11, 070602.
12. Amer Nazir et al. Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D printing of materials and cellular metamaterials, *Materials & Design*, 2023, 226, 111661.
13. Ren Z., Mujib S.B., Singh G. High-Temperature Properties and Applications of Si-Based Polymer-Derived Ceramics: A Review, *Materials*, 2021, 14, 614.
14. Suresh Kumar N. et al. A Review on Metamaterials for Device Applications, *Crystals*, 2021, 11, 518.
15. Mamatha S., Biswas P., Johnson R. Digital light processing of ceramics: an overview on process, materials and challenges, *Progress in Additive Manufacturing*, 2023, 8, pp. 1083-1102.
16. Truxova V. et al. Ceramic 3d printing: Comparison of SLA and DLP technologies, *MM Science Journal*, 2020, 2, pp. 3905-3911.
17. Peng Cai et al. Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography, *Ceramics International*, 2020, 46, 10, B, pp. 16833-16841.
18. Komissarenko D. et al. DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41, 1, pp. 684-690.
19. Xiaohong Xu et al. Study of alumina ceramic parts fabricated via DLP stereolithography using powders with different sizes and morphologies, *Applied Ceramic Technology*, 2022, 20, 2.
20. Rytis Mitkus et al. Investigation and attempt to 3D print piezoelectric 0-3 composites made of photopolymer resins and PZT, *Proceedings of the ASME 2020 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*. 2020. September 14-16. Irvine. CA. USA.
21. Sotov A. et al. LCD-SLA 3D printing of BaTiO₃ piezoelectric ceramics, *Ceramics International*, 2021, 47, pp. 30358-30366.
22. Yushun Zeng et al. 3D-Printing Piezoelectric Composite with Honeycomb Structure for Ultrasonic Devices, *Micromachines*, 2020, 11, 713.
23. Qiaolei Li et al. Balancing flexural strength and porosity in DLP-3D printing Al₂O₃ cores for hollow turbine blades, *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 104, pp. 19-32.
24. Melentiev R. et al. Metallization of polymers and composites: State-of-the-art approaches, *Materials & Design*, 2022, 221, 110958.
25. Rodrigues S. et al. Improvement of the fatigue and the ferroelectric properties of PZT films through a LSCO seed layer, *Materials Science and Engineering*, 2013, B, 178, pp. 1224-1229.
26. Hameed M. et al. Preparation and Characterization of Al₂O₃ Nanostructures by Pulsed-Laser Deposition, *Journal of Optoelectronics and Photonics*, 2015, 6, 8, pp. 43-46.
27. Rouholah Ashiri et al. Development and investigation of novel nanoparticle embedded solutions with enhanced optical transparency, *Journal of Materials Research*, 2014, 29 (24), pp. 2949-2956.
28. Yurasov Yu.I. Patent RF na poleznuyu model' № 66552. Avtomaticheskiiy izmeritel'nyy stand elektrofizicheskikh parametrov segneto-p'ezomaterialov v shirokom intervale temperatur i chastot [Russian Federation Patent for Utility Model No. 66552. Automatic Measuring Stand for Electrophysical Parameters of Ferroelectric-Piezoelectric Materials in a Wide Range of Temperatures and Frequencies]. Application No. 2007102548, priority from 23.01.2007. Reg. 10.09.2007. Published 10.09.2007. Bulletin of Inventions. Utility Models No. 25, 2007.
29. Yurasov Yu.I. Svidetel'stvo ob ofitsial'noy registratsii programmy dlya EVM. №2006611142. Raschet dielektricheskoy pronitsaemosti i tangensa ugla dielektricheskikh poter' v shirokom intervale temperatur i chastot (Laboratornyy stand YuKOMP 2.0) [Certificate of official registration of the computer program. No. 2006611142. Calculation of permittivity and tangent of dielectric loss angle in a wide range of temperatures and frequencies (Laboratory stand YuKOMP 2.0)]. Registered in the Register of computer programs on March 29, 2006.
30. Reznichenko L.A., Andryushin K.P., Andryushina I.N., Verbenko I.A., Kubrin S.P., Pavelko A.A., Pavlenko A.V., Yurasov Yu.I. Attestat № 184 ot 03.05. 2011. Metodika № GSSSD ME 184-2011 FGUP «Standartinform» GNMTS «SSD». Metodika eksperimental'nogo opredeleniya kompleksnoy dielektricheskoy pronitsaemosti, tangensa ugla dielektricheskikh poter', temperatury Kyuri dielektricheskikh materialov v shirokom diapazone temperatur (10÷1000) K, chastot (10-3÷1·106) Gts elektricheskogo izmeritel'nogo polya [Certificate No. 184 dated 03.05. 2011. Methodology No. GSSSD ME 184-2011 FSUE "Standartinform" GNMC "SSD". Methodology for experimental determination of complex permittivity, dielectric loss tangent, Curie temperature of dielectric materials in a wide range of temperatures (10÷1000) K, frequencies (10-3÷1·106) Hz of the electric measuring field].
31. Yurasov Y.I. and Nazarenko A.V. Parameter of dielectric loss distribution in the new model for complex conductivity based on Havriliak–Negami formula, *J. of Advanced Dielectrics*, 2020, 10 (1,2), 2060006.

Юдин Андрей Викторович – Южный научный центр Российской академии наук; e-mail: andryudin1997@gmail.com; г. Ростов-на-Дону, Россия; тел.: 89287580948; м.н.с.

Юрасов Юрий Игоревич – e-mail: yucomp@yandex.ru; тел.: 88632509810 (315); д.т.н.; в.н.с.

Пляка Павел Стефанович – e-mail: pavstef@mail.ru; тел.: 88632509810 (118); к.ф.-м.н.; в.н.с.

Толстунов Михаил Игоревич – e-mail: miftol@ya.ru; тел.: 89518413238; к.х.н.; с.н.с.

Беляк Ольга Александровна – Ростовский государственный университет путей сообщения; Южный научный центр Российской академии наук; e-mail: belyak.o.a@gmail.com; г. Ростов-на-Дону, Россия; тел.: 88632726449; д.ф.-м.н.; профессор.

Yudin Andrey Victorovich – Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences; e-mail: andryudin1997@gmail.com; Rostov-on-Don, Russia; phone: +79287580948; junior researcher

Yurasov Yuriy Igorevich – e-mail: yucomp@yandex.ru; phone: 88632509810 (315); dr. of eng. sc.; leading researcher.

Plyaka Pavel Stefanovich – e-mail: pavstef@mail.ru; phone: +78632509810 (118); cand. of phys. and math. sc.; leading researcher.

Tolstunov Michail Igorevich – e-mail: miftol@ya.ru; phone: +79518413238; cand. of chem. sc.; senior researcher.

Belyak Olga Aleksandrovna – Rostov State Transport University; Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences; e-mail: belyak.o.a@gmail.com; Rostov-on-Don, Russia; phone: +78632726449; dr. of phys. and math. sc.; professor.