

PA6/PPS 基激光直接成型材料的制备与性能

于志省, 李应成, 白瑜, 王洪学*

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 合成材料研究所, 上海 201208)

摘要: 以聚酰胺 6 (PA6)、聚苯硫醚 (PPS) 及其复合材料为基材制备了系列激光直接成型 (LDS) 材料 LDS-PA6、LDS-PPS、LDS-PA6/PPS 以及长玻璃纤维 (LGF) 增强 LDS 材料 LDS-PA6/PPS/LGF。采用 TGA、热变形测定仪、摆锤冲击仪和材料试验机评价了材料的性能; 采用光学显微镜、SEM、百格测试、盐雾实验考察了激光活化区域、化学镀层形貌及其可靠性。结果表明, LDS-PA6/PPS 的热性能、耐吸水性、弯曲强度及模量均介于 LDS-PPS 和 LDS-PA6 之间, LGF 的引入可使 LDS-PA6/PPS 的初始热分解温度提高 20 °C, 热变形温度、弯曲模量相比 LDS-PA6/PPS 分别提升 62%、102%。提高激光能量和频率、降低扫描速度、缩小涂色间距可以增强激光脉冲叠加作用, 并有效粗化材料表面, 有利于后续选择性化学镀过程中铜粒子的附着、沉积。优选的激光活化工艺条件为: 能量 10 W、频率 70 kHz、扫描速度 2500 mm/s、涂色间距 25 μm。LDS 材料铜镀层镀铜颗粒均匀, 粒径约为 40 μm, 镀层表面平整, 与基体之间粘结力高, 电阻 < 1.0 Ω, 导电性能优良。

关键词: 激光直接成型; 聚酰胺 6; 聚苯硫醚; 激光活化; 选择性化学镀; 功能材料

中图分类号: TQ327.8; TB332; TN249 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 04-0706-06

Preparation and properties of laser direct structuring materials based on PA6/PPS

YU Zhixing, LI Yingcheng, BAI Yu, WANG Hongxue*

(R&D Division for Synthetic Polymers, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract: A series of laser direct structuring (LDS) materials including LDS-PA6, LDS-PPS, LDS-PA6/PPS, and long glass fiber (LGF) reinforced LDS material (LDS-PA6/PPS/LGF) were prepared based on polyamide 6 (PA6), polyphenylene sulfide (PPS) and their composites. The properties of the materials were characterized by TGA, thermal deformation tester, pendulum impact tester and material testing machine. The morphologies of regions after laser activation and layers after selective plating, and the reliability of plating layer were evaluated by optical microscope, SEM, crosscut tape and salt spray test. The results revealed that the thermal properties, water absorption resistance, flexural strength and modulus of LDS-PA6/PPS were between those of LDS-PPS and LDS-PA6. The introduction of LGF made the initial thermal decomposition temperature of LDS-PA6/PPS increased by 20 °C. While the heat deflection temperature and flexural modulus of LDS-PA6/PPS/LGF were improved by 62% and 102% compared with those of LDS-PA6/PPS, respectively. It was found that increasing the laser energy and frequency, decreasing the scanning speed and hatch distance could enhance the superposition of laser pulse and effectively coarsen the surface of materials, which eventually contributed to the adhesion and deposition of copper particles during the subsequent selective plating process. The optimum laser activation process conditions were as follows: laser energy of 10 W, frequency of 70 kHz, scanning speed of 2500 mm/s and hatch distance of 25 μm. The copper coating of the LDS materials had uniform copper particles (particle size of approximately 40 μm), smooth surface and excellent electrical conductivity, the adhesion between

收稿日期: 2021-09-26; 定用日期: 2021-12-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210976

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助项目 (218024-9)

作者简介: 于志省 (1983—), 男, 副研究员, E-mail: yvzx.sshy@sinopec.com。联系人: 王洪学 (1962—), 男, 研究员, E-mail: JamesWang.sshy@sinopec.com。

the coating and the substrate was high, the resistance was less than 1.0Ω .

