

doi: 10.3788/gzxb20164508.0806004

基于光纤光栅传感的化学镀膜过程本征应力监测

王裕波, 李玉龙, 王文琴, 张华, 崔庆波

(南昌大学 机电工程学院 机器人及焊接自动化重点实验室, 南昌 330031)

摘要: 为了研究化学镀膜过程中本征应力的演变过程, 建立了基于光纤光栅传感的本征应力计算模型, 提出了一种监测化学镀膜过程本征应力演变的方法. 通过记录光纤光栅中心波长的偏移量, 结合裸光栅进行补偿, 实现了在线监测化学镀膜过程产生的本征应力. 使用光纤光栅传感器对化学镀 Cu 过程中本征应力进行监测. 结果表明: 在化学镀 Cu 过程中, 光纤光栅中心波长蓝移, 本征应力表现为压应力, 且本征应力随时间的增加而增大; 监测光栅的压力灵敏度为 4.10 pm/MPa, 监测准确度可达到 0.24 Mpa.

关键词: 应用光学; 应力演变监测方法; 在线监测; 本征应力; 光纤光栅

中图分类号: TQ591; TP212.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)08-0806004-5

Intrinsic Stress Monitoring During the Chemical Coating Processes Based on Fiber Grating Sensing

WANG Yu-bo, LI Yu-long, WANG Wen-qin, ZHANG Hua, CUI Qing-bo

(Key Lab for Robot & Welding Automation of Jiangxi Province, Mechanical & Electrical Engineering School, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: To study the evolution of the intrinsic stress in chemical plating processes, a method based on optical grating sensing model was presented for online monitoring the intrinsic stress evolution. By recording the centre wavelength shifts of Fiber Bragg Grating (FBG) and combining with a bare grating used for compensation, this method has realized the online monitoring of the intrinsic stress. The copper chemical plating experiment was used as an example for the online monitoring. Results show that, the centre wavelength of monitoring FBG presents a blue shift during the copper chemical plating processes. The intrinsic stress serves as a compressive stress on the FBG, which increases with the increasing of the plating time. The stress sensitivity and the precision of the monitoring FBG is 4.10 pm/MPa and 0.24 Mpa respectively.

Key words: Applied optics; Stress evolution monitoring method; Online monitoring; Intrinsic stress; Fiber Bragg grating

OCIS Codes: 060.2300; 060.2330; 060.2370; 060.2430; 060.3735

0 引言

随着科技的发展, 薄膜制备技术在显示设备、医学光电设备、光通讯、太阳能电池及高功率强激光系统等领域中得到广泛应用^[1-3]. 薄膜在制备过程中会产生薄膜应力^[4], 这种薄膜应力按形成机理的不同, 可以分为热应力和本征应力. 镀膜过程中, 基体材料和薄膜同

时加热到一定温度, 当镀膜完成后, 基体材料和薄膜同时降温到初始温度时, 由于薄膜材料和基体材料的膨胀系数不同而产生热应力. 本征应力则与薄膜的制备方法 & 工艺过程密切相关, 且随着薄膜和基体材料的不同而变化, 其可分为界面应力和生长应力. 薄膜应力的产生不仅会造成薄膜损坏、脱落, 导致薄膜失效, 而且会作用于基体, 使基体发生变形, 从而影响整个薄

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51265035)和江西省自然科学基金(No. 20151BAB206031)资助

第一作者: 王裕波(1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光纤传感. Email: wyb1132064122@sina.com

导师(通讯作者): 李玉龙(1978-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为钎焊、特种连接、光纤传感等. Email: liyulong@ncu.edu.cn

收稿日期: 2016-02-25; **录用日期:** 2016-05-24

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

膜系统的使用功能。因此,对测量薄膜应力的研究尤为重要。

目前,薄膜应力的测试方法主要有 Stoney 公式法^[5-6]和微观测量法^[7-9]。Stoney 公式法测量镀膜前后基底的宏观变形量,如自由端半径等,然后通过 Stoney 公式或其修正公式来计算薄膜的应力大小。然而,当衬底很薄或薄膜厚度为纳米级时,该方法的测量准确度较低,达不到要求。微观测量法是采用 X 射线衍射仪、喇曼光谱仪等对薄膜的微观结构,如晶格畸变量或 Raman 光谱移动和变形量进行测量或表征,然后利用相关公式对所测得的物理量进行计算和分析,从而得到薄膜应力的大小。这种方法所需要的辅助设备昂贵,而且操作复杂。

