

# 近場光學在介尺度結晶薄膜之量測科技

近場光學顯微鏡提供我們一種突破繞射限制而以光學直接去觀察介尺度物質特性的工具，而結合偏光調變系統與偏光之 Jones 矩陣運算，我們可以用來量測薄膜的介尺度結晶情形，包括結晶的分布、大小、結晶化程度與分向，甚至判斷是否為多層結晶結構等。這樣的系統對研究有機或無機薄膜元件的特性，將有重要且獨特的幫助。在本文中，我們將介紹偏光調變近場光學之操作原理與兩種不同架構的顯微系統。

魏培坤、許勝裕、周協利、范文祥

## 一、前言

有機與無機材料等薄膜之結晶情形，對製作出的元件特性有很大的影響。例如在有機發光顯示器中，其發光分子、電子與電洞傳輸層等之結晶，可以增加其電子與電洞的傳輸率，並且結晶化可以穩定其分子膜，減少環境對其影響<sup>(1)</sup>。

一般觀察結晶樣品可使用 X-ray 繞射，但其對

---

魏培坤先生為國立台灣大學電機工程研究所博士，現任中央研究院應用科學與工程研究所籌備處助理研究員。許勝裕先生現就讀於國立中正大學物理研究所碩士班。周協利先生為國立海洋大學光電研究所碩士，現任現任中央研究院應用科學與工程研究所籌備處研究助理。范文祥先生為美國史丹福大學物理博士，現任中央研究院原子與分子科學研究所研究員暨國立台灣大學物理系副教授。

薄膜的結晶測量並不具有很強的訊號，而且量測結果為平均化的結晶程度，對個別結晶區的結晶化程度與結晶大小、方向等並不具有解析能力。要觀察結晶區的分布等資訊，通常是藉由偏光顯微鏡加以獲得，在光學顯微鏡上使用一偏光片 (polarizer) 和與其垂直的分析偏光片 (analyzer)，當樣品具有結晶時，因為入射偏光的極化特性改變，可以很靈敏的看出結晶所在區域。但以偏光顯微鏡研究薄膜樣品受限於光學繞射，一般之解析度約在微米左右，然而我們所要觀測之薄膜結晶，在高分子或者小分子等系統，通常是在介尺度 (數奈米至微米間) 的範圍，因此偏光顯微鏡受到解析度限制而無法使用。

近年來一種新的光學顯微技術 - 「掃描式近場光學顯微術」<sup>(2)</sup>，利用光學衰減波所具有的高空間橫向波向量，可以突破遠場光學的繞射限制而將光學解析度提升至數十奈米，若將此近場顯微術與偏

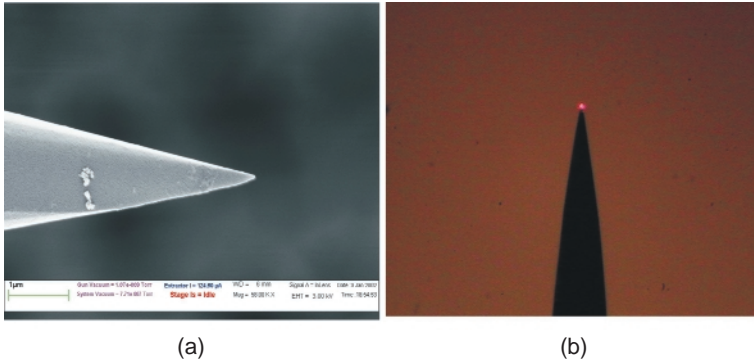


圖 1.  
 (a) 以光纖終端蝕刻法將大部分的光纖蝕刻成表面光滑、口徑在數十奈米的光纖探針。  
 (b) 在此錐狀光纖上鍍上一層厚約 70 奈米金所形成的光纖探針，以及由光纖一端耦合入紅光雷射後在針尖所形成之點光源。

光技術整合，可以得到一具有介尺度結晶能力的量測系統，這樣的系統在奈米等科學上將會有大的應用，因此在本文中，將介紹目前我們所發展的介尺度結晶量測系統與量測的應用例子。

## 二、近場光學與偏光調變原理

「掃描式近場光學顯微術」的原理為使用一口徑為數十奈米的透明物質，外面鍍上一金屬層將光場侷限在此口徑中，以此作為探針在光學近場的區域中產生點光源或者作為近場光之接收器。我們實驗上一般以光纖探針作為此近場探針，因為其使用上方便且易與剪力迴授法搭配<sup>(3)</sup>，調控探針針頭與樣品表面在數奈米的距離。

