

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.029

低温固化型光敏聚酰亚胺的研究与应用进展

李铭新, 韩兵, 王珂

(波米科技有限公司, 山东聊城 252300)

摘要: 综述了近年来低温固化型光敏聚酰亚胺 (PSPI) 材料的研究与应用进展, 根据低温固化机理的不同, 主要从合成可溶聚酰亚胺、优化聚酰亚胺分子结构与配方、合成聚异酰亚胺以及催化聚酰胺酸反应等方面, 分别介绍了制备低温固化型 PSPI 的方法。分析了目前低温固化型 PSPI 材料的应用现状, 介绍了目前规模商业化的低温固化型 PSPI 产品, 包括正性产品与负性产品两大类。最后对国内未来低温固化型 PSPI 材料的应用与发展进行了展望。

关键词: 低温固化; 光敏型; 聚酰亚胺; 正性; 负性

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0157-05

Progress in Research and Application of Low-temperature Curable Photosensitive Polyimides

Li Mingxin, Han Bing, Wang Ke

(Pome Technology Co., Ltd., Liaocheng 252300, China)

Abstract : The progress in research and application of low-temperature curable photosensitive polyimide (PSPI) materials in recent years was summarized. According to the different low-temperature curable mechanism, the preparation methods of low-temperature curable PSPI were introduced from the aspects of synthesis of soluble polyimide, optimization of molecular structure and formula of polyimide, synthesis of polyisoimide and catalytic polyamic acid reaction. The application status of low-temperature curable PSPI was analyzed and the commercial products of low-temperature curable PSPI were introduced, including positive products and negative products. Finally, the future application and development of low-temperature curable PSPI materials in China were prospected.

Keywords : low-temperature curable ; photosensitive ; polyimide ; positive ; negative

随着大规模集成电路的不断发展, 微电子封装领域对高性能聚合物封装材料的要求越来越高, 封装材料需具备优良的热稳定性、力学性能与介电性能^[1-3]。聚酰亚胺 (PI) 材料由于综合性能优良, 已广泛应用于集成电路、芯片封装等半导体封装领域^[4-5]。光敏聚酰亚胺 (PSPI) 由于具备感光特性, 无需涂覆光刻胶以形成图案, 避免了移除光刻胶等步骤, 可简化应用流程, 作为绝缘保护层在微电子封装领域实现了规模化应用^[6-7]。常规型 PSPI 应用时固化温度较高, 一般在 300℃ 以上。然而, 在扇出型晶圆级封装 (FOWLP) 和扇出型平板级封装 (FOPLP) 等应用领域, 在高温热酰亚胺化过程中, 晶圆可能发生翘曲, 塑封电路的低熔焊锡的焊点可能会出现开裂、脱落、重结晶等现象, 严重破坏塑封器件的性能。无法低温固化限制了常规型 PSPI 的应用, 因此开发低温固化型 PSPI 满足相关领域的应用十分关键^[8]。

随着先进封装领域技术的不断发展, 部分塑封器件和材料不能耐受较高的温度^[9-10], 导致无法使用常规高温固化型 PSPI 材料。低温固化型 PSPI 的固化温度一般不高于 250℃, 可避免破坏耐热性较低的器件, 同时也减少了晶圆和平板的翘曲问题^[11-13]。低温固化型 PSPI 可以解决因固化温度过高而造成的一系列问题, 且与常规高温固化型 PSPI 相比, 其与铜基材的附着力^[14]、力学性能和介电性能等性能相当^[15], 因此低温固化型 PSPI 成为近年来研究的热点。笔者针对近年来制备低温固化型 PSPI 的方法展开相关介绍。

1 低温固化型 PSPI 主要制备方法

常规型 PSPI 的固化温度一般在 300℃ 以上, 为满足 PSPI 低温固化的需求, 需要设计相关制备方法。低温固化型 PSPI 的制备方法主要包括以下几种: 合成可溶 PI 树脂、优化 PI 分子结构与配方、合成聚异酰亚胺 (PII) 及催化聚酰

通信作者: 李铭新, 硕士, 高级工程师, 主要从事聚酰亚胺材料的研究

收稿日期: 2021-10-20

引用格式: 李铭新, 韩兵, 王珂. 低温固化型光敏聚酰亚胺的研究与应用进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12): 157-161.

