

· 光电器件与材料 ·

## 光纤光栅金属化工艺及特性研究

姚文历<sup>1</sup>, 管从胜<sup>1</sup>, 王 静<sup>2</sup>, 王 宁<sup>2</sup>, 隋青美<sup>2</sup>, 王正方<sup>2</sup>

(1. 山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 250061; 2. 山东大学 控制科学与工程学院 光纤传感技术工程研究中心, 山东 济南 250061)

**摘要:**以石英光纤光栅为基体材料,采用化学镀镍和电镀铜相结合的工艺制备金属化光纤光栅。采用胶体钯活化法进行光纤光栅的活化处理,通过研究预处理粗化时间、活化时间与活化温度关键参数等对镍磷合金镀层结合强度和连续性等性能的影响,确定了最佳工艺条件:室温下粗化时间2~10 min,活化温度30~40 ℃,活化时间20 min,在石英光纤表面得到了连续、致密、均匀、光亮和附着力强的镍镀底层。采用电镀法在镀镍光纤光栅上继续镀铜,得到了具有高附着力、低电阻和良好焊接性能的金属化光纤光栅。对镀铜光纤进行温度性能测试,发现镀铜处理后的光纤光栅温度灵敏系数是普通光纤光栅的1.7倍。

**关键词:**光纤光栅;化学镀;酸性镀镍;电镀铜

中图分类号: TN253

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2012)06-0046-05

## Research on Surface Metallization of Optical Fiber Grating and Characteristic

YAO Wen-li<sup>1</sup>, GUAN Cong-sheng<sup>1\*</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>, WANG Ning<sup>2</sup>, SUI QING-Mei<sup>2</sup>, WANG Zheng-fang<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Optical Fiber Sensor Technology & Engineering Research Center, School of Control Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** With the quartz fiber as the matrix materials, the copper-plating quartz optical fiber is produced by electroless nickel-plating and copper electroplating. The influences of pretreatment roughening time activation time, activation temperature on bond strength and continuity of nickel-phosphorus alloy coatings are studied with colloidal palladium activation. The results indicate that only in which condition at the room temperature, roughening time is 2-10 min, activation temperature is 30-40 ℃, activation time is 20 min, the continuous, dense, uniform, bright and highly cohesive nickel-plated underlying on the surface of the quartz fiber can be prepared successfully. Copper-plating optical fiber with high adhesion, low resistivity and good welding can be obtained by electroplating copper on the electroless Nickel-plating quartz optical fiber. By testing the temperature sensing performance of the copper electroplating optical fiber, it is found that the temperature sensitivity coefficient of the copper electroplating optical fiber is 1.7 times than that of ordinary optical fiber, that is, enhanced sensitivity effect of temperature is obvious.

**Key words:** quart optical fiber grating; electroless plating ; acidic electroless nickel plating; electroplating copper

光纤传感器是近20年来传感器领域的研究热点<sup>[1]</sup>,它具有质量轻、体积小、耐腐蚀和抗电磁干扰等优点,便于静态和动态测量。传统的光纤传感器是用环氧

树脂等高分子胶黏剂将光纤与待测物体黏接,其气密性、黏结强度、耐久性和耐热性等不理想,使用一段时间后,黏接点易松动甚至脱落,从而导致测量的数据

收稿日期: 2012-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(41202206)

作者简介: 姚文历(1987-),男,山东济宁人,硕士研究生,从事金属防腐与保护研究;管从胜(1958-),男,山东潍坊人,博士,教授,从事金属防腐与保护研究。

不稳定和重复性差。另外,光纤纤芯材料多为二氧化硅,本身脆性大,易碎,当用作传感材料时,经常因不均匀应力而损坏,光纤表面金属化可以弥补上述不足<sup>[2-6]</sup>。为了能够得到可以适应各种应用的传感光纤,必须使石英光纤表面金属化。光纤表面金属化方法包括:溅射镀膜法、物理气象沉积法和化学镀等。在金属化的光纤表面上再电镀铜、锡等金属,以达到可焊接性能。与其他方法相比,化学镀方法具有工艺简单和成本低等突出优点。化学镀具有镀层厚度均匀,镀层外观良好,无需电解设备,能在非金属表面上沉积等特点,所以近年来光纤光栅表面金属化工艺大多数采用化学镀方法<sup>[7-8]</sup>。传统化学镀工艺一般采用敏化活化法,但其步骤繁琐,并且敏化液极易氧化而失去效果。实验采用胶体钯活化法进行化学镀,对各工艺条件进行了优化:粗化是使基体表面粗糙不平,以提高镀层和基体的结合力的一种处理工

