



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 402–414

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 402–414

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-402-414>, EDN: INJYVK

Научная статья

УДК 544.558

## Влияние фактора времени на адгезионные и электроповерхностные свойства проводника и диэлектрика после плазмохимической активации поверхности



А. И. Аверина , Н. В. Каширин, Р. В. Сидоров, Т. С. Ходатаева

Марийский государственный университет, Россия, 424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1

Аверина Александра Ивановна, аспирант, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории разработки, проектирования и технической инспекции печатных плат, irene75@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3412-9641>

Каширин Николай Владимирович, кандидат химических наук, доцент, заведующий базовой кафедрой конструирования и производства керамических изделий микроэлектроники, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории разработки, проектирования и технической инспекции печатных плат, kachnic@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3268-254X>

Сидоров Руслан Васильевич, ассистент базовой кафедры конструирования и производства керамических изделий микроэлектроники, научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории разработки, проектирования и технической инспекции печатных плат, ruslan.sidorov.teh@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7150-4423>

Ходатаева Татьяна Сергеевна, программист научно-исследовательской лаборатории разработки, проектирования и технической инспекции печатных плат, khodataeva\_ts@marsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6284-2292>

**Аннотация.** Представлены результаты измерения показателя адгезии поверхности диэлектрика (нефольгированный стеклотекстолит) и проводника (фольгированный стеклотекстолит), полученные методом отрыва липкой ленты, а также потенциала поверхности в зависимости от времени хранения образцов в естественных условиях после активации их поверхности методом плазмохимического травления. Полученные зависимости являются сложными спадающими функциями времени. Скачок показателя адгезии активированной поверхности, по сравнению с неактивированной, непосредственно после её активации мы связали с приобретением поверхностью развитой морфологии, а скачок потенциала – с приобретением поверхностного заряда. На полученных зависимостях нами выделены начальный и конечный участки, которые мы аппроксимировали эмпирическими линейными уравнениями. По пересечению аппроксимирующих прямых определены условные времена перехода от начального быстро спадающего участка к конечному медленно спадающему участку. Оказалось, что эти времена совпадают для временных зависимостей показателя адгезии и потенциала для обоих исследуемых образцов. Показана корреляция между параметрами уравнений для показателя адгезии и потенциала поверхности. Дана попытка объяснения наблюдаемых зависимостей приобретением поверхностью электрического заряда и адсорбцией вещества из окружающей среды.

**Ключевые слова:** диэлектрик, проводник, плазмохимическое травление, показатель адгезии, потенциал поверхности, адсорбция

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-03-2023-068/4 от 04.10.2023 и при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК» (грант № 17268ГУ/2022).

**Для цитирования:** Аверина А. И., Каширин Н. В., Сидоров Р. В., Ходатаева Т. С. Влияние фактора времени на адгезионные и электроповерхностные свойства проводника и диэлектрика после плазмохимической активации поверхности // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 402–414. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-402-414>, EDN: INJYVK

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

**Influence of time factor on adhesion and electro-surface properties of conductor and dielectric after plasma chemical activation of surface**

A. I. Averina , N. V. Kashirin, R. V. Sidorov, T. S. Khodataeva

Mari State University, 1 Lenin Square, Yoshkar-Ola 424000, Republic of Mari El, Russia

© Аверина А. И., Каширин Н. В., Сидоров Р. В., Ходатаева Т. С., 2024



Alexandra I. Averina, irene75@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3412-9641>

Nikolay V. Kashirin, kachnic@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3268-254X>

Ruslan V. Sidorov, ruslan.sidorov.teh@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7150-4423>

Tatiana S. Khodataeva, khodataeva\_ts@marsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6284-2292>

**Abstract.** The paper presents the results of measuring the surface adhesion figures of a dielectric (non-foiled glass-cloth-base laminate) and a conductor (foiled glass-cloth-base laminate) obtained by the adhesive tape tear-off method, as well as the surface potential depending on the time of storage of samples in natural conditions after activation of their surface by plasma-chemical etching. The obtained dependences are complex declining functions of time. We have attributed the jump in the adhesion figures of the activated surface, compared to the unactivated surface, immediately after its activation to the acquisition of a developed morphology by the surface, and the jump in the potential to the acquisition of surface charge. On the obtained dependences we have selected the initial and final areas, which we have approximated by empirical linear equations. By the intersection of the approximating lines we have determined the conditional times of transition from the initial fast-declining section to the final slow-declining section. It has turned out that these times coincide for time dependences of the adhesion figures and potential for both studied samples. A correlation between the parameters of the equations for the adhesion figures and surface potential is shown. An attempt is made to explain the observed dependences by the acquisition of electric charge by the surface and adsorption of substance from the environment.

**Keywords:** dielectric, conductor, plasma chemical etching, adhesion figures, surface potential, adsorption

**Acknowledgments.** The research was carried out within the framework of the state task for the provision of public services (works) No. 075-03-2023-068/4 from 04.10.2023 and financial support of the Foundation for Assistance to Innovations under the program "UMNIK" (grant No. 17268GU/2022).

**For citation:** Averina A. I., Kashirin N. V., Sidorov R. V., Khodataeva T. S. Influence of time factor on adhesion and electro-surface properties of conductor and dielectric after plasma chemical activation of surface. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 402–414 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-402-414>, EDN: INJYBK

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## Введение

Многие свойства поверхности, такие как технологические, механические, физико-химические, эксплуатационные и другие, определяются её предварительной обработкой. Например, в технологии печатных плат (ПП) процесс подготовки поверхности является неотъемлемой частью технологического процесса [1–3] и многократно используется на различных технологических этапах изготовления ПП. Только за один производственный цикл для формирования развитой морфологии и необходимых свойств поверхность ПП проходит через несколько этапов подготовки [4–10].

Среди основных методов подготовки поверхности к последующим операциям в различных технологических процессах являются: механическая, с использованием абразивов; химическая, при которой развитый микрорельеф создаётся химическими растворами [1, 3, 5, 8, 9]; ионно-плазменная, основанная воздействием на поверхность низкотемпературной газовой плазмы, и другие [11]. При производстве изделий электронной техники для решения многих производственных задач широкое распространение получили методы ионно-плазменной обработки (ИПО) [11]. Основой ИПО является использование низкотемпературной газовой плазмы низкого давления в качестве

источника частиц. Плазма представляет собой слабо ионизированный газ, состоящий из смеси стабильных и возбужденных атомов и молекул, продуктов диссоциации молекул – радикалов, электронов, положительно и отрицательно заряженных ионов [1, 11, 12].

