化学镀钯拖缸现象的电化学研究

郑沛峰，胡光辉，崔子雅，潘湛昌，郝志峰

（广东工业大学 轻工化工学院，广州 510006）

摘要：目的 用电化学的方法探究化学镀钯出现拖缸现象的原因 **方法** 通过开路电位方法探测化学镀钯的引发过程，利用线性扫描伏安法测量极化曲线。在测量阳极极化曲线时不加入钯盐；在测量阴极极化曲线时，不加入次亚磷酸钠。分别求得次亚磷酸钠的起始氧化的电位（E_O）、钯离子的起始还原电位（E_R）随温度变化的关系曲线，以及甘氨酸浓度对 E_O 和 E_R 的影响，并且采用化学镀实验，研究钯层厚度变化与甘氨酸浓度的关系。**结果** 发现第 1 次使用和多次使用的化学镀钯液对引发钯沉积的快慢存在差异，即存在拖缸现象。在镀钯过程中，温度越高，镀液活性越强，越不容易出现拖缸现象，同时稳定性也会下降。在电化学实验中发现，E_O 随着温度的升高而负移，E_R 随着温度的升高而正移，二者的差值$|\Delta E|$总体上随着温度的升高而减小。ΔE 可以反映镀液的稳定性和衡量化学镀钯引发的难易程度。$\Delta E<0$ 意味着镀液稳定，化学镀钯需要在催化剂表面引发。当$|\Delta E| \leqslant 0.73$ V 时，化学镀钯可以正常引发。当$|\Delta E| > 0.73$ V 时，引发过程存在拖缸现象。甘氨酸的浓度可以影响 ΔE。当甘氨酸的质量浓度接近 10 g/L 时，拖缸现象不明显，无甘氨酸或者其质量浓度大于 20 g/L 时，容易出现拖缸现象。**结论** ΔE 的值与化学镀钯液的稳定性和拖缸现象是否发生有关。

关键词：拖缸；化学镀钯；开路电位；线性扫描伏安法；稳定性

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2023)02-0377-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.036

Electrochemical Study on Dummy Plating in Electroless Palladium Plating

ZHENG Pei-feng, HU Guang-hui, CUI Zi-ya, PAN Zhan-chang, HAO Zhi-feng

(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the causes of dummy plating in palladium plating process by electrochemical methods and explore the electrochemical relationship behind the dummy plating. The initiation process of electroless palladium plating was probed by the electrochemical open-circuit potential, and the linear scanning voltammetry was taken to measure polarization curves. During measurement of anodic polarization curve, palladium salt was not added, while during measurement of cathodic polarization curve, sodium hypophosphite was not added. The onset oxidation potential of sodium hypophosphite (E_O) and the onset reduction potential of palladium ion (E_R) with temperature, as well as the effect of glycine concentration on

收稿日期：2022–01–28；**修订日期：**2022–05–19

Received：2022-01-28；**Revised：**2022-05-19

作者简介：郑沛峰（1998—），男，硕士生，主要研究方向为表面处理。

Biography：ZHENG Pei-feng (1998-), Male, Postgraduate, Research focus: surface treatment.

通讯作者：胡光辉（1975—），男，博士，副教授，主要研究方向为电化学。

Corresponding author：HU Guang-hui (1975-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: electrochemistry.

引文格式：郑沛峰，胡光辉，崔子雅，等. 化学镀钯拖缸现象的电化学研究[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 377-385.

ZHENG Pei-feng, HU Guang-hui, CUI Zi-ya, et al. Electrochemical Study on Dummy Plating in Electroless Palladium Plating[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 377-385.

E_O and E_R, were determined respectively by linear scanning voltammetry. In addition, the relationship between the variation of palladium layer thickness and glycine concentration was also investigated by electroless plating experiments. It was found that there was a difference in the rapidity of initiating palladium deposition between the first use and multiple uses of the electroless palladium plating solution, i.e., there was dummy plating. When the palladium plating solution was used for the first time, there was no palladium initiation for 900 s. When the palladium plating solution was used for the second time, the palladium initiation appeared at 500 s. When the palladium plating solution was used for the third time, the palladium initiation was even advanced to 200 s. In the process of palladium plating, the higher the temperature, the more active the plating solution was, and the less likely it was to show dummy plating, but the stability also decreased. After the onset potentials separately in the experiments of polarization curves measured by linear scanning voltammetry were obtained, the onset oxidation potential of sodium hypophosphite (E_O) shifted negatively with increasing temperature and the onset reduction potential of palladium ion (E_R) shifted positively with increasing temperature, and the difference between the E_O and E_R ($|\Delta E|$) decreased with increasing temperature. The ΔE was the electrochemical information of the electroless palladium plating solution, and also revealed the stability of the plating solution and measured the ease of electroless palladium plating, i.e., the ΔE was associated with the dummy plating. The $\Delta E<0$ indicated that the plating solution was stable and electroless palladium plating needed to be initiated on the surface of the catalyst, while $\Delta E>0$ indicated that the plating solution was unstable and would spontaneously decompose, preventing selective deposition on the surface of the part to be plated. The electroless palladium plating could be initiated normally when $|\Delta E|\leqslant 0.73$ V, while the initiation process showed dummy plating when $|\Delta E|>0.73$ V. The concentration of glycine could affect ΔE. When the concentration of glycine was close to 10 g/L, the dummy plating was not obvious, but when there was no glycine or its concentration was greater than 20 g/L, the deposition of palladium was not favored and the dummy plating was likely to occur. The value of ΔE is related to the stability of the electroless palladium plating solution and the occurrence of dummy plating.

