

基于反射差分显微术的有机薄膜空间均一性研究

霍树春^{1,2}, 胡春光^{1*}, 沈万福¹, 李艳宁¹, 胡小唐¹

(1. 天津大学 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072;

2. 成都工业学院 机械工程学院, 四川 成都 611730)

摘要:有机薄膜半导体器件在微电子和光电子领域具有重要的研究与应用价值,其成膜质量是影响器件性能的重要因素,如空间分布的均一性.采用反射差分显微测量方法,对各向异性基底上生长的并五苯薄膜的反射差分显微图像进行分析,研究了该薄膜参数空间分布的非均一性,同时展示了反射差分显微术在薄膜制备检测及工艺研究的应用价值.

关键词:反射差分显微术;各向异性;薄膜质量;偏振光学

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A

Spatial uniformity of organic thin films based on reflectance difference microscopy

HUO Shu-Chun^{1,2}, HU Chun-Guang^{1*}, SHEN Wan-Fu¹, LI Yan-Ning¹, HU Xiao-Tang¹

(1. State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Mechanical Engineering School, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China)

Abstract: Organic thin-film semiconductor devices have important applications in the fields of microelectronics and optoelectronics. The film quality is one of the key factors affecting the device performance such as the uniformity of film spatial distribution. This parameter was studied by analyzing the reflectance difference maps of pentacene thin film grown on an anisotropic substrate which were measured by reflectance difference microscopy.

Key words: reflectance difference microscopy, anisotropy, film quality, polarization optics

PACS: 78. 67. Pt

引言

有机半导体以其独特的光学、电学和力学等特性,以及性能易于调控、工艺简单、原材料丰富等优点,在光伏^[1]、发光^[2]、场效应管^[3-4]等领域展现出广泛的应用前景.器件中有机半导体部分多以薄膜形式存在^[5,6],因此有机薄膜的质量成为影响器件性能的关键因素之一.特别是随着器件尺寸减小至微纳量级,有机薄膜参数的空间二维分布将成为

影响器件性能的重要因素,如薄膜厚度分布的均一性.另一方面,为了满足器件柔性化的需求^[7],器件的基底需要具有一定的柔性和弹性^[8-9].然而由于工艺限制,该类基底表面通在横向尺度上具有微米级起伏或粗糙度区域分布,从而影响制备在其表面上的薄膜参数.因此,需要一种具有微米级横向分辨力和纳米级厚度分辨力的测量方法,对有机薄膜厚度的空间分布特点进行测量研究,从而实现基于有机薄膜的器件性能和制备工艺的优化.

收稿日期:2016-12-31,修回日期:2017-04-12

Received date: 2016-12-31, revised date: 2017-04-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB1102203),优博论文作者专项资金资助项目(201140),国家自然科学基金(61008028),教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

Foundation items: Supported by National Key Research and Development Program (2016YFB1102203), Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (201140), National Natural Science Foundation of China (61008028), Scientific Research Staring Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China

作者简介(**Biography**):霍树春(1983-),男,河北沧州人,博士研究生,主要研究领域为偏振光学测试及仪器开发. E-mail: schuo@tju.edu.cn

* 通讯作者(**Corresponding author**): E-mail: cghu@tju.edu.cn

反射差分(RD)测量方法测量的是样品对垂直入射光的光学各向异性响应,是一种无损、非接触的线性光学测量方法,具有适用范围广、易于实现原位测量等特点^[10],已成功应用于薄膜^[11]、半导体^[12-13]、表面吸附^[14]等研究领域.对于各向异性的表面/薄膜,该方法具有纳米甚至原子级的厚度灵敏度^[15-16],从而适用于薄膜厚度参数的测量研究.

本文搭建了基于液晶相位延迟器^[17]的反射差分显微镜,建立了基于斯托克斯向量和穆勒矩阵表示法的系统数学模型.利用搭建的系统对柔性基底上由棒状有机分子构成的各向异性薄膜进行实验研究,分析了该薄膜受基底影响导致的空间分布非均一性,并进行了形貌测量验证.