Li Mingxin, Han Bing, Wang Ke. Progress in research and application of low-temperature curable photosensitive polyimides[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 157-161.

胺酸(PAA)反应。下面分别展开介绍。

1.1 合成可溶PI树脂

PI主链分子结构排列规则性较高,分子之间相互作用力较强,导致它在一些溶剂中不会溶解。在二酐和二胺的分子结构中引入烷基、氨基基团或引入环戊烷一类的脂肪族环,所合成的PI树脂可溶于部分溶剂中。可溶PI树脂通常采用高温一步合成法,将特定结构的二酐与二胺单体在某种溶剂中进行聚合反应,在高温($\leq 200^{\circ}\text{C}$)下高聚物达到完全酰亚胺化且呈溶解状态,后期再加热除去溶剂,其固化温度一般为溶剂的沸点或能使溶剂充分挥发的温度。采用此方法进行预酰亚胺化,无需再加热到 300°C 以上进行完全酰亚胺化,避免了高收缩、放气和高残余应力等问题的出现。H. Inoue等^[16]采用高温一步合成法将3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)在对氯苯酚(PCP)中进行高温聚合并预酰亚胺化,发现在 100°C 下即可完全酰亚胺化,所制得PI膜的拉伸强度达到205 MPa,断裂伸长率达到80%,膜力学性能与常规两步法合成的PI膜相当。A. Kuznetsov^[17]采用高温一步合成法在苯甲酸中合成了PI树脂,研究发现, 140°C 时PAA的酰亚胺化程度已经非常高。Jin Liang等^[18]在聚磷酸中采用高温一步合成法合成了PI树脂,该树脂具有良好的耐热性,玻璃化转变温度(T_g)高达 297°C ,5%热失重温度达到 573°C 。该方法的关键是选择合适的溶剂,但是据报道,大多数高沸点溶剂都含有致癌物质,不适合大规模生产,且可溶PI树脂与常规不溶PI树脂相比,耐热性、粘结性和耐溶剂性相对较差。

1.2 优化PI分子结构与配方

PI主链分子结构对酰亚胺化温度影响较大,与柔性主链结构相比,刚性主链结构在空间上的官能团反应和环化相对更困难,需要更高的固化温度才能达到与柔性主链结构相同的酰亚胺化水平。但刚性主链结构通常比柔性主链结构具有更好的力学性能,因此需要平衡PI主链结构的柔韧性,既降低酰亚胺化温度,同时又有较好的力学性能。通过对刚性分子结构进行设计,在分子链中引入柔性单元结构,形成半刚性聚合物骨架,增加分子链的活动性和降低链间的相互作用力,可以促进酰亚胺化反应的进行,有效降低酰亚胺化温度,通常用于低温固化的PI材料中。T. S. Leu等^[19]设计了新的二酐与二胺单体,引入柔性基团与庞大侧基自合成了双(4-氨基苯氧基-3,5-二甲基苯基)萘基甲烷二胺和3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐,提高了分子链的柔韧性与溶解性,在 180°C 可达到完全酰亚胺化。分子链中引入柔性结构单元虽然提高了PI涂层的柔韧性,避免出现开裂、易碎等问题,然而PI涂层过软会出现热膨胀系数(CTE)升高、基材附着力下降、涂层交联密度不足等问题,作为规模化应用的微