Метод плазмохимического травления (ПХТ), как разновидность ИПО, широко используется в производстве ПП в операциях очистки отверстий, удаления побочных продуктов после лазерного сверления, подготовки поверхности перед последующими операциями и др. [1, 13]. В частности, ПХТ используется для активации поверхности ПП – плазмохимическая активация (ПХА). В работах [14, 15] нами было показано, что ПХА увеличивает поверхностную шероховатость и придаёт поверхности ПП особые свойства, обеспечивающие хорошее сцепление с последующим полимерным слоем, например, с защитной паяльной маской.

Главным показателем качества поверхности после её подготовки и активации считается её адгезионная способность [3, 9]. В этих работах для исследования адгезионных свойств поверхности ПП и определения показателя адгезии в соответствии с ГОСТ 32299-2013 [16] использовался метод отрыва липкой ленты с постоянной скоростью, позволяющий определить усилие её отрыва от поверхности, которое принималось за показатель адгезии. Авторы приводят данные



по морфологии и адгезии после различных методов подготовки поверхности, но не рассматривают вопросы, связанные с изменением во времени поверхностных свойств, т.е. «старение». В частности, факт ухудшения адгезионных свойств поверхности печатной платы за достаточно короткое время под влиянием фактора хранения после ПХА её поверхности отмечают производители ПП.

Как отмечают авторы работы [17], до сих пор одной из нерешённых является проблема «старения» поверхности, обработанной в плазме. Механизмы быстрого «старения» тонкого слоя модифицированной поверхности сформулированы лишь на качественном уровне и во многих деталях остаются недостаточно изученными.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния фактора хранения на адгезионные и электроповерхностные свойства образцов фольгированного и нефольгированного стеклотекстолита и дана попытка анализа полученных результатов, позволяющая высказать предположения о процессах на активированных поверхностях исследуемых материалов после ПХТ.

#### Материалы и методы

В качестве объекта исследования выступали образцы стеклотекстолита марки ML FR-4, толщиной 3 мм, облицованного с двух сторон медной электролитической фольгой толщиной 0,035 мм. Для получения нефольгированного диэлектрического основания заготовка фольгированного стеклотекстолита проходила операцию травления на установке конвейерного типа, с модулями щелочного травления, аммиачной промывки, промывки водой, сушки [18, 19]. В состав травильного щелочного раствора входили компоненты: аммоний хлористый, аммоний углекислый, медь хлорная, аммиак водный. Скорость движения конвейера составляла 0,63 м/мин. Общее время прохождения заготовки через установку щелочного травления составляло 5 мин. На исходных заготовках размером 355×460 мм фольгированного и полученного нефольгированного стеклотекстолита на сверлильно-фрезерном станке с ЧПУ были вырезаны образцы для исследований размером 70×70 мм так, что оставленные перемычки удерживали образцы на исходном листе заготовки (рис. 1).



Рис. 1. Заготовка с образцами перед её помещением в рабочую камеру установки «Tepla 3027-E»

Fig. 1. Workpiece with samples before placing it in the working chamber of the machine «Tepla 3027-E»

Заготовки с образцами подвергалась операции ПХА поверхности в установке ПХТ «Tepla 3027-E» [13]. Процесс ПХА проводился отдельно для каждой заготовки с образцами, которая помещалась в рабочую камеру установки (см. рис. 1). ПХА проводилась в режиме низкотемпературной плазмы. После помещения заготовки с образцами в камеру установки в неё подавался газ  $N_2$  для прогрева и достижения заданной температуры. После удаления из камеры  $N_2$  в неё подавались рабочие газы  $O_2$ ,  $CF_4$  и начинался процесс ПХА поверхности, при этом были установлены параметры рабочего процесса, приведенные в табл. 1. После ПХА заготовку продували азотом для удаления зол с поверхности и промывали проточной водой на установке промывки.

Хранение заготовок с образцами осуществлялось в вертикальном положении на специальной подставке в помещении при постоянном температурном режиме. Перед исследованием из заготовки выламывались образцы.

Исследования включали в себя последовательные измерения потенциала поверхности  $\phi$  и показателя адгезии поверхности  $F$  на каждом образце.



Таблица 1 / Table 1

**Режим обработки низкотемпературной плазмой**  
**Low temperature plasma treatment mode**

Параметр / Parameter	Значение / Significance
Мощность поля при подаче на электроды / Field power when applied to the electrodes	1,49 кВт / 1,49 kW
Напряжение на электродах / Electrode voltage	435 В / 435 V
Ток на электродах / Current on the electrodes	3,56 А / 3,56 A
Соотношение газов O <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub> / Gas ratio O <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub>	80%/20% / 80%/20%
Давление / Pressure	0,3 мбар / 0,3 mbar
Температура / Temperature	56 / 56
Время обработки / Treatment time	35 мин / 35 min

Потенциал поверхности  $\phi$  измерялся с помощью измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 [20], согласно руководству по эксплуатации этого прибора [21]. Измерения производились на каждой стороне в пяти точках по всей его площади. За результат принимались средние значения измеряемого параметра. Во избежание соприкосновения поверхностей образца и стола, образец устанавливался на диэлектрические подставки, расположенные по его углам. Площадь соприкосновения подставки с образцом составляла 4 мм<sup>2</sup> (рис. 2).



Рис. 2. Процесс измерения потенциала поверхности  $\phi$   
 Fig. 2. Surface potential measurement process  $\phi$

Для измерения показателя адгезии поверхности образцов использовался метод отрыва липкой ленты, предварительно наклеенной на образец. Отрыв производился с постоянной скоростью [3] в соответствии с ГОСТ 32299-2013 [16]. В качестве липкой ленты использовалась полиимидная клейкая лента «RageX», шириной 15 мм. Для реализации этого метода нами был сконструирован адгезиметр (рис. 3, а), обеспечивающий отрыв ленты от поверхности образца под углом 90°, и разработана методика определения показателя адгезии [22].

Перед началом эксперимента липкая лента накладывалась на поверхность образца таким образом, чтобы между лентой и поверхностью не было воздушных пузырьков, и прижималась к ней с помощью ручного пресса (см. рис. 3, б). Во всех экспериментах величина силы прижатия  $F_{пр}$  и времени выдержки  $t_{выд}$  под действием силы  $F_{пр}$  были постоянными и составляли величины  $F_{пр} = 2000$  Н,  $t_{выд} = 30$  с. Подготовленный образец устанавливался на подвижный столик адгезиметра и закреплялся на нем. Свободный конец липкой ленты при помощи зажима фиксировался к штанге неподвижного тензометрического датчика силы. В процессе движения столика с постоянной скоростью снимались показания с датчика силы  $F$  через одинаковые промежутки времени  $\tau = 0,3$  с. В результате получали зависимость  $F = f(t)$  (см. рис. 3). За показатель адгезии исследуемой поверхности мы принимали усредненное значение усилия отрыва липкой ленты  $F_a$ , соответствующее выходу зависимости  $F = f(t)$  на плато (рис. 4).



