



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 620.22

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.039



МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОГО НЕИНВАЗИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Иван Акрадьевич Осипов ¹, Алексей Гранитович Никифоров ²

^{1, 2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

¹ io8951508@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-3725-6708>

² alexnik0113@mail.ru

Аннотация. Нейроинтерфейсы с каждым годом получают все большее развитие и применение в различных областях: от общеобразовательных структур до обучения пилотированием БПЛА. Однако применяемые устройства несовершенны и не позволяют в полной степени реализовать весь свой потенциал. Часть проблем напрямую связана с конструктивными особенностями электродов. В работе представлена конструкция звездчатого гибкого электрода, лишённого недостатков обозреваемых аналогов. Технологический процесс изготовления электрода делится на такие этапы, как создание полимерного гибкого корпуса и металлизацию рабочей поверхности. Возможно получить монолитное изделие, сочетающее упругие и механические свойства полимера с электропроводящими характеристиками металла. Предложенное решение позволит устранить такие проблемы существующих конструкций электродов, как невозможность надёжного крепления без причинения дискомфорта пользователю, искажения сигнала из-за движения электрода во время ношения, недостаточность контактной площади, быстрый выход электрода из строя во время повседневной эксплуатации. Разработана оптимизированная под фотополимер RESIONE F80 Flex методика модификации, позволяющая получать каталитически активную поверхность, способную при контакте со специальным раствором запускать процесс химической металлизации. Методом оптической микроскопии изучены структурные изменения поверхности исследуемого фотополимера на всех этапах модификации: от механической подготовки поверхности, до химических способов воздействия. Проведён анализ обрабатываемой поверхности в начале металлизации, рассмотрена зависимость качества получаемого металлического слоя от вносимых в процесс модификации изменений.

Ключевые слова: нейрогабарит, электрод, фотополимер, модификация поверхности, сенсibilизация, активация, акселерация, химическая металлизация.

Для цитирования: Осипов И. А., Никифоров А. Г. Модификация поверхности фотополимерной подложки для химической металлизации гибкого неинвазивного электрода // Ползуновский вестник. 2025. № 3, С. 224–228. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.039. EDN: <https://elibrary.ru/ODLDAY>.

Original article

MODIFICATION OF SURFACE OF A PHOTOPOLYMER SUBSTRATE FOR CHEMICAL METALLIZATION OF A FLEXIBLE NONINVASIVE ELECTRODE

Ivan A. Osipov ¹, Alexey G. Nikiforov ²

^{1, 2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

¹ io8951508@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-3725-6708>

² alexnik0113@mail.ru

Abstract. Neurointerfaces are increasingly being developed and applied in various fields every year: from educational institutions to UAV piloting training. However, the devices used are imperfect and do not allow them to fully realize their full potential. Some of the problems are directly related to the design features of the electrodes. The paper presents the design of a star-shaped flexible electrode, devoid of the disadvantages of the surveyed analogues. The manufacturing process of the electrode is divided into such stages as the creation of a polymer flexible housing and the metallization of the working surface. It is possible to obtain a monolithic product combining the elastic and mechanical properties of the polymer with the electrically conductive characteristics of the metal. The proposed solution will eliminate such problems of existing electrode designs as the inability to securely attach without causing discomfort to the user, signal distortion due to electrode movement during wearing, insufficient contact area, and rapid electrode failure during daily operation. A modification technique optimized for the RESIONE F80 Flex photopolymer has been developed, which makes it possible to obtain a catalytically active surface capable of starting the chemical metallization process upon contact with a special solution. The structural changes of the surface of the studied photopolymer at all stages of modifica-

© Осипов И. А., Никифоров А. Г., 2025

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОГО НЕИНВАЗИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

tion have been studied by optical microscopy: from mechanical surface preparation to chemical methods of exposure. The analysis of the treated surface at the beginning of metallization is carried out, the dependence of the quality of the resulting metal layer on the changes introduced into the modification process is considered.

Keywords: neurogarnitura, electrode, photopolymer, surface modification, sensitization, activation, acceleration, chemical metallization.

For citation: Osipov, I.A. & Nikiforov, A.G. (2025). Modification of the surface of a photopolymer substrate for chemical metallization of a flexible noninvasive electrode. Polzunovskiy vestnik, (3), 224-228. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.03.039. EDN: <https://elibrary.ru/ODLDAY>.

ВВЕДЕНИЕ

Нейрогарнитура – портативное устройство повседневного ношения, позволяющее регистрировать состояние человека, основываясь на данных встроенного электроэнцефалографа.