电子封装材料十分不利。

欲改善上述问题,需在胶液配方中添加相关功能助剂,与合成的PI树脂复配,所制得的PSPI胶液在应用时既可实现低温固化同时还有较好的力学性能。Y. Shoji等^[20]采用高温一步预酰亚胺化的方法,用刚性单体与柔性单体合成出主链带有柔性结构单元的PI树脂。H. Takahashi等^[21]合成了一种负性光敏聚酰胺酸酯树脂,与光敏剂、交联剂、附着力促进剂和其它相关助剂在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中复配,制备出一种负性低温固化型PSPI胶液。研究发现,聚合物主链结构与交联剂种类对酰亚胺化温度、固化膜力学性能、耐热性及耐溶剂性均有重要影响。在此研究基础上,通过添加合适的交联剂开发出的PSPI固化温度低于 300°C ,涂层固化后膜的收缩率较低,耐溶剂性显著提高,综合性能优良。Y. Shoji等^[20]也采用相似理念将合成的柔性PI树脂与热交联剂、附着力促进剂等功能助剂复配,开发出一种新型正性低温固化PSPI胶液。该正性PSPI可碱显影,具有高感光性,图案分辨率较高,可低于 250°C 固化,固化膜具有高达70%的断裂伸长率,耐药性、耐热性与铜附着力优异,可作为半导体封装材料发挥潜在的重要作用。H. Onishi等^[22]采用高温一步预酰亚胺化的方法使二酐与二胺在NMP中反应,合成了一种柔性PI树脂,再与光敏剂、交联剂等助剂在 γ -丁内酯(GBL)中进行复配,制备出一种正性低温固化型PSPI胶液。该PSPI在质量分数2.38%的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液中显影,可实现低于 200°C 固化。与常规高温固化型PSPI相比,此低温固化型PSPI涂层具有更低的残余应力、较好的耐溶剂性和热稳定性,可应用于低应力缓冲涂层和再分布层材料。

1.3 合成PII

制备PSPI胶液的常规方法是采用PAA或聚酰胺酸酯为PI前驱体树脂,再辅以光敏剂、交联剂等功能助剂复配制得PSPI胶液,前驱体树脂需经高温加热进行酰亚胺化反应方能固化成膜。然而,在高温脱水酰亚胺化过程中,由于释放水蒸气,导致涂层出现孔隙等缺陷^[23],影响实际应用效果。PII为PI的异构化结构,可在低温加热时转化成PI,此过程无水蒸气释放,不会出现涂层孔隙问题,且PII在溶剂中的溶解度高,结构也较稳定,可与光敏剂、交联剂等功能助剂复配制得PSPI胶液。

针对PII的研究,A. Mochizuki等^[24]以3,3'-二氨基二苯砒(3,3'-DDS)和六氟二酐(6FDA)为原料合成了一种PAA,经三氟乙酸酐-三乙胺组合试剂脱水反应,制得一种PII,再与光敏剂复配,制得一种正性PSPI前驱体组合物,可在碱溶液中显影。该PII涂层固化成膜后透明度较好,可溶于大部分有机溶剂。研究发现,含质量分数20%光敏剂的

