

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.12.013

## 印制线路板的孔金属化技术的研究进展

孙鹏<sup>1</sup>, 沈喜训<sup>1,2,3,\*</sup>, 马祥<sup>4</sup>, 朱闫绍佐<sup>1</sup>, 徐群杰<sup>1,2,3</sup>

(1. 上海电力大学 环境与化学工程学院, 上海 200090; 2. 上海市电力材料防护与新材料重点实验室, 上海 200090; 3. 上海热交换系统节能工程技术研究中心, 上海 200090; 4. 上海航天信息基础研究所, 上海 201109)

**摘要:** 当前印制线路板的孔金属化主要通过化学镀铜工艺来实现。但其成分体系复杂, 工艺操作繁琐, 活化处理所需的贵金属成本高昂, 而且其使用的还原剂甲醛具有致癌性。显然, 这些不足已经无法满足印制线路板升级发展对表面处理的高要求。为此, 本文分析了近些年环保型化学镀铜、钯胶体工艺、黑孔化工艺以及导电聚合物工艺等新型的金属化工艺的研究现状及存在的问题, 并阐述了导电聚合物工艺的优越性和实用性。

**关键词:** 印制电路板; 孔金属化; 直接电镀; 导电聚合物; 黑孔化工艺

中图分类号: TN41

文献标识码: A

## Research progress in hole metallization technology for printed circuit boards

Sun Peng<sup>1</sup>, Shen Xixun<sup>1,2,3,\*</sup>, Ma Xiang<sup>4</sup>, Zhu Yanshaozuo<sup>1</sup>, Xu Qunjie<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power, Shanghai 200090, China; 3. Shanghai Engineering Research Center of Energy-Saving in Heat Exchange Systems, Shanghai 200090, China; 4. Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 201109, China)

**Abstract:** At present, the hole metallization of printed circuit boards is achieved through electroless copper plating process. However, this treatment process has a complex composition system and a cumbersome process and uses precious metals for activation and carcinogenic formaldehyde as a reducing agent. Obviously, these shortcomings are no longer to meet the high requirements for surface treatment in the upgrading and development of printed circuit boards. To this end, this article analyzes the research status and existing problems of new metallization processes such as environmentally friendly chemical copper plating, palladium colloid process, black hole process, and conductive polymer process in recent years, and elaborates on the advantages and practicality of conductive polymer process.

**Keywords:** printed circuit board; hole metallization; direct plating; conductive polymers; black hole process

收稿日期: 2023-04-03

修回日期: 2023-06-01

作者简介: 孙鹏(1998—), 男, 硕士在读, email: 2691522644@qq.com

\*通信作者: 沈喜训(1977—), 男, 博士, 副教授, email: shenxixun@shiep.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21972090), 上海市科委项目(19DZ2271100), 中国科学院学部咨询评议项目(2020-HX02-B-030)

印制电路板(简称PCB)是电子产品的关键互联部件,通过导通孔和导电路径实现了不同电子元器件的电气连接,被誉为“电子器件之母”。广泛应用于计算机、通信、自动化等现代化电子产业,PCB的框架通常是由环氧树脂和玻璃纤维构成的绝缘板<sup>[1]</sup>。随着电子产业的蓬勃发展,大规模生产的小巧而精致的电子设备更加需要高效可靠的生产方法。随着印制电路板的不断发展,其工艺也在不断进步。传统的孔金属化是指用化学方法将一层薄铜沉积在PCB的孔壁上,使顶层铜箔与底层铜相连接形成导电路径;直接金属化则是通过钎胶体、碳系材料或者导电聚合物作为导电层,替代化学铜层使孔壁导电。作为印制电路板的关键步骤之一,这项工艺决定了其电气连接的性能。当前,化学镀铜是实现印制线路板孔金属化的主要工艺,需要使用甲醛作为还原剂,并在镀液中添加络合剂等添加剂将铜离子在印制线路板孔内还原形成铜层<sup>[2]</sup>,化学镀铜的机理如图1所示。传统的化学镀铜体系不可否认促进了印制电路板行业的高速发展,但是其工艺复杂、镀液成分体系复杂,且含有致癌物质甲醛和多种有机络合剂,具有对环境造成严重污染、镀液不稳定、维护成本高等缺点<sup>[3]</sup>。