1 测量原理

RD 测量原理直观简单,获取信号的数学表达式通常为^[10]:

$$\frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{r_x - r_y}{r_x + r_y}, \quad (1)$$

其中, r 是入射光的复 Fresnel 反射系数,下标 x 和 y 代表样品表面内两个相互垂直的方向.通过椭圆偏术可以建立 RD 信号和样品椭圆偏参数(Ψ, Δ)之间的数学联系^[18]:

$$\frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{N + iS}{1 + C} \approx N + iS, \quad (2)$$

其中 $N = -\cos 2\Psi, S = \sin 2\Psi \sin \Delta, C = \sin 2\Psi \cos \Delta$ 且 $N^2 + S^2 + C^2 = 1$.实际测量中 N 和 S 通常远小于 1 且 $C \approx 1$,从而式中的“ \approx ”成立,因此可用 RD 信号的实部 N 来表示样品各向异性的大小^[18].

反射差分显微(RDM)测量系统原理如图 1 所示,入射平行光束(复色光)经过分束器反射后通过偏振器(P)成为线性偏振光,然后经液晶延迟器(LCVR、L)调制后由显微物镜汇聚到样品表面(S);反射光经过显微物镜后成为平行光束,并由液晶延迟器再次调制后通过偏振器(P)成为线性偏振光,通过分束器的透射光由成像筒镜成像至 CCD 相机,滤光片用以限制进入 CCD 相机的光的波长.在不考虑物镜对 RD 信号测量的影响时^[19],元器件排列方式的英文缩写是 PLSLP,与垂直入射式反射差分光谱仪(NI-RDS)^[20]具有相同的偏振光学结构.信号调制部分由偏振器和液晶延迟器构成,并且液晶延迟器对光束进行了两次调制,第一次为入射光,第二次为反射光.偏振器既作为起偏器用于产生线性偏振光,也用作检偏器用于检测光束偏振态的改变,避

免了非垂直测量光路设计中起偏器和检偏器之间的角度误差^[21].光束偏振态的改变起止于偏振器,避免了分束器引入的测量误差^[19].分束器、偏振器和液晶延迟器分别偏转了约 $5^\circ, 2^\circ$ 和 1° 以避免界面反射引起的测量误差^[20].另外,由于使用 CCD 相机对样品进行区域成像,图 1 所示仪器结构易于实现原位测量.

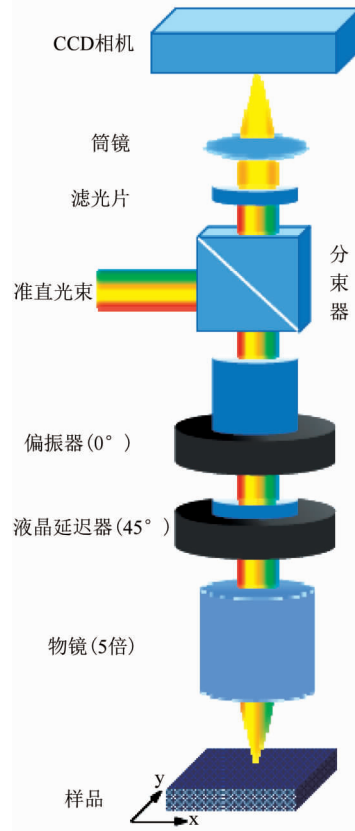


图 1 RDM 测量系统示意图
Fig. 1 Schematic of RDM measuring system

根据穆勒矩阵表示法,CCD 相机上单个像素的斯托克斯向量可以表示为^[20]:

$$STK_o = [R(-\alpha_p) \cdot P \cdot R(\alpha_p) \cdot R(-\alpha_L) \cdot L \cdot R(\alpha_L) \cdot R(-\alpha_s) \cdot S \cdot R(\alpha_s) \cdot R(-\alpha_L) \cdot L \cdot R(\alpha_L) \cdot R(-\alpha_p) \cdot P \cdot R(\alpha_p)] STK_i, \quad (3)$$