艺,但是对于光纤光栅而言,由于其本身比较细,粗化工艺控制不当损伤光纤,以致化学镀镍后易断裂。因此有必要深入探讨粗化时间长短对化学镀镍的影响。加之,活化时间和活化温度也是影响化学镀镍效果的因素,故实验讨论了不同活化时间和活化温度对化学镀镍的影响,最终确定了最优化学镀镍工艺,在光纤光栅上化学镀镍,进而电镀厚铜。同时为检测光纤光栅金属化工艺效果,对镀铜光纤光栅进行初步性能研究。

## 1 光纤光栅金属化工艺过程

实验采用250 μm直径的石英光纤光栅为基体材料,经过去除保护层、除油、粗化、活化、敏化、化学镀镍和电镀铜等工序制备金属镀铜层光纤<sup>[9-11]</sup>,各主要步骤溶液组成和工艺参数示于表1。

表1 光纤光栅表面预处理工艺参数

实验步骤	溶液组成	处理方法及工艺参数	备注
去保护层	丙酮	室温,浸泡 25~30 min	无有机涂层残留
	蒸馏水	超声波,清洗 10~15 min	
除油	无水乙醇	超声波,清洗 3~5 min	无油污
	15%氢氧化钠溶液	超声波,清洗 5~10 min	
	蒸馏水	超声波,清洗 10~15 min	
粗化	氟化氢(40%):氟硅酸(35%): 蒸馏水(V)=1:1:2	浸渍处理	无水、粗化表面
	蒸馏水	超声波,清洗 10~15 min; 100 ℃,加热 10 min	
活化	甲组分:氯化钯 1 g, 氯化亚锡 2.53 g, 浓盐酸 100 ml, 蒸馏水 200 ml。 乙组分: 氯化亚锡 75 g, 锡酸钠 7 g, 浓盐酸 200 ml。	将光纤放在胶体钯溶液中活化,然后 放入 10%盐酸溶液中解胶 2 min	在搅拌条件下,将乙组分溶液 缓慢加入甲组分溶液,在 45 ℃ 的水浴中保持 3 h,加蒸馏水至 1 L 得到胶体钯活化溶液。
化学镀镍	硫酸镍 28~32 g/L, 次亚磷酸钠 26~30 g/L, 柠檬酸 10~14 g/L, 苹 果酸 12~16 g/L, 醋酸钠 10~15 g/ L, 碘化钾 5~20 mg/L。	pH 值 4.4~5.0, 温度 85~95 ℃, 时间 20~ 30 min	氢氧化钠调整 pH 值, 镀镍层均 匀致密。
电镀铜	焦磷酸铜 60 g/L, 焦磷酸钾 300 g/L, 酒石酸钾钠 40 g/L, 磷酸氢 二钾 40 g/L, 植酸 0.2 g/L, 香兰素 0.1 g/L	pH 值 6.0~7.0, 温度 20 ℃, 电流密度 0.5 A/dm <sup>2</sup> , 电镀时间 20~30 min	镀铜层均匀致密

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 预处理对镀层的影响

理论上,石英光纤表面粗化可加强钡离子与光纤基体的结合力。由于石英光纤表面经过粗化后,

产生损耗,粗化时间越久,损耗越大,而且处理不当很容易出现断裂现象,这对实际应用是不利的。因此,固定化学镀工艺参数为:pH值为4.0,温度为90℃,时间为20 min,考察粗化时间对化学镀镍的影响,实验结果示于表2。

表2 粗化时间对镀层性能的影响

粗化时间/(min)	0	5	10	15	20
镀层性能描述	表面光滑,镀层完整均匀,覆盖良好,有光亮	表面光滑,镀层完整均匀,覆盖良好,有光亮	表面光滑,镀层完整均匀,镀层覆盖良好,有光亮	表面光滑,镀层完整,出现不规则斑点	表面光滑,镀层基体完整,出现局部脱落。