В настоящее время подобные устройства получили широкое распространение в области, где необходимо фиксировать такие факторы, как концентрацию, утомляемость, подверженность стрессу. Одной из задач является перспективное применение нейроинтерфейсов в обучении пилотированию БПЛА.

В процессе повседневного ношения такого устройства выявлен ряд проблем. Решение требует исследований не только в областях нейробиологии и схемотехники, но и материаловедения [1].

Проблемы, требующие решения, связаны с возникновением шумов и искажением получаемых данных электроэнцефалографии, вызванные несовершенством типовой конструкции электродов, повсеместно применяемых практически во всех существующих на рынке моделях.

Наиболее распространенным типом электрода считается комплект подпружиненных контактов типа rogorip (рис. 1) в сборном корпусе. Подобная конструкция становится причиной искажения считываемого сигнала, связанного с движением контактной поверхности по коже головы из-за невозможности осуществить надёжное крепление устройства. Данный тип конструкции не позволяет сочетать комфортное ношение и надёжную фиксацию на голове. Существует проблема надёжности применяемой конструкции при продолжительном использовании: из-за неравномерного распределения и приложения к электродам нагрузки, крайние контакты отламываются.



Рисунок 1 – Изображение примера электрода с контактами rogorip

Figure 1 – Example image of an electrode with pogo pin contacts

Таблица 1 – Компонентный состав раствора обезжиривания

Table 1 – Component composition of the degreasing solution

Компоненты	Содержание
Тринатрийфосфат $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10–30
Сода кальцированная Na_2CO_3	10–30
Поверхностно-активное вещество	5–15
Рабочая температура, °C	70–80
Продолжительность, мин	5–20

Одним из возможных решений может являться применение звездчатого электрода [2], корпус которого изготовлен из гибкой диэлектрической полимерной подложки, на рабочей (контактной) поверхности которой синтезирован электропроводящий металлический слой. При креплении нейрогарнитуры происходит прижатие электрода к голове, в результате которого элементы, отмеченные на рисунке 2 раскрываются, повторяя контур головы в точках прилегания.

Изготовление такого электрода сводится к формированию полимерной основы, выступающей каркасом, и металлизации рабочей поверхности.



Рисунок 2 – Изображение формы звездчатого электрода

Figure 2 – Image of the shape of the stellate electrode

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

При синтезе металлического электропроводящего слоя (далее – контактный слой) необходима подготовка поверхности диэлектрической фотополимерной подложки RESIONE F80 Flex (далее – подложка), синтез медного подслоя, осаждение серебряного электропроводящего слоя.

Предварительная механическая обработка поверхности подложки (рисунок 3, а) проводилась шлифовальными дисками Р600, Р800 для создания шероховатости (рисунок 3, б, в), способствующих закреплению восстанавливаемых частиц олова.

Первым этапом является обезжиривание. Согласно описанным методикам [3, 4, 5], для выбранного типа гибкого полимера обезжиривание проходит в доведённом до 80 °C щелочном растворе в течение 15 минут.

Следующий этап – кондиционирование (предтравление), позволяющее достичь частичного размягчения и лёгкого набухания труднотравимого полимера с целью облегчить последующее травление. В качестве растворителя использовался изопропиловый спирт.

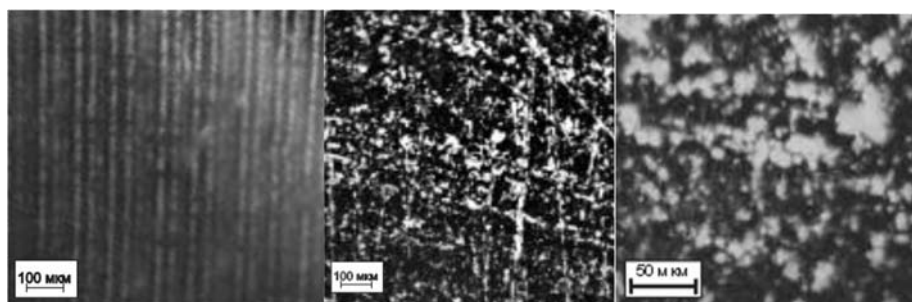


Рисунок 3 – Поверхность подложки: а) без обработки x100; б) после механической обработки x100; в) после механической обработки x500

Figure 3 – Substrate surface: a) without x100 treatment, b) after x100 treatment, c) after x500 treatment