KEY WORDS: dummy plating; electroless palladium plating; open-circuit potential; linear scanning voltammetry; stability

近年来，随着现代电子技术的飞速发展，印制电路板（Printed Circuit Board，PCB）制造技术也不断进步。传统的化学镀镍金（ENIG）工艺，由于金和镍存在较大的电位差，容易构成局部原电池，因此会发生“黑盘”现象[1-3]。化学镀镍/钯/金（ENEPIG）技术通过在镍层与金层之间引入钯层，可以有效避免该问题。ENEPIG 技术比 ENIG 工艺更为可靠，不仅不会发生“黑盘”现象，并且同样具有良好的可焊性，因此化学镀钯已经引起了人们的广泛关注[4-7]。在实际生产中，经常会发现新配置或者放置一段时间的镀钯液，需要先预镀一段时间，才能使镀液活化，即拖缸现象。在化学镀铜、化学镀钯应用中，开缸时往往需要对镀液进行拖缸，以提高镀液的活性[8-10]。目前，尚无拖缸现象产生的原因或者作用机理等方面的报道。

可以采用电位分析法研究化学镀液的稳定性、金属沉积、催化作用等[11-13]。开路电位法是一种测量电极表面电位变化且无电流通过的电化学测试方法[14-15]，它可以用于探究无外加电源的化学镀过程，追踪其开路电位的变化情况。由此可见，可以采用开路电位法来监测化学镀钯液的活性、钯的沉积过程。

电化学机理认为，化学镀过程的开路电位实为混合电位，因为反应表面同时进行着相互独立的氧化反应和还原反应过程[16-17]。化学镀钯过程中的总反应见式（1）[18]。

$$Pd^{2+}+H_2PO_2^-+H_2O \rightarrow H_2PO_3^-+2H^++Pd \quad (1)$$

总反应包含 2 个电极反应，见式（2）—（3）。

$$Pd^{2+}+2e \rightarrow Pd \quad (2)$$

$$H_2PO_2^-+H_2O \rightarrow H_2PO_3^-+2H^++2e \quad (3)$$

可以采用线性扫描伏安法分别获得钯离子还原的起始电位 E_R、次亚磷酸钠氧化的起始电位 E_O，二者的差值 $\Delta E = E_R - E_O$，通过 ΔE 的大小和正负分析化学镀钯过程的难易、镀液的稳定性及拖缸现象产生的原因等。

1 试验

将紫铜基材（10 mm×20 mm×0.2 mm）经过碱洗、酸洗、微蚀及氯化钯活化处理后，在 85 ℃条件下进行化学镀镍，形成 Ni–P 层。化学镀镍液的组成：镍盐 0.15 mol/L、次亚磷酸钠 0.2 mol/L、络合剂 0.4 mol/L。其中，络合剂包括醋酸钠、DL–苹果酸、乙二胺四乙酸二钠等。

通过化学镀钯来获得钯层。制备化学镀钯液：将 0.05 g 氯化钯用 100 mL 去离子水溶解后，加入 2 g 络合剂，络合剂包括氯化铵、乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸钠、甘氨酸；搅拌至完全溶解后，用氨水调节 pH 至 7.8~8.0；加入 0.3 g 次亚磷酸钠。在 60 ℃下进行化学镀钯，直至镀层厚度达到 0.2 μm。

分别以 Ni–P 镀层和钯镀层为研究电极，在化学镀钯液中进行开路电位测试。在测量阳极极化曲线时（由负往正扫描，10 mV/s），不加入钯盐；在测量阴极极化曲线时（由正往负扫描，10 mV/s），不加入次亚磷酸钠。改变温度、甘氨酸浓度，得到阴极和阳极的极化曲线，由急剧上升的直线部分反向外推，获得 $I\rightarrow 0$ 时的电压，分别求得 E_R 和 E_O[19-20]。

采用荷兰飞纳（Phenom World）XL 型扫描电镜（SEM）观察镀层的表面形貌，并采用其附带的能量色谱仪（EDS）分析镀层的元素分布。用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 760E 电化学综合测试仪进行电化学实验，采用三电极体系。以饱和甘汞电极为参比电极（如无特别说明，文中电极电势均相对于饱和甘汞电极，即 vs. SCE），采用铂电极为辅助电极，将 Ni–P 镀层（在紫铜上化学镀 Ni–P，暴露面积为 1 cm^2）、钯镀层（在 Ni–P 层上化学镀钯层，暴露面积为 1 cm^2）作为研究电极。

2　结果及分析

2.1　钯电极的开路电位测试

由图 1a 可知，当钯电极浸入化学镀钯液中时，钯电极的开路电位迅速变负，至−0.2 V，接着电位以较缓慢的速度逐渐下降，下降至−0.3 V 耗时 250 s；在电位降至−0.3 V 左右时，开路电位以较快的速度降至−0.64 V，耗时约 100 s。此时开路电位出现了一个平台，另外随着时间的延长，开路电位基本无变化。

结合实验观察，上述开路电位变化过程对应如下几个步骤。首先，将钯电极从空气中转移至镀液，开路电位有一个响应过程，即起始电位迅速下降的阶段；其次，当开路电位降至−0.2 V 时对应钯电极在完整镀钯液中的电极电位，这一电位可以通过图 1b 验证。如图 1b 所示，当镀钯液中不含次亚磷酸钠但其他组分齐全时不会发生化学镀钯，因此可以观察到钯电极在此溶液中电位稳定，其开路电位稳定在−0.15 V 左右。