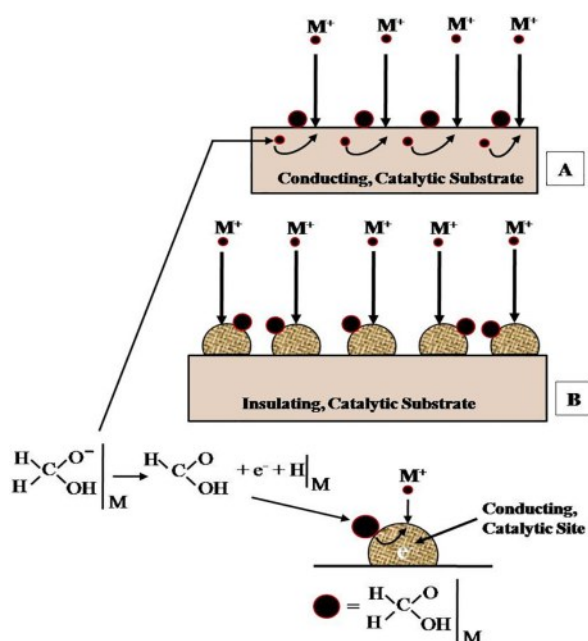


图1 利用甲醛作为还原剂化学沉积工艺示意图<sup>[4]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of the chemical deposition process using formaldehyde as a reducing agent<sup>[4]</sup>

因此,国内外研究学者开始寻找办法替代传统化学镀铜,1963年IBM公司Rodovsky等人<sup>[5]</sup>提出了关于直接金属化理论,利用胶体钯在通孔内沉积一层薄的钯金属膜,电镀后可直接形成导电铜层,受到了业界广泛关注,并在随后的数十年中快速发展,除此之外,科研人员还使用使用碳粉、石墨或石墨烯等碳系材料吸附在表面形成膜的黑孔化工艺和使用高分子导电聚合物的单体在绝缘表面通过涂覆、旋涂或者在表面氧化聚合等方法形成导电层的导电聚合物工艺。

## 1 环保型化学镀铜

1947年,Narcus等人<sup>[6]</sup>首次报道了化学镀铜后,以甲醛为还原剂的传统化学镀铜发展了数十年,已经形成了成熟的工艺,但甲醛被国际癌症研究机构(IARC)列为可能的人类致癌物,因此寻找甲醛的替代还原剂便成为了研究的重点。化学镀铜的工艺流程如图2所示。

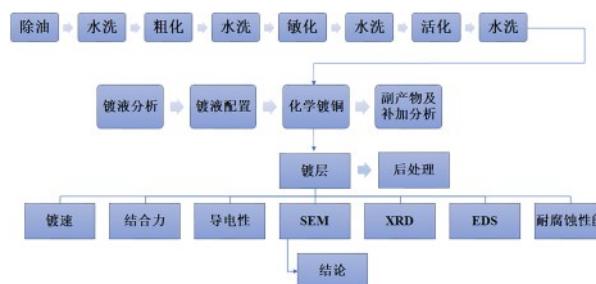


图2 化学镀铜工艺流程<sup>[7]</sup>

Fig.2 Chemical copper plating process<sup>[7]</sup>

Hung等人<sup>[8]</sup>报道了以次亚磷酸为还原剂的化学镀铜,在溶液中加入镍离子以用于促进自催化和连续电镀,同时加入硫脲或2-MBT用于稳定镀液。Karthikeyan等人<sup>[9]</sup>报道了以乙醛酸为还原剂的化学镀铜体系,优化了镀液配方,并对镀液温度、还原剂和络合剂的浓度等参数进行了研究。Touir等人<sup>[10]</sup>开发了一种还原剂为次亚磷酸钠的新的镀液配方,该配方允许在无甲醛的化学酸性溶液中沉积富铜Cu-Ni-P合金。杨防祖等人<sup>[11]</sup>提出了以次磷酸钠为还原剂,柠檬酸钠作为络合剂的化学镀铜体系,检测了温度、pH值、镍离子等因素对于体系的影响。Anik等人<sup>[12]</sup>报道了N-N二甲基甲酰胺对次亚磷酸作还原剂化学镀铜的影响,结果表明,DMF的加入使镀层颜色由深棕色变为亮铜色,且镀层均匀致