а/а



б/б

Рис. 3. Процесс измерения показателя адгезии с помощью адгезиметра (а); ручной пресс для прижима ленты к поверхности образца (б)

Fig. 3. Process of adhesion figures measurement using an adhesimeter (a); hand press to press the tape to the sample surface (b)

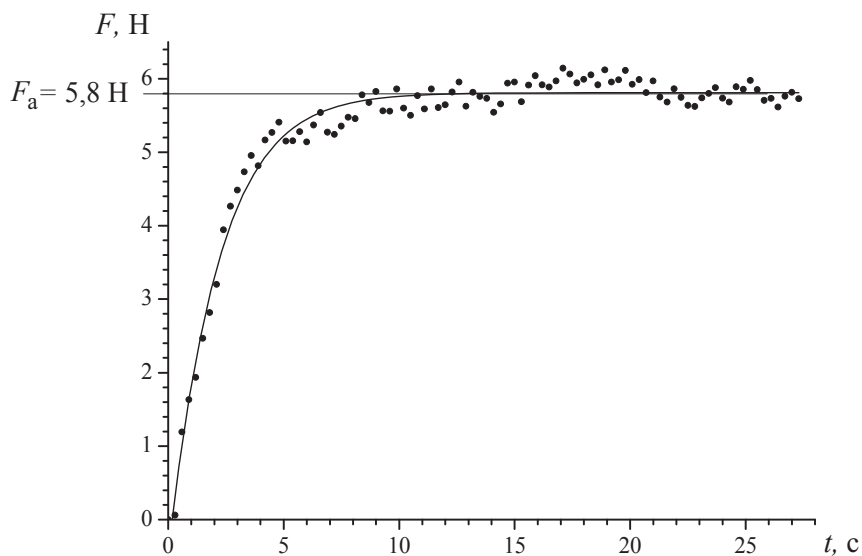


Рис. 4. Зависимость показаний датчика силы  $F$  от времени движения столика  $t$ .

$F_a = 5,8 \text{ Н}$  – показатель адгезии поверхности

Fig. 4. Dependence of force sensor readings  $F$  on the time of table movement  $t$ .

$F_a = 5,8 \text{ Н}$  – surface adhesion figures

## Результаты и их обсуждение

Эксперимент сводился к измерению показателя адгезии  $F_a$  поверхности в зависимости от времени  $t$  нахождения образца в естественных атмосферных условиях лаборатории (времени хранения). Для каждого измерения использовался индивидуальный образец, выломанный из заготовки. Полученные нами результаты для

нефольгированного и фольгированного образцов представлены на рис. 5 и 6 соответственно, в виде зависимостей  $F_a = f(t)$ . Кривые 1 соответствуют зависимостям  $F_a = f(t)$  для образцов после ПХА поверхности, кривые 2 соответствуют зависимостям  $F_a = f(t)$  для образцов, не подвергавшихся ПХА поверхности. Как и следовало ожидать, значения  $F_a$  для нефольгированного и фольгированного образцов различны. Также

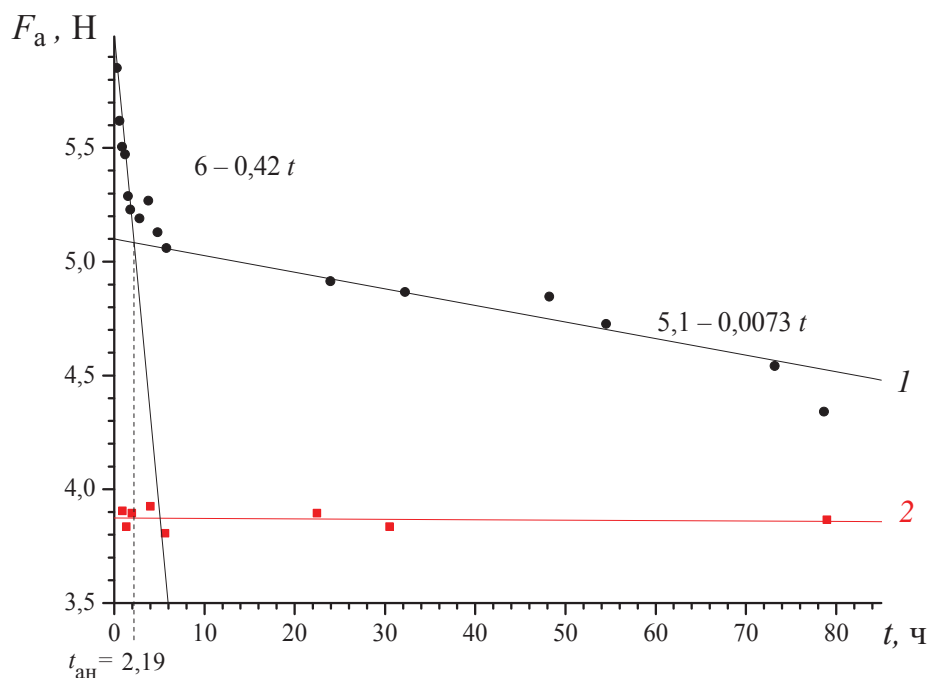


Рис. 5. Значения показателя адгезии нефольгированных образцов от времени хранения: 1 – для образцов после плазмохимической активации поверхности; 2 – для образцов без плазмохимической активации поверхности (цвет онлайн)

Fig. 5. Values of adhesion figures of non-foiled samples from storage time: 1 – for samples after plasma-chemical surface activation; 2 – for samples without plasma-chemical surface activation (color online)

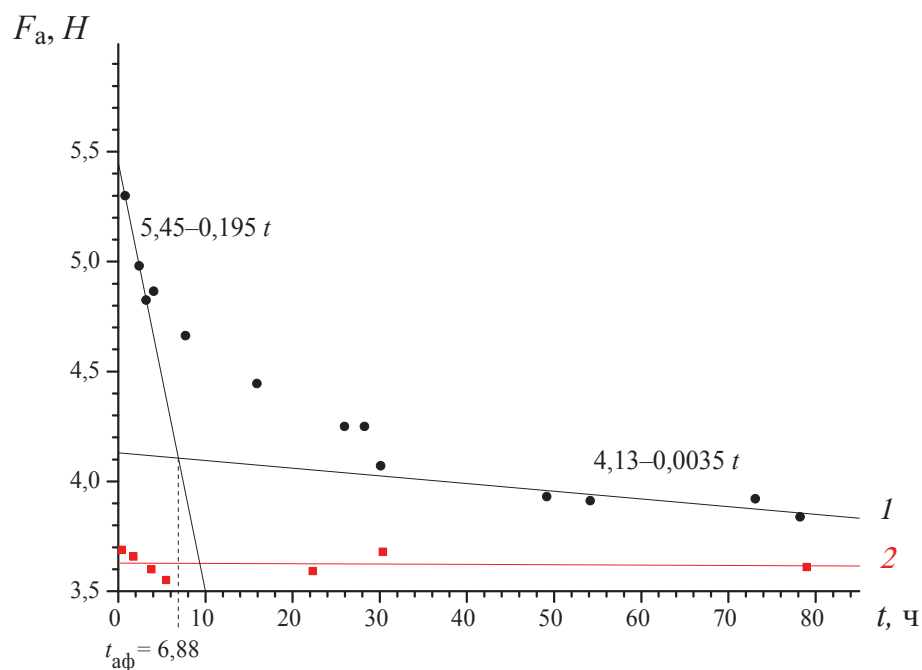


Рис. 6. Значения показателя адгезии фольгированных образцов от времени хранения: 1 – для образцов после плазмохимической активации поверхности; 2 – для образцов без плазмохимической активации поверхности (цвет онлайн)

