材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2020.06.017

ITO 薄膜的电阻并联效应研究

王松林[1*]，杨崇民[1]，张建付[1]，李　缘[2]，米高园[1]，刘青龙[1]

（1. 西安应用光学研究所，西安 710065；2. 西安飞机工业(集团)有限责任公司，西安 710089）

摘　要： 采用电子束蒸发镀膜方法在 K9 玻璃基底上分别镀制了 ITO/SiO_2/ITO，ITO/Ti_2O_3/ITO 和 ITO/MgF_2/ITO 结构的多层薄膜，用四探针方块电阻仪测量薄膜表面的方块电阻，用原子力显微镜观测样品的表面微观形貌。结果显示，当 ITO 薄膜的粗糙度较大且介质薄膜的物理厚度小于 100 nm 时，各层 ITO 薄膜之间通过山峰状的凸起结构相连通，导致样片表面的方块电阻测量值与各层 ITO 薄膜电阻的并联值相当。这表明，当 ITO 薄膜的粗糙度较大且介质薄膜厚度较小时，各层 ITO 薄膜表现出电阻并联效应。利用多层 ITO 薄膜的电阻并联效应设计并制备了 450～1 200 nm 超宽光谱透明导电薄膜，用四探针方块电阻仪测量了试验样片的表面方块电阻，用紫外-可见-近红外分光光度计测试了样片的光谱透射率。结果显示，在相同表面方块电阻条件下，相比于单层 ITO 薄膜，利用 ITO 薄膜电阻并联效应所制备的多层透明导电薄膜具有更高的光谱透射率。

关键词： 电子束蒸发；ITO 薄膜；方块电阻；超宽光谱

中图分类号： TB383.2　**文章编号：** 1001－5868(2020)06－0850－05

Research on Resistance Parallel Effect of ITO Films

WANG Songlin[1], YANG Chongmin[1], ZHANG Jianfu[1], LI Yuan[2], MI Gaoyuan[1], LIU Qinglong[1]

(1. Xi'an Institute of Applied Optics, Xi'an 710065, CHN;
2. AVIC Xi'an Aircraft Industry (Group) Company Ltd., Xi'an 710089, CHN)

Abstract: Multilayer films with the structures of ITO/SiO_2/ITO, ITO/Ti_2O_3/ITO and ITO/MgF_2/ITO were coated on the K9 glass substrate by electron beam evaporation coating method. The square resistance on the surface of the films was measured by four-probe square resister and the surface microstructure of the samples was observed by atomic force microscope (AFM). The results show that when the roughness of ITO film is large and the physical thickness of the medium film is less than 100 nm, each layer of ITO films is connected through some bump structures like mountains, resulting in that the measured square resistance of the surface of the sample film is almost the same as the square resistance in parallel of each layer of ITO films. This indicates that when ITO film roughness is large and medium film thickness is small, it will cause the resistance of each ITO film to be in parallel. The 450～1 200 nm ultra-wide spectrum transparent conductive film was designed and prepared by using the square resistance parallel effect of multilayer ITO films. The surface square resistance of the test sample was measured with a four-probe square resistor and the spectrum transmittance of the sample was measured with a spectrophotometer. The results show that the multilayer transparent conductive film prepared by the square parallel resistance effect of ITO films has a higher spectral transmittance than the single layer ITO film under the same surface square resistance.

收稿日期：2020－04－25.