在完整的化学镀钯液中，以次亚磷酸钠为还原剂，钯可以催化次亚磷酸钠的氧化，在次亚磷酸钠氧化时会释放出电子，从而使钯电极的电位逐渐负移。当开路电位负移至−0.3 V 时，由于参与反应的次亚磷酸钠的数量增多，电位开始快速下降，当降至−0.64 V 时，化学镀钯过程被完全引发，因此开路电位稳定，不随时间而变化。

2.2　Ni–P 电极开路电位测试

为了表征钯在 Ni–P 层表面的沉积过程，探究镀钯液的活性变化规律，在 60 ℃的恒温条件下，将同一杯化学镀钯液连续进行 3 次时间为 900 s 的开路电位测试，每次的研究电极均为新镀的 Ni–P 层。如图 2a 所示，当镀钯液中不含钯盐时，电位负移至–0.5 V 左右时达到一个电位平台，该电位平台反映了 Ni–P 镀层的稳定电位状态。

在完整的化学镀钯液中进行化学镀钯实验时发现，第 1 次化学镀钯时，电极电位长时间未降至–0.64 V，仅维持在–0.5 V 左右，意味着化学镀钯过程未发生，如图 2b 所示。紧接着进行第 2 次化学镀钯，其开路电位–时间曲线如图 2c 所示。电位在–0.5 V 的平台停留约 400 s 后，电位开始快速下降，经过 80 s 左右后电位降至–0.77 V。之后电位稍有上升，但总体维持在–0.72 V 左右。可以认为，电位在–0.72~–0.77 V 之间为化学镀钯过程。由于化学镀钯过程被成功引发，次亚磷酸钠持续氧化，释放电子，因此电位降至–0.70 V 以下。当 Ni–P 层表面覆盖越来越多的钯颗粒时，由于钯电极电位较正，会引起电位缓慢正向偏移。随后再进行第 3 次化学镀钯过程，实验发现电位仅在–0.5 V 附近短暂停留，随后在 150 s 左右的时间内降至–0.75 V，预示着化学镀钯过程被成功引发，如图 2d 所示。

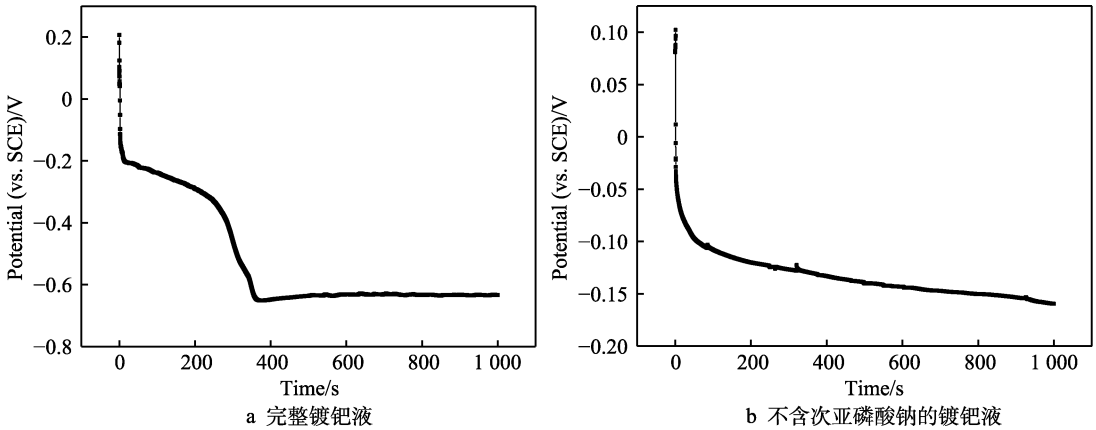


图 1　镀钯层作为研究电极时化学镀钯过程的电位–时间曲线

Fig.1 Potential-time curves of the electroless palladium plating process when the palladium plated layer is used as the working electrode: a) complete palladium plating solution; b) palladium plating solution without sodium hypophosphite