Key words: laser direct structuring; polyamide 6; polyphenylene sulfide; laser activation; selective plating; functional materials

激光直接成型(LDS)技术是由德国LPKF激光电子股份有限公司于1997年开发的一种创新的激光加工、镭射与化学镀制程的三维模塑互连器件(3D-MID)制备技术^[1-6]。随后,深圳微航、Molex、Liard 等公司自主设计开发激光成型制造技术。原理是利用数控激光直接把电路图案转移到塑料立体工件表面,形成3D-MID结构,赋予塑料元件电气互连、屏蔽、天线等功能^[5-7]。该技术具有设计自由度高、集成化程度高、节约成本等特点,广泛应用于通讯电子、手机天线、汽车电子、计算机、机电设备、医疗、航空等领域。

近年来,研究者对LDS功能助剂^[8-13]、聚合物基体材料^[10,14-16]、化学镀工艺等^[17-20]进行了广泛的研究,并取得了较好的进展。目前,已实现商业化的用于LDS材料的基体树脂材料包括:丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、耐高温尼龙(PPA)、液晶聚合物(LCP)以及它们的纤维或矿物增强材料等。PA6是一种综合性能优良的工程塑料,具有高强、高模、耐腐蚀、自润滑等优点,但其耐热性差、易吸水的特性,导致制品尺寸和性能不稳定,而限制了其在LDS领域应用^[21]。PPS是一种耐高温、耐化学稳定、高刚性、低吸水性、高尺寸稳定和阻燃的特种工程塑料,广泛应用于电子、石化、汽车、环保、制药、航空航天等领域^[22]。PA6与PPS是两种性能互补的工程材料,将二者进行有效复合,有望提升PA6的耐热性、尺寸稳定性,并改善PPS的熔融加工性能,从而拓宽PA6和PPS材料的应用范围,丰富LDS用途的基础树脂材料品类。目前,鲜见有关PA6/PPS复合材料在LDS方面的应用研究报道。

本工作以PA6、PPS及其复合材料为基体,并采用长玻璃纤维(LGF)进行增强改性,采用双螺杆熔融挤出方法制备系列LDS材料LDS-PA6、LDS-PPS、LDS-PA6/PPS以及增强型LDS材料LDS-PA6/PPS/LGF,考察了不同LDS材料的热学、耐吸水性和力学性质,评价材料与激光活化工艺及化学镀层可靠性之间的关联规律,为进一步深化LDS材料应用技术开发提供理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PA6(BL40H),工业级,中国石化巴陵分公司;

PPS(0220A9),工业级,日本宝理公司;铜铬黑,实验室自制^[22];LGF(ER13-2000-988A),工业级,巨石集团公司;化学镀液(XD-BS),工业级,美国麦德美乐思公司;偶联剂(KH550)、氯化钠,AR,国药集团化学试剂有限公司;白油,工业级,南京鸿瀚石油化工有限公司;抗氧化剂(1010),工业级,汽巴精化(中国)有限公司。

FB-20W型激光镭射活化仪,昆山海奕激光科技有限公司;EuroLab 16同向双螺杆挤出机(螺杆直径:16 mm,长径比:40/1),美国Thermo Fisher科技公司;M55型注塑机,德国Boy公司;BPS-100CB型恒温恒湿箱,上海一恒科技有限公司;TGA 2型热失重分析仪(TGA),瑞士Mettler Toledo公司;HDT-VICAT型热变形测定仪(HDT)、RESIL 6957型摆锤冲击仪,意大利Ceast公司;3344型材料试验机,美国Instron公司;AXIO M2m型光学显微镜、Merlin型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国Zeiss公司;VC97型电子万用表,胜利仪器有限公司;JD-YW60C型盐雾老化试验箱,山东竞道光电科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 LDS材料的制备

将PA6(934 g)、PPS(466 g)分别于80、100℃下干燥处理后,与功能助剂铜铬黑(200 g)及其他助剂偶联剂(10 g)、白油(60 g)、抗氧化剂1010(10 g)等混合均匀,导入挤出机喂料口中,LGF(320 g)由侧喂料口经双螺杆咬合导入挤出机中,进行熔融捏合,挤出,造粒(加工温度260~290℃,螺杆转速250 r/min),得到不同基材LDS材料。基础原材料配比见表1。经85℃下干燥处理后,再用注塑机注塑制样(加工温度270~300℃,模具温度80℃),置于恒温恒湿箱(温度23℃,相对湿度50%)中放置48 h后测试性能。