STK_i 表示偏振器之前的入射光的斯托克斯向量(自然光),偏振器和液晶延迟器的穆勒矩阵分别为:

$$P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\delta & \sin\delta \\ 0 & 0 & -\sin\delta & \cos\delta \end{pmatrix}, \quad (5)$$

δ 为液晶延迟器所产生的相位延迟值,该延迟值与波长和外加电场一一对应。 $\mathbf{R}(\alpha)$ 代表旋转矩阵,下标 L、P 和 S 分别代表液晶延迟器、偏振器和样品, α 为各元器件和样品的本征轴和坐标系 x 轴正方向的夹角, $\mathbf{R}(\alpha)$ 矩阵为:

$$\mathbf{R}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ 0 & -\sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

在不考虑样品的去偏效果时,样品的穆勒矩阵为^[22]:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & N & 0 & 0 \\ N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{pmatrix}. \quad (7)$$

当偏振器、液晶延迟器和样品的本征轴分别位于 0° 、 45° 和 0° 时,可得式(3)中向量 \mathbf{STK}_0 的第一个元素,即光强 I_0 为:

$$I_0 = I_i(1 + \cos^2\delta + 2N\cos\delta - C\sin^2\delta), \quad (8)$$

I_i 表示包含各元器件透光率在内的入射光强度,并假设在测量过程中为常数.理论上,只需要改变相位延迟值 δ 三次并测量对应的 I_0 ,以解方程组的形式可以解算出 N .为了优化测量质量,可以进行过采样,即采集多组不同的 δ 和 I_0 ,构成超定方程组,求出 N 的最小二乘解.该超定方程组为:

$$\begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \cos^2\delta_1 & 2\cos\delta_1 & -\sin^2\delta_1 \\ 1 + \cos^2\delta_2 & 2\cos\delta_2 & -\sin^2\delta_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 + \cos^2\delta_n & 2\cos\delta_n & -\sin^2\delta_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ I_i N \\ I_i C \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$(n \geq 3)$

在已知相位延迟值 δ 的前提下,可以利用式(9)实现 RD 信号实部 N 的测量和解算.由于液晶延迟器受制造工艺所限,每个产品的光电特性存在差异,因此在使用前需要进行光电特性的标定,具体方法参阅参考文献[17],这里不再赘述.

2 实验研究

所选有机薄膜样品为生长在各向异性的 PET (poly ethylene terephthalate^[9]) 柔性基底上的多层

并五苯(Pentacene^[23-24], PEN) 薄膜,如图 2 所示.具体制备方法为:在压强小于 3×10^{-7} mbar 的高真空中,通过加热令石英坩埚中的 PEN 分子蒸镀至 PET 基底表面,PET 基底为室温,并应用表面差分反射率光谱技术^[25] 对该过程进行在线测试. HUO 等^[20] 对该生长过程进行了描述,并对 PEN 薄膜进行了反射差分光谱测量,其测量光斑直径约为 4 mm;PET 基底上的 PEN 分子形成了各向异性的晶体薄膜,且反射差分光谱在 690 nm 波长(1.8 eV)附近具有较大的峰值.因此对该样品进行 RDM 测量研究时,选用了 690 nm 波长的带通滤波片以获得较大的信号灵敏度. RDM 测量区域为图 2 所示圆圈中心(直径约 400 μm)的 PEN 薄膜边界区域,未生长 PEN 的区域是由样品夹持器遮挡所致;令 PET 基底的机械加工方向(MD)平行于坐标 x 轴时为 0° ;背景方格纸尺度为 1 mm,环境为大气环境.