薄膜应力中的本征应力与薄膜生长过程中的非平衡性或薄膜本身特有的微观结构有关,换言之,本征应力受到化学镀膜工艺参量的影响。因此,本征应力的测量和研究对改善化学镀膜工艺起到指导作用。目前,关于化学镀膜中薄膜应力的研究主要集中在化学沉积结束时对薄膜应力测量,而且大多数研究中基板所受到的薄膜应力为热应力和本征应力共同作用的结果^[10-11],而很少有对本征应力的演变过程进行分析,对化学镀膜过程中本征应力的监测更是鲜有提及。BRÜNING 等^[12]采用 X 射线衍射分析技术(X-ray Diffraction, XRD)结合其他辅助设备对 Cu 薄膜在生长过程中所产生的本征应力进行监测,然而该研究中所采用的方法计算复杂,所需设备昂贵,难以推广使用。

光纤光栅传感器(Fiber Bragg Grating, FBG)具有感知外界温度和应力变化的能力^[13-15],光纤光栅在金属化过程中,本征应力的产生会引起光纤光栅中心波长发生偏移。通过记录光纤光栅中心波长的偏移量来监测本征应力随时间的演变,不仅操作简便,而且成本较低。在化学镀膜过程中,因环境因素和所产生的气体等杂质引起镀液不稳定,从而对光栅中心波长产生影响。本文建立了基于光纤光栅传感的本征应力求解模型,结合裸光栅的补偿方法,消除了该影响,实现了在线监测化学镀膜过程中产生的本征应力。

1 化学镀膜过程中薄膜应力监测方法

采用光纤光栅监测化学镀膜过程中的应力变化,必须先对光栅在监测过程中所受的应力进行分析,在分析时做出假设:

1) 化学镀过程中周围温度恒定,忽略金属薄膜在生长过程中产生的热应力;

2) 金属薄膜在生长过程中对基体的径向和轴向均会施加拉应力或压应力^[16],假设光栅表面与金属薄膜结合紧密,薄膜均匀致密,金属薄膜对光纤光栅施加的径向应力和轴向应力相等,受力示意图如图 1;

3) 所涉及材料均为正交各向同性的线弹性材料;

4) 光纤光栅受力变形后横截面均为平面。

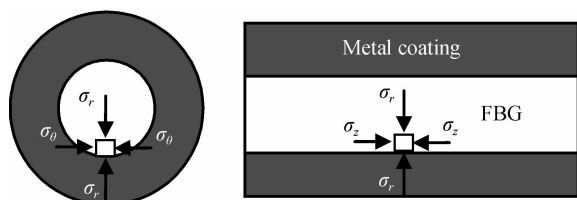


图 1 化学镀膜过程中光纤光栅受力示意图
Fig. 1 Schematic diagram of stress for FBG during the chemical plating processes

由耦合模理论,均匀周期光纤光栅中心波长 λ_B 满足^[17]

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

式中, n_{eff} 为有效折射率; Λ 为光栅周期。

光纤光栅视为各向同性的弹性体,具有对称性,引入 Lamé 常量 λ, μ 来表示弹性模量,根据胡克定理可得应力与应变之间的关系为

$$\begin{bmatrix} \sigma_r \\ \sigma_\theta \\ \sigma_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda \\ \lambda & \lambda + 2\mu \\ \lambda & \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_r \\ \epsilon_\theta \\ \epsilon_z \end{bmatrix} \quad (2)$$

式中, Lamé 常量 λ, μ 可由材料的弹性模量 E 和泊松比 ν 表示为

$$\begin{cases} \lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \\ \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \end{cases} \quad (3)$$

假设化学镀过程中本征应力对监测光栅施加的均匀径向和轴向的压应力,均为 P 。根据材料力学的知识可知, $\sigma_r = \sigma_\theta = \sigma_z = -P$, 则光纤光栅各个方向的应变可以表示为

$$\begin{bmatrix} \epsilon_r \\ \epsilon_\theta \\ \epsilon_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -P(1-2\nu)/E \\ -P(1-2\nu)/E \\ -P(1-2\nu)/E \end{bmatrix} \quad (4)$$

在本征应力的作用下,光纤光栅中心波长的变化量可以表示为

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = \frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} + \frac{\Delta n_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}} \quad (5)$$