表1 不同LDS材料的基材及配比
Table 1 Raw material and composition of different LDS materials

材料	质量分数/%		
	PPS	PA6	LGF
LDS-PA6	0	100	0
LDS-PPS	100	0	0
LDS-PA6/PPS	33	67	0
LDS-PA6/PPS/LGF	28	56	16

1.2.2 激光活化与化学镀

采用激光辐照活化仪在 LDS 注塑样板（直径 100 mm、厚度 3 mm）表面进行辐照活化，激光波长 1064 nm、激光能量 6~10 W、频率 50~70 kHz、扫描速度 2500~3000 mm/s、涂色间距 25~35 μm ；再置入化学镀液中进行化学镀铜，化学镀温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、时间 1.5 h，形成铜镀层。

1.3 结构表征与性能测试

热失重：空气气氛下，测定第 1 分解温度范围〔初始热分解温度 (T_1)~中段热分解温度 (T_2)〕、第 2 热分解温度范围〔 T_2 ~末端热分解温度 (T_3)〕、灰分 ($R_{680}^{\circ}\text{C}$)，升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。热变形温度 (HDT)：按 ISO 75—2—2013 标准测定，载荷 1.8 MPa，升温速率 120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。吸水率：按 ASTM D570—2005 标准测定，时间 24 h。无缺口冲击强度：按 ISO 179—1993 标准测定，摆锤能量为 5 J。弯曲强度和弯曲模量：按 ISO 178—2010 标准测定，跨度 64 mm，加载速率 2 mm/min。光学显微镜测试：放大倍数 200 倍。SEM：工作电压 1~2 kV，表面喷金。导电性能：采用电子万用表测定，两探头间距 5 mm。百格测试：按 ASTM D3359—2017 标准测定。盐雾测试：温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 85%条件下，用质量分数 5.0% \pm 0.1%氯化钠溶液连续对样件进行盐水喷雾，时间 48 h。

2 结果与讨论

2.1 热学与力学性能分析

以 PA6、PPS 及其复合材料 [$m(\text{PA6}) : m(\text{PPS}) = 2 : 1$] 为树脂基体，经熔融加工改性得到系列 LDS 材料，其热学与力学性能测试结果见图 1 和表 2。由图 1 和表 2 可以看出，LDS-PPS、LDS-PA6 初始热分解温度分别为 451 和 382 $^{\circ}\text{C}$ ，均出现一个主要的热分解区域，而 LDS-PPS 热稳定性能较好。LDS-PA6/PPS 和 LDS-PA6/PPS/LGF 的热稳定性能介于 LDS-PA6 和 LDS-PPS 之间，均出现两个主要的热分解区域，分别代表 PA6 组分和 PPS 组分的热分解历程；而增强体系 (LDS-PA6/PPS/LGF) 的初

始热分解温度比未增强体系 (LDS-PA6/PPS) 高 20 $^{\circ}\text{C}$ ，热稳定性显著提升，680 $^{\circ}\text{C}$ 时的灰分主要是玻璃纤维。LDS-PA6 的耐热性较差，其热变形温度 (HDT) 仅为 51 $^{\circ}\text{C}$ ，比 LDS-PPS 低约 43%。LDS-PA6/PPS 的 HDT 介于 LDS-PPS 和 LDS-PA6 之间，而 LGF 增强 LDS 材料的耐热性优良，其 HDT 比 LDS-PA6/PPS 提高了 62%，说明 LGF 在基体中的杂序分布有利于提升材料在受热时的抗弯折能力。同时，LDS-PA6 的吸水率高达 1.08%，PPS 与 PA6 复合后，显著提高 LDS 材料的耐吸水性，吸水率降低了 66%，而引入 LGF 可使耐吸水性进一步提升。