圖 1(a) 顯示我們新近發展出的光纖終端蝕刻法，可以將大部分的光纖蝕刻成表面光滑，口徑在數十奈米的光纖探針，此方法良率很高，而且適合大量製造。圖 1(b) 顯示在此錐狀光纖上鍍上一層厚約 70 奈米金所形成的光纖探針，以及由光纖一端耦合入一紅光雷射後在針尖所形成之點光源。近場光學的基本要件在使用光學衰減波，因此如何保持在光學近場內（約數十奈米）掃描樣品是一件必要的條件，目前廣泛使用的技術是非光學式的剪力迴授機制<sup>(4)</sup>。其方法為將光纖與石英震盪器一起震盪到共振頻率，當探針針頭與樣品表面產生剪力作用時，高敏感的石英震盪器可以檢測出此力的變化（約為數 10 pN 至 nN）<sup>(5)</sup>，藉此保持針頭與樣品表面距離。探針與剪力迴授機制構成近場光學的核心，根據不同的量測物體而有不同的光學系統設計，例如針對螢光物質的螢光近場光學、不透明體的反射

式近場光學<sup>(6)</sup>、光學波導的收光式近場光學，乃至於非線性系統的近場光學等等。在接下來的文章中，我們將針對量測結晶的偏光調變式近場光學<sup>(7)</sup>作一介紹。

光波在結晶材料中因為結晶體所具有的雙折射率或雙色性（不同偏光方向看到的吸收係數不一樣），會使得入射偏光產生極性的改變或吸收量的差異，藉由此變化可以反推該結晶的結晶化程度。在近場光學中，因為以掃描式點對點成像，因此我們可以使用偏光調變的技術，獲取多種的結晶資訊。所謂偏光調變為將入射偏光以一固定頻率旋轉，其 Jones matrix 為  $P_0 = \begin{bmatrix} \cos(\omega t/2) \\ \sin(\omega t/2) \end{bmatrix}$ ， $\omega$  為旋轉頻率，此旋轉的線性偏光經結晶區後改變其極化特性，藉由讀取訊號的交、直流值，可以量測出結晶區的雙色性與結晶方向，其原理如圖 2 所示。偏光

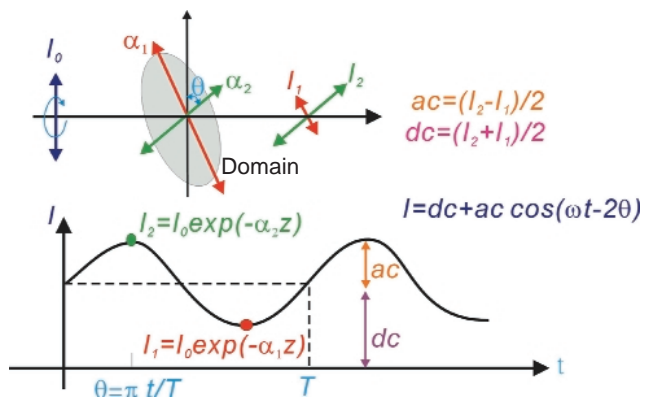


圖 2. 以一固定頻率 ( $\omega$ ) 旋轉之線性偏光經結晶區後改變其極化特性，藉由讀取訊號的交、直流值，可以量測出結晶區的雙色性與結晶方向。

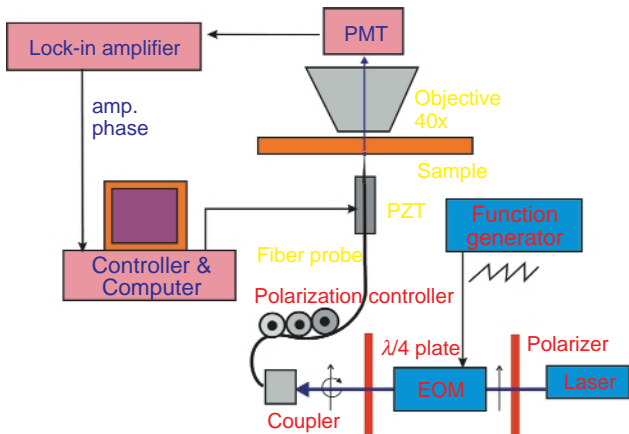


圖 3. 穿透式偏光調變近場光學顯微鏡之架構圖。  
其中  $ac$  與  $2\theta$  訊號可由鎖定在  $\omega$  頻率之鎖相放大器讀出，極化控制器用來補償光纖上的應力所產生的雙折射性。

調變可以與穿透式近場光學或收光式近場光學搭配使用，達成介尺度結晶的量測。

### 三、穿透式偏光調變近場光學顯微鏡

圖 3 為一穿透式偏光調變近場光學顯微鏡之架構圖，首先由一線性偏光雷射經一電光調制器與 1/4 波長板，形成旋轉的線性偏光，經光纖產生點光源與樣品作用後，一物鏡收光至一光電倍增管轉成電子訊號。整個 Jones matrix 的運算過程如下：

$$P = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\alpha_1 z/2 - ik_1 z} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha_2 z/2 - ik_2 z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} P_0 \quad (2)$$