该胶液旋涂成膜后经 150℃热固化 10 min,于 45℃质量分数为 5%的 TMAH 水溶液中显影,表现出良好的正性光刻性能,灵敏度和对比度分别为 250 mJ/cm² (435 nm) 和 2.4。H. Seino 等^[25]以均苯四甲酸二酐(PMDA)、BPDA 和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基联苯(BTFB)为原料合成一种氟化的聚酰胺酸(FPAA),该 FPAA 经三氟乙酸酐-三乙胺组合试剂脱水反应,制得一种氟化的聚异酰亚胺(FPII),该 FPII 在众多有机溶剂中具有优良的溶解性。将 FPII 与光敏剂在溶剂中复配,制备了一种正性可碱显影的 PSPI 前驱体组合物胶液。将该胶液旋涂成膜于 80℃热固化 10 min,经曝光后室温下在显影液中显影,研究发现,含质量分数 30% 光敏剂的胶液涂层表现出良好的正性光刻性能,灵敏度和对比度分别为 250 mJ/cm² (436 nm) 和 1.5。涂膜固化后也具有较低的 CTE 和介电常数,且吸湿性较小。D. K. Yoo 等^[26]以 4,4'-联苯醚二酐(ODPA)、邻苯二甲酸酐(PA)和 4,4'-[1,4-苯撑-二-(1-甲基-亚乙基)]二苯胺(BISP)为原料,以 NMP 为溶剂,室温反应 24 h,合成一种 PAA,再将该 PAA 与二环己基碳二亚胺(DCC)室温反应 10 h,制得一种 PII。分别对 PAA 与 PII 进行研究,发现与 PAA 相比,PII 的酰亚胺化温度更低,且涂层的残余应力更小,更利于制备低温固化型 PSPI 材料。Zhou Heng 等^[27]用 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐分别与 3,4'-二氨基二苯醚和 ODA 进行聚合反应,再分别用 3-氨基苯乙炔(3-API)封端,合成了两种不同的 PAA。将制备的两种 PAA 分别与三氟乙酸酐反应,得到两种 PII 低聚物(*m*-AII 和 *p*-AII);将制备的两种 PAA 分别与乙酸酐-三乙胺反应,得到两种 PI 低聚物(*m*-AI 和 *p*-AI)。研究发现,PII 低聚物在丙酮等众多有机溶剂中具有较好的溶解性,而 PI 低聚物溶解性较差。与相同单体 PI 涂层相比,固化后的 PII 涂层具有更高的 T_g 和热稳定性,且 PII 可在较低温度下反应成为 PI,作为低温固化型 PSPI 具有较高的潜在应用空间。

1.4 催化 PAA 反应

添加酰亚胺化催化剂是一种有效促进 PI 低温固化的方法,通过降低活化能以增强酰亚胺环的闭合性。将酰亚胺化催化剂按一定比例添加到 PAA 溶液中,在一定条件下催化 PAA 热环化,使其在低温时脱水、闭环完成酰亚胺化,且可缩短酰亚胺化时间。

加入酰亚胺化催化剂可显著降低 PAA 转变成环状酰亚胺所需的活化能,常用的酰亚胺化催化剂有羧基酸类化合物和氮杂环类、叔胺类等有机碱类化合物。M. Oba^[28]利用红外光谱仪测试 26 种添加剂在 100℃下的催化作用,结果证明,对羟基苯甲酸(PHA)、2,4-二羟基苯甲酸、对羟基苯乙酸等表现出优异的催化作用。Xu Yong 等^[29]为降低 PAA 的酰亚胺化温度,对喹啉(QL), PHA, 以及苯并咪唑(BI)、苯并

