

doi:10.3788/gzxb20154402.0206002

基于布喇格光纤光栅的电沉积应力演变测试

饶春芳,刘程,叶志清

(江西师范大学 物理与通信电子学院,江西省光电子与通信重点实验室,南昌 330022)

摘 要:提出了一种测试电沉积应力演变的方法.其机理为当带金属包层的布喇格光纤光栅为阴极进行电沉积时,在沉积应力作用下,布喇格光纤光栅的中心波长将发生漂移,以此可推知沉积应力的大小.测试中首先利用光纤光栅解调仪记录电沉积应力作用下的布喇格光纤光栅中心波长的偏移量,并将整个沉积时间分成小的时间段;然后依据沉积速度和标定的不同沉积厚度下的布喇格光纤光栅应力灵敏度,计算出每时间段的应力值;最后将各时间段应力累加以获得累积应力随时间的演变.以电镀镍为例,使用涂覆有化学镀镍磷金属包层的布喇格光纤光栅传感器,进行电沉积应力测试,测试表明:当测试电镀层厚度小于 50 μm 时,传感器灵敏度大于 7pm/MPa,准确度大于 0.14 MPa;在 6 000 s 的电镀时间内,累积压应力为 173.049 9 MPa.

关键词:应用光学;应力演变测试方法;布喇格光纤光栅;电沉积应力;灵敏度;测试技术;传感器

中图分类号:TN29;TG115.22+2.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-4213(2015)02-0206002-5

Stress Evolution Sensing Technique for Electrodeposition Based on Fiber Bragg Grating

RAO Chun-fang, LIU Chen, YE Zhi-qing

(Key Lab of Optoelectronics & Communication of Jiangxi Province, College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang, 330022, China)

Abstract: A novel method for measuring electrodeposition stress was presented. Its mechanism is that the center wavelength of metal coated Fiber Bragg Grating sensor shifts under the action of the electrodeposition stress when the FBG is used as cathode in electrodeposition; based on the shift, the stress can be calculated. In the measurement, the center wavelength shifts of the FBG during deposition are recorded by FBG interrogator and these records are divided into many time segments with equal interval. Based on average depositing velocity and the relationship of FBG's stress sensitivities with deposition thickness, the stresses producing in every time segment are calculated individually. Stress evolution is obtained by adding up these segmental stresses. The process is stress evolution during electroplating nickel was tested by using electroless Ni-P coated FBG sensor. The result shown that the FBG's sensitivity is higher than 7pm/MPa under the condition that the nickle thickness is less than 50 μm , and the degree of accuracy is more than 0.14 MPa. After deposition for 6 000 s, the accumulative pressure stress is 173.049 9 MPa.

Key words: Applied optics; Stress evolution test method; Fiber Bragg grating; Electrodeposition stresses; Sensitivity; Monitoring techniques; Sensor

OCIS Codes: 060.3735; 060.2370; 280.0280

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61368001, 81460109)、江西省自然科学基金(No. 20114BAB205067)、江西省科技支撑计划项目(No. 20142BBE50059)和江西省光电子与通信重点实验室开放基金(No. 2013008)资助

第一作者:饶春芳(1975-),女,副教授,博士,主要研究方向为光纤光栅传感技术. Email:rcf0322@163.com

收稿日期:2014-06-17; **录用日期:**2014-09-12

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

电沉积是现代工业和科研中广泛使用的薄膜制备技术^[1-2]。镀层应力是影响沉积层性能的主要因素^[3]，镀层应力严重时，会直接导致沉积层的色裂和脱落；但某些情况下，高应力电沉积薄膜又可以使器件获得一些优越的性能^[4]。另一方面，在薄膜沉积过程中，应力反映了镀层内部的状态，仅通过研究镀膜应力的演变就可以对薄膜的生长过程进行详细分析^[5]。因此有关应力测试方法的研究对控制薄膜质量、保障器件的性能及优化薄膜材料特性有着重要的意义。