密。申晓妮<sup>[13]</sup>对次磷酸钠为还原剂的化学镀铜体系内络合剂的影响,分析了合剂乙二胺四乙酸二钠(EDTA·2Na)和酒石酸钾钠对化学镀速和镀液稳定性的影响。Nobari 等人<sup>[14]</sup>使用肼作为还原剂替代甲醛在玻璃基片上沉铜不仅缩短了预处理时间,避免了程序的复杂性,并且避免使用了昂贵的钯作为催化剂。李立清等人<sup>[15]</sup>研究了将聚乙烯吡咯烷酮和二苯胺磺酸钠作为添加剂用于新型次磷酸钠化学镀铜体系,深入研究了添加剂对于镀液的性能、沉积速率、沉铜表面质量及孔隙率、耐蚀性等的影响,并获得了最佳镀液配方。Huang 等人<sup>[16]</sup>开发了使用铜/甘油复合溶液,并优化了镀膜工艺参数,研究得到了电镀速率和分解时间的最佳工艺参数组合。环保型化学镀铜虽然替换了有毒的还原剂甲醛,但并没有改善其复杂的工艺流程,也没有减少能源的消耗,仍然存在显著的问题。

## 2 钯胶体孔金属化工艺

钯胶体工艺是与传统化学镀铜的敏化-活化工工艺类似,是利用钯及钯盐,在溶液中添加表面活性剂或者还原剂等添加剂使其吸附到 PCB 孔壁生成导电膜从而实现孔导电化。首先,通过化学粗化使绝缘基材表面产生微小孔穴并产生  $\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$  或  $-\text{CONH}_2$  等活性基团,然后经过活化的钯锡胶体吸附在具有极性基团的塑料表面上,解胶后铜离子与二价的锡离子进行置换反应,还原为铜并形成铜层以进行后续的电镀,其原理如图 3 所示。但是为了增强 PCB 孔壁内的导电性,钯胶体工艺中采用高浓度的钯胶体,钯胶体粒径更小。1991 年,Macdermid 公司发明了用于 PCB 的通孔电镀 Phoenix 工艺<sup>[17]</sup>。随后,科研人员又通过工艺调控来进一步提高胶体钯活化工艺的金属化能力,仍然采用 Pd/Sn 胶体作为活化剂,主要差异是采用促进步骤,使用高浓度钯盐形成活性位点,直接电沉积代替化学镀铜<sup>[18]</sup>。Chou 等人<sup>[19]</sup>提出了一种以 Pd/Sn 激发剂和硫化物强化为基础的提高直接电镀速度的方法,其认为电镀前在  $75\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 2 min,可大大加快 Pd/Sn 胶体基直接电镀的速度。王桂香等人<sup>[20]</sup>对在 ABS 塑料上直接电镀用胶体钯催化剂通过 UV-vis、纳米粒度分析仪和 XRF 等方法对其胶体钯催化剂的分散性及其与催化能力的关系进行了研究;采用液相还原法制备了数款不同分散性的胶体催化剂,并对溶

液进行了表征,分散性好的胶体钯溶液的紫外-可见吸收峰变宽,经过活化可以进行直接电镀。

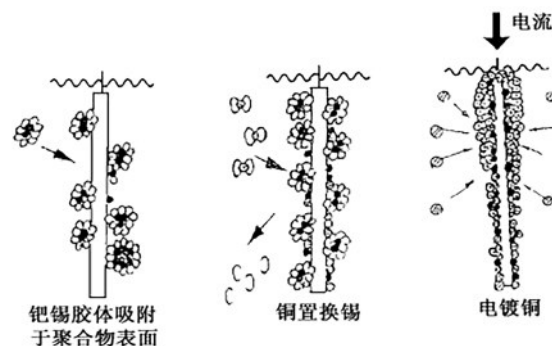


图 3 钯胶体工艺原理示意图<sup>[21]</sup>

Fig.3 Schematic diagram of palladium colloid process principle<sup>[21]</sup>

钯胶体直接电镀工艺虽然避免使用了有毒的甲醛和部分络合物,并且具有污染小、易操控等优点,但是钯胶体工艺的活化剂采用的高浓度的胶体钯,使其处理成本昂贵,限制了其在市场中的广泛应用。

## 3 黑孔化孔金属化工艺

黑孔化工艺是一种使用的导电基质为石墨或炭黑,将其处理成分散悬浮液,对孔进行导电化处理的方法,其关键技术在于黑孔化溶液分散剂进行石墨或者炭黑的分散,然后使用表面活性剂活化基材表面和孔壁,使石墨或者炭黑通过库仑力作用能够吸附在经过处理的孔壁上,形成导电层,此工艺流程如图 4 所示。但实际上这种孔壁和石墨(炭黑)的相互作用是有机官能团发生了化学反应<sup>[22]</sup>。