* 通信作者：王松林　E-mail：wangsr5527@163.com

Key words：electron beam evaporation；ITO thin films；square resistance；super-wide spectrum

0　引言

氧化铟锡(Indium Tin Oxide，ITO)是一种 n 型半导体材料，是由 In_2O_3 和 SnO_2 组成的复合材料，具有良好的导电性。ITO 材料在纳米尺寸的薄膜状态时对可见光和近红外光具有较高的透过率[1-2]，由于 ITO 薄膜具有良好的光学和电学性能，常常被用于太阳电池、液晶显示、电磁屏蔽、除冰除霜、雷达隐身等光学窗口器件的关键组成部分[2-7]。

ITO 透明导电薄膜的制备方式有多种，常见的有电子束蒸发、磁控溅射、离子束溅射、离子辅助沉积等[8-14]，不同沉积方式制备的 ITO 薄膜各有特点。根据 Ostwald 规则，薄膜形成稳定晶相所需要的时间随基底的温度上升而减少，因为基底能够提供的温度越高，基底表面上的沉积粒子就越能在短时间内规整到合适的位置。如果规整时间小于猝冷时间，将形成更理想的晶体，反之结晶质量将变差，从而导致各种缺陷增加而使薄膜的损耗更大[15-17]。因此，为了获得高质量的 ITO 薄膜，常采用离子束溅射、磁控溅射或离子辅助沉积等方式制备薄膜。

采用电子束蒸发制备的 ITO 薄膜虽然在光学和电学性能上相比其他方式制备的薄膜较差，但在实验中发现，电子束蒸发制备的 ITO/SiO_2/ITO，ITO/Ti_2O_3/ITO，ITO/MgF_2/ITO 等多层薄膜结构，其中的 ITO 薄膜粗糙度较大，在 SiO_2，Ti_2O_3 和 MgF_2 等介质间隔层厚度较小时，各层 ITO 薄膜之间可以通过表面的山峰状凸起结构相连通。这一现象类似于将多个电阻并联在一起，使得样片表面的方块电阻可以达到更低值。本文通过实验来解释这一现象，并且利用这种 ITO 电阻并联效应制备了 450～1 200 nm 的超宽光谱透明导电膜层。

1　实验方法

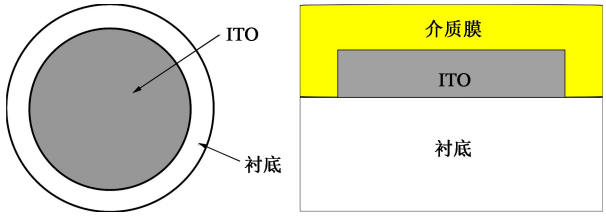
以厚度为 3 mm，直径为 50 mm 的双面抛光 K9 玻璃片作为基片，采用北京北仪真空技术有限公司生产的 ZZSX-1100 型真空镀膜机，配备莱宝真空 10 kV 的 e 型电子枪，用 INFICON 公司的 IC/5 石英晶控仪控制 ITO 薄膜的蒸发速率，控制精度为 0.01 nm，薄膜材料由成都超纯应用材料有限责任公司供应。

首先在 K9 玻璃基片上直接沉积一定厚度的 ITO 薄膜，然后在该层 ITO 薄膜表面沉积一层 SiO_2，MgF_2 或 Ti_2O_3 等介质薄膜，在介质薄膜表面再沉积一层 ITO 薄膜，如图 1 所示。底层 ITO 薄膜的方块电阻为 R_1，外层 ITO 薄膜的方块电阻为 R_2，如果中间的介质薄膜完全将两层 ITO 透明导电薄膜隔开，则 ITO/介质薄膜/ITO 样品表面的方块电阻 $R=R_2$。然而，当两层 ITO 薄膜连通时，根据并联电阻的计算方法，ITO/介质薄膜/ITO 样品表面的方块电阻应为 $R=\dfrac{R_1+R_2}{R_1R_2}$。

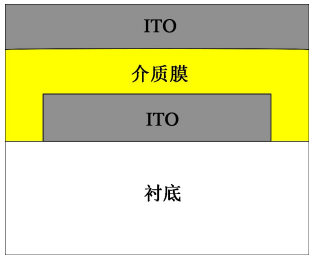
实验中，为了避免两层 ITO 薄膜在边沿处导通，在沉积底层的 ITO 薄膜时，采用压圈宽度为 5 mm 的镀膜夹具，镀膜后的效果如图 2(a)所示。而在沉积中间介质薄膜时，采用压圈宽度为 0.5 mm 的镀膜夹具，这样可以保证介质薄膜能够完全覆盖底层 ITO 薄膜，如图 2(b)所示。之后在介质薄膜上沉积 ITO 薄膜，最终实验样片如图 2(c)所示。



