

光纤 Bragg 光栅表面化学镀铜工艺及特性研究

张飞翔, 钟良*, 廖宴平

(西南科技大学制造科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:利用化学镀的方法在光纤 Bragg 光栅的石英光纤基体表面制备镀铜层, 获得金属化的光栅, 通过正交试验得到其最优的工艺参数。并通过水浸泡法和热震法检测镀层结合力, 通过检测其被熔焊材料润湿的能力检测其可焊性能, 并进行温度性能测试, 得出其温度灵敏系数是镀镍光纤的 1.2 倍, 是裸光纤光栅的 1.5 倍。试验结果表明: 所得镀铜层性能良好, 镀铜光纤 Bragg 光栅的性能明显提高, 并且优于镀镍。

关键词:光纤 Bragg 光栅; 化学镀铜; 镀层性能检测; 温度灵敏度测试

中图分类号: TQ153.3; TN253

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0096-04

Electroless copper plating process for fiber bragg grating and its characteristics

ZHANG Fei-xiang, ZHONG Liang*, LIAO Yan-ping

(School of Manufacturing Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Metal grating is prepared by coating a layer of copper film onto Bragg grating fiber substrate surface with electroless copper plating. The optimal process parameters are obtained through orthogonal test. The binding force between layers is detected through water immersion method and thermal shock method. The wettability by welding material is used to determine its solderability. The results show that the temperature sensitivity coefficient is 1.2 times of the fiber nickel and 1.5 times of the bare fiber grating. The obtained copper fiber Bragg grating has improved performance, which is superior to that of nickel.

Key words: fiber bragg grating; electroless copper plating; coating performance testing; temperature sensitivity test

光纤 Bragg 光栅是一种常见的无源滤波器件, 具有灵敏度高、结构简单、体积小、线性度好, 可实现准分布式, 以及性能好、价格低, 广泛应用于传感器领域^[1]。但是目前常规的封装方法由于其包覆层多为聚氧树脂, 在恶劣环境下时间太久容易老化、蠕变, 造成光纤发生相对位移, 影响测量精度。同时, 常规封装温度灵敏性较差, 不适合在一些高精度的条件下使用, 而通过金属封装可以有效地改善上述问题, 使其适用温度范围增大, 牢固性增强, 温度敏感性增加和具有可焊性^[2]。

金属封装主要是通过化学镀的方法, 在光纤表面制备金属层, 目前制备的金属镀层主要是镀镍层, 但是镀铜层的导电性和热敏性更好, 相应地, 其制备工艺也更复杂。笔者利用化学镀工艺成功地在光纤 Bragg 光栅基体表面制备了铜膜层, 并设计正交试验, 优化了化学镀主液配方^[3]。并对已镀铜光纤 Bragg 光栅进行镀层性能分析, 进行了结合力、可焊性及导电性的检测, 并对镀铜光纤、镀镍光纤和裸光

纤进行了温度灵敏度的对比^[4]。

1 实验方法

化学复合镀铜镀层的总体工艺流程为: ①光纤前处理; ②配制镀液; ③化学复合镀铜; ④镀层性能检测, 检测结合力、可焊性、导电性及镀铜光纤光栅的温度灵敏度。

1.1 光纤的前处理

1.1.1 前处理的流程及作用

光纤 Bragg 光栅的基体是 SiO_2 , SiO_2 化学性质很稳定不具备活性, 所以在化学镀前, 需对其进行活化处理, 其预处理的基本流程为: 去保护层—水洗—除油—水洗—粗化—水洗—热处理—敏化—水洗—活化—水洗—热处理^[5-6]。

去保护层主要是去除其表面包围着的保护层, 得到裸光纤, 考虑到物理方法去除不彻底且易损坏光纤, 故采用化学去除法; 除油的目的是去除光纤本身的油污, 油污会降低光纤表面的附着力, 从而影响

化学镀层的质量;粗化处理的主要作用是增加基体表面的结合能力,通过化学腐蚀使其表面变得粗糙,从而有利于镀层与基体结合^[7];粗化后光纤表面容易形成一层水膜,降低基体表面的活性,如不去除将直接影响预处理的效果,因此需要进行热处理去除水膜;敏化和活化主要是提高基体的活性,在基体表面通过化学反应生成活性钯,从而使基体表面