电沉积应力测试技术起源于百余年前，并随着现代测试技术的发展而发展。按照测试方法不同，可分为 Stoney 公式法、微机械法和微观测量法。Stoney 公式法是通过检测应力作用下镀有薄膜的基底的挠曲来测试应力的大小^[6]，测试过程中需要有辅助设备来检测这种挠曲的程度^[7]，这种方法多用于在单面长条形或圆盘形器件上进行镀膜时的应力测试；当衬底很薄或薄膜厚度为纳米级时，这些方法的测量准确度则达不到要求。北京大学的 WANG Sha-sha 等使用微制造技术结合光学干涉技术较好地解决了纳米级薄膜应力测试的准确度问题，但是所需设备较复杂^[8]。微机械法是适用于微型机电系统中 (Micro Electro Mechanical System: MEMS) 薄膜生长应力的在线监测方法，根据装置的不同，可分为屈曲技术 (Buckling technique)、旋转技术 (Rotating technique)、微应变计 (Micro strain gage) 和长短梁应力传感器技术 (Long-short beam strain sensor)^[9]，在这种方法中应力的定量分析需要复杂的有限元计算。韩国 SEUNG H Y 用膨胀测试法 (Bulge test)^[10] 通过测试器件变形来测试应力。微观测量法是采用 X 射线衍射仪、喇曼光谱仪等进行应力测试的方法，它通过对薄膜的微观结构，如晶格畸变量或喇曼光谱移动和变形量进行测量和表征，利用相关公式对所测得的物理量进行分析和计算，从而得到薄膜应力的大小。该方法所需设备昂贵，准确度较低^[11]，不适用于实时在线监测。

通过激光器在光纤上写入光栅结构而形成的布喇格光纤光栅 (Fiber Bragg Grating, FBG) 是近年来发展起来的新型光学传感器。它具有灵敏度高、免电磁干扰、质轻、抗腐蚀、频谱稳定且适用于多路复用等优势^[12-13]。文献^[14]在对布喇格光纤光栅进行金属化保护研究过程中，发现在沉积应力作用下 FBG 响应灵敏。本文通过研究 FBG 的敏感响应，测试电沉积过程中的应力。

1 FBG 应力测试原理

FBG 是一种波长调制型传感器，当其接入宽带光源后，在特定波长处将发生谐振，进而形成谐振峰，

FBG 谐振峰中心波长 λ_B 与栅距 Λ 和有效折射率 n_{eff} 的关系为

$$\lambda_B = 2\Lambda \cdot n_{\text{eff}} \quad (1)$$

当 FBG 受到应力的作用时，其中心波长将随应力的变化 $\Delta\sigma$ 做线性变化，即

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = \left(\frac{1}{\Lambda} \cdot \frac{\partial\Lambda}{\partial\sigma} + \frac{1}{n_{\text{eff}}} \cdot \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial\sigma} \right) \Delta\sigma \quad (2)$$

式中， $\frac{\partial\Lambda}{\partial\sigma}$ 表示光纤光栅栅距随应力的变化量，它由 FBG 传感器的弹性模量及泊松比决定； $\frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial\sigma}$ 表示光栅有效折射率随应力的变化率，它由光纤光栅的弹光系数决定。

2 测试方法

当 FBG 做为电沉积的阴极时，在沉积应力作用下 FBG 的中心波长将发生漂移。因此通过 FBG 的敏感响应，可以测试电沉积过程中的应力。

在标准通信光纤上刻写的 FBG 是 SiO_2 材料，不具备导电性，需事先在 FBG 上进行金属涂覆。将金属涂覆后的 FBG 做为阴极进行电沉积，沉积过程中记录 FBG 中心波长随沉积时间的变化，即 $\Delta\lambda_B(t)$ 。

由于镀层厚度相对于镀面面积极小，且 FBG 传感器的直径很小，因此可忽略不计沉积过程中径向应力和环向应力；这样 FBG 传感器对轴向应力灵敏度即可视为 FBG 传感器对电沉积应力的灵敏度。定义单位轴向应力作用下 FBG 中心波长的偏移量为电沉积应力灵敏度 $S/(\text{pm} \cdot \text{MPa}^{-1})$ 。