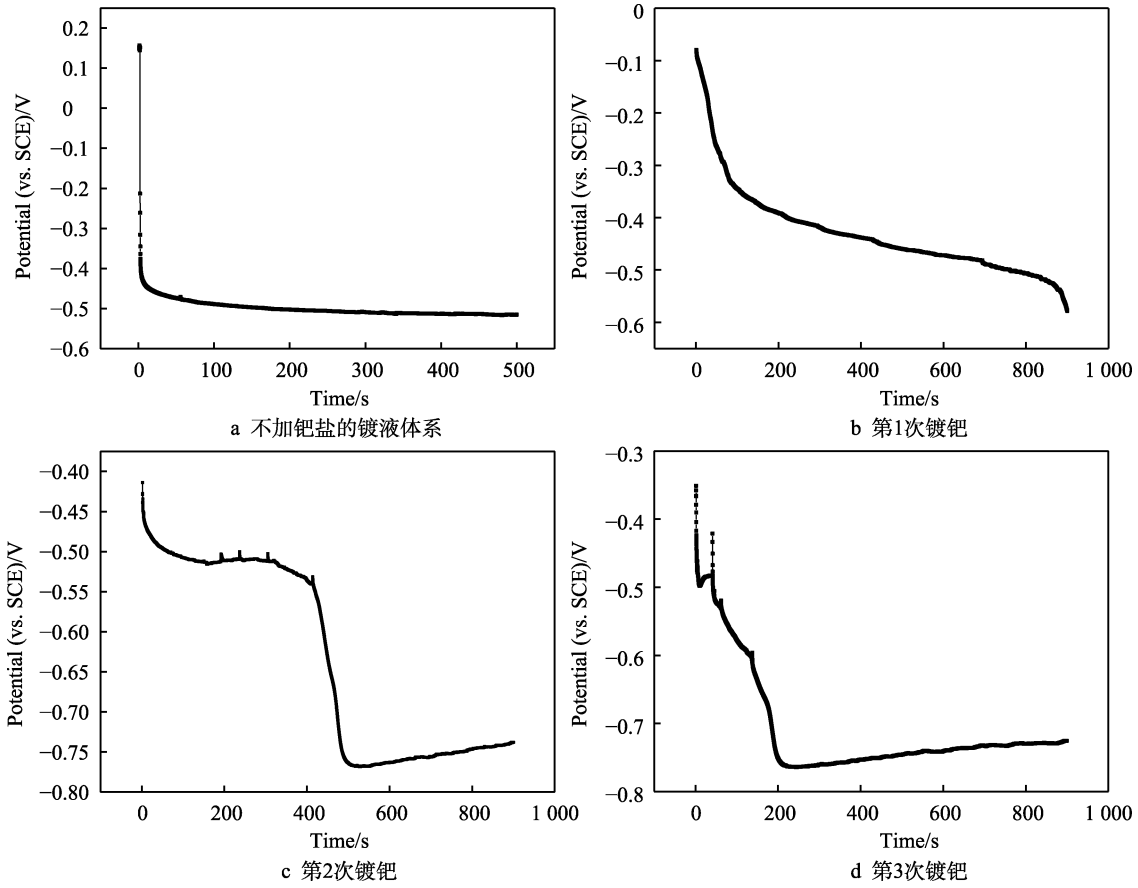


图 2　将 Ni–P 层作为研究电极时化学镀钯过程中的电位–时间曲线。

Fig.2 Potential-time curves during electroless palladium plating when Ni-P layer is used as the working electrode: a) plating solution without palladium salt; b) the 1st palladium plating; c) the 2nd palladium plating; d) the 3rd palladium plating

化学镀钯液需要多次使用才能快速引发化学镀钯过程被称为“拖缸”现象，拖缸可以提升化学镀钯液的活性。为了挖掘拖缸的原因，进行了起始电位的测试实验。

2.3　不同镀钯次数的镀层表面形貌及其元素分析

图 3a、b、c 分别对应图 2b、c、d 中 600 s 时的表面状态。由图 3 可以看出，在第 1 次镀钯时（如图 3a 所示），表面都是镍镀层的胞状颗粒。由于在 600 s 时镀液尚处于未活化状态，钯无法在 Ni–P 层上沉积，钯的质量分数为 0%；在第 2 次镀钯时（如图 3b 所示），表面已经有少许钯颗粒。由于镀液刚开始活化，钯在 Ni–P 层上只沉积了一小部分，钯的质量分数为 9.80%；在第 3 次镀钯时（如图 3c 所示），表面几乎被钯覆盖，相对平整。由于镀液已经活化，钯在 Ni–P 层上大面积沉积，钯的质量分数为 69.31%。结合图 2—3 及表 1 可知，在同样施镀时间下，随着镀钯液使用次数的增加，在施镀时间相同的情况下钯沉积速度逐渐提升。

2.4　次亚磷酸钠的起始氧化电位

研究表明[21]，次亚磷酸钠的氧化范围在−0.2~0.4 V（vs. NHE）之间，相当于−0.44~0.16 V（vs. SCE），因此文中采用线性扫描伏安法测量时，将电位范围设定为−0.55~0.40 V（vs. SCE）。由图 4a 可知，次亚磷酸钠氧化的阳极极化曲线随着温度的升高逐渐往左移动，意味着次亚磷酸钠阳极氧化的去极化能力得到增强，即温度越高越有利于次亚磷酸钠的氧化。在温度为 60 ℃以内时，−0.35 V 处并未出现氧化峰，而当温度升至 65 ℃以上时才出现氧化峰，对应的是镍基材的氧化。也可以比较次亚磷酸钠阳极氧化的起始电位（E_O），从而判断次亚磷酸钠氧化的难易程度。如图 4a 所示，将阳极极化曲线电流快速上升的直线部分外延，并与 I=0 的水平线相交，交点位置对应的电位即次亚磷酸钠氧化的起始电位。每条极化曲线都能得到一个起始电位，可以得到 E_O 随着温度的升高而减小的关系，如图 4b 所示。次亚磷酸钠的电极电势随着温度变化，根据还原式可写出如下的能斯特方程，见式（4）—（5）。