的活性得到提高^[8];为提高钯与光线表面的结合力,活化后需经行热处理,经过上述步骤得到试验所需的具有活性的光线基体为化学镀铜做好了准备。

1.1.2 前处理配方及其工艺

光纤基体前期预处理配方及其工艺如表 1 所示^[9]。

表 1 前期预处理配方及其工艺

实验步骤	溶液配方	处理工艺	注意事项
去保护层	丙酮蒸馏水	室温下在丙酮中浸泡 25 ~ 30 min 后,在等离子水中超声波清洗 3 ~ 5 min	保护层去除要完整,在处理过程中要防止光纤折断
除油	15% 的 NaOH 溶液	$T(^{\circ}\text{C})$: 室温, t : 15 ~ 25 min	除油要彻底,出油后需在蒸馏水中清洗
粗化	$V(\text{HF}):V(\text{H}_2\text{SiF}_6):V(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:1:3	$T(^{\circ}\text{C})$: 室温, t : 15 ~ 20 min	粗化处理时间不要太长也不要太短,太长会造成粗化过度,光纤容易折断,太短结合力不够
热处理	—	温度为 120 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 10 min	热处理温度不宜过高,太高造成光栅热变形,从而造成波长漂移严重
敏化	5 g 的氯化亚锡溶于 5 mL 的 HCl 中,用蒸馏水稀释到 100 mL	$T(^{\circ}\text{C})$: 室温, t : 15 ~ 20 min	氯化亚锡溶于盐酸后再加水稀释,步骤不能颠倒,敏化后需在蒸馏水中清洗 3 min 左右
活化	PdCl_2 2.3 g/L, 2 mL/L HCl (37%)	$T(^{\circ}\text{C})$: 室温, t : 15 min	Sn^{2+} 易被氧化,活化与敏化的间隔时间不要过长,防止其被氧化失去活性
热处理	—	温度为 140 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 10 min	热处理温度不宜太高,同时时间不要过长,时间太长钯容易被氧化,从而失去活性

(上接第 95 页)

从图 4 可以看出, 1 200 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动, 1 460 cm^{-1} 为 $-\text{CH}$ 弯曲振动, 3 401 cm^{-1} 是 $-\text{NH}-$ 伸缩振动峰。在 1 625 cm^{-1} 处出现强吸收峰, 此峰为是 $-\text{CON}$ 的特征吸收峰。1 730 cm^{-1} 处的峰不大, 说明产物中氨基酯等副产物含量很低, 说明酰胺已经合成。

3 结论

采用一部法制备酰胺型抗磨剂, 蓖麻油四乙烯五酰胺的最佳生产工艺条件是: n (蓖麻油酸): n (四乙烯五胺) = 2: 1.4, 适宜的温度为 130 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 3.5 h。

实验工艺流程短, 反应设备简单, 反应条件温和, 成本低, 不污染环境。但是, 将酰胺应用到工业中制备抗磨剂仍存在一些问题, 需要进一步解决四乙烯五胺的回收, 溶剂的循环使用等问题。

参考文献

- [1] Lacey P I, Westbrook S R. Fuel lubricity additive evaluation [R]. AD-A326098, 1997.
- [2] 韦淡平. 燃料润滑性的研究 II, 模型化合物试验 [J]. 石油学报: 石油加工, 1988, (4): 90-99.
- [3] Griselda Corro. Sulfur impact on diesel emission control-a review [J]. React Kinet Catal Lett, 2002, 75(1): 89-106.
- [4] 夏天喜. 新型烷醇酰胺的成 [J]. 江苏石油化工学院学报, 1998, 10(3): 54-56.
- [5] 方建华. 改性植物油作为可生物降解润滑添加剂研究 [D]. 重庆: 后勤工程学院, 2002.
- [6] Kajdas C, Mazzner M. Boundary lubrication of low-sulphur diesel fuel in the presence of fatty acids [J]. Lubrication Science, 2001, 14(1): 83-108.
- [7] 白亮, 杨秀全. 烷醇酰胺的合成研究进展 [J]. 日用化学品科学, 2009, 32(4): 15-19.
- [8] 蔺建民, 朱同荣, 闫邱祁鸣, 等. 脂肪酸衍生物低硫柴油抗磨剂的研究 [J]. 精细石油化工, 2006, 23(3): 32-36. ■

1.2 正交试验的设计

镀液主液配方如表 2 所示。

表 2 镀液主液的配方

镀液成分	主盐	还原剂	络合剂	加速剂	pH 剂
药品名称	硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot (\text{HCHO})$ ($5\text{H}_2\text{O}$)	甲醛 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot$ ($4\text{H}_2\text{O}$)	酒石酸钾钠 ($\text{NiCl}_2 \cdot$ ($6\text{H}_2\text{O}$)	氯化镍 (Na_2CO_3)	碳酸钠

正交试验中,选取对镀层质量和镀速影响较大的因素,分别为主盐、还原剂、络合剂、加速剂以及温度,每个变量选取 4 个等级,其他因素保持定值:时间 $t = 90 \text{ min}$,氢氧化钠的质量浓度为 8 g/L ,碳酸钠的质量浓度为 1 g/L ,pH 为 $12.0 \sim 12.5$ ^[10-11]。采用如表 3 所示的水平因素。正交实验设计表为 $L_{16}(4^5)$ 。实验结果应用 X 射线荧光光谱仪分析的方法测量出镀层的厚度,再通过称重法测量镀速,记录相关数据,经综合分析,最终得出镀液优化配方^[12-13]。