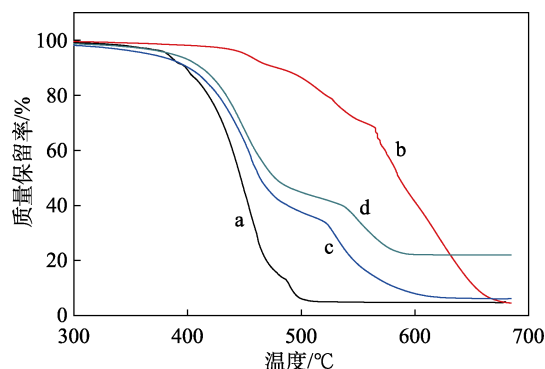


图 1 LDS-PA6 (a)、LDS-PPS (b)、LDS-PA6/PPS (c) 和 LDS-PA6/PPS/LGF (d) 的 TGA 曲线
Fig. 1 TGA curves of LDS-PA6 (a), LDS-PPS (b), LDS-PA6/PPS (c) and LDS-PA6/PPS/LGF (d)

另外，LDS-PA6 的无缺口冲击强度高达 (341 \pm 10) kJ/m^2 ，韧性较高，弯曲强度和模量相对较低，而 LDS-PPS 则反之。LDS-PA6/PPS 的力学性能介于二者之间，但更偏向于 LDS-PPS 体系，说明两种树脂复合后，PPS 对 LDS 材料的力学性质影响更为显著。而 LGF 增强的 LDS-PA6/PPS/LGF 相对较脆，其无缺口冲击强度仅为 (30 \pm 1) kJ/m^2 ，相对于 LDS-PA6/PPS 降低了 52%，说明 LGF 的存在进一步削弱了聚合物分子链之间的相互作用，且容易诱发基体形成缺陷；同时其弯曲模量由未增强体系 (LDS-PA6/PPS) 的 (2256 \pm 13) MPa 增至 (4557 \pm 9) MPa，增长了 102%。弯曲强度下降是由于 LGF 引入后在基体内形成空穴或缺陷所致。

表 2 不同基材 LDS 材料的热学与力学性能

Table 2 Thermal and mechanical properties of different LDS materials

样品	$T_1\sim T_2/^{\circ}\text{C}$	$T_2\sim T_3/^{\circ}\text{C}$	$R_{680}^{\circ}\text{C}/\%$	HDT/ $^{\circ}\text{C}$	吸水率/ $\%$	冲击强度/ (kJ/m^2)	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
LDS-PA6	382~515	—	5.2	51	1.08	341 \pm 10	72 \pm 1	1593 \pm 8
LDS-PPS	451~683	—	5.7	90	0.04	49 \pm 2	95 \pm 2	2667 \pm 20
LDS-PA6/PPS	366~520	520~626	6.2	74	0.37	63 \pm 4	92 \pm 1	2256 \pm 13
LDS-PA6/PPS/LGF	386~538	538~608	21.9	120	0.30	30 \pm 1	84 \pm 3	4557 \pm 9

注：—为无数据。

2.2 激光辐照活化分析

激光活化工艺是材料实现 LDS 功能的关键一

步，也是实现后续选择性化学镀金属，形成立体电路的重要保证。采用不同激光工艺参数（包括激光

能量、频率、扫描速度、涂色间距等), 对不同 LDS 材料注塑样板表面进行激光刻蚀, 活化区域按 4 行、3 列成矩阵排布 (见图 2), 每个正方形区域面积均为 36 mm², 相应的激光活化参数见表 3。