从表2可以看出,利用胶体钡活化法,在不粗化或粗化时间较短时,都可得到表面光滑、覆盖良好、完整均匀的镀层。但若粗化时间大于10 min,发现镀层不再均匀,出现较厚斑点,粗化时间20 min时甚至出现镀层脱落现象。经过分析,原因如下:由于胶体钡活性较高,即便不粗化也可以得到完整均匀、性能良好的镀层,反而如果粗化时间过长,会导致光纤表面粗糙度过大,钡金属沉积不均匀,从而导致化学镀

镍时镀层覆盖不均匀,出现凹凸不平的斑点,甚至引起脱落。因此选择胶体钡活化法化学镀镍,粗化时间控制在2~10 min为宜。

### 2.2 活化时间对镀层的影响

化学镀镍工艺条件不变,根据2.1节的实验结果,固定光纤粗化处理时间为5 min,实验考察了活化时间对化学镀镍的影响,实验结果示于表3。

表3 活化时间对镀层性能的影响

活化时间/(min)	5	10	15	20
镀层性能描述	基本不出现镀层	开始出现镀层,但不均匀	出现均匀连续镀层	镀层均匀连续,有光亮

从表3中看出,活化时间为5 min时基本不出现镀层,当时间超过10 min后镀层的连续性增加,超过20 min后可以得到均匀连续镀层,由于化学镀镍层是否均匀完整的关键取决于胶体钡中金属钡颗粒的沉积是否均匀,活化时间越长,金属钡颗粒沉积在光纤表面越多越均匀,从而化学镀镍层越完整均匀。因此实验确定活化时间为20 min。

### 2.3 活化温度对镀层的影响

化学镀镍工艺参数不变,根据2.1节和2.2节的实验结果,固定光纤粗化处理时间为5 min,胶体钡活化时间为20 min,实验考察了活化温度对化学镀镍磷合金的影响,实验结果示于表4。

表4 活化温度对镀层的影响

活化温度/(℃)	10	20	30	40	50
镀层性能描述	无镀层	有上镀,基本连续	镀层更加连续均匀	得到连续均匀光滑镀层	镀层开始不连续

从表4中可以看出,在10℃时,基本无法得到镀层,这是由于温度过低,胶体钡活性较低,随着活化温度的升高,镀层状况逐渐改善,当活化温度到40℃时,可得到良好镀层。但超过40℃时,镀层状况开始变差,这是由于温度升高,胶体钡溶液开始变质失效

的原因。因此,最优活化温度应控制在30~40℃左右。

根据上述实验结果,最终确定了光纤化学镀镍的最佳工艺条件为:粗化时间在2~10 min,胶体钡活化温度在30~40℃,活化时间为20 min。

### 3 光纤表面金属镀层性能检测

#### 3.1 附着力测定

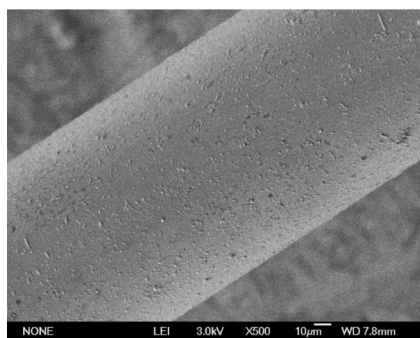
通过3 M胶带600胶粘覆镀镍和镀铜光纤,分别将获得的镀镍光纤和镀铜光纤进行附着力检测,3次拉测均未产生破坏,镀镍和镀铜层依然完整。说明镀镍层和镀铜层附着力良好。

#### 3.2 热冲击实验

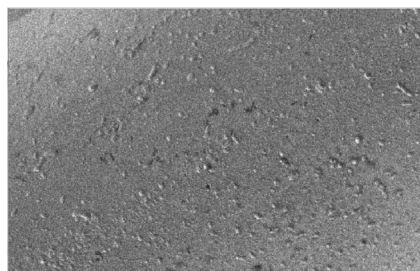
将镀镍光纤和镀铜光纤分别放入150℃烘箱中,半小时后将其取出,放入冷水中,用显微镜观察发现镀层的变化情况,反复试验10次,均未出现镀层脱落现象,说明镀层具有良好的耐热冲击性能。