表 3 正交实验水平因素

因素	$\rho(\text{CuSO}_4 \cdot$ $5\text{H}_2\text{O})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot$ $4\text{H}_2\text{O})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\varphi(\text{HCHO})/$ ($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NiCl}_2 \cdot$ $6\text{H}_2\text{O})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度/ $^\circ\text{C}$
	A	B	C	D	E
1	8	30	15	1.0	20
2	10	35	20	1.5	25
3	12	40	25	2.0	30
4	14	45	30	2.5	35

2 结果与分析

2.1 正交实验结果分析

正交实验结果如表 4 所示。

表 4 正交实验结果

组号	工艺参数	镀层厚度/ μm	沉积镀速/ ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	光洁性
1	A1B1C1D1E1	6.34	8.23	较粗糙
2	A1B2C2D2E2	6.23	7.45	粗糙
3	A1B3C3D3E3	7.31	6.24	较光滑
4	A1B4C4D4E4	7.86	5.34	粗糙
5	A2B1C2D3E4	7.67	7.43	较粗糙
6	A2B2C3D4E1	8.18	8.22	粗糙
7	A2B3C4D1E2	6.25	5.57	较光滑
8	A2B4C1D2E3	7.53	6.26	较粗糙
9	A3B2C3D4E1	6.42	6.54	粗糙
10	A3B3C4D1E2	8.25	4.87	较粗糙

11	A3B1C2D3E4	9.34	8.33	较光滑
12	A3B4C1D2E3	8.67	7.65	粗糙
13	A4B1C4D3E2	7.39	7.23	较粗糙
14	A4B2C3D4E1	7.47	6.48	较粗糙
15	A4B3C2D1E4	6.16	5.39	粗糙
16	A4B4C1D2E3	7.54	6.26	较粗糙

镀层的优劣主要是镀层厚度、沉积速度以及镀层光洁性^[14]。由表 4 可以看出,当工艺参数为 A3B1C3D2E4 时,镀层较厚,镀速较快,光洁性较好,所以选取该工艺参数为镀液优化参数。光纤镀铜后的光学显微图片分别如图 1 所示。

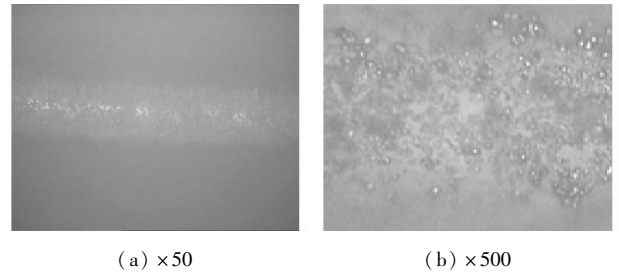


图 1 镀铜光纤光学显微图

2.2 镀铜层性能的检测

2.2.1 结合力检测

光纤与镀铜层的结合情况主要用水浸泡法和热震法检测。水浸泡法是将光纤在蒸馏水中浸泡 2 h,看是否有脱落现象。热震法是将镀铜后的光纤置于 200°C 的烘箱中热处理 30 min 后,迅速放入 0°C 的冰水混合物中,看镀铜层是否有脱落或起皮现象。通过试验检测表明,镀层无开裂起皮现象,镀层结合力良好^[15]。

2.2.2 可焊性检测

化学镀铜后的光纤光栅在后续的工艺工程中需要进行电镀以及其他的金属封装,为了使其达到要求,需要对其进行可焊性检测,试验中采用 270°C 恒温烙铁及锡条点焊光纤镀铜部位,观察镀层锡润湿性能,并拉动若干次,再观察镀层的完整性^[16]。实验表明:镀层润湿性能良好,无脱落现象,可焊性能达到实际使用要求。

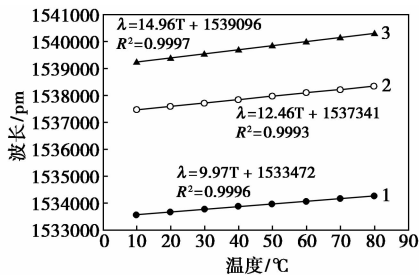
2.2.3 镀铜光纤 Bragg 光栅温度性能测试

温度特性是光纤 Bragg 光栅的重要特性,作为温度传感元件,光纤光栅的温度灵敏度越高,温度分辨率也就越高, SiO_2 的热膨胀系数较小,温度分辨率不高,镀铜的光纤光栅可以提高温度灵敏度。在上述实验条件下成功制备镀铜 Bragg 光栅,同时制