三唑(BTA)、三乙胺和 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)等在 PAA 热酰亚胺化过程中的催化性能进行了研究,发现 QL 是一种有效的酰亚胺化催化剂,其不仅可促使 PAA 于 180℃下完全酰亚胺化,且不会影响 PI 涂层的力学性能和热稳定性,且残余 QL 在 250℃下加热 4 h 可从 PI 膜中完全除去。K. I. Fukukawa 等^[30]用 BPDA 与 ODA 在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)中进行聚合反应,合成一种 PAA,再以{[(4,5-二甲氧基-2-硝基苄基)氧基]羰基}-2,6-二甲基哌啶(DNCDP)为光产碱剂催化该 PAA,于 200℃低温固化,但由于 DNCDP 感光性差,需要添加较大剂量的 DNCDP 方能实现高分辨率。Huang Chao 等^[31]以聚倍半硅氧烷(POSS)与 PAA 反应制备了一种纳米复合材料,在 QL 催化下可实现 200℃低温固化,酰亚胺化程度高达 99.4%。固化后的涂层拉伸强度达到 148 MPa,断裂伸长率高达 98%,5% 热失重温度高达 550℃, T_g 为 349℃。该涂层拥有优异的力学性能与介电性能,在半导体封装领域具有巨大的潜在应用市场。Y. M. Yeh 等^[32]用 BPDA 与 ODA 在 NMP 中进行聚合反应,再用二碳酸二叔丁酯(DIBOC)进行封端,合成了一种封端 PAA。以 BPDA 为扩链剂,以 (E)-1-哌啶-3-2-(羟基苯基)-2-丙烯-1-酮(PHPP)为光产碱剂,与合成的 PAA 复配制得一种负性 PSPI 胶液。该 PSPI 涂层于 160℃固化 2 min 曝光显影后表现出优良的光刻性能,灵敏度为 152 mJ/cm²,对比度高达 5.9。该 PSPI 涂层于 200℃固化 1 h 后,力学性能有进一步提升。采用此方法制备的 PSPI 展现出高感光性与高分辨率,优化了涂层的力学性能,降低了固化温度,未来可作为新型封装材料在 3D 封装领域发挥较大作用。L. Y. Tseng 等^[33]用 BPDA 与 *p*-对苯二胺(PDA)在 DMAc 中进行聚合反应,合成出一种 PAA,与光产碱剂复配制得一种可碱显影的负性 PSPI 胶液。将该 PSPI 旋涂成膜于 170℃热固化 5 min,曝光显影,研究发现,含质量分数 15% 光敏剂的胶液涂层表现出良好的光刻性能,灵敏度和对比度分别为 142 mJ/cm² (365 nm) 和 0.58,在 250℃可完全酰亚胺化,涂层具有优良的力学性能与热稳定性,在微电子封装领域具有潜在应用价值。

催化 PAA 反应的方法可在低温下进行,反应时间也较短,但由于催化剂用量较大,如何去除催化剂成为限制实际应用的重要问题,仍需继续研究。

2 低温固化型 PSPI 应用现状

由于国内对 PSPI 的研究起步较晚,目前尚无成熟商业化的低温固化型 PSPI 产品,相关产品的应用全部依赖进口。低温固化型 PSPI 市场产品分为正性和负性两类,其中日本东丽公司占据了全球正性 PSPI 市场的主要份额,其开发的正性低温固化型 PSPI 主要包括“Photoneece™”DL 系列与

LT 系列。日本旭化成公司占据了负性低温固化型 PSPI 的主要应用市场,主要包括“PIMEL™”BL 系列产品。

东丽公司的 DL 系列与 LT 系列均为低温固化型 PSPI,其主要优势为:(1)可碱(质量分数 2.38% 的 TMAH 水溶液)显影;(2)分辨率高;(3)DL 系列可 230℃ 固化,LT 系列固化温度低至 170℃;(4)优良的耐热与耐溶剂性能;(5)优良的介电性能;(6)基材附着力好;(7)力学性能与常规高温固化型 PSPI 相当。DL 系列的代表产品有 DL-1000 与 DL-1401B,二者主要性能参数见表 1,LT 系列主要产品性能参数见表 2。

表 1 DL-1000 与 DL-1401B 主要性能参数

项目	DL-1000	DL-1401B
黏度 / (mPa · s)	44	7
固化温度 / °C	230	230
固化时间 / min	30	30
固化膜厚 / μm	1	1
拉伸强度 / MPa	120	120
断裂伸长率 / %	10	10
拉伸弹性模量 / GPa	3	3
CTE / °C ⁻¹	3.6×10^{-5}	3.4×10^{-5}
5% 热失重温度 / °C	335	345
T_g / °C	200	200
介电常数	3.1	3.1