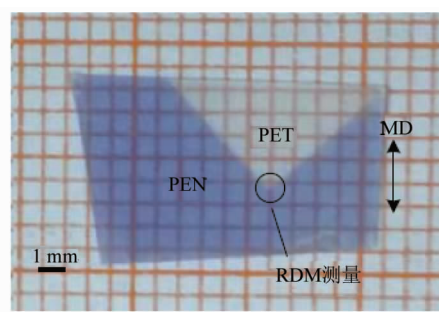


图 2 样品实物图
Fig. 2 Photo of sample

图 3 所示为 PET 基底的机械加工方向(MD)旋转至不同角度时($S@XX^\circ$)所获得的 RD 图像,所有子图的颜色深度范围一致.测量结果具有三个明显的特点.第一,PEN 薄膜的信号随样品角度而变化,这是由于反射差分信号与偏振方位角有关^[26],改变样品角度实际上改变了样品和系统的相对偏振方位角.第二,PEN 薄膜和纯 PET 区域信号对比明显,主要是由于 PEN 薄膜和 PET 基底在 690 nm 波长下所具有的信号幅值相差较大^[20,27].但在某些角度(如 $S@35^\circ$),由于反射差分信号的偏振方位角依赖性,PEN 薄膜与纯 PET 的信号对比度较低.第三,PEN 薄膜不同区域的信号大小存在差异(如 $S@75^\circ$ 中 A 和 B 区域),主要原因可能为 PEN 薄膜的厚度存在差异^[18,28].

PEN 薄膜的各向异性来源于 PEN 和 PET 之间的分子/表面间的相互作用力,但其空间分布的非均

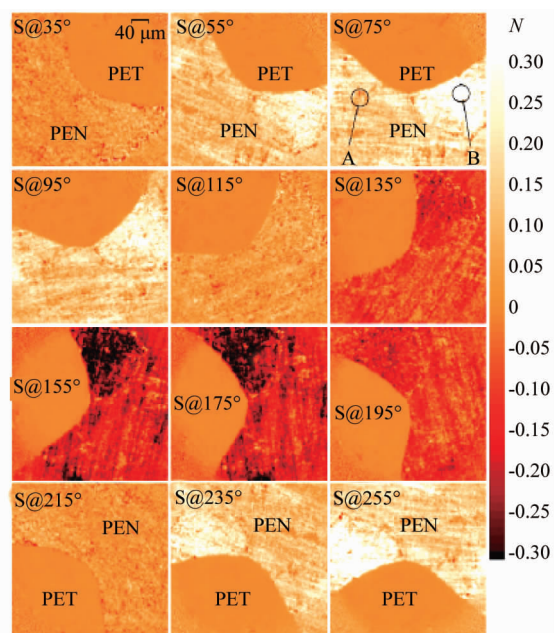


图3 PEN/PET 薄膜的 RD 图像
Fig. 3 RD maps of PEN/PET film

匀性应该与 PET 基底表面形貌有关(如粗糙度),从而影响 PEN 薄膜的厚度和有序性.图 4 为 PET 基底机械加工方向在不同角度下、图 3 中 S@75°所示 A、B 附近约 $55 \times 55 \mu\text{m}^2$ 区域的反射差分信号均值. A 区域和 B 区域的信号幅值不同,但是具有相同的变化趋势,说明这两个区域的 PEN 薄膜的厚度可能存在差异,但具有相同的晶向.对 A、B 区域附近的 PEN 薄膜边界进行形貌扫描(AFM),如图 5 和图 6 所示,通过对比发现: B 区域附近的 PEN 分子岛横向尺寸及分布密度较大,且岛的厚度与 A 区域一致(约 30 nm),因此推断 B 区域有效层厚度大于 A 区域,与 RDM 测量结果所得推论一致.显然,反射差分显微术可用于纳米薄膜的厚度测量,且对纳米量级的厚度差异具有微区域分辨能力.