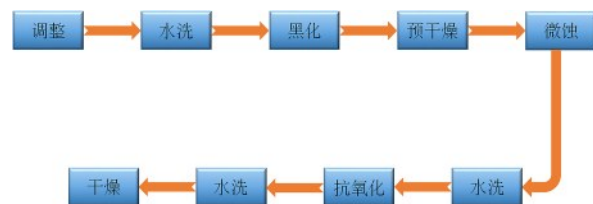


图 4 黑孔化工艺处理流程图<sup>[21]</sup>

Fig.4 Black porosity process treatment flow chart<sup>[22]</sup>

黑孔化工艺早在上世纪 80 年代, OlinHunt 公司<sup>[23-25]</sup>就发表了一系列有关于导电炭黑的分散液进行直接电镀的相关专利,随着时代进步和科研人员的不断探究,导电基质以不再局限于导电碳黑,慢慢出现了导电碳黑与石墨的混合基质。这项技术成本低廉,操作简单,受到了广泛关注。瑞士 JKEM 公



司<sup>[22]</sup>开发出一款命名为 Viaking 的以导电性更优异的石墨为导电基质的黑孔液,这是一种石墨构成的弱碱性导电胶体。其中石墨和特殊有机粘结剂结合在一起,显示负电性,能吸附在经除油调整后的孔壁上,该处理液是以石墨为导电基质制备导电处理液的成功范例。段远富等人<sup>[26]</sup>开发出一款纳米碳黑孔液,采用精细的炭黑粉(颗粒直径为  $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ ),其粒径小的优点克服了传统黑孔液采用大颗粒石墨时不易清洗和采用炭黑时不易分散的缺点,超越了传统黑孔化技术。遇世友等人<sup>[27-28]</sup>开发出以碳黑为导电基质,采用非离子表面活性剂 TX-100(辛基苯基聚氧乙烯醚)分散碳黑的黑孔液配方,当石墨加入量占总碳含量 20.0% 时,电镀 10 min 后铜覆盖率可达 95% 以上。随后研发出以氧化石墨烯作为导电基质,使用阳离子聚丙烯酰胺处理基材,使氧化石墨烯快速通过静电作用自组装在基材上的技术,其吸附机理如图 5 所示。

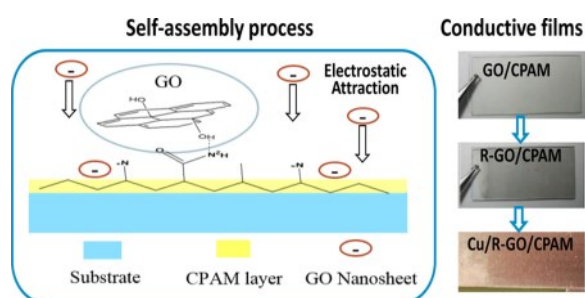


图5 氧化石墨烯在阳离子聚丙烯酰胺表面吸附机理<sup>[28]</sup>

Fig.5 Adsorption mechanism of graphene oxide on the surface of cationic polyacrylamide<sup>[28]</sup>

黑孔化工艺操作简单、环境污染很小、药液稳定性高,在现如今应用前景十分广阔,随着科研人员不断深入研究,国内已有不少厂家使用黑孔化工艺进行挠性电路板的孔金属化。对于黑孔化工艺的应用研究仍然在进行中,但在印制电路板上的应用还有很多改进的地方。其处理高频板效果差、处理多层板效果尚无可靠验证<sup>[29]</sup>等现状限制了其发展,具体来说就是,在微蚀刻过程中黑孔化工艺易形成楔形空腔,另外,导电碳层使用的碳粉的导电能力会稍弱于沉积铜层,导致后续电镀能力不足。

#### 4 导电聚合物孔金属化工艺

1993 年的 Blasberg Oberflächentechnik GmbH 公司专利 US5194313<sup>[30]</sup>详细介绍了结合化学铜工艺