式中: $\Delta\Lambda/\Lambda$ 表示轴向形变效应,有 $\Delta\Lambda/\Lambda = \Delta L/L = \epsilon_z$; $\Delta n_{\text{eff}}/n_{\text{eff}}$ 表示弹光效应。光纤光栅受力发生形变时,通过弹光效应,将引起折射率指数的变化,在受力后折射率指数由 n 变成了 $(n + \Delta n)$, 引用抗渗介电常量参量 $1/n^2$, 有

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right) = \Delta\left(\frac{1}{(n + \Delta n)^2}\right) - \frac{1}{n^2} \approx \frac{-2\Delta n}{n^3} \quad (6)$$

引入材料的弹光系数矩阵 \mathbf{P}_{ij} 和应变张量矩阵 $\boldsymbol{\epsilon}_j$ 来表示为

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{\text{eff}}^2}\right)_i = \sum_{j=1}^6 \mathbf{P}_{ij} \boldsymbol{\epsilon}_j \quad (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (7)$$

ϵ_j 为光纤光栅在各个方向的应变, 本征应力的作用下, 切向应变为 0, 得到折射率指数与应变之间的关系为

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{\text{eff}}^2}\right) = (p_{11} + p_{12})\epsilon_r + p_{12}\epsilon_{zz} \quad (8)$$

联立式(1)~(8)可求得在本征应力作用下引起光纤光栅偏移量 $\Delta\lambda_B$ 为

$$\Delta\lambda_B = \frac{P(1-\nu)}{E} \{n_{\text{eff}}^2(p_{11} + 2p_{12})/2 - 1\} \lambda_B \quad (9)$$

取纯熔融石英参量: $p_{11} = 0.121$, $p_{12} = 0.27$, $n_{\text{eff}} = 1.456$, $\nu = 0.17$, $E = 7.4 \times 10^{10}$ Pa. 由式(9)可知, 金属薄膜在生长过程中对光纤光栅施加的本征应力会引起光纤光栅中心波长发生偏移, 倘若能够获得该光栅中心波长产生的偏移量便可得到金属薄膜在成膜过程中产生的应力值.

然而, 周围环境变化和镀膜过程中气体等杂质的产生均会引起镀液不稳定, 为了消除因溶液不稳定引起监测光栅中心波长的偏移量, 需对监测光栅进行补偿. 根据补偿方式的不同, 补偿方法可分为测量过程补偿和测量结果补偿^[18], 本文采用测量结果补偿方法. 实验中将用于补偿的裸光栅与经预处理后的监测光栅并排固定放入装有化学镀液的试管中. 裸光栅表面未经活性处理, 金属粒子无法在其表面沉积, 因此该裸光栅中心波长的偏移量仅仅为化学镀膜过程中因溶液不稳定引起的. 随后将两支光栅尾纤连接到光纤光栅网络分析仪(FONA-2004B), 如图 2, 在施镀过程中记录两只光栅的中心波长值.

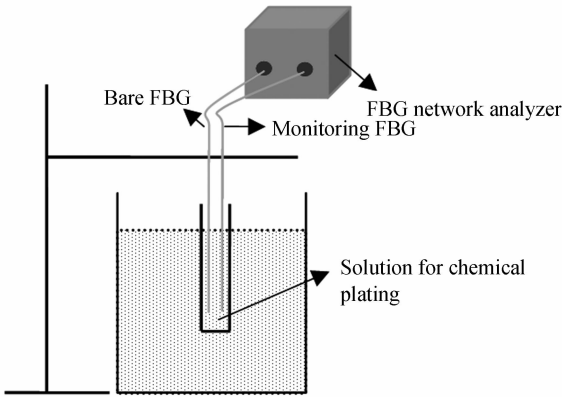


图 2 化学镀膜过程中本征应力监测方法示意图

Fig. 2 Schematic diagram of methods for online monitoring intrinsic stress during the chemical coating processes

此时, 假设温度与应变对光纤光栅中心波长变化的影响相互独立, 当温度与应变同时变化时, 引起两只光栅中心波长的变化可以表示为

$$\begin{cases} \Delta\lambda_{B1}/\lambda_B = K_{\epsilon_1} \Delta\epsilon + K_{T1} \Delta T \\ \Delta\lambda_{B2}/\lambda_B = K_{T2} \Delta T + K_{\epsilon_2} \Delta\epsilon \end{cases} \quad (10)$$

式(10)中: $\Delta\lambda_{B1}$, K_{T1} 和 K_{ϵ_1} 分别为监测光栅的波长变化量, 温度灵敏度和应力灵敏度; $\Delta\lambda_{B2}$, K_{T2} 和 K_{ϵ_2} 分别为补偿光栅的波长变化量, 温度灵敏度和应力灵敏度.