表 2 LT 系列主要性能参数

项目	条件	LT-6100	LT-6300	LT-6500	LT-6600
类型		低应力型	高感光型	高 T_g 型	低应力与中 T_g 型
断裂伸长率 / %	170℃ 固化	30	30	30	30
	200℃ 固化	20	20	20	20
	250℃ 固化	20	20	20	20
拉伸强度 / MPa	200℃ 固化	100	110	121	112
拉伸弹性模量 / GPa	200℃ 固化	2.6	2.6	3.4	2.9
	170℃ 固化	13	13	21	13
残余应力 / MPa	200℃ 固化	13	21	35	20
	250℃ 固化	25	23	39	26
T_g / °C	200℃ 固化	160	180	232	194
	250℃ 固化	-	201	287	212
5% 热失重温度 / °C	200℃ 固化	382	374	393	367
	250℃ 固化	388	380	412	371
CTE / °C ⁻¹	200℃ 固化	7×10^{-5}	6.1×10^{-5}	6.5×10^{-5}	6×10^{-5}
介电常数	200℃ 固化	3.7	3.4	3.1	3.4

旭化成公司的负性低温固化代表产品为 BL-301,其主要优势为:(1)可 200℃ 低温固化;(2)断裂伸长率高,应力和收缩率低;(3)与各种基材的附着力强;(4)耐药性优良;(5)应用可靠性极高。其主要性能参数见表 3。

表 3 BL-301 主要性能参数

项目	固化温度 / °C	
	200	350
亚胺化率 / %	100	100
T_g / °C	200	260
内热应力 / MPa	19	29
拉伸强度 / MPa	130	150
断裂伸长率 / %	50	50
拉伸弹性模量 / GPa	3.5	3.4
介电常数	3.3	3.3

3 结语

PSPI 凭借其优良的综合性能成为半导体封装领域不可或缺的重要材料,随着封装技术的不断升级换代,封装设备、装置等愈发精密却脆弱,防止材料出现翘曲变形等缺陷对低温固化 PSPI 的需求愈发强烈。

分别介绍了实现 PSPI 低温固化的各种方法以及目前市场上的主要低温固化 PSPI 产品,目前无论是正性还是负性产品,均需从国外进口,国内尚未开发出此类成熟可靠的产品。随着国内先进封装领域的迅速发展,对低温固化 PSPI

产品的需求量越来越多。作为应用的关键材料,低温固化 PSPI 可能面对国外断货的风险。因此,开发出综合性能优良的低温固化 PSPI 产品,早日实现产品国产化,既可满足国内日益增加的需求,又可避免受制于人。国内研究机构与企业之间可加强相关领域的研究合作,加快我国 PSPI 领域的研究步伐。

参考文献

- [1] Tseng L Y, et al. Journal of Polymer Science, 2020, 58(17): 2366–2375.
- [2] Lin Yancheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136. doi:10.1002/app.47828.
- [3] Hsu L C, et al. Polymer Journal, 2018, 50: 277–280.
- [4] Oyama T. Polymer Journal, 2018, 50: 419–429.
- [5] Ma Sude, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(3): 414–418.
- [6] Fu Maochun, et al. Polymer Journal, 2018, 50: 57–76.
- [7] Liu L, et al. Journal of Semiconductors, 2018, 39(2). doi:10.1088/1674-4926/39/2/026001.
- [8] Kimura M, et al. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2017, 30: 153–155.
- [9] Iwashita K. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2017, 30: 225–230.
- [10] Tomikawa M, et al. Journal of Photopolymer Science and Technol-