图 1　ITO/介质薄膜/ITO 实验样品结构示意图



(a)　镀膜后　　(b)　沉积介质膜后



(c)　最终效果

图 2　实验样品示意图

在制备薄膜样片之前，先对基片进行清洁处理，然后将基片装夹在星型夹具中，抽真空并加热基片。实验中，控制电子枪的发射束流，使 ITO 薄膜的蒸发速率保持在 1.3nm/s 左右，控制氧气和氩气流量、考夫曼辅助离子源参数都保持在稳定状态，基片的烘烤温度为 350 ℃并恒温 3 h，背景真空度约 1.2×10^{-3} Pa，充入氧气和氩气之后，真空室压强维持在 2.0×10^{-2} Pa 左右。镀膜后，用 RTS-1345 型四探针测试系统测量 ITO 薄膜的方块电阻。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

为了方便分析，两层 ITO 薄膜在相同工艺条件下镀制完成，其物理厚度均为 200 nm 左右，且方块电阻均为(62±2) Ω/□。为了避免偶然性，实验中针对不同的介质薄膜材料和厚度，共制备了 9 个样品，镀制完成后，测试样品表面的方块电阻，结果如表 1。

表 1 不同实验样品的测试结果

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
介质薄膜材料	SiO_2	SiO_2	SiO_2	Ti_2O_3	Ti_2O_3	Ti_2O_3	MgF_2	MgF_2	MgF_2
介质薄膜厚度/nm	68	98	206	58	100	210	61	96	203
方块电阻/(Ω/□)	31.5	30.8	63.2	31.4	31.1	62.9	30.8	31.4	62.2

从表 1 中可以看出，对于 SiO_2，Ti_2O_3，MgF_2 三种介质薄膜材料，当厚度小于或等于 100 nm 时，样品表面的方块电阻测试值明显低于单层 ITO 薄膜的方块电阻，且与两层 ITO 薄膜的并联电阻值相当。而当介质薄膜厚度达到 203 nm 以上时，样品表面的方块电阻等于单层 ITO 薄膜的方块电阻，这时的电阻并联现象消失了。这表明这种 ITO 薄膜的电阻并联现象与介质薄膜间隔层的厚度密切相关。

根据文献[18-19]，ITO 薄膜在不同工艺条件下沉积，获得的膜层可能会出现不同的表面粗糙度。实验中采用的是电子束蒸发制备 ITO 薄膜，很可能得到的 ITO 薄膜表面粗糙度较大，有许多凸起的部分，而在沉积中间的 SiO_2，Ti_2O_3，MgF_2 等介质薄膜时，在薄膜厚度较小的情况下，不能完全将 ITO 薄膜表面凸起的部位覆盖，使得部分凸起的部位裸露出来，并通过这些凸起结构与其他层 ITO 薄膜相连接，这种现象类似于两个电阻之间通过微细的导线相并联。为了验证这种推测，对样片的表面微观形貌进行测试与分析。

2.2 分析与验证

为了便于对比，制备了以下 4 个实验样片：1 号样片是在 K9 基片上采用电子束蒸发镀膜方法沉积了厚度约 200 nm 的单层 ITO 薄膜；2 号样片是在 K9 基片上采用电子束蒸发镀膜方法沉积了厚度约 200 nm 的 ITO 薄膜和 100nm 的 SiO_2 薄膜；3 号样片是在 K9 基片上采用电子束蒸发镀膜方法沉积了厚度约 200 nm 的 ITO 薄膜和 200 nm 的 SiO_2 薄膜；4 号样片是在 K9 基片上采用磁控溅射镀膜方法沉积了厚度约 200 nm 的 ITO 薄膜。用原子力显微镜(AFM)对各样品的表面进行测试，结果如下：

