

退火温度对纳米 TiO_2 薄膜微结构的影响胡晓云^{1,2}, 李 婷², 张德恺², 白晋涛¹, 侯 洵^{1,3}

(1. 西北大学光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069; 2. 西北大学物理系, 陕西 西安 710069; 3. 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 陕西 西安 710068)

摘要: 利用 XRD、IR、UV-VIS、AFM、XPS 等手段, 研究了退火温度对溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 薄膜微结构和表面形貌的影响。450~600 °C 退火处理的薄膜呈锐钛矿和金红石型混晶结构, 700 °C 退火后为纯金红石相; 水峰的吸收峰消失在 300~500 cm^{-1} 之间, 至 500 cm^{-1} 有机基团完全消失, 薄膜表面主要有 C, Ti, O 三种元素; 改变退火温度, 可以使薄膜的禁带宽度在 3.26~3.58 eV 之间变化, 可以在一定范围内, 获得不同折射率的 TiO_2 纳米薄膜; 薄膜的表面粗糙度 (RMS) 为 2~3 nm。

关键词: 无机非金属材料; TiO_2 纳米薄膜; 表面形貌; 微结构; 退火温度; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2005) 07-0012-05

Influence of Annealing Temperature on the Microstructure of TiO_2 Nanometer Thin FilmsHU Xiao-yun^{1,2}, LI Ting², ZHANG De-kai², BAI Jin-tao¹, HOU Xun^{1,3}

(1. Institute of Photonics & Photon-technology, and Provincial Key Laboratory of Photoelectronic Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China; 3. State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics & Precision Mechanics, the Academy of Sciences of China, Xi'an 710068, China)

Abstract: The influence of annealing temperature on the microstructure and surface morphology of TiO_2 nanometer thin films prepared by sol-gel method were studied. The microstructure and surface morphology were examined by XRD, IR, UV-VIS, AFM and XPS. The film was consisted of anatase and rutile phase annealed at 450 °C to 600 °C. After being annealed at 700 °C, the structure of TiO_2 thin film changed into rutile completely. In the film, besides Ti and O elements, there are a certain amount of residual carbon from the starting organometallic components and a small amount of sodium ions diffused from the glass substrates. The refraction index (n) increases from 1.944 to 2.037 as the anneal temperature increasing (350~500 °C) and the indirect optical absorption band gaps (E_g) decreases from 3.58 eV to 3.26 eV as anneal temperature increasing (350~650 °C). AFM result shows that the RMS of films is about 2~3 nm.

Key words: inorganic non-metallic materials; TiO_2 nanometer thin films; surface morphology; microstructure; annealing temperature; sol-gel processing

TiO_2 薄膜是一种光电多功能材料, 由于其在可见光区有着高透过率、高的灵活可调的折射率; 在紫外区有着强烈吸收特性, 使其在抗反射涂层、多层光学涂层、光波导、新型太阳能电池等方面有着广泛的应用^[1~3]。 TiO_2 薄膜的光学性质会随着制备方法和制备工艺的不同而改变。目前采用溶胶-凝胶方法制备 TiO_2 光学薄膜, 已有许多文献报道。但有关 TiO_2 纳米薄膜的微观结构和表面形貌等方面的研究工作, 报道不多。笔者用溶胶-凝胶方法制备了含有锐钛矿和金

红石型混晶结构、不同折射率、不同禁带的 TiO_2 纳米薄膜。并且利用 XRD、IR、UV-VIS、AFM、XPS 等手段, 研究了退火温度对薄膜的表面形貌、结晶形态、化学组分、热稳定性、紫外-可见光区吸收率、禁带宽度、折射率等性质的影响。

1 实验

1.1 TiO_2 薄膜的制备

以钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、无水乙醇 (EtOH) 为原料,

收稿日期: 2005-02-10 通讯作者: 胡晓云

基金项目: 陕西省教育厅专项科研基金资助项目 (01JK116)