经补偿后, 本征应力引起监测光栅中心波长的变化可表示为

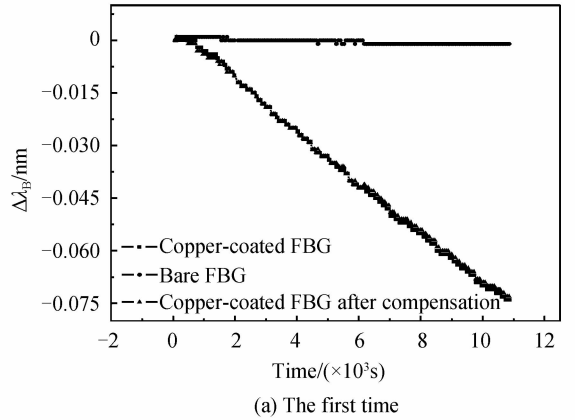
$$\Delta\lambda_B/\lambda_B = \Delta\lambda_{B1}/\lambda_B - \Delta\lambda_{B2}/\lambda_B \quad (11)$$

联立式(9)和(11)便可获得化学镀膜过程中金属薄膜在生长过程中产生的本征应力值.

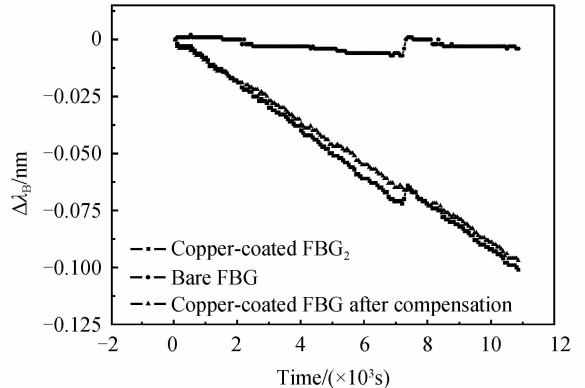
2 化学镀 Cu 过程中本征应力监测

试验采用单模 SMF-28 光纤, 光纤上刻有 FBG, 室温(25.0°C)时中心波长为 1536.000 nm. 普通光纤的主要成分是 SiO_2 , 不能进行化学镀过程中的自催化反应, 因此, 化学镀 Cu 前必须对其进行预处理以提高其表面活性, 具体的预处理工艺在以往的研究中有详细阐述^[19]. 试验中采用的化学镀 Cu 溶液成分及工艺条件为: 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 10~15 g/L、酒石酸钾钠($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): 35~45 g/L、氢氧化钠(NaOH): 8~10 g/L、甲醛(HCHO): 20 ml/L、氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 0.5~1 g/L、pH 值 12~13、温度 25~30°C、时间 1~2 h.

图 3 为化学镀 Cu 过程中监测光栅、裸光栅和经裸光栅补偿后的监测光栅 3 者中心波长随时间的变化趋势. 如图 3 所示, 监测光栅中心波长发生蓝移, 裸光栅中心波长上下波动, 说明在化学镀 Cu 过程中, 溶液内部因素引起裸光栅中心波长发生了偏移. 将经补偿后监测光栅的中心波长值代入式(9)中, 得到了 3 次化学镀 Cu 过程中本征应力随时间的演变趋势, 如图 4. 由图 4 可知, 3 次化学镀 Cu 试验中, 本征应力均随着镀