FBG 外层为金属层时，其应力灵敏度需做修正：首先，涂覆金属后 FBG 传感器灵敏度与裸 FBG 灵敏度不同；其次，在沉积过程中随着镀层的增厚，FBG 灵敏度也在不断变化^[15]。因此，为获得不同沉积时间 t 时传感器的应力灵敏度，首先需测电沉积平均速度 $\bar{v}_d = \frac{\text{沉积厚度}}{\text{沉积时间}} \frac{d}{t}$ ，然后标定好不同沉积厚度 d 时 FBG 的应力灵敏度 $S(d)$ 。

计算沉积应力时，设定一时间间隔 s_0 ，将整个沉积时间按此间隔分成 N 个时间段，即 $t_1, t_2, \dots, t_i, \dots, t_N$ ($i=1, 2, \dots, N$)，按时间间隔，将已记录好的 FBG 中心波长随沉积时间的变化 $\Delta\lambda_B(t)$ 分成 N 段，分别计算出各时间段 FBG 中心波长的偏移量 $\Delta\lambda_i$ ；依据电沉积速度，确定每个时间段电沉积镍的平均厚度 d_i ；根据标定的 FBG 电沉积灵敏度 $S(d)$ ，确定每个对应时间段所对应的灵敏度值 S_i 。然后按照式 (3) 即可确定各时间段电沉积所产生的应力平均值 σ_i 。

$$\sigma_i = \Delta\lambda_i \cdot \frac{1}{S_i} \quad (3)$$

这样，在第 K 个时间段电沉积所积累的应力值为

$$\sigma(k) = \sum_{i=1}^{k(k \leq N)} \sigma_i \quad (4)$$

从式(3)~(4)可求出电沉积应力随时间的演变。

3 测试电镀镍时的应力演变

为使传感器表面具有导电能力,首先在FBG表面使用化学镀的方法涂覆镍磷合金^[14],化学镀后FBG (Electroless FBG, EFBG)外观如图1;化学镀前后的FBG透射谱如图2。由图2可知,化学镀后的FBG保持

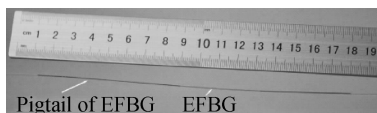


图1 EFBG外观图
Fig. 1 Outview of EFBG

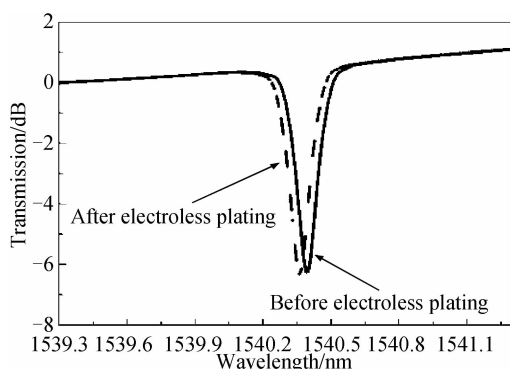


图2 化学镀前后FBG传感器透射谱
Fig. 2 Transportation spectrum of FBG before and after electroless

了原有的传输特性。根据电沉积应力理论,电沉积应力除与衬底材料相关外,还与电镀液成份、温度、电流密度和工艺条件等因素有关^[16-17]。实验中使用瓦特镀镍电解液,其组份为硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):280 g/L、氯化镍(NiCl_2):50 g/L、硼酸(H_3BO_3):35 g/L、十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$):1 g/L、pH值4.0、温度30℃、阴极电流密度约0.02 A/cm²。所用试剂均为分析纯,电镀液由去离子水配制,电镀电源为直流电源。以EFBG为阴极,放入电镀镍装置中,如图3,设定沉积时