Fig. 6. Values of adhesion figures of foiled samples from storage time: 1 – for samples after plasma-chemical surface activation; 2 – for samples without plasma-chemical surface activation (color online)



различны значения  $F_a$  для образцов с активированной и неактивированной поверхностями.

Обращает на себя внимание скачок показателя адгезии активированной поверхности, по сравнению с неактивированной, непосредственно после её активации. Скачок может быть объяснен тем, что поверхность после активации приобретает развитую морфологию,

что увеличивает её адгезионную способность. Это подтверждается полученными нами изображениями поверхностей после её активации с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ). Для примера на рис. 7 представлено АСМ-изображение поверхности нефольгированного образца после ПХА, на котором отчетливо виден шероховатый микрорельеф.

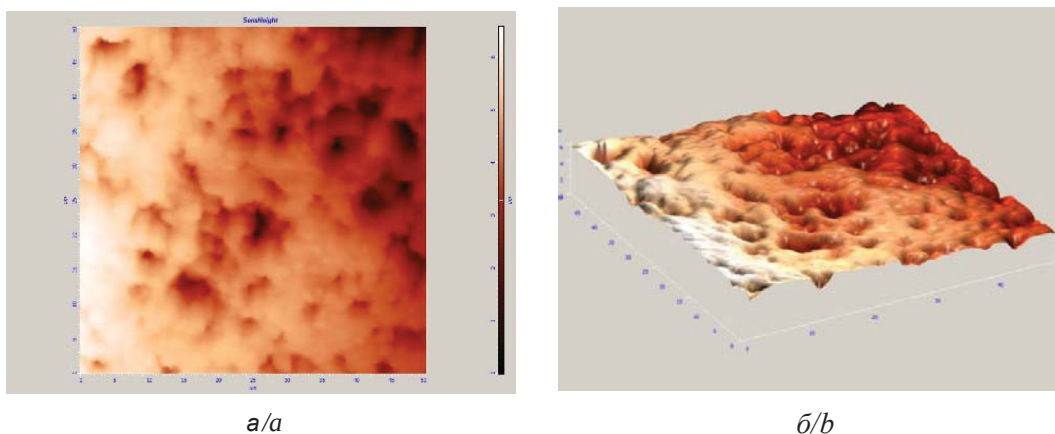


Рис. 7. Морфология поверхности нефольгированного образца непосредственно после её плазмохимической активации. Размер участка сканирования  $50 \times 50$  мкм: а – яркостное 2D изображение поверхности; б – 3D визуализация рельефа поверхности

Fig. 7. Surface morphology of the non-foiled sample immediately after its plasma-chemical activation. The size of the scanning area is  $50 \times 50$   $\mu\text{m}$ : a – bright 2D image of the surface; b – 3D visualization of the surface relief

Полученные нами зависимости  $F_a = f(t)$  позволяют проследить динамику изменения показателя адгезии после проведения ПХА и выявить характерные особенности этих зависимостей. С увеличением времени хранения образцов, не подвергшихся ПХА,  $F_a$  практически не изменяется, в то время как для образцов после ПХА  $F_a$  уменьшается, и зависимость  $F_a = f(t)$  изменяется сложным образом.

На полученных зависимостях для образцов после ПХА можно выделить два основных участка с плавным переходом между ними. Первый участок – начальный участок зависимости  $F_a = f(t)$ , который характеризуется быстрым спадом значений  $F_a$ . Второй участок – конечный участок зависимости  $F_a = f(t)$ , на котором спад значений  $F_a$  становится более медленным. Для определения скорости изменения параметра  $F_a$  нами была проведена аппроксимация обоих участков эмпирическими линейными функциями вида  $F_a = F_{a0} - v_a t$ , где коэффициент  $v_a$  отражает наклон зависимости  $F_a = f(t)$  и характеризует скорость изменения показателя адгезии  $F_a$  от времени  $t$ . Эмпири-

ческие коэффициенты  $F_{a0}$  и  $v_a$  были определены путём подбора. На рис. 5, 6 представлена аппроксимация экспериментальных точек на первом и втором участках зависимости  $F_a = f(t)$  в виде сплошных линий, описываемых соответствующими уравнениями:

для нефольгированного образца (см. рис. 5):

$$\text{участок 1} \quad F_a(t) = 6 - 0,42t,$$

$$\text{участок 2} \quad F_a(t) = 5,1 - 0,0073t;$$

для фольгированного образца (см. рис. 6)

$$\text{участок 1} \quad F_a(t) = 5,45 - 0,195t,$$

$$\text{участок 2} \quad F_a(t) = 4,13 - 0,0035t.$$

Параметры  $v_a$  как начальных, так и конечных участков зависимостей  $F_a = f(t)$  для нефольгированного и фольгированного образцов отличается приблизительно в 2 раза:

$$v_{a\ n1} / v_{a\ \phi1} = 0,42/0,195 = 2,15,$$

$$v_{a\ n2} / v_{a\ \phi2} = 0,0073/0,0035 = 2,09,$$

где индексы  $n$  и  $\phi$  относятся к нефольгированному и фольгированному образцам соответственно; индексы  $1$  и  $2$  относятся к начальному и конечному участкам зависимостей  $F_a = f(t)$



соответственно. Полученный результат означает, что изменение адгезионных свойств как начального, так и конечного участков нефольгированной поверхности с течением времени происходит в 2 раза быстрее, чем у фольгированной поверхности.