Таблица 2 – Компонентный состав раствора травления

Table 2 – Component composition of the etching solution

Компоненты	Содержание г/л
Ангидрид хромовый CrO_3	~90
Кислота серная H_2SO_4	1300–1900
Вода	До 1 литра раствора
Температура рабочая, °C	80–85
Продолжительность, мин	10–20

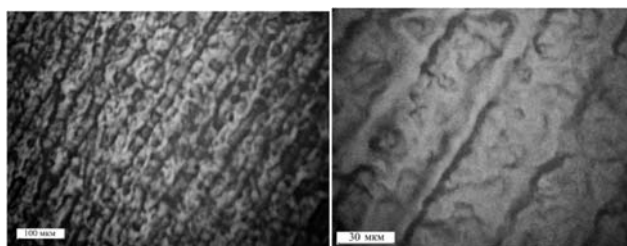


Рисунок 4 – Поверхность подложки после травления: а) ×100; б) ×500

Figure 4 – Substrate surface after etching: a) ×100, b) ×500

Подложка травится в доведённом до 85 °C растворе серной кислоты и оксида хрома. Целью травления является активирование поверхности подложки, создание рельефа поверхности, позволяющего при дальнейшей модификации и реализации механизмов металлизации. Достигается это возможностью селективно воздействовать на фазовые составляющие диэлектрика. Результатом такого воздействия происходит удаление продуктов травления.

Эффективность травления оценивалась по микрошероховатости, с помощью оптического микроскопа (рисунок 4), физико-химические свойства – по смачиваемости поверхности.

В процессе химической металлизации важным фактором является возможность травящего агента диффундировать в глубь полимера. Необходимо, чтобы скорость диффузии была значительно ниже скорости травления, чтобы реакция проходила во внешней диффузионно-кинетической области, то есть затрагивала только поверхностные слои полимера.

Травление является основным этапом, обеспечивающим адгезионную прочность в системе полимер–металл. Наиболее распространённой теорией, объясняющей адгезию между двумя твёрдыми веществами, является теория механического зацепления Хеймана [4].

Основные механизмы адгезионной прочности сводятся к тому, что в результате травления образуются многочисленные микроуглубления, в которые попадает химически осаждённый металл, образуя механические замки. Прочность сцепления определяется разрушающей силой, зависящей только от содержащейся в полимере фазы, удаляемой при травлении и прочностных характеристик полимера.

$$F_T = \sqrt[4]{\frac{E \cdot h_{\text{cp}} \cdot h^3 \cdot b^4 \cdot K_L}{4 \cdot d^6}},$$

где F_T – адгезия при отслаивании под углом 90 °, кН/м; E – модуль упругости покрытия, МПа; h_{cp} – средний размер выступа металлического покрытия, погруженного в пластмассу, см; h – толщина покрытия, см; b – ширина отслаиваемой полоски; K_L – усилие, необходимое для извлечения одного выступа из пластмассы, Н; d – расстояние между выступами.

Теория Хеймана объясняет зависимость отслаивания от толщины осаждаемого слоя, устанавливает связь между микрошероховатостью в ходе травления и прочностью сцепления механического покрытия.

Химическую составляющую адгезии, как явления, в данной системе объясняет теория Собестра, описывающая ослабление химических связей, изменение структуры и количества полярных групп на поверхностных слоях пластмасс, подводящая к пропорциональной зависимости характеристик от толщины поверхностного слоя [4].

$$F_T = 38 \cdot \sigma_p \sqrt[4]{\left(\frac{E}{E_{\text{п}}}\right) \cdot h^3 \cdot h_{\text{п}}},$$

где σ_p – разрушающее напряжение при разрыве ослабленного поверхностного слоя, МПа; $E_{\text{п}}$ и $h_{\text{п}}$ – модуль упругости (МПа) и толщина поверхностного слоя.

После травления необходимо провести обезвреживание, направленное на удаление оставшихся на поверхности частиц хрома. Важность данного этапа обусловлена необходимостью удалить остатки

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОГО НЕИНВАЗИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

травителя или продуктов травления, способных повлиять на процесс металлизации, производящийся в чувствительных к посторонним примесям растворах.

Обезвреживание проводилось промыванием в растворе № 1, прополаскиванием в воде, промыванием в растворе № 2 [3].

Согласно экспериментальным данным, полученным в ходе подготовки поверхности образца № 1, температура травления выбранного полимера является слишком высокой, поскольку происходит перетравливание образца, поверхность покрывается глубокими крупными трещинами, начинает отслаиваться; происходит чрезмерное размягчение материала (рис. 5, а).