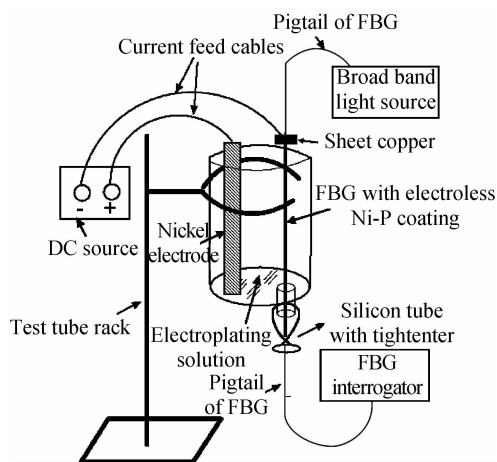


图3 电沉积应力测试装置
Fig. 3 The set-up for electroplating stress monitoring

间为6000 s,测得电沉积镍过程中的平均电沉积速度 \bar{v}_d 为6.25 nm/s,由光纤光栅解调仪记录下FBG中心波长随沉积时间的演变,如图4。

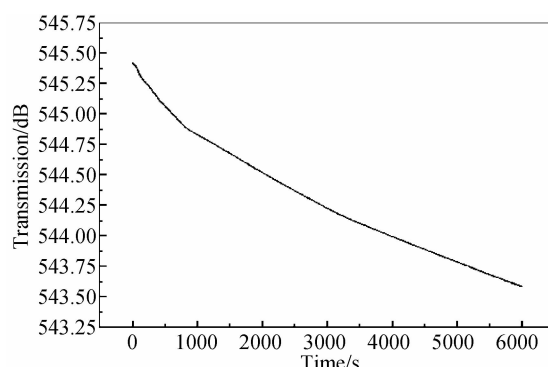


图4 电沉积过程中FBG传感器中心波长随时间的变化
Fig. 4 Center wavelength of the FBG sensor's shift with the time during electroplating

分别标定不同电镀镍厚度时FBG传感器(此时的FBG外包层的内层为化学镀镍磷层,外层为电镀镍层)的轴向应力灵敏度,如图5。将标定值进行多项式拟合,得出传感器轴向应力灵敏度 $S(\text{pm}/\text{MPa})$ 与镀层厚度 $d(\mu\text{m})$ 的关系式(5),拟合的相关系数 $R^2 = 0.99867$;

$$S(d) = 16.18958 - 0.71688d + 0.03076d^2 - 6.57753 \times 10^{-4}d^3 + 5.2507 \times 10^{-6}d^4 \quad (5)$$

最后,将时间间隔设为6 s,根据前述方法,利用式(3)和式(4)计算电沉积应力演变及应力累积速度,如图6。

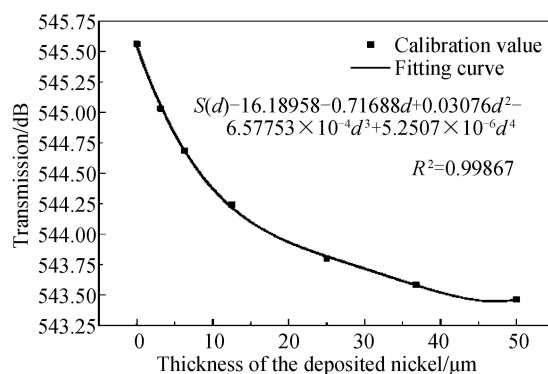


图5 电沉积镍层厚度与FBG传感器灵敏度关系
Fig. 5 The relationship between the sensitivity of the FBG sensor and the thickness of the deposited nickel

4 结果分析及讨论

由图6(a)可知,在瓦特镀镍过程中,整体镀层体现出压应力(应力值小于零),在6000 s的电镀时间内,累积的压应力为173.0499 MPa。如图6(b)所示,在电沉积的初始阶段(约864 s以前),相对于后面的电镀阶段(864 s~6000 s),压应力相对于时间的变化率较大,即单位时间积累的应力较大,这是由于电沉积开始时

镍与镍磷合金的材料失配所引起的;在电沉积的中间时间段(约 864 s~5 800 s),单位时间内所积累的应力较一致;但在电沉积的后期(约 5 800s~6 000 s),由于镍层变厚,电极导电能力加强,引起应力的不稳定因素(如析氢速度加快和可能化学反应中产生杂质等)增加,因而单位时间内应力变化幅度较大;在时间为约 220 s 时及 5 800 s 以后,出现了拉应力,这与电沉积应力产生机理中,由于氢气的残留及沉积杂质的产生等问题可能会引起应力特性的变化是一致的^[16]. 因此,该测试方法能反映出电沉积过程中应力的演变且有众多优势.