作者简介: 胡晓云 (1959-), 女, 陕西西安人, 副教授, 研究方向为薄膜物理。Tel: 013038588732; E-mail: hhdjdi@pub.xaonline.com。

按一定比例混合，加入适量盐酸，经过适当处理得到稳定、均一、透明的 TiO₂ 溶胶前驱体。用预处理（乙醚和乙醇清洗）过的洁净普通载玻片作基底，从溶胶前驱体中采取浸渍提拉法制膜，提拉速度为 2 mm/s。将膜片置于马福炉内，在不同焙烧温度下进行退火处理，得到不同退火温度的 TiO₂ 膜片，备用。要制取 n 层薄膜，前 $n-1$ 层均在 50 的环境中恒温干燥 30 min，第 n 层即最后一层湿膜先在 100 环境中干燥 5 min，然后缓缓升温到所需的温度，恒温灼烧 60 min，再自然冷却至室温即得到一个 n 层薄膜。

将制好的溶胶倒入玻璃皿中，放入马福炉，分别将干凝胶样品在 100 恒温下焙烧 12 h 制成干凝胶，然后分别在不同温度下退火 1 h，得到不同退火温度的干凝胶。

1.2 样品的表征与测试

对凝胶粉末的红外光谱特征谱带分析，采取 KBr 压片法，用型号为 EQUINOX55 红外光谱仪，对样品在波长 3 999.64~399.193 cm⁻¹ 的范围之内进行红外扫描获得样品的红外光吸收图谱；用 Nanoscope a 型原子力显微镜观察薄膜表面形貌；用日本理学 D/max—3C 改进型自动 X 射线衍射仪分析薄膜的晶相结构；用 UV—2501PC 型紫外可见光分光光度计（日本岛津公司），测定薄膜样品的光吸收范围和吸收极限；用 ESCALABMK2 型多功能电子能谱仪分析薄膜的化学组分。

2 结果和讨论

2.1 晶相结构

图 1 是不同退火温度下 TiO₂ 干凝胶样品的 XRD 图谱，图中从下往上的 h_2 、 h_3 、 h_4 、 h_5 、 h_6 、分别代表 400，450，500，600，700 的 XRD 图谱。

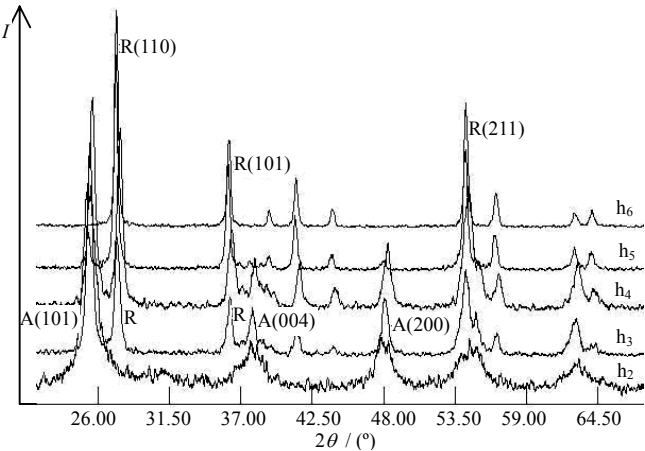


图 1 不同退火温度 TiO₂ 凝胶样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the samples at different annealing temperature
 h_2 图谱上开始出现宽而弥散的锐钛矿衍射峰，可初步认定此时样品只是部分转变为锐钛矿晶体。 h_3 图

显示经 450 热处理的样品已完全晶化，锐钛矿已有部分转变为金红石，出现混晶现象，在 25.38°处出现的尖峰为锐钛矿(101)面，另有两个较高的峰出现在 37.88°和 48.02°处，分别为锐钛矿(004)面和(200)面，金红石的衍射峰明显较弱。随着热处理温度的增加，锐钛矿的衍射峰逐渐减弱，500 时(004)面的衍射峰已经消失，(101)面和(200)面的衍射峰强度锐减，700 时，锐钛矿的衍射峰已经完全消失。而金红石相的衍射峰随热处理温度的升高而逐渐变得尖锐，700 时，结晶相全部变为金红石相(110)(101)(211)晶面的衍射峰的衍射角 2θ 分别为 27.42°，36.08°和 54.32°。