备了化学镀镍 Bragg 光栅和普通 Bragg 光栅,并对他们进行了温度传感性能测试,试验的温度为 10 ~ 80℃,每隔 10℃测量 1 次波长,得出其温度灵敏度系数并进行对比^[17-18]。实验测试数据如表 5 所示,拟合相关直线如图 2 所示。

表 5 温度灵敏度性能检测实验测试数据

温度/℃	镀铜光纤 Bragg 光栅/pm	镀镍光纤 Bragg 光栅/pm	裸光纤 Bragg 光栅/pm
10	1539245	1537465	1533572
20	1539396	1537589	1533675
30	1539541	1537712	1533769
40	1539697	1537841	1533873
50	1539843	1537967	1533962
60	1539998	1538091	1534068
70	1540139	1538213	1534170
80	1540291	1538334	1534274



1—裸光纤;2—镀镍光纤;3—镀铜光纤

图 2 光纤温度敏感性拟合直线

由图 3 中可以看出,根据实验数据拟合的相关直线可满足要求,同时得到的裸光纤光栅、镀镍光纤光栅和镀铜光纤光栅的温度灵敏度系数分别为 9.97、12.46 pm/℃ 和 14.96 pm/℃,化学镀镀铜处理后的光栅灵敏度大约是普通裸光栅的 1.5 倍,是镀镍光纤光栅的 1.2 倍。试验结果表明,经过化学镀铜处理的光纤光栅温度灵敏性相对于裸光纤和镀镍光纤都有显著提高。

3 结论

通过正交试验得到其最优的工艺参数为:硫酸铜的质量浓度为 12 g/L,甲醛的体积分数为 25 mL/L,酒石酸钾钠的质量浓度为 30 g/L,氢氧化钠的质量浓度为 8 g/L,碳酸钠的质量浓度为 1 g/L,氯化镍的质量浓度为 1.5 g/L,pH 为 12.5,温度为 35℃。

通过化学镀试验成功获得镀铜层,并通过相关试验检测证明所获镀层具有高结合力和良好的可焊性。

(3)通过温度性能测试,证明化学镀铜后的 Bragg 光栅的温度灵敏性显著提高,测试得到其温度灵敏度系数为 14.96 pm/℃,大约是普通 Bragg 光栅的 1.5 倍。表面化学镀铜后的光纤 Bragg 光栅温度敏感性增加,使用范围增大,具有较高的应用价值。

参考文献

- [1] 李川,张以饷,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,2005.
- [2] 姚文历. 光纤光栅表面金属化研究[D]. 济南:山东大学,2013.5.
- [3] 张文禹. 光纤光栅表面金属化工艺研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.6.
- [4] 水彪. 金属化封装光纤光栅传感技术研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.5.
- [5] 钮东辉. 光纤布拉格光栅表面化学镀 Ni-Cu-P 合金[D]. 大连:大连理工大学,2009.6.
- [6] Lian J S, Li G I, Niu L I. Electroless Ni-P deposition plus zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20): 5956-5962.
- [7] Wonseok Chung, Donghoon Kang. Full-scale test of a concrete box girder using FBG sensing system [J]. Engineering Structures, 2008, 30(3): 643.
- [8] John Grunwald, Tel Aviv. Metalization of optical fibers: US, 2003/0173226A1 [P]. 2003-09-18.
- [9] Yang X F, Zhao C L. The characteristics of fiber slanted gratings in multimode fiber [J]. Optics Communications, 2004, 229: 161-165.
- [10] 陈晋日. 镁、铝合金化学镀镍机理与工艺研究[D]. 长沙:湖南大学,2012.
- [11] 陈步明,郭忠诚. 化学镀研究现状及发展趋势[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(11): 11-25.
- [12] Rao Y J. Recent progress in applications of in fiber Bragg rating sensors[J]. Optimes and Lasers in Engineering, 1999, 31: 297-324.
- [13] Inuadi D. Monitoring of concreted bridged enduring construction [R]. Smart Structures and Materials, San Diego, 2002: 4696-5017.
- [14] 卫云鹤. 石英光纤化学镀技术研究[D]. 成都:电子科技大学,2000.
- [15] 曹晔,刘波,开桂云,等. 光纤传感技术研究现状及发展前景[J]. 传感器技术, 2005, 24(12): 02-11.
- [16] 李能斌,罗韦因,刘钧泉,等. 化学镀铜原理、应用及研究展望[J]. 电镀与涂饰, 2005, 36(10): 50-57.
- [17] Chanthit Yul Tamhy, et al. Fiber Bragg rating sensors for structural health monitoring of Tsing Ma bridge: Background and experimental observation [J]. Engineering Structures, 2006, 28: 648-659.
- [18] Rajini-Kumar R, Suesser M, Narayankhedkar K G, et al. Performance evaluation of meta-l coated fiber Bragg grating sensors for sensing cryogenic temperature [J]. Cryogenics, 2008, (4): 1. ■