的高分子孔金属化技术:首先使用含氮的碱性水溶液对基材表面及孔壁进行活化,并除去油污等污染物,然后在碱性条件下使用高锰酸钾对孔壁进行氧化处理,再在孔壁上进行吡咯、噻吩、呋喃等化合物的聚合,聚合后形成高分子层,最后使用酸性溶液掺杂形成导电高分子聚合物或其衍生物。此项专利使用高锰酸钾氧化表面,形成二氧化锰扦插进表面的环氧树脂内,催化有机单体,在孔壁上形成单、双键交替的导电高分子聚合物。以噻吩为例,其聚合机理如图 6 所示。随着挠性电路板的快速发展和科研人员的深入研究,一种将导电高分子聚合物涂覆于基材表面的技术应运而生。此项技术将高分子聚合物溶于有机溶剂中,将电路板涂覆或浸入其中,然后烘干,便能在表面形成一层导电膜。导电聚合物已有几十年的历史,20 世纪 90 年代,Blasberg Oberflächentechnik GmbH 公司<sup>[31]</sup>推出一款命名为 DMS-E 的直接用于印制电路板的孔金属化工艺,最初选用聚吡咯作为导电基体,但聚吡咯的单体吡咯在室温下的高蒸汽压会危害工作人员健康。后来科研人员发现一种噻吩的衍生物:3,4-二氧乙炔噻吩的聚合物,聚(3,4-氧乙炔-2-噻吩)<sup>[32]</sup>,不仅导电性能更好,并且在室温下蒸汽压小,自此,聚(3,4-氧乙炔-2-噻吩)取代了聚吡咯成为了新的导电聚合物孔金属化工艺。

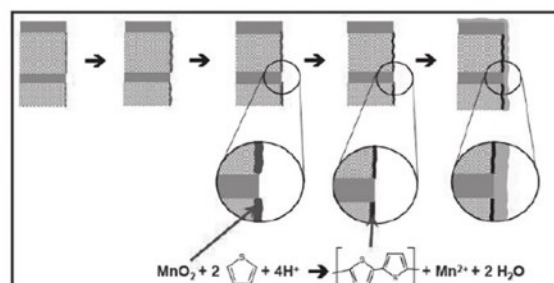


图6 导电高分子聚合物在孔壁表面沉积示意图<sup>[33]</sup>

Fig.6 Schematic diagram of deposition of conductive polymers on the surface of the pore wall<sup>[33]</sup>

Huang 等人<sup>[34]</sup>开发了一种使用过硫酸铵作为氧化剂,氧化聚合苯胺,利用浸涂法进行通孔直接电镀的新工艺,并且与聚吡咯体系相比,在掺杂金属方面显示了更优异的特性。其实验证明,钡可以从氯化钡自发沉积到涂覆有聚苯胺的环氧树脂基材上。Dohyeun 等人<sup>[35]</sup>首次使用聚苯胺薄膜作为种子层在柔性聚酰亚胺基底进行铜电沉积,通过使用过硫酸

钠作为氧化剂氧化苯胺盐酸盐聚合,并对比聚苯胺通过浸涂和旋涂两种不同方法涂覆在柔性聚酰亚胺基底上,并在聚苯胺沉积基底上掺杂钨纳米颗粒用于促进铜成核,成功得到连续的铜膜。李玖娟等人<sup>[36-37]</sup>使用化学聚合在 EP 基板上合成聚噻吩,并通过性能测试证明在 EP 基板上合成聚噻吩能用于直接电镀铜,后使用自制镍纳米颗粒通过在聚乙二醇水溶液中球磨,再将其稀释到聚乙二醇-乙醇溶液中,将带有聚噻吩的基材浸于其中并超声,将镍纳米颗粒分布在聚噻吩薄膜上,从而提高了铜在孔中的沉积速率,增强了聚噻吩的导电能力。在镍纳米颗粒的作用下通过电镀在 FR-4 上形成的铜涂层具有优异的表面、结晶和电气性能,其制作工艺如图 7 所示。另外,考虑到高分子聚合物导电性相较于传统化学镀铜亦有差距,主要是由于导电聚合物的导电性稍弱,盲孔内玻璃纤维处沉积的导电聚合物尤其少,因此电镀后常存在孔内无铜、单点铜薄、“螃蟹脚”(即孔底角断铜)等问题,常常需要通过化学掺杂来提高其导电性<sup>[38]</sup>。为了解决导电性的问题,欧明创公司的专利<sup>[39]</sup>提出“二次掺杂”,在噻吩聚合完成后再使用至少一种极性溶液与已经或正在形成的层接触提高导电率。台湾研究人员<sup>[40]</sup>使用甲酸处理 PEDOT:PSS 膜后,导电性可高达 2050 S/cm。