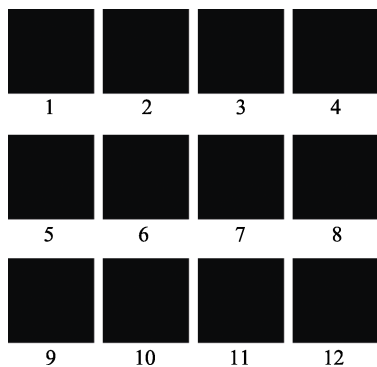


图 2 激光活化工艺矩阵
Fig. 2 Matrix of process of laser activation

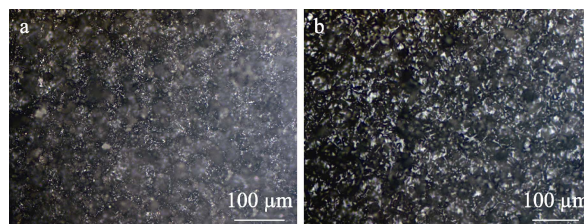
表 3 LDS 材料表面激光活化参数

Table 3 Parameters of laser activation on the surface of LDS materials

No.	能量/W	频率/kHz	扫描速度/(mm/s)	涂色间距/ μm
1	6	50	2500	35
2	6	50	3000	35
3	7	50	3000	35
4	7	50	3000	25
5	8	60	3000	25
6	8	60	3000	35
7	8	60	2500	35
8	9	60	3000	25
9	9	60	3000	35
10	10	70	3000	25
11	10	70	3000	35
12	10	70	2500	25

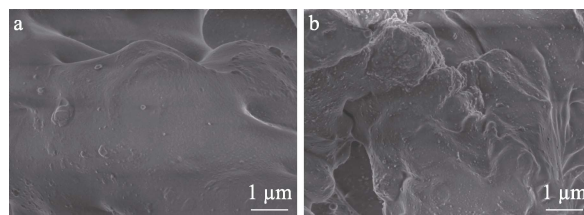
本文中所采用的不同激光活化工艺基本处于玻璃纤维增强聚碳酸酯体系中所推荐的较佳激光活化工艺范围^[10], 适宜的激光工艺参数对镀线连续性^[23]及化学镀质量至关重要。以 LDS-PA6/PPS 材料为代表, 选取激光活化参数组合 No. 2 (6 W、50 kHz、3000 mm/s、35 μm) 和 No. 12 (10 W、70 kHz、2500 mm/s、25 μm) 进行微观形貌分析, 以便更直

观地比较激光工艺参数对激光活化效果的影响。其中, No. 2 代表相对刻蚀较弱区域, No. 12 代表相对刻蚀较强区域, 相应的微观形貌图如图 3、4 所示。提高激光能量和激光频率、降低扫描速度, LDS-PA6/PPS 材料刻蚀区域表面呈现明显的凹凸不平形貌, 同时出现大量的孔洞和沟壑, 刻蚀效果显著; 降低激光能量和激光频率、提高扫描速度, 对材料表面的刻蚀较弱, 刻蚀区域表面相对较为平整, 凹陷起伏尺度相对较小。另外, 涂色间距越小, 激光刻蚀时的能量叠加作用就越强, 对材料表面刻蚀也越显著。对比来看, No. 12 的激光刻蚀效果好于 No. 2。根据激光通量理论^[10,24-25], 激光能量越高、激光频率越高、扫描速度越低, 激光脉冲叠加作用越强, 单位点数时脉冲数量就越多, 激光对材料表面刻蚀和粗化的效果就越显著, 反之亦然。所以, 最佳激光活化参数为能量 10 W、频率 70 kHz、扫描速度 2500 mm/s、涂色间距 25 μm 。



a—No. 2; b—No. 12

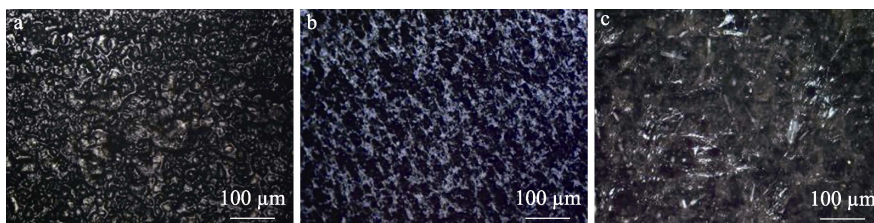
图 3 LDS-PA6/PPS 激光刻蚀后的光学显微镜照片
Fig. 3 Images of LDS-PA6/PPS after laser ablation by optical microscopy



a—No. 2; b—No. 12

图 4 LDS-PA6/PPS 激光刻蚀后的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of LDS-PA6/PPS after laser ablation