以上表明 400~700 为 TiO₂ 干凝胶锐钛矿相向金红石相转变的相变温度，700 退火后的 TiO₂ 结构为金红石相。

根据 Scherrer 公式^[4]来估算晶粒的平均尺寸，其计算结果如表 1 所示。随着热处理温度的提高，晶粒尺寸逐渐增大，但 500 的晶粒尺寸较 450 小。400 以下，晶粒粒度小于 10 nm，更高温度下热处理，晶粒尺寸迅速增大，700 时，晶粒尺寸已超过 100 nm。

表 1 不同退火温度 TiO₂ 干凝胶的晶粒尺寸
Tab.1 The grain sizes of nanocrystalline TiO₂ xerogel at different temperatures

退火温度/	400	450	500	600
(锐钛矿相)平均晶粒尺寸/nm	8.1	28.8	21.2	57.5
(金红石相)平均晶粒尺寸/nm	—	40.4	31.1	67.4

用公式 $W_A=1/(1+1.265I_R/I_A)$ 来估算既有金红石结构又有锐钛矿结构的 TiO₂ 干凝胶中锐钛矿结构的质量分数^[5]，其中， I_A 、 I_R 分别为锐钛矿和金红石结构最强衍射峰的强度。通过计算，得到了在不同温度下制得的 TiO₂ 干凝胶中锐钛矿结构的比例如表 2 所示。可以看出，TiO₂ 干凝胶中锐钛矿结构随着热处理温度的升高逐步减少，金红石结构逐步增强，至 700 全部为金红石相。

表 2 不同退火温度下锐钛矿的质量分数
Tab.2 The ratio of anatase in TiO₂ xerogel at different temperatures

退火温度/	450	500	600	700
w(锐钛矿)/%	66	52	18	0

2.2 凝胶粉末的红外光谱分析

图 2 是 TiO₂ 干凝胶经 100，300 热处理样品的红外光谱图。3 400 cm⁻¹附近的吸收峰是—OH 基团伸缩振动引起的，与游离水（毛细孔水和表面吸附水）有关，从图 2 可以看出，—OH 吸收带的位置发生变化，随着退火温度的增加，吸收峰从 3 385.56 cm⁻¹ 位移到 3 423.26 cm⁻¹，发生了“蓝移”，蓝移量为 $\Delta\nu=38\text{ cm}^{-1}$ 。1 650.22 cm⁻¹、1 618.04 cm⁻¹ 处是 H—O—H 链之间的弯曲振动的吸收峰，与化学吸附水有关。1 360.03 cm⁻¹，1 304.60 cm⁻¹，1 261.38 cm⁻¹ 处的峰为—OH 基团的变形振动引起的。当 TiO₂ 干凝胶经热处理后，水峰的吸

收峰逐渐减弱并最后消失在 300 和 500 之间。

2 923.79 cm^{-1} 、2 850.24 cm^{-1} 处的峰为亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动引起的, 1 451.84 cm^{-1} 的吸收峰可归因于甲基 CH_3 和亚甲基 CH_2 基团中 C-H 链的变形振动引起的, 1 076.79 cm^{-1} 、912.05 cm^{-1} 分别是 C-C-O 向外伸缩吸收峰和向内伸缩吸收峰。由图可以看出, TiO_2 凝胶经热处理后, 有机基团的振动峰逐渐减弱, 至 300 只剩下很弱的亚甲基的 2 923 cm^{-1} 处的非对称伸缩振动, 证明有机基团几乎完全消失, 至 500 有机基团已经完全消失, 这和文献[6]的干凝胶的 TG-DTA 分析的结论是一致的。