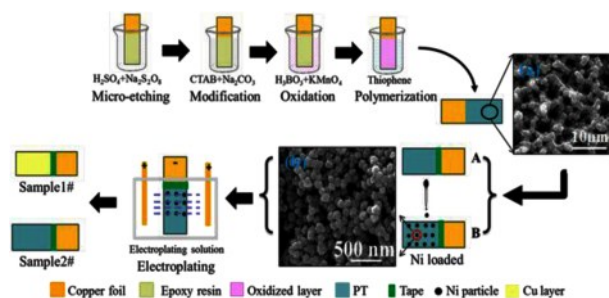


图 7 导电聚噻吩掺杂镍纳米颗粒制作工艺<sup>[35]</sup>

Fig.7 Process for fabrication of conductive polythiophene-doped nickel nanoparticles<sup>[36]</sup>

导电聚合物直接电镀工艺的选择性好,在铜面不成膜,使用的氧化剂蚀刻孔壁,孔壁上形成微观粗糙形貌,在一定程度上能够增强铜层与孔壁的结合力,能够避免内层铜与导电膜分离,该项技术也被称为选择性有机导电工艺(SOC)<sup>[41]</sup>。其良好的孔壁覆盖率、高可靠性、成本低廉奠定了其能在市场上广泛替代传统化学镀铜的潜力。

## 5 结语

通过分析对比当前孔金属化工艺,导电聚合物孔金属化处理,相比于其它处理工艺具有工艺简单,优越的选择性沉积,能够选择性沉积在环氧树脂玻纤板上而不与表面铜层反应,不需要额外的敏化和活化前处理,并且镀液成分体系简单,不含有害物质,能够保持较长时间无需更换等优点,在印制线路板的孔金属化具有潜在的应用前景。但当前导电聚合物孔金属化工艺仍存在导电性不足和镀层质量不高的问题,在今后的研究中应进一步调控导电聚合物工艺,探究通过改性或者掺杂导电粒子等方式去提高其导电性,以满足集成化印制线路板孔金属化的高要求。

## 参考文献

- [1] 王赵云,金磊,杨家强,等. 高密度互连印制电路板孔金属化研究和进展[J]. 电化学, 2021, 27(3): 316-331.
- [2] 鄢豪,管英柱. 非金属材料化学镀铜研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(11): 791-796.
- [3] 石萍,李桂云. 对印制板孔金属化直接电镀工艺的评价[J]. 电镀与精饰, 1999(6): 15-17.
- [4] Ghosh S. Electroless copper deposition: A critical review [J]. Thin Solid Films, 2018, 669: 641-658.
- [5] Radovsky D A, Ronkese B J. Method of electroplating on a dielectric base: US, 3099608[P]. 1963-7-30.
- [6] Narcus H. Practical copper reduction on nonconductors [J]. Metal Finishing, 1947, 45(9): 64-67.
- [7] 张建刚. 环保型化学镀铜工艺研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2014.
- [8] Hung A. Electroless copper deposition with hypophosphite as reducing agent[J]. Plating and Surface Finishing, 1988: 62-64, 85.
- [9] Karthikeyan S, Vasudevan T, Srinivasan K N, et al. Studies on formaldehyde-free electroless copper deposition [J]. Plating & Surface Finishing, 2002, 89(7): 54-56.
- [10] Tourir R, Larhizil H, EbnTouhami M, et al. Electroless deposition of copper in acidic solutions using hypophosphite reducing agent[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(1): 69-75.
- [11] 杨防祖,杨斌,陆彬彬,等. 以次磷酸钠为还原剂化学镀铜的电化学研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(11): 1317-1320.
- [12] Anik T, El H A, Ebn T M, et al. Influence of N-N dimeth-