3 结论

提出了一种基于液晶延迟器的反射差分显微测量方法并搭建了相关测试系统;该系统基于电光调制,测量过程无需转动各元器件,且易于实现原位测量.应用该系统对纳米级厚度的有机超薄膜进行了微米级空间分辨的测量研究并进行了形貌测量验证(AFM);实验结果表明反射差分信号的幅值及其空间分布和薄膜参数(晶向、层厚度或覆盖层密度)具有直接联系,展示了该测量方法在薄膜参数及其空间分布测量研究进而优化器件性能和制备工艺等方面

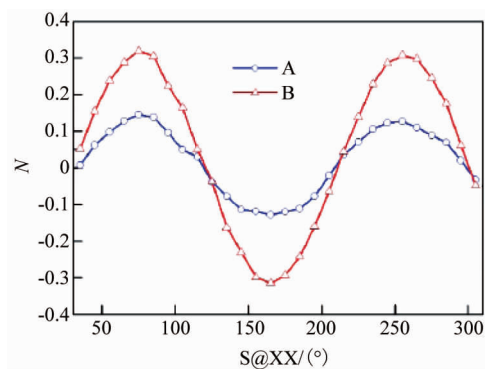


图4 不同区域的 RD 信号与样品角度关系图
Fig. 4 RD signals of different regions vs. angle of the sample

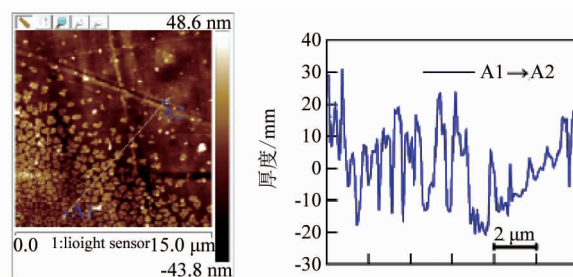


图5 区域 A 附近 PEN 薄膜边界形貌
Fig. 5 Morphology of PEN film boundary near A

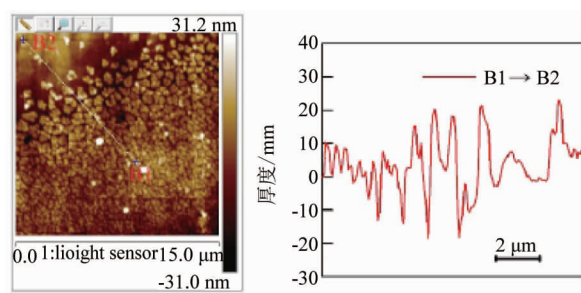


图6 区域 B 附近 PEN 薄膜边界形貌
Fig. 6 Morphology of PEN film boundary near B

面的应用价值.

References

- [1] Mazzio K A, Luscombe C K. The future of organic photovoltaics[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(1):78-90.
- [2] Yang X, Xu X, Zhou G. Recent advances of the emitters for high performance deep-blue organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**(5):913-944.
- [3] Yi Z, Wang S, Liu Y. Design of high-mobility Diketopyrrolopyrrole-based pi-conjugated copolymers for organic thin-film transistors [J]. *Adv Mater*, 2015, **27**(24):3589-606.