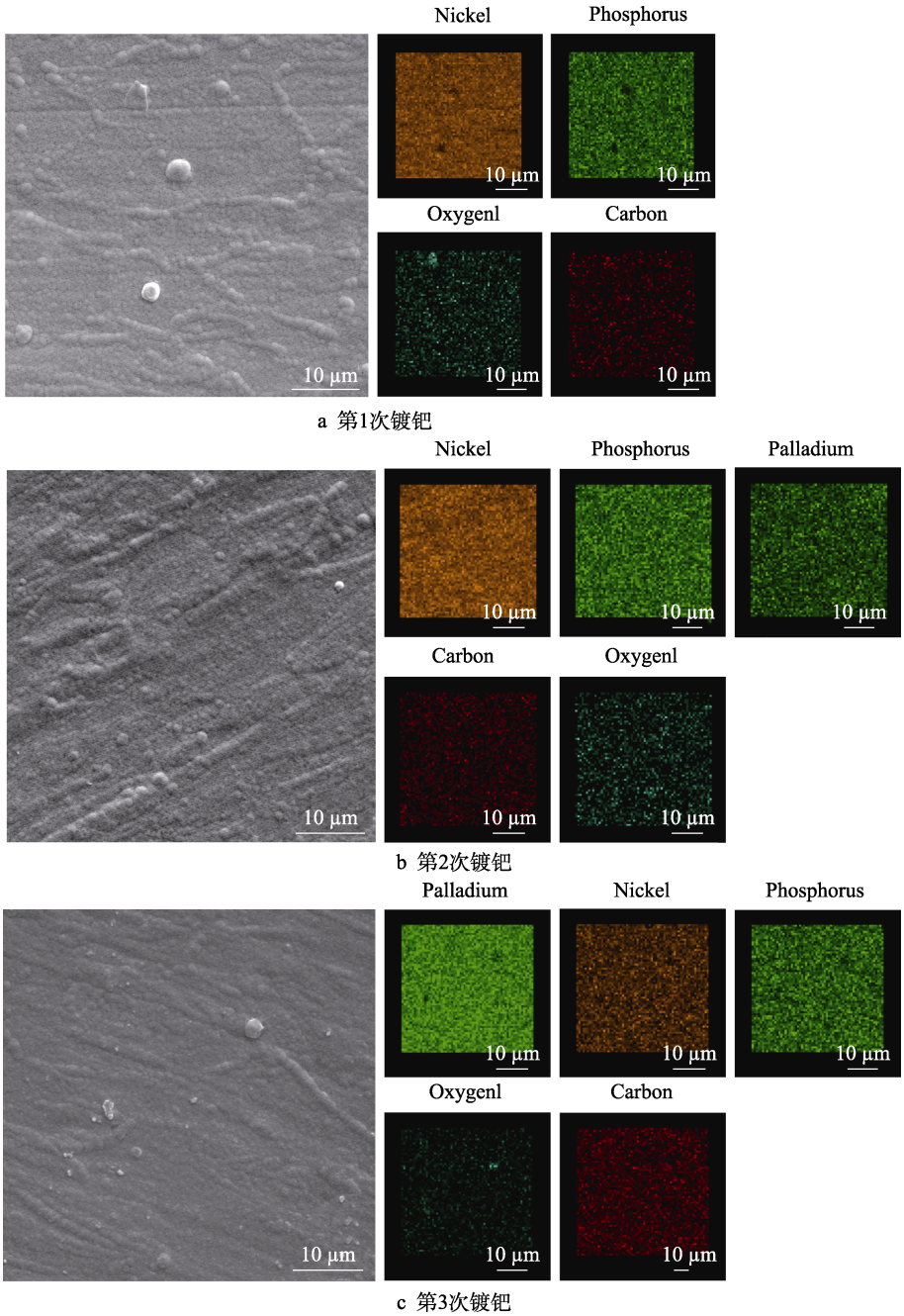


图 3　不同镀钯次数的镀层 SEM 和 EDS 图

Fig.3 SEM and EDS images of the plated layers after different times of palladium plating: a) the 1st palladium plating; b) the 2nd palladium plating; c) the 3rd palladium plating

表 1　不同镀钯次数下的镀层表面成分

Tab.1 Surface composition of plated layers after different times of palladium plating

wt.%

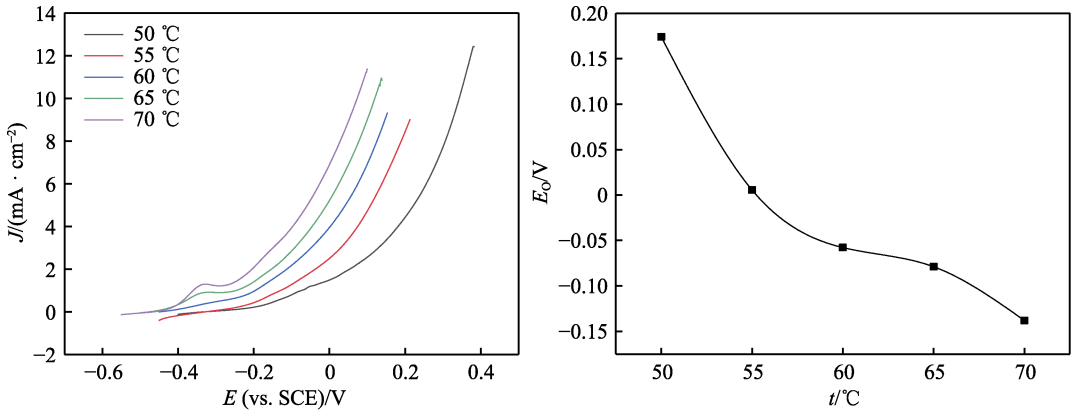
Times of palladium plating	Ni	P	Pd	C	O
1	86.98	11.86	0.00	0.27	0.88
2	77.78	11.40	9.80	0.60	0.42
3	20.03	7.31	69.31	0.93	2.42

$$H_2PO_3^- + H_2O + 2e \rightarrow H_2PO_2^- + 2OH^- \quad (4)$$

$$E_O = E^\theta - \frac{RT}{nF}\ln\frac{\alpha_{H_2PO_2^-}\cdot\alpha_{OH^-}^{\ 2}}{\alpha_{H_2PO_3^-}} \quad (5)$$

式中：E_O 为次亚磷酸钠阳极氧化的起始电位；E^θ 为标准电极电势；R 为通用气体常数；T 为热力学温度；F 为法拉第常数；n 为转移电子数。

随着温度的升高，次亚磷酸钠氧化成亚磷酸钠的量会增多，二者的浓度比值与温度有关。总之，次亚磷酸钠的起始氧化电位随着温度的变化可以近似用能斯特方程描述，即随着温度的升高，起始氧化电位往负移。



a 随温度变化的阳极极化曲线　　b 阳极氧化起始电位E_O与温度的关系

图 4　次亚磷酸钠阳极氧化时随温度变化的电化学表征

Fig.4 Electrochemical characterization of the sodium hypophosphite with temperature during anodic oxidation: a) anodic polarization curves with temperature; b) relationship between anodic oxidation onset potential E_O and temperature