图 5 为上述最佳激光活化参数下, 不同 LDS 复合材料 (LDS-PA6、LDS-PPS、LDS-PA6/PPS/LGF) 经激光刻蚀后的光学显微镜照片。



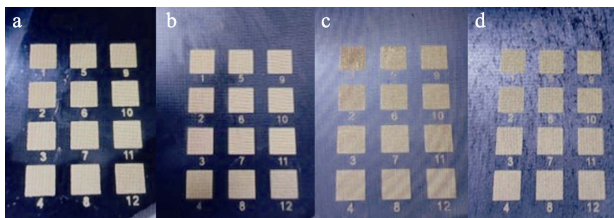
a—LDS-PA6; b—LDS-PPS; c—LDS-PA6/PPS/LGF

图 5 不同 LDS 材料激光刻蚀后的光学显微镜照片
Fig. 5 Images of different LDS materials after laser ablation by optical microscopy

从图 5 与图 3b 对比可以看出,在相同激光活化参数下, LDS-PA6 表面凹凸起伏较为显著,表面粗糙度高于 LDS-PPS 和 LDS-PA6/PPS,这是由于耐热性较低的 PA6 基体材料在高能量、高频率激光脉冲叠加作用下发生明显的烧蚀、炭化。而 LDS-PA6/PPS/LGF 具有优异的耐热性能,其表面经激光刻蚀后除了形成明暗分布的粗糙形貌,还有裸露的玻璃纤维无序地镶嵌于基体中。

2.3 化学镀铜及评价

将不同基材 LDS 材料分别进行选择性化学镀铜实验,以评价其化学镀效果及镀层附着力和可靠性。图 6 为不同基材 LDS 材料的化学镀铜外观图。从图 6 可以看出,4 种材料在上述最佳激光活化工艺参数下的化学镀铜层均较为均匀、饱满,无溢镀或漏镀现象。说明 LDS 材料中均匀分布的功能助剂铜铬黑,在激光活化作用下发生有效活化,在化学镀液中成功诱发铜金属粒子的附着、沉积和聚并,且初始附着的铜粒子在化学镀后期也起到化学镀活性中心作用,诱发更多的铜粒子附着与聚集,最终形成有一定厚度的有效铜镀层。从图 7 中 LDS-PA6/PPS 铜镀层的 SEM 照片可以看到,铜镀层表面相对均匀、平整,铜颗粒呈现小球状,尺寸大小均匀,粒径约为 40 μm。



a—LDS-PA6; b—LDS-PPS; c—LDS-PA6/PPS; d—LDS-PA6/PPS/LGF

图 6 不同 LDS 材料的化学镀照片

Fig. 6 Photos of different LDS materials after plating

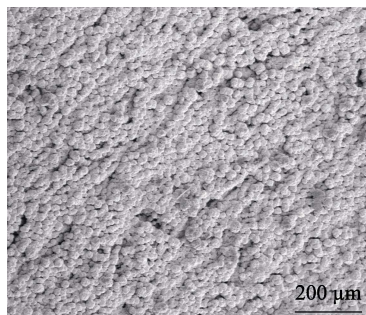
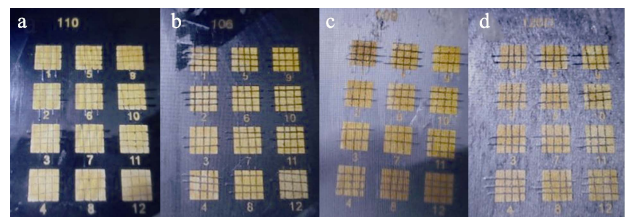


图 7 LDS-PA6/PPS 铜镀层的 SEM 图

Fig. 7 SEM image of copper plating layer of LDS-PA6/PPS

通过测定不同基材 LDS 材料的铜镀层上任意两点之间的电阻来表征铜镀层的导电性能。当两点间距 5 mm 时电阻值均低于 1.0 Ω,显示出铜镀层优良的导电性能,与文献[26]中结果一致。图 8 为不同

LDS 材料的百格测试照片。百格测试结果表明,不同基材 LDS 材料的铜镀层均表现出优异的表面粘接力,无剥离或断裂。说明本文所采用的激光工艺参数可在材料表面形成有效刻蚀结构和粗化表面,所形成的凹凸不平结构和沟壑有利于后续化学镀过程中铜粒子的附着与镶嵌,从而增强铜颗粒与基材之间的粘接力。