Пересечение аппроксимирующих кривых первого и второго участков дает условное время перехода  $t_a$  от начального быстро спадающего участка зависимости  $F_a = f(t)$  к конечному медленно спадающему участку. Эти времена составляют:

для нефольгированного образца (см. рис. 5)

$$t_{aH} = 2,19 \text{ ч};$$

для фольгированного образца (см. рис. 6)

$$t_{a\phi} = 6,88 \text{ ч}.$$

Само по себе изменение с течением времени адгезионных свойств поверхности после ПХА может быть обусловлено воздействием различных факторов и явлений на активированной поверхности с развитой морфологией, например процессов адсорбции [23]. С другой стороны, процесс ПХА сопровождается воздействием на поверхность плазмы, представляющей собой поток ионов, которые бомбардируют поверхность образца, придавая ей определенную морфологию. Вместе с тем под воздействием ионов плазмы молекулы поверхности диссоциируют с образованием ионов, что вызывает появление поверхностного заряда [24]. Поэтому

исследование электроповерхностных явлений на образцах после ПХА вызывают отдельный интерес. В связи с этим нами было проведено, одновременно с измерением показателя адгезии, измерение потенциала  $\phi$  поверхности тех же самых образцов от времени  $t$  их хранения. Результаты представлены на рис. 8, 9 в виде зависимостей  $\phi = f(t)$ .

Как и зависимости  $F_a = f(t)$  (см. рис. 5, 6), зависимости  $\phi = f(t)$  (см. рис. 8, 9) являются сложными спадающими функциями, на которых также можно выделить два участка, характеризующихся быстрым и медленным изменением  $\phi$  с течением времени хранения. Анализ полученных зависимостей проводили по той же методике, что и для показателя адгезии. Аппроксимацию участков также проводили эмпирическими линейными функциями вида  $\phi = \phi_0 - v_\phi t$ . Коэффициент  $v_\phi$  характеризует скорость изменения  $\phi$  от времени  $t$ . На рис. 8, 9 представлена аппроксимация экспериментальных точек зависимости  $\phi = f(t)$  в виде сплошных линий, описываемых соответствующими уравнениями:

для нефольгированного образца (см. рис. 8):

участок 1  $\phi(t) = 0,47 - 0,15 t$ ,

участок 2  $\phi(t) = 0,125 - 0,0003 t$ ;

для фольгированного образца (см. рис. 9)

участок 1  $\phi(t) = 0,49 - 0,053 t$ ,

участок 2  $\phi(t) = 0,122 - 0,00025 t$ .

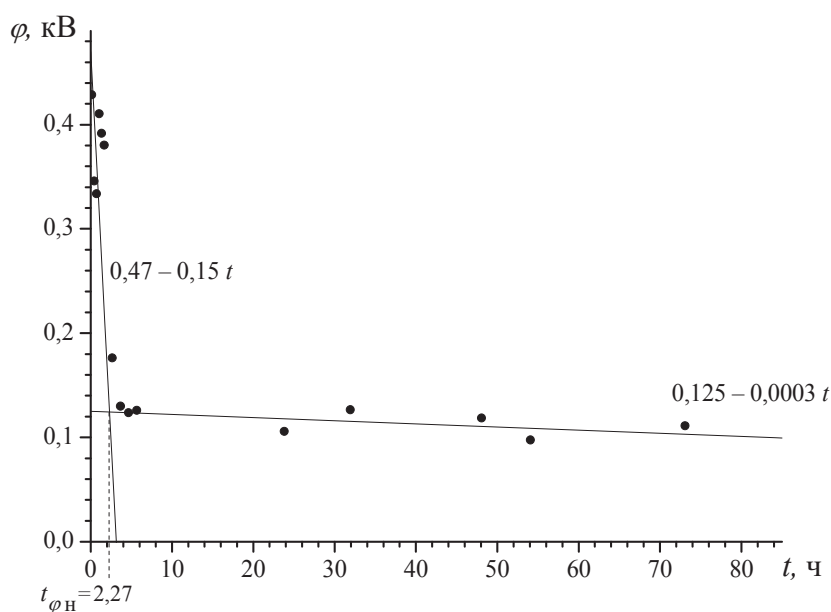


Рис. 8. Значения потенциала поверхности  $\phi$  нефольгированных образцов от времени хранения

Fig. 8. Values of surface potential  $\phi$  of non-foiled samples from storage time



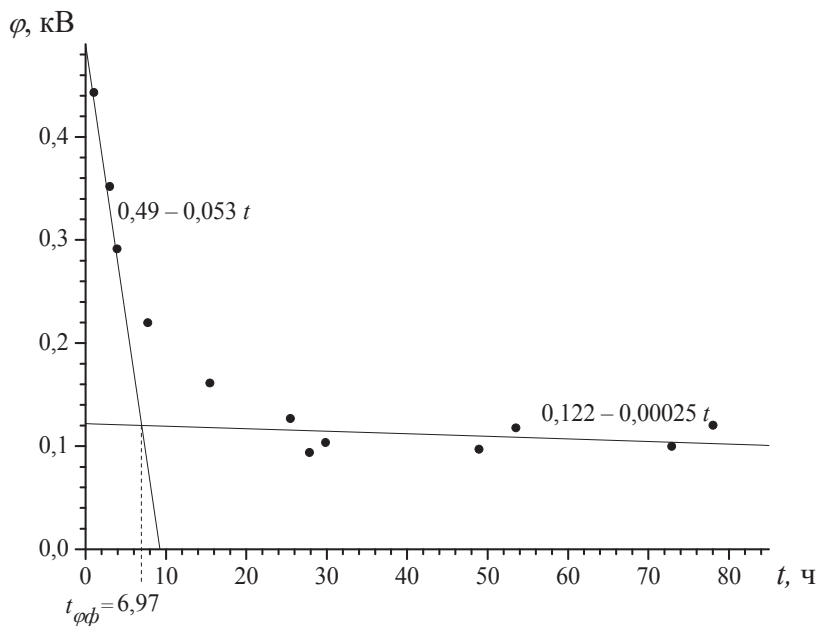


Рис. 9. Значения потенциала поверхности  $\phi$  фольгированных образцов от времени хранения

Fig. 9. Values of surface potential  $\phi$  of foiled samples from storage time

Отношение параметров  $v_\phi$  начальных и конечных участков зависимостей  $\phi = f(t)$  для нефольгированного и фольгированного образцов:

$$v_{\phi n1} / v_{\phi \phi 1} = 0,15 / 0,053 = 2,83,$$

$$v_{\phi n2} / v_{\phi \phi 2} = 0,0003 / 0,00025 = 1,2.$$

Пересечение аппроксимирующих кривых первого и второго участков дает условное время перехода  $t_\phi$  от начального быстроспадающего участка зависимости  $\phi = f(t)$  к конечному медленно спадающему участку. Эти времена составляют:

для нефольгированного образца (см. рис. 8)

$$t_{\phi n} = 2,27 \text{ ч},$$

для фольгированного образца (см. рис. 9)

$$t_{\phi \phi} = 6,97 \text{ ч}.$$

Результаты, полученные нами в ходе анализа экспериментальных данных по изменениям показателя адгезии  $F_a$  и потенциала поверхности  $\phi$ , показывают отличие в ходе зависимостей  $F_a = f(t)$  и  $\phi = f(t)$  для нефольгированного и фольгированного образцов после ПХА. Поверхность нефольгированного образца представляет собой композиционный диэлектрик, состоящий из стеклоткани, пропитанной связующим на основе эпоксидной смолы. Поверхность фольгированного образца представляет собой медную фольгу толщиной 35 мкм, которой облицовано диэлектрическое основание. Анализ АСМ-

изображений поверхности образцов показывает, что после ПХА глубина впадин микрорельефа не превышает 6 мкм, что не выходит за пределы медного слоя. Поэтому отличие в полученных зависимостях естественным образом объясняется различием в материале поверхностей образцов. Поверхность нефольгированного образца представляет собой диэлектрик, а фольгированного образца – проводник.