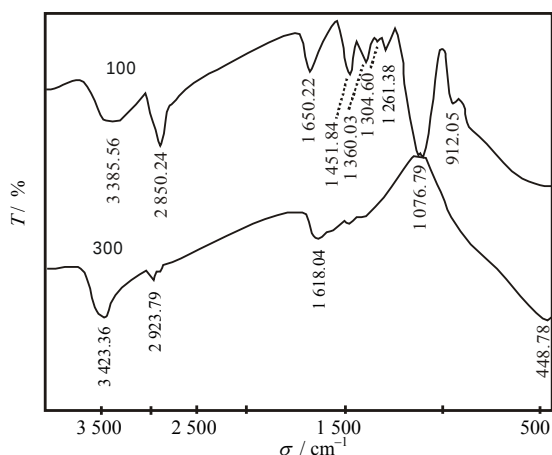


图2 100、300 热处理样品的红外光谱图
Fig.2 IR spectra of TiO_2 gel powder at 100 and 300

图3是 TiO_2 干凝胶经不同温度处理样品的红外光谱图。 TiO_2 有金红石和锐钛矿两种晶相, 其红外光谱

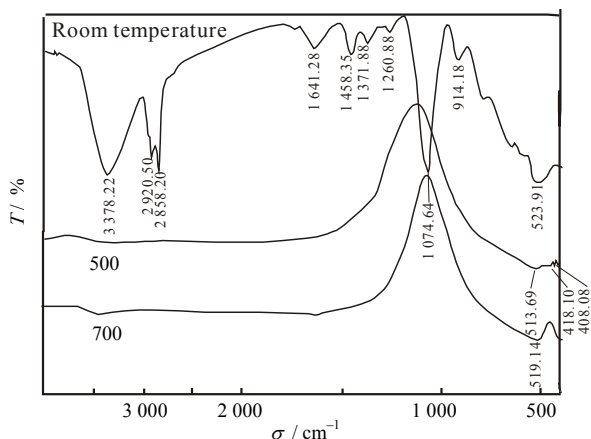


图3 不同退火温度样品的红外光谱图
Fig.3 IR spectra of the samples at different annealing temperature

主要吸收带在 500 cm^{-1} ~700 cm^{-1} 处, 对应于 Ti-O 的伸缩振动, 500 热处理后, 仅仅剩下 TiO_2 的吸收峰, 这说明制备的 TiO_2 干凝胶中只有纯的无机物 TiO_2 。从图中还可以看到, 随着热处理温度的升高, 峰位发生“红移”, 由室温的 523 cm^{-1} 降低到 500 的 513 cm^{-1} , 与 UV 结果一致, 这可能是由于纳米粒子的小尺寸效应引起的。另外, 室温时为宽单峰, 在 300 时于 448 cm^{-1} 处分裂出一个小峰, 500 时变为明显的双峰,

这可能与纳米晶由锐钛矿相向金红石相转变有关, XRD 也证实了这种结论。在 700 时 TiO_2 的吸收带在 519.14 cm^{-1} 处, 表明这可能是 TiO_2 金红石相的吸收峰, 因为从 XRD 分析知 700 时为金红石相。