- [4] Wang C, Zhang J, Long G, *et al.* Synthesis, structure, and air-stable N-type field-effect transistor behaviors of functionalized octaazanonacene-8,19-dione[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, **54**(21):6292–6.
- [5] Kumar B, Kaushik B K, Negi Y S. Organic thin film transistors: Structures, models, materials, fabrication, and applications: A review[J]. *Polymer Reviews*, 2014, **54**(1):33–111.
- [6] Eslamian M. Inorganic and organic solution-processed thin film devices[J]. *Nano-Micro Letters*, 2016, **9**(1).
- [7] Huang Y, Li H, Wang Z, *et al.* Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor[J]. *Nano Energy*, 2016, **22**:422–438.
- [8] Cheng T, Zhang Y, Lai W Y, *et al.* Stretchable thin-film electrodes for flexible electronics with high deformability and stretchability[J]. *Adv Mater*, 2015, **27**(22):3349–76.
- [9] Walia S, Shan C M, Gutruf P, *et al.* Flexible metasurfaces and metamaterials: A review of materials and fabrication processes at micro- and nano-scales [J]. *Applied Physics Reviews*, 2015, **2**(1):011303.
- [10] Weightman P, Martin D S, Cole R J, *et al.* Reflection anisotropy spectroscopy[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, **68**(6):1251–1341.
- [11] Zhang L, Liu C Y, Fu X, *et al.* Pentacene/Cu(110) interface formation monitored by in situ optical spectroscopy [J]. *Physical Review B*, 2014, **89**(3).
- [12] Supplie O, May M M, Steinbach G, *et al.* Time-resolved in situ spectroscopy during formation of the GaP/Si(100) heterointerface[J]. *J Phys Chem Lett*, 2015, **6**(3):464–9.
- [13] Hospodkova A, Pangrac J, Vyskocil J, *et al.* Growth of InAs/GaAs quantum dots covered by GaAsSb in multiple structures studied by reflectance anisotropy spectroscopy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, **414**:156–160.
- [14] Hohage M, Sun L D, Zeppenfeld P. Reflectance difference spectroscopy—a powerful tool to study adsorption and growth[J]. *Applied Physics A*, 2005, **80**(5):1005–1010.
- [15] Goletti C, Bussetti G, Chiaradia P, *et al.* Highly sensitive optical monitoring of molecular film growth by organic molecular beam deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **83**(20):4146.
- [16] Sun L D, Hohage M, Zeppenfeld P. Oxygen-induced reconstructions of Cu(110) studied by reflectance difference spectroscopy[J]. *Physical Review B*, 2004, **69**(4).
- [17] HUO Shu-Chun, HU Chun-Guang, SHEN Wan-Fu, *et al.* Photoelectric characterization of liquid crystal variable retarder using single polarizer[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*(霍树春, 胡春光, 沈万福,等. 基于单偏振器的液晶相位延迟器光电特性. *红外与毫米波学报*), 2016, **35**(1):68–71+77.
- [18] Hu C G, Sun L D, Flores-Camacho J M, *et al.* A rotating-compensator based reflectance difference spectrometer for fast spectroscopic measurements [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2010, **81**(4):043108.
- [19] Koopmans B, Santos P V, Cardona M. Microscopic reflection difference spectroscopy on semiconductor nanostructures[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 1998, **170**(2):307–315.
- [20] Huo S, Hu C, Shen W, *et al.* Normal-incidence reflectance difference spectroscopy based on a liquid crystal variable retarder[J]. *Applied Optics*, 2016, **55**(33):9334.
- [21] Acher O, Drévilon B. A reflectance anisotropy spectrometer for real-time measurements[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1992, **63**(11):5332–5339.
- [22] Azzam R M, Bashara N M. *Ellipsometry and polarized light*[M]. Amsterdam: North-Holland, 1977.
- [23] Kratzer M, Teichert C. Thin film growth of aromatic rod-like molecules on graphene [J]. *Nanotechnology*, 2016, **27**(29):292001.
- [24] Nickel B, Fiebig M, Schiefer S, *et al.* Pentacene devices: Molecular structure, charge transport and photo response [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2008, **205**(3):526–533.
- [25] Zhang L, Fu X, Hu C G, *et al.* Optical and structural properties of the pentacene/quartz (0001) interface[J]. *Physical Review B*, 2016, **93**(7).
- [26] Macdonald B F, Law J S, Cole R J. Azimuth-dependent reflection anisotropy spectroscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(6):3320–3327.
- [27] Flores-Camacho J M, Weidlinger G, Sun L D, *et al.* Growth and optical properties of Ag clusters deposited on poly(ethylene terephthalate) [J]. *Nanotechnology*, 2011, **22**(27):275710.
- [28] Martin D S, Zeybek O, Weightman P, *et al.* Optical reflectance anisotropy of the growth of Fe monolayers on W(110)[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, **23**(35):355002.