Практическая неизменность показателя адгезии с течением времени хранения образцов, не подвергшихся ПХА, показывает, что на их поверхностях не происходят процессы, приводящие к изменению адгезионных свойств. После процедуры ПХА наблюдается скачок показателя адгезии, который, как было отмечено выше, связан с приобретением поверхностями развитой морфологии. Однако дальнейший ход полученных зависимостей свидетельствует о том, что на активированных поверхностях происходят специфические процессы, приводящие к уменьшению измеряемых параметров как  $F_a$ , так и  $\phi$  с течением времени.

По нашему мнению, одним из наиболее вероятных процессов может являться адсорбция на активированные поверхности молекул воды из воздуха, содержащего водяные пары, вследствие наличия на них большого количества участков повышенной адсорбции – активных центров. Адсорбированные на поверхности



молекулы уменьшают взаимодействие между соприкасающимися поверхностями, что, в свою очередь, приводит к уменьшению измеряемого показателя адгезии  $F_a$ . Увеличение количества адсорбированных молекул на поверхности объясняет уменьшение  $F_a$  с течением времени на начальном участке зависимостей  $F_a = f(t)$  со скоростью для нефольгированных – 0,42 Н/ч, и для фольгированных – 0,195 Н/ч поверхностей. Как видим, на диэлектрическом материале скорость уменьшения  $F_a$  в два раза выше, чем на том же основании, фольгированном медной фольгой. Поскольку условия ПХА поверхностей обоих исследуемых материалов были идентичны, то более высокая скорость уменьшения  $F_a$  у диэлектрика может быть объяснена его большей адсорбционной способностью, то есть различия в скоростях легко объясняется различием в материалах.

При увеличении времени хранения образцов скорость изменения  $F_a$  уменьшается как на фольгированной, так и на нефольгированной поверхностях. С позиции теории полимолекулярной адсорбции БЭТ [25] это может быть связано с уменьшением количества свободных активных центров и образованием с течением времени на поверхности мономолекулярного адсорбционного слоя. В этом случае следует ожидать выход зависимостей  $F_a = f(t)$  на плато при большем времени хранения. Однако полученные нами зависимости  $F_a = f(t)$  показывают лишь уменьшение скорости изменения показателя адгезии при больших временах хранения образцов и выход зависимостей  $F_a = f(t)$  на линейные функции второго участка. При этом изменение скорости уменьшения  $F_a$  составляют:

$$v_{a\ n1} / v_{a\ n2} = 0,42/0,0073 = 58,$$

$$v_{a\ \phi1} / v_{a\ \phi2} = 0,195/0,0035 = 56.$$

То есть, для нефольгированной и фольгированной поверхности эти скорости изменяются практически в одинаковое количество раз. С одной стороны, полученный результат говорит в пользу предположения влияния адсорбции влаги из окружающей среды на значение измеряемого показателя адгезии  $F_a$ . Но, с другой стороны, с течением времени изменяется не только показатель адгезии  $F_a$ , но и потенциал поверхности  $\varphi$ . Следовательно, изменение с течением времени поверхностных свойств образцов после ПХА их поверхностей не может быть объяснено только лишь адсорбционными процессами.

Если до ПХА потенциал поверхности нефольгированного и фольгированного образцов практически был равен нулю, то после ПХА наблюдается приобретение поверхностями приблизительно одинакового потенциала:  $\varphi_n = 0,47$  кВ,  $\varphi_\phi = 0,49$ . Это означает, что процесс ПХА приводит к возникновению поверхностного заряда, который, как показывают наши эксперименты, с течением времени уменьшается, как и измеряемый показатель адгезии. Обращает на себя внимание корреляция в ходе зависимостей  $\varphi = f(t)$  и  $F_a = f(t)$  как для нефольгированного, так и для фольгированного образцов. При этом скорости изменения потенциала  $v_\varphi$  как на первом, так и на втором участках зависимостей  $\varphi = f(t)$  отличаются от скорости изменения показателя адгезии  $v_a$ :

для нефольгированного образца

$$v_{a\ n1} / v_{\varphi\ n1} = 0,42/0,15 = 29,$$

$$v_{a\ n2} / v_{\varphi\ n2} = 0,0073/0,0003 = 24;$$

для фольгированного образца

$$v_{a\ \phi1} / v_{\varphi\ \phi1} = 0,195/0,053 = 3,7,$$

$$v_{a\ \phi2} / v_{\varphi\ \phi2} = 0,0035/0,00025 = 14.$$

При этом изменение скорости уменьшения  $\varphi$  при переходе от первого ко второму участкам зависимости  $\varphi = f(t)$  составляют:

$$v_{\varphi\ n1} / v_{\varphi\ n2} = 0,15/0,0003 = 500,$$

$$v_{\varphi\ \phi1} / v_{\varphi\ \phi2} = 0,053/0,00025 = 212.$$

Как видим, для нефольгированного образца  $v_a$  и  $v_\varphi$  как на первом, так и на втором участках отличаются приблизительно в одинаковое количество раз, что нельзя сказать для фольгированного образца, где это отличие существенно. Более того, отношение  $v_\varphi$  начального участка к конечному для нефольгированного и фольгированного образцов отличаются более чем в два раза и на порядок величины больше чем то же отношение для  $v_a$ . Следовательно, при кажущейся одинаковостью изменения поверхностных свойств материалов после ПХА их поверхности, диэлектрик и проводник ведут себя по-разному. Это может быть связано с различием механизма приобретения поверхностного заряда у этих материалов.

Логично полагать, что поверхностный заряд проводника обусловлен накоплением (или потерей) поверхностью электрических зарядов, под воздействием ионов плазмы. Приобретенный поверхностный заряд диэлектрика может быть следствием его дипольной поляризации.



Под действием теплового движения дипольная поляризация достаточно быстро уменьшается по сравнению с зарядом поверхности проводника. Этим может быть объяснена и большая скорость изменения как потенциала поверхности, так и измеряемого параметра адгезии на начальных и конечных участках кривых зависимостей  $\varphi = f(t)$  и  $F_a = f(t)$  у диэлектрика по сравнению с проводником.