2.3 紫外-可见吸收光谱

图4所示是4层膜经350, 450, 650 退火样品的 UV 谱线图, 从图中可见, 不同样品的最大吸收波

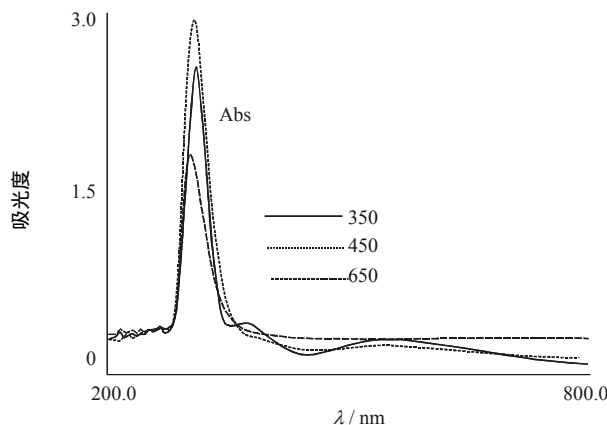


图4 TiO_2 薄膜的 UV-VIS 光谱图
Fig.4 UV-VIS spectra of the TiO_2 films

长和光吸收强度都不同。图5给出了从350~700 之间退火温度与吸光强度的关系曲线, 可以看出, 经350

低温处理的样品吸光度较低, 这可能是因为低温处理的样品未见有晶粒出现, 体相应是 Ti-O-C 的聚合物, 对紫外光基本不吸收但有散射作用, 同时可能存在未分解的有机物, 所以紫外吸收能力较差。经700

处理的样品主要是金红石型颗粒, 发生严重团聚, 粒径大约都是 100 nm 以上的粗大颗粒, 所以吸光性能低。经450, 500 处理的样品吸光度较强, 虽然也出现团聚, 但体相主要是粒径为几十纳米左右的锐钛矿相和金红石相纳米粒子混晶, 因此表现出较强的紫外吸收。

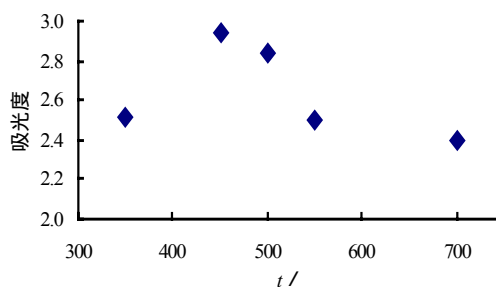


图5 退火温度与吸光度的关系
Fig.5 Influence of annealing temperature of film on Abs

由公式 $E_g = hc/\lambda_0 = 1240/\lambda_0$ 可以算出退火温度在 350~650 之间 TiO_2 薄膜的禁带宽度在 3.58~3.26 eV 之间, 禁带宽度随着退火温度的升高而减小。一般认为锐钛矿结构的 TiO_2 的禁带宽度是 3.23 eV, 金红石相 TiO_2 的禁带宽度是 3.11 eV^[7]。从前面的 XRD 分析可知, 退火温度的升高, 导致锐钛矿成分的减少, 而

锐钛矿成分的减少，正是禁带宽度变小的原因所在。因此，改变 TiO₂ 薄膜的退火温度可以使薄膜的禁带宽度在 3.26~3.58 eV 之间变化。

从 UV 吸收光谱图，利用吸收极值，可大致估算出薄膜样品的折射率^[3]，求得 350，450，500 样品的折射率分别为 1.944，2.034，2.037，折射率随着退火温度的升高而上升，但上升的幅度逐渐减小。由 XRD 测量可知，350 为非晶结构，450 和 500 都属于混晶结构，500 的金红石含量比 450 高。而锐钛矿和金红石虽属同一晶系，但是金红石的原子排列要致密得多，其相对密度和折射率也较大^[8,9]，所以上述现象除了可能与 TiO₂ 的粒径及物相结构有关外^[10]，还可能与样品中锐钛矿相减少有关。这说明，通过改变 TiO₂ 的物相结构及调节混晶中两种晶相的比例，可以在一定范围内获得不同折射率的 TiO₂ 纳米薄膜。

2.4 原子力显微分析

用原子力显微镜观察了 TiO₂ 纳米薄膜在不同退火温度下的表面形貌，并同时测量了样品的表面粗糙度。结果表明：用该方法制备的 TiO₂ 薄膜厚度均匀，表面平整，晶粒尺寸均匀，薄膜表面由柱状颗粒组成，表面比较致密。

图 6 和图 7 分别是经 490 和 540 退火处理的 8 层膜的 AFM 照片，图 6 的表面粗糙度为 2.641 nm，图 7 的表面粗糙度为 1.750 nm。图 6 的颗粒明显比图 7 的颗粒大得多，在 490~540 之间随着退火温度的提高颗粒明显变小，与前边 XRD 结果的现象类似，造成这种现象的原因目前尚不清楚，笔者认为可能是由于晶相变化所致。