(a) The first time



(b) The second time

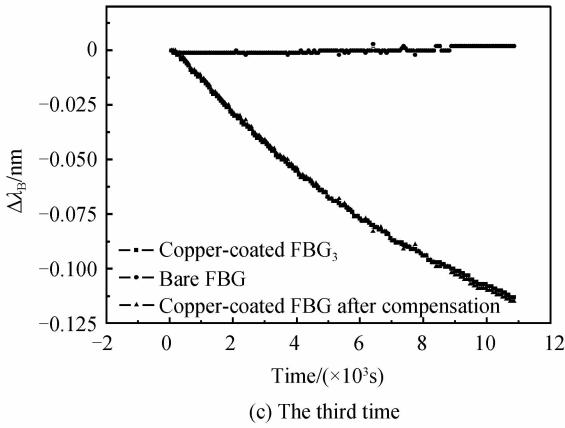


图3 化学镀Cu过程中中心波长的响应

Fig. 3 Response of center wavelength during the copper chemical plating processes

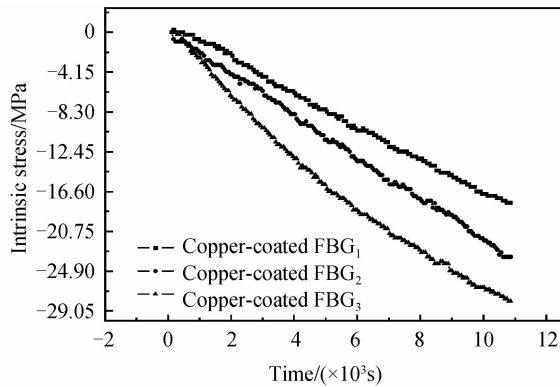


图4 化学镀Cu过程中本征应力的演变

Fig. 4 The evolution of intrinsic stress during the copper chemical plating processes

膜时间的增加而增大,且表现为压应力(应力值小于0),这与监测光栅中心波长发生蓝移是一致的。由图3可知,经裸光栅补偿后,因本征应力引起的监测光栅中心波长的累积偏移量分别为:73 pm,97 pm和115 pm,代入式(9)可得,3次化学镀Cu试验产生的本征应力分别为:17.80 Mpa,23.65 Mpa和28.04 Mpa。

化学镀膜过程中本征应力受到很多工艺参量的影响,如,溶液的pH值及溶质的浓度等^[20]。通过监测化学镀过程中本征应力的变化可以获得金属薄膜在生长过程中这些参量对本征应力的影响,进而改善化学镀工艺,为实际的工业生产提供指导。通过监测光纤光栅中心波长的偏移量可实现在线监测化学镀过程中本征应力随时间的演变,相对Stoney公式法和微观测量法,该方法操作简单,所需成本较低。目前,工业级FBG解调设备的准确度可达1 pm,根据式(9)可知,该方法的传感器的应力灵敏度为4.10 pm/MPa,因此,该方法的监测准确度可达到0.24 Mpa, YU^[21]和方小坤^[22]等采用Stoney公式法和微观测量法测量薄膜应力时所达到的测量准确度,测量准确度分别为:2.2 Mpa和5 Mpa。

3 结论

金属粒子在化学沉积时产生的应力影响薄膜系统的稳定性,本文提出一种基于光纤光栅传感的化学镀膜过程本征应力的监测方法,并以光纤光栅表面化学镀Cu为例,在线监测了化学镀Cu过程中本征应力的演变过程。实验结果显示:化学镀Cu过程中,光纤光栅中心波长发生蓝移,薄膜在生长过程中对监测光栅施加压应力,且随着镀Cu时间的推移,压应力逐渐增加;传感器的应力灵敏度为4.10 pm/MPa,准确度可达到0.24 Mpa。该方法操作简便,成本较低,基于该监测方式,可进一步分析化学镀过程中各种工艺参量对本征应力大小的影响,进而改善化学镀工艺,该研究可为实际的工业生产提供指导。