Вместе с тем, как видим из полученных зависимостей  $\varphi = f(t)$ , заряд поверхности, приобретенный в процессе её ПХА, сохраняется длительное время с очень малой скоростью уменьшения. Показатель адгезии  $F_a$  стремится к значению, свойственному для неактивированных поверхностей значительно быстрее. На наш взгляд, это может быть следствием наличия на поверхности адсорбционного слоя, препятствующего стоку заряда у проводника, и приобретенной ориентацией молекул воды в адсорбционном слое диэлектрика.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что приобретенные в процессе ПХА свойства поверхности изменяются с течением времени. Эти изменения, по нашему мнению, обусловлены как приобретением поверхностью электрического заряда, так и адсорбцией вещества из окружающей среды. Данные поверхностные явления протекают одновременно в неразрывной связи друг с другом. Об этом свидетельствует одинаковость условных времен перехода  $t_a$  и  $t_\varphi$  от начального быстро спадающего участка к конечному медленно спадающему участку зависимостей  $F_a = f(t)$  и  $\varphi = f(t)$  как для диэлектрической, так и для проводящей поверхностей.

## Заключение

Таким образом, использование простых методик измерения показателя адгезии и потенциала поверхности, а также предложенной методики анализа полученных результатов позволяет высказать вполне обоснованные предположения об особенностях протекания процессов на поверхности материала после её плазмохимической активации. Предложенные методики анализа позволяют определить скорости изменения исследуемых параметров на разных временных участках полученных зависимостей и условные времена перехода от одного участка к другому. Результаты могут быть полезны при анализе состояния поверх-

ности после её активации, а также технологам реальных производств для определения допустимого времени выдержки материала после активации его поверхности перед последующей технологической операцией. В частности, в технологии ПП после операции ПХА перед нанесением слоя защитной паяльной маски на поверхность ПП.

## Список литературы

1. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 1. С. 40–43.
2. Капица М. Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 4. С. 18–21.
3. Терешкин В., Григорьева Л., Мусихин Ю., Осокина П. Влияние подготовки поверхности на адгезию защитной паяльной маски // Технологии в электронной промышленности. 2018. № 7. С. 48–52.
4. Терешкин В., Григорьева Л. Повышение адгезии слоев многослойных печатных плат путем модификации поверхности с органометаллическим покрытием // Технологии в электронной промышленности. 2011. № 3. С. 36–39.
5. Лейтес И. Адгезионная подготовка поверхности в технологии печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2015. № 1. С. 26–29.
6. Бардина О. И., Коротких И. С., Григорян Н. С., Аснис Н. А., Абрашов А. А. Формирование адгезионного слоя на поверхности медной электролитической фольги // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: материалы VI Всероссийской конференции (г. Кемерово, 29–30 ноября 2022 г.) / отв. ред. К. С. Костилов. Кемерово : Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева, 2022. С. 104.1–104.3.
7. Бардина О. И., Коротких И. С., Григорян Н. С., Аснис Н. А., Абрашов А. А. Раствор для формирования адгезионного шероховатого слоя на поверхности токопроводящего рисунка перед прессованием внутренних слоев многослойных печатных плат // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 13. С. 37–39.
8. Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая? // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3. С. 26–31.
9. Григорьева А., Мусихин Ю., Осокина П. Подготовка поверхности прецизионных печатных плат перед нанесением сухого пленочного фоторезиста // Технологии в электронной промышленности. 2021. № 2. С. 20–23.
10. Белов А., Сахаров В., Пирогов Г., Аскарлов З. Использование реактивного ионно-плазменного травления при изготовлении гибких плат // Технологии в электронной промышленности. 2018. № 7. С. 37–39.



11. Ивановский Г. Ф., Петров В. И. Ионно-плазменная обработка материалов. М. : Радио и связь, 1986. 232 с.
12. Герасименко М. Ю., Зайцева Т. Н., Евстигнев И. С. Низкотемпературная плазма – перспективный метод реабилитации // Физическая и реабилитационная медицина, медицинская реабилитация. 2019. Т. 1, № 3. С. 79–89. <https://doi.org/10.36425/2658-6843-2019-3-79-89>
13. Плазменно-химическое микротравление. Альтернатива перманганатке или спасение для фторопластов. URL: <https://tehnoteh.ru/kompaniya/articles/plazmenno-khimicheskoe-mikrotravlenie-alternativa-permanganatke-ili-spasenie-dlya-ftoroplastov/> (дата обращения: 20.12.2023).
14. Аверина А. И. Возможность применения методов микроскопии для исследования поверхности печатной платы // Молодой исследователь: от идеи к проекту: материалы VII студенческой научно-практической конференции (г. Йошкар-Ола, 24–28 апреля 2023 г.) / отв. ред. Д. А. Михеева. Йошкар-Ола : Марийский государственный университет, 2023. С. 3–5.
15. Аверина А. И. Исследование поверхности печатной платы методом атомно-силовой микроскопии // Студенческая наука и XXI век. 2023. Т. 20, № 1 (23), ч. 1. С. 8–11.
16. ГОСТ 32299-2013. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва. М. : Стандартинформ, 2014. 15 с.
17. Акишев Ю. С., Гильман А. Б., Грушин М. Е., Драчев А. И., Каральник В. Б., Петряков А. В., Трушкин Н. И. Изменение во времени поверхностных свойств полимеров, модифицированных в плазме // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 4. С. 42–51.
18. Терешкин В. А., Фантгоф Ж. Н., Григорьева Л. Н. Травление печатных плат и регенерация травильных растворов // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 3. С. 26–29.
19. Григорьева А., Колесниченко Д., Гукасов Д. «Элтрамед»: высокопроизводительная система для автоматической регенерации аммиачно-хлоридного травильного раствора // Технологии в электронной промышленности. 2021. № 5. С. 26–29.
20. Описание типа средства измерений для государственного реестра средств измерений. URL: <http://media.belgim.by/grsi/12999.pdf> (дата обращения: 22.01.2024).
21. Измеритель параметров электростатического поля ИПЭП-1 Руководство по эксплуатации УШЯИ.411153.002 РЭ. URL: <https://flowmetrika.narod.ru/elektrotehnicheskoe/577-583-578-625.htm> (дата обращения: 22.02.2024).
22. Аверина А. И., Гурьянов А. Е. Исследование адгезионных свойств поверхности печатной платы // Студенческая наука и XXI век. 2023. Т. 20, № 1 (23), ч. 1. С. 4–8.
23. Алдашева Н. Т. Определение адсорбционной активности удельной поверхности искусственного графита по индикатору метиленовому голубому // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6, № 4. С. 252–256. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/53/29>
24. Казанский Н. Л., Колпаков В. А., Кричевский С. В. Моделирование процесса очистки поверхности диэлектрических подложек в плазме газового разряда высоковольтного типа // Компьютерная оптика. 2005. № 28. С. 80–86.
25. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М. : ИЛ, 1948. 849 с.