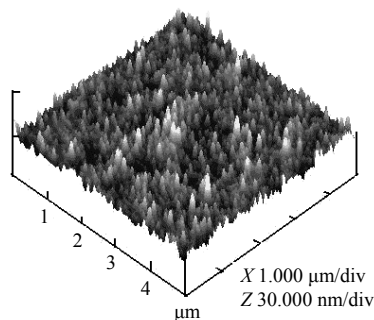


图 6 490 样品的原子力显微照片
Fig.6 AFM photograph of the samples at 490

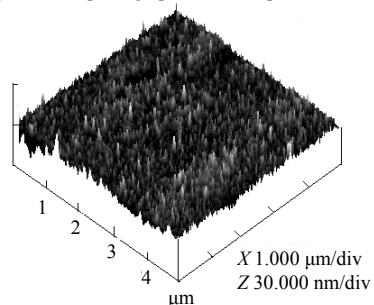


图 7 540 样品的原子力显微照片
Fig.7 AFM photograph of the samples at 540

2.5 X 射线光电子能谱分析

图 8(a)、(b)分别表示经 400、500 热处理单层 TiO₂ 薄膜表面的 XPS 全谱分析，结合能 E_b 在 459 eV 是 Ti 元素的 2p 光电子峰，在 286，531 eV 和 1 073 eV 的分别是 C，O，Na 元素的 1s 光电子峰。从图中可见，经热处理后，薄膜表面主要有 C，Ti，O 三种元素，其中 C 元素主要为有机前驱体在热处理过程中的未完全燃烧物，少量的 Na 元素存在可能是因为热处理过程中 Na⁺ 从玻璃基体表面扩散到薄膜中形成的。

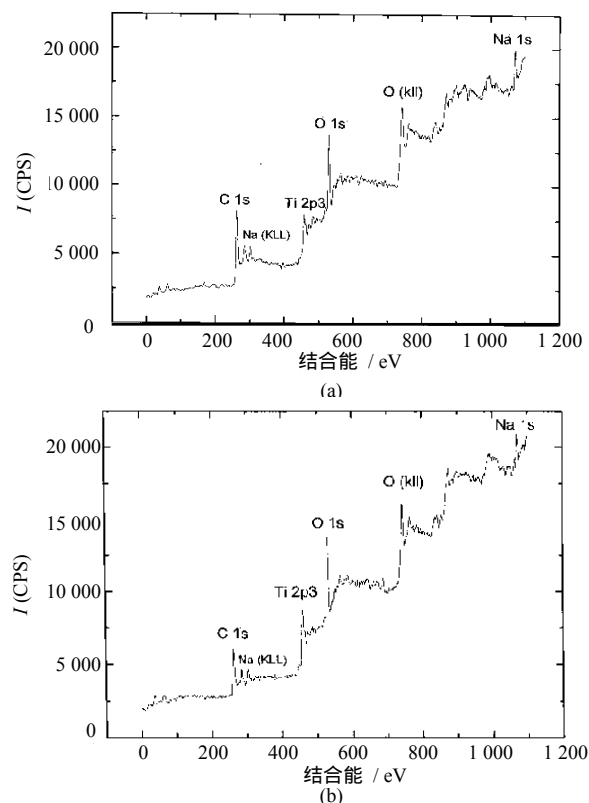


图 8 单层 TiO₂ 薄膜的 XPS 图谱
Fig.8 XPS patterns of single layer film

从图中可以看出，经 400，500 退火的样品光电子峰的中心没有发生变化，衍射峰的半高宽 (FWHM) 及薄膜表面的原子质量分数变化较大，随着退火温度的升高，C 元素的质量分数明显减少，从 400 的 13.76% 降到 500 的 6.38%，这是由于 400 热处理时 C 还没有完全燃烧所致。w(Na) 也明显减小，从 8.21% 减小到 2.05%，而 Ti 和 O 的含量明显升高。但 w(Na) 减小的原因目前尚不清楚。