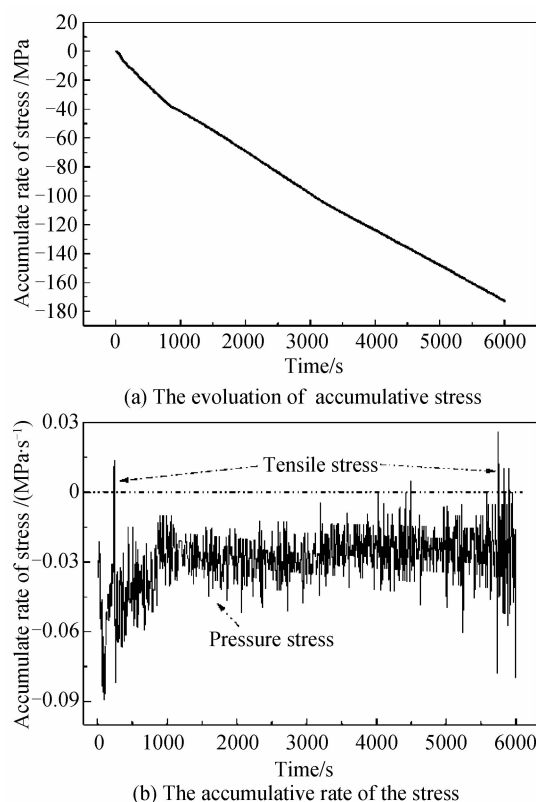


图 6 经演算得到的电沉积应力值

Fig. 6 Stress achieved from the arithmetic

首先,相对于其它测试方法,该方法可直接通过 FBG 中心波长求出应力的大小,而 Stoney 公式法需要通过显微镜或干涉法间接观察基底在应力作用下的挠曲来进行测试^[5-7]. 其次,该方法具有较高的测试准确度,并可用于对电沉积应力的动态演变进行监测,目前工业级 FBG 信号检测设备的准确度可达 1 μm ,标准通信光纤上写入的裸 FBG 的灵敏度为 16.84 pm/MPa ,因此裸 FBG 应力测试准确度为 0.06 MPa,由于导电金属包层和电沉积层的存在,FBG 的应力灵敏度下降(如图 5),实验中,若镀层厚度在 50 μm 之内,其灵敏度大于 7 pm/MPa ,传感器准确度小于 0.14 MPa,而 1 kHz 以上的扫描频率可满足测试应力动态演变的需要^[18];另外,对裸 FBG 的金属涂覆手段还有物理溅射

法、等离子沉积和化学气相沉积等^[19],实际使用本文测试方法时可根据需求选择适当的手段对 FBG 进行不同金属的涂覆,以获得不同衬底上的电沉积应力值.若电沉积发生在轴对称器件上,则应力为轴对称分布,若使用 Stoney 公式法,其衬底将不会发生弯曲,因而无法测试薄膜应力的情况,而本文测试法则可克服这一缺点.

5 结论

带金属涂覆层的 FBG 做为电沉积的阴极时,由于沉积应力的存在,使 FBG 中心波长随沉积时间变化,依据这一变化数据,本文提出了一种新的测试电沉积应力方法.该方法具有测试装置简单、测试准确度高和适用于动态监测的优势,适于测试轴对称器件上的电沉积应力.