从薄膜样片的微观形貌可以看出，采用电子束蒸发镀膜方法制备的 ITO 薄膜表面粗糙度很大，如图 3(1#)，整个薄膜表面分布着大量的山峰状凸起结构，最大高度可达 103 nm。而在 ITO 薄膜表面沉积约 100 nm 的 SiO_2 薄膜之后，样片表面的粗糙度略有改善，如图 3(2#)，但表面仍有部分山峰状的凸起结构。而当 SiO_2 薄膜厚度达到 200 nm 时，样片表面的粗糙度明显得到改善，如图 3(3#)。图 3(4#)是采用磁控溅射镀膜方法制备的 200 nm 厚的单层 ITO 薄膜样片，表面看起来十分光滑，方块电阻约 57.5 Ω/□。这是由于采用磁控溅射镀膜方法沉积 ITO 薄膜时，粒子在基片表面有较高的横向迁移率，制备的薄膜缺陷更少、膜层更加致密、表面光洁度更好。

这表明，采用电子束蒸发镀膜方法制备的 ITO 薄膜具有较大的粗糙度，在 ITO 薄膜表明沉积较薄的介质薄膜不能将 ITO 薄膜表面的山峰状凸起结构完全覆盖，这些山峰状的凸起会有部分裸露在介质薄膜之外。当在介质薄膜上再沉积 ITO 薄膜时，底层的 ITO 薄膜会通过这些裸露在外的凸起与外层 ITO 薄膜相连通，导致样片表面的方块电阻测量值降低，并等同于各层 ITO 薄膜电阻的并联值。

为了更加充分验证以上结论，利用磁控溅射镀膜方法制备了样片 200 nm ITO/80 nm SiO_2/200 nm ITO。测得样片表面方块电阻约为 58 Ω/□，与磁控溅射沉积的单层 ITO 薄膜电阻值非常接近。这表明，ITO 薄膜电阻的并联现象并未在磁控溅射镀膜

中出现。

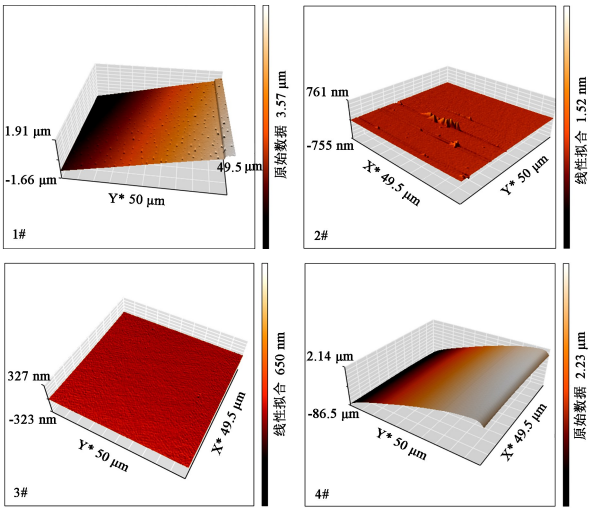
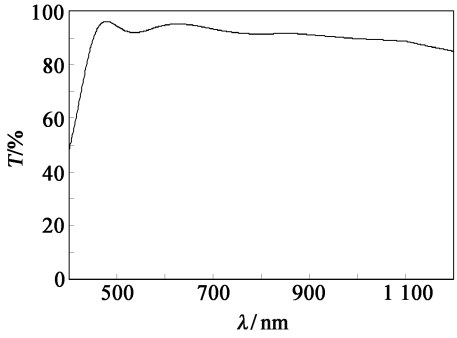