3 结论

(1) 经 400 热处理的样品已经部分地从非晶态 (无定形) 结构转变为锐钛矿相，450~600 呈锐钛矿和金红石相混晶结构，粒径约为几十 nm，700 退火后为纯金红石相，晶粒尺寸已超过 100 nm。

(2) TiO₂ 干凝胶经热处理后，水峰的吸收峰逐渐减弱并最后消失在 300 和 500 之间。至 500 有

机基团已经完全消失。

(3) 改变 TiO_2 薄膜的退火温度可以使薄膜的禁带宽度在 3.26~3.58 eV 之间变化,从而可在一定范围内获得不同折射率的 TiO_2 纳米薄膜。

(4) 制备的 TiO_2 薄膜厚度均匀,表面平整,晶粒尺寸均匀,薄膜表面由柱状颗粒组成,表面比较致密,薄膜的表面粗糙度(RMS)为 2~3 nm。

(5) 薄膜表面除了有 C, Ti, O 三种元素外,还有少量的 Na 元素存在。随着退火温度的升高, $w(\text{C})$ 明显减少,这是由于 400 °C 热处理时 C 还没有完全燃烧所致。

参考文献:

- [1] Song C F, Lu M K, Yang P, *et al.* Structure and photoluminescence properties of sol-gel TiO_2 - SiO_2 films [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 413: 155-159.

- [2] 顾广瑞,李英爱,陶艳春,等. 纳米 TiO_2 薄膜的结构和光电特性 [J]. *光散射学报*, 2003, 15(1): 38-41.
- [3] Zhao J W, Yang T, Zhang L Y, *et al.* The optical waveguiding properties of TiO_2 - SiO_2 composite films prepared by the sol-gel process [J]. *Ceram Int*, 1999, 25(7): 667-670.
- [4] 万海保,曹立新,曾广赋,等. 纳米 TiO_2 粉的热处理过程研究 [J]. *化学物理学报*, 1999, 12(4): 469-473.
- [5] Diana Mardarc, Tasca M, Delibas M, *et al.* On the structural properties and optical transmittance of TiO_2 r.f. sputted thin films [J]. *Appl Surf Sci*, 2000, 156: 200-206.
- [6] 余家国,赵修建. 多孔 TiO_2 纳米薄膜的制备和微观结构研究 [J]. *无机材料学报*, 2000, 15(2): 348-355.
- [7] Wang Z C, Helmersson U, Kall P O. Optical properties of anatase TiO_2 thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature [J]. *Thin Solid Film*, 2002, 405(1): 50-54.
- [8] Yu J G, Zhao X J, Du J C, *et al.* Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous anatase coating by sol-gel processing [J]. *J Sol-gel Sci Tech*, 2000, 17: 163-171.
- [9] 高谦,郑珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 34-35.
- [10] 王浚,高谦,郭景坤,等. 纳米 TiO_2 的光学特性及烧结行为 [J]. *无机材料学报*, 1999, 14(1): 170-174.

(编辑:朱盈权)

无卤环氧树脂国产化初见成效

最近,一项为电子产品实现绿色化的新型阻燃材料产业化科研项目——无卤化环氧树脂,经无锡阿科力化工有限公司三年多的艰苦努力最终开发成功,填补了国内绿色覆铜板用主要原材料的一项空白,同时也将推动我国覆铜板以及印制线路板的绿色化进程。

PCB 无卤化将成必然趋势

2003 年初,欧盟公布了有关电气、电子产品开展环保工作的“两个指令”(RoHS、WEEE)。按照该指令,自 2006 年 7 月 1 日起,电子产品生产中全面禁止使用包括多溴联苯(PBB)和多溴联苯醚在内的 6 种有害物质。