参考文献

- [1] WANG Z K, FENG E X, ZHANG Y, *et al.* Optimum electrodeposition conditions of FeCoZr films with in-plane uniaxial anisotropy for high frequency application [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **137**(2): 499-502.
- [2] CHEND Z, JANG D, GUAN K M, *et al.* Nanometallic Glasses; size reduction brings ductility, surface state drives its extent [J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(9): 4462-4468.
- [3] NGUYEN V C, LEE C Y, CHEN F J, *et al.* Study on the internal stress of nickel coating electrodeposited in an electrolyte mixed with supercritical carbon dioxide [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, **206**(14): 3201-3207.
- [4] Achievement bulletin; Study achievement of electroplating nickel technique with high stress [J]. *Information of Surface Engineering*, 2012: **15**.
成果简报:高应力镍电镀工艺的研究成果 [J]. *表面工程资讯*, 2012: **15**.
- [5] HAISS W, NICHOLS R J, SASS J K. In situ monitoring of intrinsic stress changes during copper electrodeposition on Au (111) [J]. *Surface Science*, 1997, **388**(1-3): 141-149.
- [6] SETHURAMAN V A, CHON M J, SHIMSHAK M, *et al.* In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(15): 5062-5066.
- [7] LEE C C, TIEN C L, SHEN W S, *et al.* An apparatus for the measurement of internal stress and thermal expansion coefficient of metal oxide films [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, **72**(4): 2128-2133.
- [8] WANG Sha-sha, CHEN Jing, LI Da-chao, *et al.* Evaluating interface effect on stresses in thin films by alocal curvature metrology with high accuracy and resolution [C]. *Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, 2006: 1513-1516.
- [9] HE Q, LUO Z X, CHEN X Y. Comparison of residual stress measurement in thin films using surface micromachining method [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(16): 5318-5323.
- [10] SEUNG H Y, VON P F J, KIM E S. Electroless nickel films: properties and fabricated cavity structure [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2002, **11**(4): 293-301.
- [11] WANG Sheng-zhao, ZHANG Dan. Progress on measurement methods of stress in thin film [J]. *Jornal of Nanyang Institute of Technology*, 2012, **4**(4): 67-71.

- 王生钊,张丹. 薄膜应力测量方法进展[J]. 南阳理工学院学报, 2012, **4**(4):67-71.
- [12] LI Zhi, YANG Ming-hong, DAI Ji-xiang, *et al.* Improvement research of fiber-optic hydrogen gas sensor using Pt catalyzed tungsten trioxide[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(9): 1046-1051.
李智,杨明红,代吉祥,等. Pt/WO₃ 光纤光栅氢气传感器改性研究[J]. 光子学报, 2013, **42**(9):1046—1051.
- [13] YU You-long, XUE Hang, WANG Yan-xiao, *et al.* Temperature distributed sensing technique for the local-area of the surface based on fiber Bragg gratings [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(5):0506001.
余有龙,薛航,王彦晓,等. 基于光纤光栅的物体表面附近温度场测量[J]. 光子学报, 2014, **43**(5):0506001.
- [14] RAO C, ZHANG H, FENG Y, *et al.* Effect of metalizing nickel on the spectrum of fiber Bragg grating[J]. *Optical Engineering*, 2013, **52**(5):054404-054404.
- [15] RAO Chun-fang, ZHANG Hua, FENG Yan, *et al.* Uniform axial tension effect on electroless plating Ni-P coated fiber Bragg grating[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2012, **20**(6):1194-1200.
饶春芳,张华,冯艳,等. 化学镀 Ni-P 光纤布拉格光栅的均匀轴向拉力响应[J]. 光学精密工程, 2012, **20**(6):1194-1200.
- [16] DINI J W. Electrodeposition; the materials science of coatings and substrates[M]. New Jersey: Noyes Publications, 1993, 279-301.
- [17] CHASON E, SHIN J W, CHEN C H, *et al.* Growth of patterned island arrays to identify origins of thin film stress [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(12):123519.
- [18] Product datum for optical fiber Sensing Interrogators of Micron Optics Inc. [EB/OL]. http://www.micronoptics.com.cn/sensing_2.htm.
美国微光光学(Micron Optics)公司光纤光栅解调仪产品资料 [EB/OL]. http://www.micronoptics.com.cn/sensing_2.htm.
- [19] FILAS R W. Metallization of silica optical fibers [C]. MRS Proceedings, 1998, **531**:263-272.