Уменьшение температуры раствора травления

Таблица 3 – Компонентный состав растворов обезвреживания

Table 3 – Component composition of neutralization solutions

Компоненты	Номер раствора	
	1	2
Натрия пиросульфит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, г/л	5–30	–
Кислота соляная HCl , г/л	–	100–600
Рабочая температура, °C	10–30	10–30
Продолжительность, мин	0,1–0,5	0,5–5

Таблица 4 – Основные проблемы при травлении в хромовокислом растворе

Table 4 – Main problems with etching in chromium acid solution

Проблема	Причина	Способ устранения
После травления поверхность пластика блестящая и не смачивается	Недостаточная продолжительность травления	Увеличить продолжительность травления
	Низкая температура раствора	Увеличить температуру раствора
	Заниженное содержание компонентов	Откорректировать состав раствора
	Накопление в растворе тяжёлых металлов и Cr^{3+}	Заменить раствор
Повышенная формуемость изделия	Завышенная температура раствора	Проверить температуру и охладить раствор



Рисунок 5 – Образцы после травления: а) полученный по методике [3]; б) при температуре 65 °C, время 15 минут; в) по оптимизированной методике

Figure 5 – Samples after etching: a) obtained by the method [3], b) at a temperature of 65 °C, time 15 minutes, c) by an optimized method

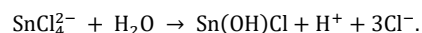
После создания необходимой степени шероховатости поверхности дальнейшие этапы подготовки сводятся к активации. Необходимо придать подложке каталитические свойства, обеспечивающие иницирование реакции восстановления металла из раствора.

Осаждение медного подслоя из раствора происходит на кристаллах олова, синтез которых на поверхности подложки является заключительным этапом подготовки поверхности к химической металлизации. Далее производится сенсibilизация – обработка поверхности диэлектрика раствором восстановителя.

Согласно теории Маккиа, количество восстановленного олова не зависит от времени погружения в раствор и определяется исключительно режимом промывания, а также жидкостью, которой оно осуществляется [4]. Это связано с тем, что при контакте с промывающей жидкостью раствор хлорида олова запускает гидролиз, в ходе которого образуются как сложные полимерные соединения олова, так и малорастворимые продукты.

приводит к образованию налёта на поверхности образца после обезжиривания в щелочи, который удаляется только при высокотемпературном травлении.

На основании полученных данных в методику были внесены изменения, направленные на оптимально эффективную модификацию поверхности подложки. Основным изменением является замена обезжиривания щёлочью менее агрессивными способами обработки. Это позволило получить поверхность, лишённую сильных перепадов высоты в плоскости, обрабатываемая поверхность получилась относительно ровной, без трещин и крупных впадин. Одновременно с этим достигнута необходимая степень микрошероховатости, позволяющая начать реализацию следующих этапов подготовки к металлизации.



Таким образом, помимо правильно подобранного соотношения компонентов в растворе немаловажен такой аспект, как гидродинамические свойства промывающей струи. Здесь же стоит отметить, что повышение температуры промывающего вещества или его замена на раствор соды или аммиак ускоряют процесс гидролиза, что положительно сказывается на количестве остающихся на поверхности продуктов. Для трудноактивируемых полимеров рекомендуется вводить в состав раствора ионы $\text{Sn}(\text{IV})$ и 1–3 моль хлорида натрия.

Процесс сенсibilизации производится погружением образца в раствор двуххлористого олова на 15 минут, после чего поверхность промывается аммиаком.

Каталитическая активация олова проводится погружением в раствор азотнокислого серебра.

Завершающим этапом, необходимым только для сложных в подготовке к металлизации полимерам, явля-

ется акселерация, направленная на повышение каталитической активности осаждённых кристаллов. Реализуется в два этапа: погружением в раствор гидроокиси натрия при комнатной температуре в течение 2–5 минут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве проверки работоспособности подготовленной поверхности был реализован процесс химического меднения в металлизующем растворе, для того чтобы в ходе микроскопии было видно и полученную поверхность, и синтезированные частицы меди. Данные микроскопии позволили получить структуру поверхности, включающую синтезированные частицы меди.

Образец № 1 (рисунок 6, а): на поверхности наблюдаются крупные, глубокие трещины. Олово после сенсibilизации в большей степени закрепилось в

дефектных углублениях. Это обуславливает характер роста участков меди от трещин в глубь образуемых между ними плоскостей.