图 3　不同薄膜样品的 AFM 图

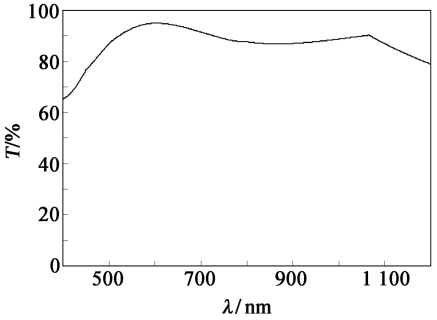
3　应用举例

在研制 450～1 200 nm 的超宽光谱透明导电薄膜时，相比于单层 ITO 薄膜，利用多层 ITO 与介质薄膜相结合可以实现更好的光谱透射性能，而多层 ITO 薄膜之间的电阻并联效应可以使薄膜系统表面呈现更低的方块电阻。

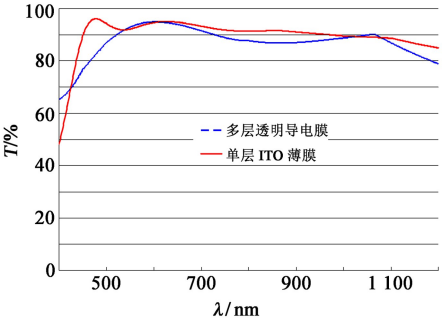
用多层 SiO_2 和 ITO 薄膜叠加，根据多层光学薄膜干涉原理，在 K9 玻璃基片上设计 450～1 200 nm 超宽光谱透明导电薄膜，膜系结构为：S/36H/41. 3L/36. 2H/31L/28. 6H/77. 6L/43H/36. 2L/A。其中，S 代表 K9 基底，H 代表 ITO 薄膜材料，L 代表 SiO_2 薄膜材料，数字表示薄膜厚度，单位为 nm，A 为入射介质(空气)，其透射光谱如图 4(a)。膜系中的 ITO 薄膜总厚度约 144 nm，与厚度为 144 nm 的单层 ITO 薄膜表面的方块电阻近似，前者为 83.2 Ω/□，后者为 81.9 Ω/□。但二者的光谱透射率光谱却有明显差异，单层 ITO 薄膜的光谱透射率如图 4(b)所示。两个样片背面均镀制相同



(a)　多层薄膜透射率曲线



(b)　单层 ITO 薄膜透射率曲线



(c)　两种结构薄膜透射率对比

图 4　两种结构透明导电薄膜透射率曲线对比

的 450～1 200 nm 宽光谱增透膜，薄膜镀制完成后，用 Lambda-900 紫外-可见-近红外分光光度计测试光谱透射率，如图 4(c)。

测试结果显示，单层 ITO 样片在 450～1 200 nm 范围的光谱平均透射率约 87.6%，而多层膜系样片平均透射率约 92.4%，明显高于单层 ITO 薄膜样片。

4　结论

采用电子束蒸发方法镀制了 ITO 与介质薄膜相叠加的多层薄膜，由于制备的 ITO 薄膜具有较大的粗糙度，使得当介质薄膜物理厚度小于 100 nm 时，各层 ITO 薄膜通过表面的山峰状凸起结构相连通，表面的方块电阻测量值为各层 ITO 薄膜方块电阻的并联值。利用 ITO 薄膜的电阻并联效应设计了 450～1 200 nm 超宽光谱透明导电薄膜，测试结果表明，这种电阻并联现象更有利于改善膜系的光谱性能。在研制光电薄膜时，常常将薄膜的表面粗糙度作为评判薄膜质量的重要因素，而 ITO 薄膜表面较大的粗糙度却在设计多层薄膜系统时得以有效利用。

参考文献：

[1]　Purica M，Lacomi F，Baban C，et al. Investigation of

structural properties of ITO thin films deposited on different substrates[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 8674-8678.

[2] Guillen C, Herrero J. Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates[J]. Thin Solid Films, 2005, 480: 129-132.

[3] 张维佳，王天民，崔 敏，等. ITO透明导电膜的平面分层介质系统的电磁波性能理论研究[J]. 物理学报，2006，55(3)：1295-1300.

Zhang Weijia, Wang Tianmin, Cui Min, et al. Electromagnetic performance of plane delamination media with ITO transparent conductive film[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(3): 1295-1300.