## References

1. Tereshkin V., Grigorieva L., Fanthof J. Preparation of surface and holes in the production of printed circuit boards. *Technologies in the Electronic Industry*, 2006, no. 1, pp. 40–43 (in Russian).
2. Kapitsa M. Surface preparation in the production of printed circuit boards. *Technologies in the Electronic Industry*, 2005, no. 4, pp. 18–21 (in Russian).
3. Tereshkin V., Grigorieva L., Musikhin Y., Osokina P. Influence of surface preparation on the adhesion of protective solder mask. *Technologies in the Electronic Industry*, 2018, no. 7, pp. 48–52 (in Russian).
4. Tereshkin V., Grigorieva L. Adhesion increase of the multilayer printed circuit boards layers by the surface modification with the organometallic coating. *Technologies in the Electronic Industry*, 2011, no. 3, pp. 36–39 (in Russian).
5. Leytes I. Adhesion surface preparation in the technology of printed circuit boards. *Technologies in the Electronic Industry*, 2015, no. 1, pp. 26–29 (in Russian).
6. Bardina O. I., Korotkikh I. S., Grigoryan N. S., Asnis N. A., Abrashov A. A. Formation of an adhesion layer on the surface of copper electrolytic foil. In: Kostikov K. S., ed. *Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects: Materials of the VI All-Russian Conference* (Kemerovo, November 29–30, 2022). Kemerovo, Kuzbass T. F. Gorbachev State Technical University Publ., 2022, pp. 104.1–104.3 (in Russian).
7. Bardina O. I., Korotkikh I. S., Grigoryan N. S., Asnis N. A., Abrashov A. A. Solution for the formation of an adhesive rough layer on the surface of the conductive pattern before pressing the inner layers of multilayer printed circuit boards. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2022, vol. XXXVI, no. 13, pp. 37–39 (in Russian).
8. Smertina T. Copper surface preparation. Mechanical or chemical? *Technologies in the Electronic Industry*, 2005, no. 3, pp. 26–31 (in Russian).
9. Grigorieva A., Musikhin Y., Osokina P. Surface preparation of precision printed circuit boards before applying dry film photoresist. *Technologies in the Electronic Industry*, 2021, no. 2, pp. 20–23 (in Russian).
10. Belov A., Sakharov V., Pirogov G., Askarov Z. Use of reactive ion-plasma etching in the manufacture of flexible boards. *Technologies in the Electronic Industry*, 2018, no. 7, pp. 37–39 (in Russian).



11. Ivanovsky G. F., Petrov V. I. *Ionno-plazmennaya obrabotka materialov* [Ion-plasma processing of materials]. Moscow, Radio i svyaz', 1986. 232 p. (in Russian).
12. Gerasimenko M. Y., Zaitseva T. N., Evstigneeva I. S. Low-temperature plasma – a promising method of rehabilitation. *Physical and Rehabilitation Medicine, Medical Rehabilitation*, 2019, vol. 1, no. 3, pp. 79–89 (in Russian). <https://doi.org/10.36425/2658-6843-2019-3-79-89>
13. *Plasma-chemical microetching. Alternative to permanganate or salvation for fluoroplastics*. Available at: <https://tehnoteh.ru/kompaniya/articles/plazmenno-khimicheskoe-mikrotravlenie-alternativa-permanganatke-ili-spasenie-dlya-ftoroplastov/> (accessed December 20, 2023) (in Russian).
14. Averina A. I. Possibility of application of microscopy methods to study the surface of the printed circuit board. In: Mikheeva D. A., ed. *Young Researcher: From Idea to Project: Materials of VII Student Scientific-Practical Conference*. Yoshkar-Ola, April 24–28, 2023. Yoshkar-Ola, Mari State University Publ., 2023, pp. 3–5 (in Russian).
15. Averina A. I. Investigation of the printed circuit board surface by atomic force microscopy. *Student Science and XXI Century*, 2023, vol. 20, no. 1 (23), part 1, pp. 8–11 (in Russian).
16. *GOST 32299-2013. Paint and varnish materials. Determination of adhesion by tear-off method*. Moscow, Standardinform, 2014. 15 p. (in Russian).
17. Akishev Yu. S., Gilman A. B., Grushin M. E., Drachev A. I., Karalnik V. B., Petryakov A. V., Trushkin N. I. Variation in time of surface properties of polymers modified in plasma. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 2012, vol. 55, no. 4, pp. 42–51 (in Russian).
18. Tereshkin V. A., Fanthof J. N., Grigorieva L. N. Etching of the printed-circuit boards and regeneration of the etching solutions. *Technologies in the Electronic Industry*, 2007, no. 3, pp. 26–29 (in Russian).
19. Grigorieva A., Kolesnichenko D., Gukasov D. “El-tramed”: A high-performance system for automatic regeneration of ammonia-chloride etching solution. *Technologies in the Electronic Industry*, 2021, no. 5, pp. 26–29 (in Russian).
20. *Description of measuring instrument type for the state register of measuring instruments*. Available at: <http://media.belgim.by/grsi/12999.pdf> (accessed January 22, 2024) (in Russian).
21. *Meter of electrostatic field parameters IPEP-1 Operation Manual USHYAI.411153.002 RE*. Available at: <https://flowmetrika.narod.ru/elektrotehnicheskoe/577-583-578-625.htm> (accessed January 22, 2024) (in Russian).
22. Averina A. I., Guryanov A. E. Investigation of adhesion properties of the printed circuit board surface. *Student Science and XXI Century*, 2023, vol. 20, no. 1 (23), part 1, pp. 4–8 (in Russian).
23. Aldasheva N. T. Determination of adsorption activity of specific surface of artificial graphite by the indicator methylene blue. *Bulletin of Science and Practice*, 2020, vol. 6, no. 4, pp. 252–256 (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/53/29>
24. Kazanskiy N. L., Kolpakov V. A., Krichevskiy S. V. Modeling of the dielectric substrate surface cleaning process in the high-voltage gas discharge plasma. *Computer Optics*, 2005, no. 28, pp. 80–86 (in Russian).
25. Brunauer S. *Adsorbtsiya gazov i parov* [Adsorption of gases and vapors]. Moscow, Ill, 1948. 849 p. (in Russian).

Поступила в редакцию: 19.02.2024; одобрена после рецензирования 20.05.2024;

принята к публикации 28.05.2024; опубликована 25.12.2024

The article was submitted 19.02.2024; approved after reviewing 20.05.2024;

accepted for publication 28.05.2024; published 25.12.2024