2.5　钯的起始还原电位

由图 5a 可知，钯离子阴极还原的起始电位（E_R）随着温度的升高而正移，其起始电位随着温度的变化曲线如图 5b 所示。E_R 随着温度的升高而正移，表明温度较高有利于钯离子的阴极还原，能够在更正的电位下发生得电子的还原反应。其原因可以近似用能斯特方程进行描述，见式（6）—（7）。由能斯特方程可知，温度升高及钯离子活度的增大都会使钯的电极电势增大。由于温度升高时，钯离子在溶液的活度亦会改变，因此活度和温度都会变化，能斯特方程可以总体描述钯还原的电极电势随温度升高而正移的趋势。

$$Pd^{2+}+2e\rightarrow Pd \tag{6}$$

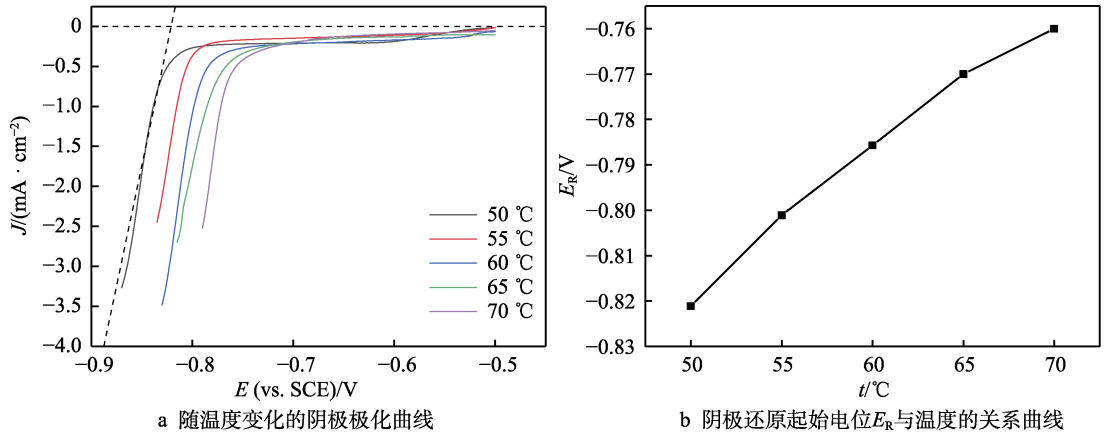
$$E_R=E^{\theta}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{1}{\alpha_{pd^{2+}}}=E^{\theta}+\frac{RT}{2F}\ln\alpha_{pd^{2+}} \tag{7}$$

式中：E_R 为钯离子阴极还原的起始电位；E^{θ} 为标准电极电势；R 为通用气体常数；T 为开尔文温度；F 为法拉第常数；n 为转移电子数量。

2.6　镀钯液的稳定与化学镀钯过程的引发

次亚磷酸钠氧化和钯离子还原的起始电位随温度的变化情况如图 6a 所示。在温度为 50~70 ℃时，$E_O>E_R$，它们的差值 ΔE 随着温度的升高而减小，如图 6b 所示。$E_O>E_R$ 的现象看似与化学镀钯的事实相矛盾，但其实不然，因为存在镀液稳定性和化学镀钯过程 2 个方面的事实。

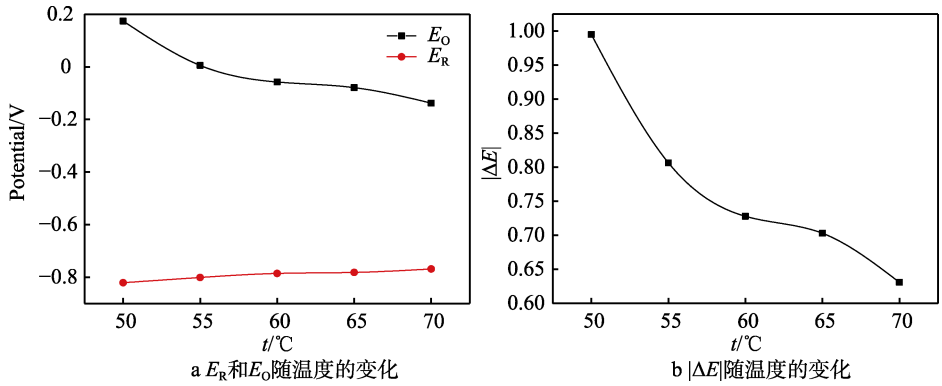
在加热时，如果化学镀钯液稳定且不分解，则溶液中不会发生次亚磷酸钠被钯离子氧化的现象。由 $E_O>E_R$ 的事实可知，在溶液中次亚磷酸钠的氧化电位比钯离子的还原电位更正，即 $\Delta E<0$，由于 $\Delta G=-zF\Delta E$，故 $\Delta G>0$，其中 ΔG 为吉布斯函数变，z 为反应转移的电子数，F 为法拉第常数，E 为电动势。由此可见，溶液中不会发生氧化还原反应，化学镀铜液中也存在类似现象[22-23]。在化学镀钯过程中，为了让钯离子能够从次亚磷酸钠得到电子，必须借助催化剂。在催化剂表面，次亚磷酸钠氧化的电位变得更负，甚至负于钯离子得电子的起始电位，即 $\Delta E>0$，故 $\Delta G<0$。在



a 随温度变化的阴极极化曲线　　b 阴极还原起始电位E_R与温度的关系曲线

图 5　钯离子阴极还原随温度变化的电化学表征

Fig.5 Electrochemical characterization of cathodic reduction of palladium ions with temperature: a) cathodic polarization curves with temperature; b) cathodic reduction onset potential E_R versus temperature curve



a E_R和E_O随温度的变化　　b $|\Delta E|$随温度的变化

图 6　起始电位与温度变化的关系曲线

Fig.6 Curves of onset potential versus temperature: a) variation of E_R and E_O with temperature; b) variation of $|\Delta E|$ with temperature