[4] Xu Ying, Gao Jinsong, Xuanming, et al. Deposited indium-tin-oxide (ITO) transparent conductive films by reactive low-voltage ion plating (RLVIP) technique [J]. J. of Luminescence, 2007, 122-123: 908-910.

[5] Sun Kewei, Zhou Wancheng, Tang Xiufeng, et al. Effect of the heat treatment on the infrared emissivity of indium tin oxide(ITO) films[J]. Appl. Surface Science, 2011, 257: 9639-9642.

[6] Baum M, Aexeev I, Latzel M, et al. Determination of the effective refractive index of nanoparticulate ITO layers[J]. Optics Express, 2013, 21(19): 22754-22761.

[7] Amaral A, Brogueira P, Carvalho Nunes de C, et al. Influence of the initial layers on the optical and electrical properties of ITO films[J]. Optical Materials, 2001, 17: 291-294.

[8] Liu Haitao, Zeng Xiaofei, Kong Xianrong, et al. A simple two-step method to fabrication highly transparent ITO/polymer nanocomposite films[J]. Appl. Surface Science, 2012, 258: 8564-8569.

[9] Zhang Keran, Zhu Furong, Huan Cha, et al. Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature[J]. Thin Solid Films, 2000, 376(1/2): 255-263.

[10] 徐天宇，吴惠桢，张莹莹，等. In_2O_3 透明薄膜晶体管的制备及其电学性能的研究[J]. 物理学报，2010，59(7)：5018-5022.

Xu Tianyu, Wu Huizhen, Zhang Yingying, et al. Fabrication and performance of indium oxide based transparent thin film transistors[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(7): 5018-5022.

[11] Kim J S, Bae J W, Kim H J, et al. Effects of oxygen radical on the properties of indium tin oxide thin films deposited at room temperature by oxygen ion beam assisted evaporation [J]. Thin Solid Films, 2000, 377: 103-108.

[12] 喻志农，相龙锋，薛 唯，等. 离子辅助反应蒸发技术室温制备ITO薄膜[J]. 北京理工大学学报，2007，27(10)：924-927.

Yu Zhinong, Xiang Longfeng, Xue Wei, et al. Preparation of ITO films deposited at room temperature by ion beam-assisted reactive evaporation [J]. Trans. of Beijing Institute of Technol., 2007, 27(10): 924-927.

[13] Kikuo Tominaga, Tetsuya Ueda, Takahiro Ao, et al. ITO films prepared by facing target sputtering system[J]. Thin Solid Films, 1996, 281: 194-197.

[14] 田启祥，刘胜超. In_2O_3/SnO_2 薄膜的制备及光谱反射性能研究[J]. 物理学报，2010，59(1)：541-544.

Tian Qixiang, Liu Shengchao. Fabrication and spectral reflective properties of In_2O_3/SnO_2 film [J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(1): 541-544.

[15] 杨 磊. 红外透明导电氧化物薄膜的制备及光电性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2014.

Yang Lei. Study on The Preparation and Optoelectrical Properties of Infrared Transparent Conductive Oxide Thin Films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.

[16] Marqusee J A. Ross A J. Kinetics of phase transitions: Theory of ostwald ripening[J]. J. Chem. Phys., 1983, 79(1): 373-378.

[17] Amaral A, Brogueira P, Nunes de Carvalho C, et al. Influence of the initial layers on the optical and electrical properties of ITO films[J]. Optical Materials, 2001, 17(1/2): 291-294.

[18] Annika P, Bruce D. Mesoporous indium tin oxide(ITO) films[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(2): 790-792.

[19] Villar Del I, Zamarreno C R, Hernaez M, et al. Generation of surface plasmon resonance and lossy mode resonance by thermal treatment of ITO thin-films[J]. Optics & Laser Technol., 2015, 69: 1-7.

作者简介：

王松林(1988—)，男，硕士，主要从事先进光学元器件、光学薄膜技术及纳米材料等方向的研究。