参考文献

- [1] ZHAO Hui-xu, CHEN Xin-liang, YANG Xu, *et al.* Improved properties of boron-doped zinc oxide films with In₂O₃:Sn inter layers for solar cells[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, **65**(5): 056801.
赵慧旭, 陈新亮, 杨旭, 等. In₂O₃:Sn 中间层改善 B 掺杂 ZnO 薄膜的性能及其应用研究[J]. *物理学报*, 2014, **65**(5): 056801.
- [2] LIU Hao, XUE Yu-ming, QIAO Zai-xiang, *et al.* Progress of application research on Cu₂ZnSnS₄ thin film and its devices [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(6): 068801.
刘浩, 薛玉明, 乔在祥, 等. 铜锌锡硫薄膜材料及其器件应用研究进展[J]. *物理学报*, 2015, **64**(6): 068801.
- [3] XUE Ding-jiang, SHI Hang-jie, TANG Jiang. Recent progress in material study and photovoltaic device of Sb₂Se₃ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(3): 038406.
薛丁江, 石杭杰, 唐江. 新型硒化锑材料及其光伏器件研究进展 [J]. *物理学报*, 2015, **64**(3): 038406.
- [4] CHASON E, ENGWALL A M. Relating residual stress to thin film growth processes via a kinetic model and real-time experiments[J]. *Thin Solid Films*, 2015, **59**: 2-7.
- [5] INJETI S S, ANNABATTULA R K. Extending Stoney's equation to thin, elastically anisotropic substrates and bilayer films[J]. *Thin Solid Films*, 2016, **598**: 252-259.
- [6] MÉZIN A, HEMEL A. Measuring coating internal stresses by the curvature method applied to a beveled sample[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, **258**: 1128-1136.
- [7] MIKIY, NISHIMOTO A, SONE T, *et al.* Residual stress measurement in DLC films deposited by PBIID method using Raman microprobe spectroscopy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, **283**: 274-280.
- [8] WANG A N, HUANG J H, HSIAO H W, *et al.* Residual stress measurement on TiN thin films by combing nanoindentation and average X-ray strain (AXS) method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, **280**: 43-49.
- [9] BEMPORAD E, BRISOTTO M, DEPERO L E, *et al.* A critical comparison between XRD and FIB residual stress measurement techniques in thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2014, **572**: 224-231.
- [10] CHEN Z, XU X, WONG C C, *et al.* Effect of plating parameters on the intrinsic stress in electroless nickel plating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **167**(2): 170-176.
- [11] SONG J Y, YU J. Residual stress measurements in

- electroless plated Ni-P films[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **415**(1): 167-172.
- [12] BRÜNING R, MUIR B, MCCALLA E, *et al.* Strain in electroless copper films monitored by X-ray diffraction during and after deposition and its dependence on bath chemistry[J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(13): 4377-4383.
- [13] YU You-long, XUE Hang, WANG Yan-xiao, *et al.* Temperature distributed sensing technique for the Local-area of the surface[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] JIANG Shan-chao, SUI Qing-mei, WANG Jing, *et al.* FBG turbine flow sensor for acquiring flow rate and temperature simultaneously[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, **22**(10): 2611-2616.
蒋善超,隋青美,王静,等. 流速/温度共采的光纤布拉格光栅涡轮流速传感器[J]. 光学精密工程, 2014, **22**(10): 2611-2616.
- [15] WANG Hong-liang, SONG Juan, FENG De-quan, *et al.* High temperature-pressure FBG sensor applied to special environments[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2011, **19**(3): 545-551.
王宏亮,宋娟,冯德全,等. 应用于特殊环境的光纤光栅温度压力传感器[J]. 光学精密工程, 2011, **19**(3): 545-551.
- [16] DOERNER M F, NIX W D. Stresses and deformation processes in thin films on substrates[J]. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 1988, **14**(3): 225-268.
- [17] 李川,张以馍,赵永贵,等. 光纤光栅:原理、技术与传感应用[M]. 北京:科学出版社, 2009
- [18] HU Liao-lin, ZHANG Wei-chao. Temperature compensation of FBG strain measurement based on reference FBG [J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2014, **13**(14): 41-45.
胡辽林,张卫超. 基于参考光栅的光纤光栅应变测量温度补偿[J]. 实验室研究与探索, 2014, **13**(14): 41-45.
- [19] LI Y L, ZHANG H, FENG Y, *et al.* A plating method for metal coating of fiber Bragg grating[J]. *Chinese Optics Letters*, 2009, **7**(2): 115-117.
- [20] CHEN Z, XU X, WONG C C, *et al.* Effect of plating parameters on the intrinsic stress in electroless nickel plating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **167**(2): 170-176.
- [21] YU Y H, LAI M O, LU L, *et al.* Measurement of residual stress of PZT thin film on Si (100) by synchrotron X-ray rocking curve technique [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **449**(1): 56-59.
- [22] FANG Xiao-kun, AN Yu-ying, LIN Xiao-chun. New device on measuring thin film stress by laser reflect measurement [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, **36**(s1): 693-695.
方小坤,安毓英,林晓春. 薄膜应力激光测量的新装置[J]. 红外与激光工程, 2006, **36**(s1): 693-695.