#### 3.3 表面形貌表征

扫描电镜可以观察化学镀镍层和镀铜层的表面形貌致密程度。采用最优工艺条件制备的化学镀镍层的表面形貌如图1所示,图1b为图1a的截取放大图。在光纤化学镀镍基础上续镀铜层的表面形貌示于图2,图2b为图2a的截取放大图。图3为电镀铜前后的表面形貌比较,图3b为图3a的截取放大图。



(a)原图

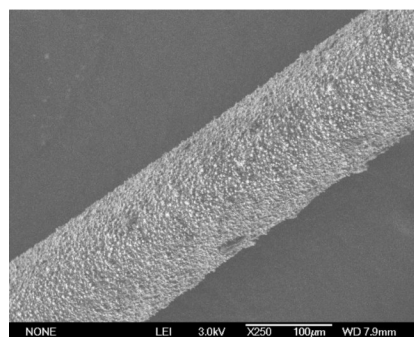


(b)截取放大图

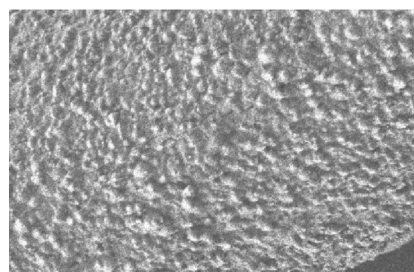
图1 镍镀层SEM图

由图1可以看出,光纤表面形成了一层致密、均匀的镍镀层。图1a中可以看出镀镍层连续性较好,

镀层结晶细致、平整光亮。图1b可以更清晰地看到镀层结构,光纤表面为各项等同的均匀物质。



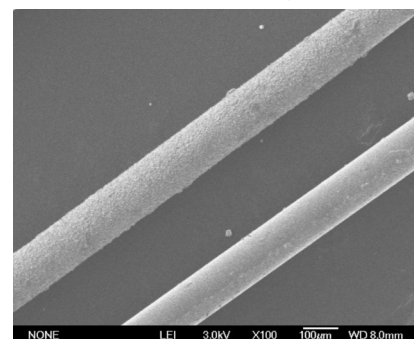
(a)原图



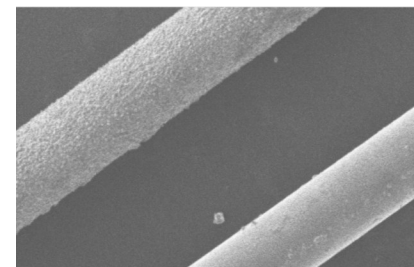
(b)截取放大图

图2 铜镀层SEM图

由图2a可以看出,在化学镀镍光纤上成功镀上一层厚铜,质地均匀,覆盖比较完整,将其中一段放大到图2b后,可以看出镀铜层晶粒细小,形如球状,结构致密。镀铜层覆盖程度较好。



(a)原图



(b)截取放大图

图3 化学镍镀层与电镀铜SEM图  
(上为镀铜层,下为镀镍层)



由图3a看出,经过电镀厚铜处理后,光纤镀层明显变厚,由图3b看出两镀层均较均匀,右上方镀铜层明显厚于左下方镀镍层。这说明成功在镀镍光纤上电镀上均匀的铜镀层,为性能测试创造条件。

### 3.4 镀铜光栅温度性能测试

光栅是带有一定信息的光纤。按上述实验条件成功制备镀铜光栅,并进行了温度传感测试。镀铜光纤温度性能检测实验测试数据如表5。分别拟合直线如图4所示。

表5 光纤光栅温度测试表

温度/( $^{\circ}\text{C}$ )	镀铜光栅/nm	普通光栅/nm
35.6	1 514.771 7	1 535.240 1
41.8	1 514.872 0	1 535.300 3
46.9	1 514.949 5	1 535.350 0
51.8	1 515.034 6	1 535.400 4
56.8	1 515.120 2	1 535.451 6
61.8	1 515.211 2	1 535.503 6
67	1 515.300 9	1 535.557 6