- yl formamide on electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 245: 22-27.
- [13] 申晓妮, 路妍, 任凤章, 等. 络合剂对次磷酸钠印制线路板化学镀铜的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2015, 27(3): 269-272.
- [14] Nobari I N, Behboudnia M, Maleki R. Palladium-free electroless deposition of pure copper film on glass substrate using hydrazine as reducing agent[J]. *Applied Surface Science: A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis and Behaviour of Materials*, 2016, 385: 9-17.
- [15] 李立清, 冯罗, 吴盼旺, 等. 新型次磷酸钠体系化学镀铜添加剂及其对镀液和镀层性能的影响[J]. *表面技术*, 2020, 49(7): 329-337.
- [16] Huang J H, Shih P S, Renganathan V, et al. Development of high copper concentration, low operating temperature, and environmentally friendly electroless copper plating using a copper-glycerin complex solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 425: 140710.
- [17] Pai R S. The Phoenix[J]. *PCB Information*, 1991, 45(1): 83-85.
- [18] Svetozar A, Slavka T, Nina S. Three methods for PCB via metallization-investigation and discussion[C]//2018 IX National Conference with International Participation (Electronica). Bulgaria: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2018: 1-3.
- [19] Chou C S, Tu H C, Wang Y Y, et al. Method to accelerate Pd/Sn based direct plating process[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(10): C111-C114.
- [20] 王桂香, 李宁, 黎德育. 直接电镀用胶体钯催化剂的研制及性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006(10): 1656-1660.
- [21] 陈亚, 苗艺. 高品质塑料电镀技术新进展[J]. *电镀与环保*, 1999(3): 3-5.
- [22] 遇世友, 李宁, 谢金平. 以石墨为导电基质的黑孔化新技术[J]. *印制电路信息*, 2012, 231(7): 40-43.
- [23] Minten K L, Pismennaya G. Process for preparing a non-conductive substrate for electroplating: US06/802892[P]. 1986-10-28.
- [24] Minten K L, Pismennaya G. Printed wiring board having carbon black-coated through holes: US, 19860858328[P]. 1987-08-04.
- [25] Minten K L, Pismennaya G. Liquid carbon black dispersion: US, 19860858332[P]. 1988-02-09.
- [26] 段远富, 高四, 张伟, 等. 纳米碳孔金属化直接电镀技术[J]. *装备环境工程*, 2013, 10(1): 114-117.
- [27] 遇世友, 谢金平, 李树泉, 等. 印刷电路板碳导电处理后直接电镀铜[J]. *电镀与涂饰*, 2014, 33(17): 723-727.
- [28] Yu S Y, Li N, Higgins D, et al. Self-assembled reduced graphene oxide/polyacrylamide conductive composite films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 6(22): 19783-19790.
- [29] 张正, 李孝琼, 高四, 等. 化学镀厚铜、有机导电膜、黑孔化工艺比较[J]. *印制电路信息*, 2015, 23(4): 23-25.
- [30] Hupe J, Kronenberg W. New Through-hole plated printed circuit board and process for manufacturing same: EP, 0402381[P]. 1994-09-07.
- [31] 胡永栓. 直接电镀 DMS-E 法应用[J]. *印制电路信息*, 1999(4): 22-25.
- [32] Hupe J, Sabin F. Process and device for producing through-connected printed circuit boards and multilayered printed circuit boards: AU, 19960067003[P]. 1997-02-26.
- [33] 叶锦群. 有机导电膜孔金属化新工艺应用[J]. *印制电路信息*, 2014, 263(12): 61-64.
- [34] Huang W S, Angelopoulos M, White J R, et al. Metallization of printed circuit boards using conducting polyaniline[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 1990, 189(1): 227-235.
- [35] Dohyeun L, Taeho L, Hana L, et al. Copper electrodeposition on polyimide substrate using polyaniline film as a seed layer for metallization of flexible devices[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13(12): 11829-11838.
- [36] Li J J, Zhou G Y, Hong Y, et al. Nickel-nanoparticles-assisted direct copper-electroplating on polythiophene conductive polymers for PCB dielectric holes[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 100: 262-268.
- [37] 李玖娟, 陈苑明, 朱凯, 等. 环氧树脂表面生成聚噻吩的研究及直接电镀应用[J]. *电镀与精饰*, 2018, 40(5): 5-10.
- [38] 肖亮, 苏从严, 高健, 等. 选择性有机导电涂覆工艺研究[J]. *印制电路信息*, 2014(3): 43-45.
- [39] 刘彬云, 肖亮, 苏从严. SOC 制程在微盲孔填镀中的缺陷及改善[J]. *印制电路信息*, 2017, 25(z1): 218-223.
- [40] 欧明创有限公司. 制备基于聚噻吩及其衍生物呈现增加传导性的涂层之方法: CN, 200880123536.5[P]. 2011-01-19.
- [41] 肖亮, 苏从严, 高健, 等. 选择性有机导电涂覆工艺研究[J]. *印制电路信息*, 2014(3): 43-45.