催化剂表面，次亚磷酸钠的氧化电位变得更负，相当于其电极电势的能带发生了弯曲，而钯离子还原的电极电势能带基本保持不变，如图 7 所示。在催化剂的作用下，发生了氧化还原反应。正是因为溶液中不会发生氧化还原反应，而催化剂表面才能发生氧化还原反应，所以化学镀钯液才能稳定存在，化学镀钯过程才具有选择性沉积的可能。

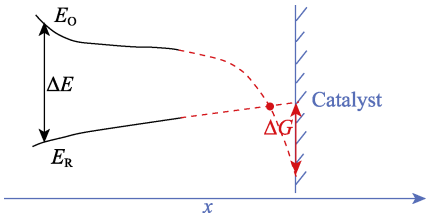
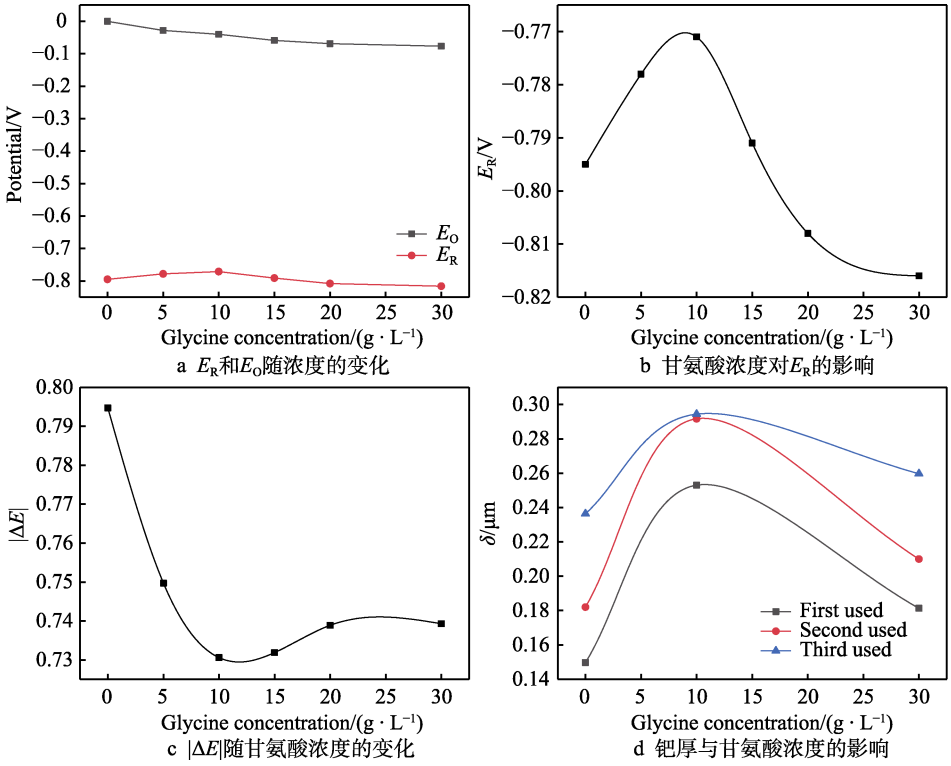


图 7　催化剂对 E_O 的影响示意图

Fig.7 Schematic diagram of the effect of catalyst on E_O

2.7　拖缸现象与 ΔE 的关系

通过实验发现，拖缸过程与$|\Delta E|$有着密切的关系。由图 6b 可看出，当温度升至 60 ℃时，可以发生化学镀钯过程，其对应的$|\Delta E|$为 0.73 V；当温度为 55 ℃时，化学镀钯过程进行得较缓慢，其对应的$|\Delta E|$为 0.81 V。为了验证拖缸现象与$|\Delta E|$有关，在 60 ℃条件下进行实验后发现，甘氨酸的用量可以影响$|\Delta E|$。由图 8a 可以看出，E_O 随着甘氨酸浓度的增大



a E_R和E_O随浓度的变化　　b 甘氨酸浓度对E_R的影响

c $|\Delta E|$随甘氨酸浓度的变化　　d 钯厚与甘氨酸浓度的影响

图 8　钯厚与甘氨酸浓度的影响

Fig.8 Effect of glycine concentration on palladium layer thickness: a) variation of E_R and E_O with concentration; b) effect of glycine concentration on E_R; c) variation of $|\Delta E|$ with glycine concentration; d) effect of glycine concentration on palladium thickness

而减小，即表明甘氨酸对次亚磷酸钠的氧化具有促进作用，并且甘氨酸在化学镀铜、化学镀 Ni–P 过程中都具有一定的加速作用[24-25]。然而，钯沉积的起始电位 E_R 随着甘氨酸浓度的增大会出现极大值现象，如图 8b 所示。即当甘氨酸的质量浓度小于 10 g/L 时，$|\Delta E|$随着甘氨酸浓度的增大而减小，这有利于化学镀钯的引发。