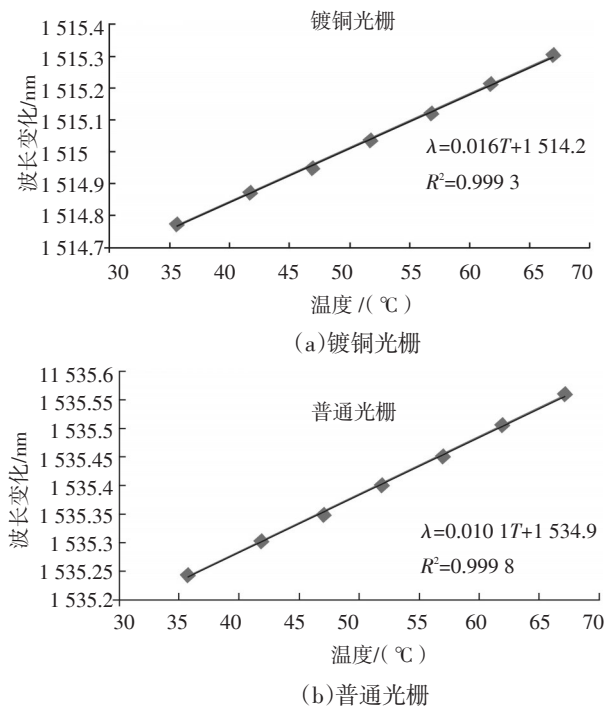


图4 光纤温度拟合曲线

从图4可以看出,未经过镀铜处理的裸光栅(图4b)温度灵敏度系数为0.0101 nm/ $^{\circ}\text{C}$ ,拟合度为99.98%,而经过表面金属化处理的光栅(图4a),温度

灵敏度系数为0.0169 nm/ $^{\circ}\text{C}$ ,拟合度为99.93%,其灵敏度是普通裸光栅的1.7倍左右。试验表明,经过表面金属化处理的光纤光栅具有温度增敏效果,原因是由于光栅表面金属铜的热胀系数大,在温度升高条件下表面金属拉伸,从而在光栅栅区产生一定应力作用,光栅中心波长在该应力及温度的共同作用下产生漂移,进而达到温度增敏的效果。

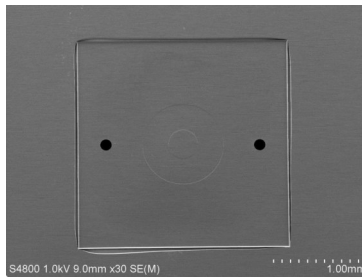
## 4 结 论

(1)以石英光纤为基体材料,通过除油、胶体钯活化法,然后化学镀镍、电镀铜工艺获得了附着力较好的镀铜光纤;(2)采用胶体钯活化法,优化筛选出化学镀镍粗化和活化的最佳工艺参数为:室温下粗化2~10 min;活化温度30~40  $^{\circ}\text{C}$ ;活化时间20 min。在此条件下,化学镀层覆盖均匀,电镜观察镀层结构致密,连续性良好;(3)化学镀镍层和镀铜层均具有良好的附着力和耐热冲击性能,电镀铜后发现光栅温度增敏效果明显,使用水浴法测试得到的灵敏度为0.0169 nm/ $^{\circ}\text{C}$ ,是普通光栅0.0101 nm/ $^{\circ}\text{C}$ 的1.7倍。表面金属化后的光纤光栅,温度增敏后,使用范围广泛,具有较深的应用价值。