近 30 年来,在印制电路板主要基板材料——覆铜板中大量使用四溴双酚 A、溴化环氧树脂等化工材料,是为了使覆铜板达到有关阻燃性能的要求。多年来,大量的研究实验证明:采用这类含溴阻燃树脂材料所制造出的覆铜板,在燃烧、做热风整平和元件焊接时,会释放出对人有害的物质;而在对这种覆铜板制造的印制电路板做废弃处理和进行再循环利用时,也遇到相当大的困难。因此,尽管由四溴双酚 A 等合成的溴化环氧树脂未被列入上述法规的禁令之列,目前在欧洲、日本等大部分整机电子产品设计、生产中,还是开始越来越多地采用无卤化的印制电路板。

目前,发达国家可凭借经济、技术的垄断优势,通过对绿色型电子产品的立法手段,制定严格的强制性技术标准和环保标准来限制相关产品的市场准入。如果我国电子产品制造业不提出相应的对策,那将对我国的电子电气产品出口造成严重的打击。为了保证我国电子产品在欧洲市场的竞争力,必须尽早研发出符合要求的绿色印制电路板用覆铜板的替代阻燃原材料。

国内企业无卤化技术获突破

为了应对欧盟的两个指令,世界各国的覆铜板行业在近些年已掀起了开发绿色型覆铜板的热潮。在我国覆铜板业内,近两年中召开的技术、市场研讨会上,都把绿色型覆铜板的开发作为研讨的焦点之一。国内一部分覆铜板厂家在绿色型覆铜板开发方面,已经获得很大进展,有厂家的产品已实现了商品化。

无锡阿科力化工有限公司早在 2001 年就开始认识到了:今后,新型阻燃性环氧树脂的应用需求有着巨大的潜力,于是

他们着手研发了这种阻燃性含磷环氧树脂。在此项自行开发的课题中,他们采用了国际上先进的含磷环氧树脂环氧合成配方和工艺路线,并结合本身在树脂合成方面的经验和技能,同时还注意贴近中国覆铜板业实情,注重开发与含磷环氧树脂所配套的阻燃性固化剂。

他们针对国内各个厂家的特点、技术开发力量、产品销售市场特点、产品档次的不同,研制出多种含磷环氧树脂产品,实现此类产品的系列化。他们在开发此类环氧树脂中,着重解决了替代溴化环氧树脂所面临的用于覆铜板中的耐热性、层间粘接性、剥离强度、低吸湿性、耐化学药品性等一些难题。该产品在用于绿色型覆铜板的一些关键项目的考核、评价中,已经得到用户的好评和认可。此外,该公司所用主要原材料立足于国内原材料,在性能上达到国外同类产品的性能要求,在价格上远远低于国外同类产品。

记者在采访无锡阿科力化工有限公司的朱总时,这位从事多年化工材料制造业的老总讲:“当前,我国在大力发展环保型电子产品之时,缺少在国内可生产配套的电子化工材料,我们愿意在此方面下大力气,投入资金积极进行研发,去填补我国在此方面的材料产品空白。而这种阻燃性含磷环氧树脂,还可在具有无卤化环保要求的印制电路板用阻焊油墨、整机电子产品外壳材料、半导体灌封材料、阻燃绝缘材料等产品上广泛使用。对它的发展前景我们充满信心。”

现在,该公司还和有关大专院校共同合作,正在研发起到对含磷环氧树脂固化配合作用的高耐热性固化剂树脂等新产品。

实现无卤化的几种途径

近年来,国内外在绿色 PCB 基板材料的开发上,通过几种不同的工艺配方,实现了无卤的阻燃化,即:采用含磷环氧树脂及配合含氮固化剂,利用磷氮协效作用,达到阻燃性;在环氧树脂中引入含硅原子,并添加纳米阻燃材料,达到阻燃性的要求;依靠环氧树脂的自身特殊结构进行阻燃。目前主流技术路线是采用含磷环氧树脂作为主阻聚燃剂的路线。这样,开发、提供高品质的含磷环氧树脂,成为开发绿色型覆铜板的关键问题之一。