拖缸现象与$|\Delta E|$、E_R有一定的关联。在甘氨酸的质量浓度为 0 g/L 时，$|\Delta E|$较大，约为 0.795 V，存在拖缸现象。在加入甘氨酸 5~15 g/L 时，由于甘氨酸具有促进次亚磷酸钠氧化和钯沉积的作用，所以$|\Delta E|$逐渐减至 0.73 V 左右，E_R出现先增大后减小的趋势，如图 8b、c 所示。在质量浓度 5~10 g/L 范围内未出现明显的拖缸现象。当甘氨酸的质量浓度增至 20、30 g/L 时，出现了明显的拖缸现象。由于$|\Delta E|$变化不大，而 E_R 变得更负，表明甘氨酸对钯离子的络合作用大于其促进作用，从而导致拖缸现象的发生。仅改变甘氨酸的浓度，在 60 ℃下化学镀钯 20 min 所得到的钯层厚度也证明了这一点（图 8d）。由图 8d 可知，在第 1 次使用时，化学镀钯层的沉积速度比第 2 次、第 3 次更慢，也表明前期存在拖缸现象，导致速度变慢。此外，在甘氨酸的质量浓度为 10 g/L 时，第 2 次、第 3 次的沉积速度接近，说明在此甘氨酸浓度下不容易出现拖缸现象。

拖缸现象之所以能够加速化学镀钯的引发过程，推测是因持续进行的拖缸过程，会逐渐增加还原剂氧化中间物的活化分子数，类似于化学镀铜过程[26]，且化学镀钯的反应中间物也可以累积，这些因素有利于化学镀钯的引发，从而缩短了引发时间。

3 结论

1）开路电位表明，第 1 次使用和多次使用的化学镀钯液引发钯沉积的快慢存在差异，揭示了化学镀钯过程中的拖缸现象。

2）存在拖缸现象的原因与次亚磷酸钠氧化的起始电位（E_O）、钯离子还原的起始电位（E_R），以及它们的差值有关。$\Delta E<0$ 表明化学镀钯液稳定，氧化还原反应不能在溶液中进行，只有在催化剂的表面才能发生化学镀钯过程。

3）通过温度影响实验发现，在$|\Delta E|\leqslant 0.73$ V 时，化学镀钯可以正常被引发，而在$|\Delta E|>0.73$ V 时，引发过程存在拖缸现象。

4）甘氨酸的浓度是影响拖缸与否的因素之一，在无甘氨酸或者其质量浓度大于 20 g/L 时，不利于钯的沉积，易出现拖缸现象。

参考文献：

[1] GOOSEY M. Factors Influencing the Formation of "Black Pad" in Electroless Nickel-Immersion Gold Solderable Finishes—A Processing Perspective[J]. Circuit World, 2002, 28(3): 36-39.

[2] LIN Chi-pu, CHEN C M. Solid-State Interfacial Reactions at the Solder Joints Employing Au/Pd/Ni and Au/Ni as the Surface Finish Metallizations[J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52(2): 385-390.

[3] 文明立, 赵超, 杨义华, 等. 工艺条件对线路板化学镀钯的影响[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(12): 20-25.
WEN Ming-li, ZHAO Chao, YANG Yi-hua, et al. Effect of Process Conditions on Electroless Palladium Plating on Circuit Boards[J]. Plating & Finishing, 2020, 42(12): 20-25.

[4] YOON J W, BACK J H, JUNG S B. Comparative Study of ENEPIG and Thin ENEPIG as Surface Finishes for SAC305 Solder Joints[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(6): 4724-4731.

[5] VIANCO P T. An Overview of Surface Finishes and Their Role in Printed Circuit Board Solderability and Solder Joint Performance[J]. Circuit World, 1999, 25(1): 6-24.

[6] WANG Wei-qiang, CHOUBEY A, AZARIAN M H, et al. An Assessment of Immersion Silver Surface Finish for Lead-Free Electronics[J]. Journal of Electronic Materials, 2009, 38(6): 815-827.

[7] KIM J H, YU Jin. Black Pad Susceptibility of the Electroless Ni Films[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(11): 4335-4343.

[8] LOGAN E, SHARMA T, BRÜNING F, et al. The Effect of Ni on the Kinetics of Electroless Cu Film Deposition[J]. Thin Solid Films, 2017, 626: 131-139.

[9] 贾莉萍, 陈苑明, 王守绪. 化学镀镍镀钯浸金表面处理常见品质缺陷及解决方案[J]. 印制电路信息, 2017, 25(6): 19-24.
JIA Li-ping, CHEN Yuan-ming, WANG Shou-xu. The Common Quality Defects of ENEPIG and Solutions[J]. Printed Circuit Information, 2017, 25(6): 19-24.

[10] 郑凡, 李思周. 一种 PCB 背光不良成因机理分析[J]. 印制电路信息, 2015, 23(7): 61-64.
ZHENG Fan, LI Si-zhou. The Root Cause Analysis of PCB Backlight Defect[J]. Printed Circuit Information, 2015, 23(7): 61-64.

[11] INOUE F, PHILIPSEN H, RADISIC A, et al. Electroless Copper Bath Stability Monitoring with UV-VIS Spectroscopy, pH, and Mixed Potential Measurements[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(7): D437-D441.

[12] KAZIMIERCZAK H, ŚWIĄTEK Z, OZGA P. Electrodeposition of Tin-Zinc-Bismuth Alloys from Aqueous Citrate-EDTA Baths[J]. Electrochimica Acta, 2020, 338: 135889.

[13] YANG Qiong, CHEN shi-rong, LUO guan-he, et al. Synthesis of Silver Cross-Linked Polyurethane Resin Catalyst and Its Application for Electroless Copper Deposition[J]. Advanced Materials Research, 2012, 550-553: 2019-2023.

（下转第 403 页）