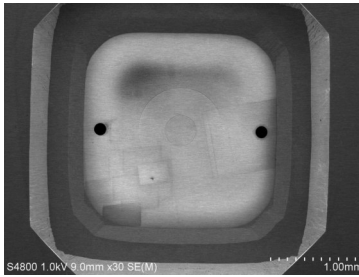
## 参考文献

- [1] ZHAN Ya-ge, WU Hua. A multi-parameter optical fiber sensor with interrogation and discrimination capabilities[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2009, 47: 1317-1321.
- [2] LEEB H, ROHS PARKJ H. Current status of micro and nano-structured Optical fiber sensors[J]. Optical Fiber Technology, 2009, 15: 209-221.
- [3] CHU Chen-shane, LO Yu-lung. Highly sensitive and linear optical fiber carbon dioxide sensor based on sol-gel matrix doped with silica particles and HPTS[J]. Sensors and Actuators B, 2009, 143: 205-210.
- [4] CORRESJ M, ARREGUIF J, MATIAS I R. Sensitivity optimization of tapered optical fiber humidity sensors by means of tuning the thickness of nano-structured sensitive coatings [J]. Sensors and Actuators B, 2007, 122: 442-449.
- [5] HU Yong-jun, XIONG Ling. Electron microscopic study on interracial characterization of electroless Ni W-P plating on a luminium alloy[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 5029-5031.
- [6] 王静, 隋青美, 王正方, 等. FBG应变传感系统在巷道涌水模型试验中的研究[J]. 光电子·激光, 2010, 12(21): 1769-1772.

(下转第54页)



(a) 正面图



(b) 背面图

图4 MEMS声传感器膜片



图5 MEMS低频声传感器传感头部

对传感器性能进行了测试。测量采用的参考标准传感器为丹麦 B&K 传感器,灵敏度为 54.32 mV/Pa,带宽为 10 Hz~5 kHz,自噪声约 17 dB。测量结果:光纤次声传感器的响应灵敏度约为标准 BK 传声器的 4 倍,约为 200 mV/Pa,受实验条件(声扩音器不能发出 3 Hz 以下声信号)制约,未测 4 Hz 以下频带声响应,该传感器在 4 Hz~5 kHz 具有很好的频带响应。

(上接第 50 页)

- [7] YANG Xiu-feng, ZHAO Chun-liu. The characteristics of fiber slanted gratings in multimode fiber[J]. Optics Communications, 2004, 229: 161-165.
- [8] John Grunwald, Tel Aviv. Metalization of optical fibers. US, 2003 / 0173226 A1[P]. 2003-09-18.
- [9] 卫云鹤. 石英光纤化学镀镍技术研究[D]. 成都: 电子科技大学,

## 4 结 论

对光纤 MEMS 测声进行了理论分析,设计并制作了光纤 MEMS 低频声传感器样品,实测数据表明,该传感器具有良好的低频响应,可满足远距离对低频声场的高灵敏测量需要,并可推广至众多声场测量领域。

## 参考文献

- [1] 葛益娴,王鸣.基于相位解调的光纤 MEMS 压力传感器[J].功能材料与器件学报,2008,14(2):472-475.
- [2] 陈丽洁.微型矢量水听器研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2006.
- [3] 孙淑珍.基于 MEMS 的矢量水听器的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2006.
- [4] 蒋永梁,徐海英,黄晋竹.光纤麦克风的理论和实验研究[J].传感器技术学报,2004(4):713-719.
- [5] 宋东,章侃,王彦文,等.基于 MEMS 传感器的飞行姿态指示系统[J].测控技术,2009,28(3):1-4.
- [6] 秦勇,臧希喆,王晓宇,等.基于 MEMS 惯性传感器的机器人姿态检测系统的研究[J].传感器技术学报,2007(2):32-36.
- [7] 王占平,唐小宏,王亚非,等.基于 MEMS 加速度计的飞行器姿态识别技术研究[J].压电与声光,2007(4):136-139.
- [8] 苏君,王占平.基于 MEMS 加速度传感器的倾角仪设计方法[J].实验科学与技术,2006(12):112-114.
- [9] 陈华伟.低空目标声测无源定向理论于算法研究[D].西安:西北工业大学,2004.
- [10] 王华明,张强,胡章伟,等. AS350B2 直升机飞行噪声的试验研究[J].声学学报,2003,28(2):177-181.
- [11] 肖峰,李惠昌.声、武器和测量[M].北京:国防工业出版社,2002.
- [12] 李启.直升机尾桨噪声预测方法的研究[D].南京:南京航空航天大学,2006.
- [13] 孙仲康,周一宇,何黎星.单多基地有源无源定位技术[M].北京:国防工业出版社,1996.
- [10] 迟兰州,张声峰,何为.石英光纤表面镀镍钴合金工艺研究[J].1998,17(4):7-15.
- [11] 杨春,骆飞,王玲,等.一种光纤表面化学镀镍方法的研究[J].仪器仪表学报,1999,20(4):408-410.