Образец № 2 (рисунок 6, б): 1 – олово, 2 – окислы меди или продукты химического взаимодействия щелочного налёта с восстанавливаемой из раствора медью, 3 – медь. Полученные участки металла прерывистые, сильно различающиеся по качеству и высоте, относительно плоскости поверхности: неоднородные.

Образец № 3 (рисунок 6, в): не наблюдается резких перепадов по высоте относительно плоскости, распределение частиц олова равномерное, непрерывное. Слишком крупные агломераты отсутствуют. Медь восстанавливается равномерно на всей поверхности подложки, нужной валентности.

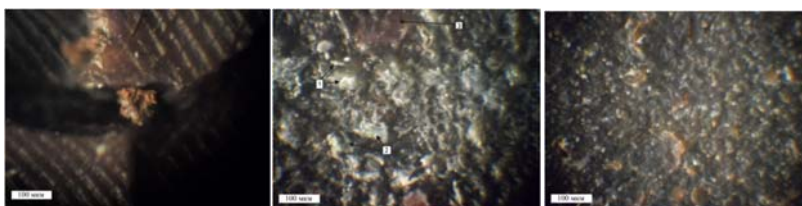


Рисунок 6 – Микроструктура образцов: а) образец № 1; б) образец № 2; в) образец № 3

Figure 6 – Microstructure of the samples: a) sample No. 1; b) sample No. 2; c) sample No. 3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе работы была произведена подготовка (модификация) поверхности диэлектрика, позволяющая в дальнейшем реализовать химическое меднение восстановлением металла из раствора. Были решены следующие задачи:

- с помощью механической обработки, травления и сопутствующих ему операций была обеспечена необходимая степень микрошероховатости, предопределяющая адгезионную прочность синтезируемого металлического покрытия в системе полимер–металл;
- произведена очистка поверхности от остаточных продуктов травления и травителя;
- произведена активация поверхности;
- сенсibilизированы активные центры из кристаллов олова, служащие точками роста медного покрытия;
- произведено активирование и акселерация восстановления с целью придания ему каталитических свойств;
- изучен процесс начала роста кристаллов меди и влияние на это ряда факторов модификации поверхности;
- по полученным данным проведена адаптация имеющейся методики под её реализацию для применяемого полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осипов И.А., Косихин Д.Е. Анализ и разработка электрода для портативной нейрорегистратуры. Флагман науки : научный журнал. Декабрь 2023. СПб. : Изд-во ГНИИ "Нацразвитие". 2023. № 11(11).
2. Патент № 2829784, Россия, Портативная нейрорегистратура с гибкими электродами и датчиком пульсоксиметрии, RU2829784C1, Данил Евгеньевич Косихин, Иван Аркадьевич

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 19 ноября 2024; одобрена после рецензирования 24 июня 2025; принята к публикации 10 июля 2025.

The article was received by the editorial board on 19 Nov 2024; approved after editing on 24 June 2025; accepted for publication on 10 July 2025.

Осипов, дата заявки 06.10.2023, дата публикации 5.11.2024.

3. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков : Справочник. Минск : Беларусь, 1987. 176 с.

4. Шаклаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс ; 3-е изд., перераб. Л. : Химия, 1985. 144 с., ил.

5. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Л., Машиностроение, 1977. 80 с.

6. Никандорова Л.И. Химические способы получения медных покрытий. Машиностроение, 1971. 104 с. Табл. 17. Илл. 10. Библ. 64 назв.

7. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984. 86 с.

8. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник для применения. Москва : Техносфера, 2006. 216 с.

9. Шалкаускас М.И., Жебраускас А.И., Баранускас М.А. Улучшение травимости пластмасс перед металлизацией // Тр. Ан. Лпт. ССР, сер. Б. 1976. № 3 (94). С. 65–69.

10. Химико-гальваническая металлизация АБС пластиков: Сб. Науч. Тр. Л., 1979. 62 с.

Информация об авторах

А. Г. Никифоров – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры Современные специальные материалы АлтГТУ.

И. А. Осипов – студент бакалавриата кафедры Современные специальные материалы, сотрудник лаборатории прототипирования инженерингового центра ХимБиоМаш АлтГТУ.

Information about the authors

A.G. Nikiforov - Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Modern Special Materials ASTU.

I.A. Osipov - student at the Department of Modern Special Materials, an employee of the prototyping laboratory of the Khimbiomash Engineering Center of the ASTU.