- ogy, 2017, 30:181–185.
- [11] Komine T, et al. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018, 31:625–628.
- [12] Tanimoto A, et al. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2017, 30:231–233.
- [13] Tomikawa M, et al. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2015, 28:73–77.
- [14] Masuda Y, et al. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018, 31:629–632.
- [15] Sasaki T. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2016, 29(3):379–382.
- [16] Inoue H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60:123–131.
- [17] Kuznetsov A. High Performance Polymers, 2000, 12:445–460.
- [18] Jin Liang, et al. European Polymer Journal, 2009, 45:2 805–2 811.
- [19] Leu T S, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39:4 139–4 151.
- [20] Shoji Y, et al. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2016, 29:277–282.
- [21] Takahashi H, et al. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2015, 28:215–218.
- [22] Onishi H, et al. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2012, 25:341–344.
- [23] Keisuke K, et al. Macromolecules, 1995, 28(6):1 801–1 806.
- [24] Mochizuki A, et al. Polymer, 1995, 36(11):2 153–2 158.
- [25] Seino H, et al. Polymer, 1999, 40:551–558.
- [26] Yoo D K, et al. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2005, 38:615–622.
- [27] Zhou Heng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122: 3 493–3 503.
- [28] Oba M. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34:651–658.
- [29] Xu Yong, et al. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2016, 31:1 137–1 143.
- [30] Fukukawa K I, et al. Polymer for Advanced Technologies, 2006, 17:131–136.
- [31] Huang Chao, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(12).doi:10.1002 / mame.201900505.
- [32] Yeh Y M, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 32(2):663–669.
- [33] Tseng L Y, et al. Reactive and Functional Polymers, 2020, 157.doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104760.
- =====
- (上接第 156 页)**
- [32] Caminero M A, et al. Composites Part B: Engineering, 2018, 148:93–103.
- [33] Sanatgar R H, et al. Applied Surface Science, 2017, 403:551–563.
- [34] Melenka G W, et al. Composite Structures, 2016, 153:866–875.
- [35] Mäder E, et al. Composites Science and Technology, 2007, 67(15–16):3 140–3 150.
- [36] Hung K-B, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(7):1 133–1 140.
- [37] 应淑妮.玄武岩纤维的性能及其增强热塑性复合材料的界面改性[D].上海:华东理工大学, 2011.
- Ying Shuni. Mechanical performance and interfacial modification of long basalt fiber reinforced thermal plastics composites[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [38] 夏正付.纤维增强复合材料增材制造技术研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.
- Xia Zhengfu. Study on additive manufacturing of fiber reinforced thermo-plastic composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [39] Guo H, et al. Materials Letters, 2009, 63(17):1 531–1 534.
- [40] Ezekiel H B, et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(11):2 932–2 935.
- [41] Ma Quansheng, et al. Applied Surface Science, 2016, 379:199–205.
- [42] Sun Jingfeng, et al. Applied Surface Science, 2017, 412:424–435.
- [43] Lee H, et al. Applied Surface Science, 2015, 328:241–246.
- [44] Wang Y, et al. Surface Engineering, 2016, 32(3):218–222.
- [45] John K, et al. Frontiers in Materials, 2019, 6.doi:10.3389/fmats.2019.00224.
- [46] Papageorgiou D G, et al. Progress in Materials Science, 2017, 90:75–127.
- [47] Zhang R L, et al. Elsevier, 2016, 93:364–369.
- [48] Li Yibin, et al. J Mater Chem, 2012, 22:18 748–18 752.
- [49] 刘秀影,等.无机化学学报, 2011, 27(11):2 128–2 132.
- Liu Xiuying, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 27(11):2 128–2 132.
- [50] 李英睿.纤维增强复合材料超声辅助增材制造技术研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018.
- Li Yingrui. Study on additive manufacturing of fiber reinforced composites by using ultrasound assisted technique[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [51] Liu Bing, et al. Research on Chemical Intermediates, 2016, 42(8):6 745–6 755.
- [52] Qiao Jing, et al. Additive Manufacturing, 2019, 30.doi:10.1016/j.addma.2019.100926.
- [53] 马克明. RTM 成型碳/环氧复合材料非平衡浸润过程与界面性能调控[D].大连:大连理工大学, 2011.
- Ma Keming. Nonequilibrium wetting process and interface properties regulation of carbon / epoxy RTM composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [54] Yamawaki M, et al. Advanced Composite Materials, 2018, 27(2): 209–219.