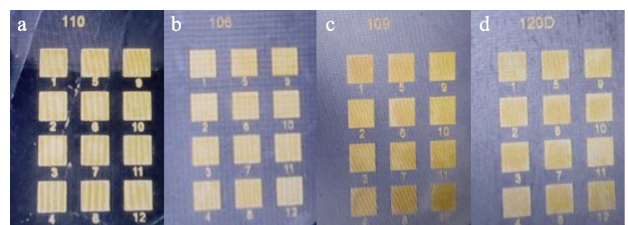


a—LDS-PA6; b—LDS-PPS; c—LDS-PA6/PPS; d—LDS-PA6/PPS/LGF

图 8 不同 LDS 材料的百格测试照片

Fig. 8 Photos of different LDS materials after crosscut tape test

图 9 为不同 LDS 材料的盐雾测试照片。从图 9 可以看出,在恒温、连续喷盐水雾化作用下,不同基材 LDS 材料的铜镀层未出现剥离、卷曲或盐水腐蚀现象,证明铜镀层结构具有良好的可靠性和稳定性,为材料的后续 3D-MID 精细化制造及应用推广奠定基础。



a—LDS-PA6; b—LDS-PPS; c—LDS-PA6/PPS; d—LDS-PA6/PPS/LGF

图 9 不同 LDS 材料的盐雾测试照片

Fig. 9 Photos of different LDS materials after salt spray test

3 结论

(1) 以 PA6、PPS 及其复合材料为基材、采用 LGF 进行增强改性,制得综合性能优良的 LDS-PA6/PPS/LGF 材料,初始热分解温度为 386 °C、HDT 达 120 °C、吸水率仅 0.30%、弯曲模量高达 (4557±9) MPa。

(2) 提高激光能量和频率、降低扫描速度、缩小涂色间距,可使激光脉冲发生叠加作用,更有效地粗化材料表面,有利于选择性化学镀铜粒子的附着、沉积和聚并。4 种 LDS 材料(LDS-PA6、LDS-PPS、LDS-PA6/PPS、LDS-PA6/PPS/LGF)推荐的激光活化工艺条件为:能量 10 W、频率 70 kHz、扫描速度 2500 mm/s、涂色间距 25 μm。

(3) 4种LDS材料铜镀层表面均匀平整、颗粒大小均一, 粒径约为40 μm, 与基体之间的粘结力高, 可靠性和稳定性好, 电阻低于1.0 Ω, 导电性能优良, 满足3D-MID应用要求, 有望应用于高湿热环境、高强高模LDS结构制件。

参考文献:

- [1] FRANKE J. Three-dimensional molded interconnect devices (3D-MID): Materials, manufacturing, assembly, and applications for injection molded circuit carriers[M]. Munich: Hanser Publishers, 2014.
- [2] HU W J(胡文娟). Research on development of CAM system based on open CASCADE for MID laser direct structuring[D]. Xiamen: Xiamen University (厦门大学), 2014.
- [3] LI Y (李洋), LIU B (刘斌). The analysis and application of manufacturing technology of three-dimensional circuit on plastic shell[J]. Plastic Manufacturing (塑料制造), 2014, (1):59-65.
- [4] LIU X M(刘新民). MID technology of molded interconnect device components and pattern metallization[C]//10th National Annual Symposium of Transformation Film and Surface Finishing (第十届全国转化膜及表面精饰学术年会), 2014: 141-145.
- [5] HUSKE M, KICKELHAIN J, MULLER J, *et al.* Laser supported activation and additive metallization of thermoplastics for 3D-MIDs[C]// Proceedings of the 3rd LANE 2001, 2001: 1-12.
- [6] ISLAM A, HANSEN H N, TANG P T, *et al.* Process chains for the manufacturing of molded interconnect devices[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2009, 42: 831-841.
- [7] XING Z F(邢振发). Laser activation and metallization of modified thermoplastics for 3D-MIDs[J]. Printed Circuit Information (印刷电路信息), 2003, (2):27-65.
- [8] ZENG X B(曾祥斌), YANG H X(杨汇鑫), LONG J M(龙杰明), *et al.* Study on synthesis of copper hydroxyphosphate and its properties of laser direct structuring[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2016, 44(2): 34-38.
- [9] HE X L(何晓蕾). The laser direct structuring and the research of related materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology (南京信息工程大学), 2018.
- [10] YU Z, WANG J H, LI Y, *et al.* Glass fiber reinforced polycarbonate composites for laser direct structuring and electroless copper plating[J]. Polymer Engineering and Science, 2020, 60: 860-871.
- [11] YANG J, CHO J H, YOO M J. Selective metallization on copper aluminate composite *via* laser direct structuring technology[J]. Composites Part B, 2017, 110: 361-367.
- [12] SALAVATI-NIASARI M, DAVAR F, FARHADI M. Synthesis and characterization of spinel-type CuAl₂O₄ nanocrystalline by modified sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009, 51: 48-52.
- [13] THINESHKUMAR R, SURESH P, CLAMENT S S N, *et al.* Comparative study of nano copper aluminate spinel prepared by sol-gel and modified sol-gel techniques: Structural, electrical, optical and catalytic studies[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 522: 39-45.
- [14] RATAUTAS K, GEDVILAS M, STANKEVICIENE I, *et al.* Laser-induced selective metallization of polypropylene doped with multiwall carbon nanotubes[J]. Applied Surface Science, 2017, 412: 319-326.
- [15] REKSTYTE S, ŽUKAUSKAS A, PURLYS V, *et al.* Direct laser writing of 3D polymer micro/nanostructures on metallic surfaces[J]. Applied Surface Science, 2013, 270: 382-387.
- [16] ROZMAN R, KMETEC B, PODOBNIK B, *et al.* Optimisation of direct laser structuring of printed circuit boards[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 5524-5529.
- [17] LIU Y (刘阳). Control and process improvement of plating extravasation of LDS materials[J]. China Science & Technology Overview (中国科技纵横), 2014, (24): 65-67.
- [18] SHI S H(史书汉), TU Q L(涂清兰). Application prospect analysis of LDS technology in printed circuit board industry[J]. Printed Circuit Information (印刷电路信息), 2014, (1): 23-27.
- [19] YANG J P(杨剑萍), HUA L X(华丽霞). Application of laser direct structuring plus electroless plating process to manufacturing of mobile phone antenna[J]. Electroplating & Finishing (电镀与涂饰), 2018, 37(19): 890-894.
- [20] XIANG S S(向思思), ZHANG T(张涛), YU X Y(于雪莹), *et al.* Optimization and performance of accelerators in electroless copper plating for laser direct structuring[J]. Plating and Finishing (电镀与精饰), 2016, 38(2): 1-17.
- [21] LIU Y J(刘亚军). The study of mechanical properties of modified nylon-6 composite materials[D]. Wuhan: Hubei University (湖北大学), 2010.
- [22] YANG R(杨睿), SU Z T(苏正涛), ZHAO Y F(赵艳芬), *et al.* Research progress on filling modification of PPS by micro/nano fillers[J]. China Synthetic Resin (合成树脂及塑料), 2018, 35(1): 70-75.
- [23] WANG W W(王伟文), ZHENG X D(郑晓丹), LI P(李平), *et al.* Synthesis of copper chromite black pigment with spinel structure by high temperature solid phase method with high-energy ball-milling[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2013, 32(8): 1876-1892.
- [24] PING Y Q(平玉清), JIANG K Y(江开勇). The influence of pulsed laser parameters over the quality of coppered lines on polyurethane surface[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2015, 43(9): 54-56.
- [25] ŽEMAITIS A, GAIDYS M, BRIKAS M, *et al.* Advanced laser scanning for highly-efficient ablation and ultrafast surface structuring: Experiment and model[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 17376.
- [26] GECYS P, MARKAUSKAS E, GEDVILAS M, *et al.* Ultrashort pulsed laser induced material lift-off processing of CZTSe thin-film solar cells[J]. Solar Energy, 2014, 102: 82-90.