其中  $\theta$  為樣品結晶方向， $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  為主軸之吸收係數， $k_1$ 、 $k_2$  為主軸之傳播常數， $z$  為薄膜厚度。在光電倍增管之光強度為

$$I = P^* P = \frac{e^{-\alpha_1 z} + e^{-\alpha_2 z}}{2} + \frac{e^{-\alpha_1 z} - e^{-\alpha_2 z}}{2} \cos(2\theta - \omega t) = dc + ac \cos(2\theta - \omega t) \quad (3)$$

其中  $dc$  為直流值， $ac$  為交流值， $\gamma = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} = ac/dc$  為該結晶區的雙色性，注意傳播常數的差異不會表現在光強度的偵測上。 $ac$  與  $2\theta$  訊號可由鎖定在  $\omega$  頻率之鎖相放大器讀出，因為量測之  $\gamma$  為薄膜厚度之函數，我們可以將厚度因素排除，僅考慮吸收係數差異而直接比較結晶的程度：

$$\Delta\alpha = |\alpha_1 - \alpha_2| = \frac{2 \tanh^{-1}\left(\frac{ac}{dc}\right)}{z} \quad (4)$$

前述方法為一理想性的近場偏光調變顯微鏡，在實際狀況中，光纖本身會引起一些不必要的偏光改變。首先，施加在光纖上的應力會產生雙折射性，使入射的線性偏光成為橢圓極化，這方面可以藉由另一極化控制器補償回來。但在光纖探針針頭因為製作的不對稱與外面金屬層顆粒等因素，而產生極化非等向性，進而引起雙色性，這類多出的雙色性，通常與待測的樣品在同一數量級，因此必須加以考慮：

$$P = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\alpha_1 z/2} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha_2 z/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} e^{-\beta_1 l/2} & 0 \\ 0 & e^{-\beta_2 l/2} \end{bmatrix} P_0 \quad (5)$$

其中  $\beta_i l$  為光纖針頭之雙色性。在 (5) 式中，光電倍增管光強度之運算變為非常複雜，但經過一番矩

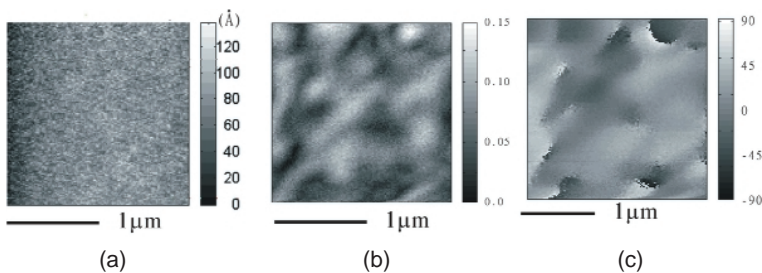


圖 4. 偏光調變近場光學顯微鏡所量測出其表面圖像 (a)、雙色性 (b) 與  $2\theta$  (c) 等影像。表面圖像顯示其相當平整，雙色性與  $2\theta$  影像中，明顯發現到有數十至數百奈米的結晶區。

陣運算後，我們可以證明在光纖針頭之雙色性不大的條件下 ( $\gamma < 10\%$ )，光電倍增管的訊號為樣品表面之雙色性與光纖針頭之雙色性的向量相加：

$$\begin{aligned} & \left(\frac{ac}{dc}\right)_{\text{PMT}} \cos(2\phi + \omega t) \\ & \cong \gamma \cos(2\theta + \omega t) + \left(\frac{ac}{dc}\right)_{\text{fiber}} \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (6)$$

在光源不經樣品條件下，我們可以直接得到光纖針頭之雙色性。經樣品後我們量測出一組訊號，而樣品真正的結晶訊號則可由前述訊號算出：

$$\begin{aligned} \gamma &= \sqrt{\left[\left(\frac{ac}{dc}\right)_{\text{PMT}} \cos(2\phi) - \left(\frac{ac}{dc}\right)_{\text{fiber}}\right]^2 + \left[\left(\frac{ac}{dc}\right)_{\text{PMT}} \sin(2\phi)\right]^2} \\ 2\theta &= \tan^{-1} \left[ \frac{\left(\frac{ac}{dc}\right)_{\text{PMT}} \sin(2\phi)}{\left(\frac{ac}{dc}\right)_{\text{PMT}} \cos(2\phi) - \left(\frac{ac}{dc}\right)_{\text{fiber}}} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

利用前述的偏光調變近場光學顯微鏡與發展出的校準公式 (公式 (7))，我們可以用來量測樣品的介尺度結晶情形。以下為我們使用在發光高分子薄膜 PPV 之量測與校準結果。PPV 為重要的有機發光材料，由 X-ray 繞射可以很容易看出其粉末之結晶，進而推斷其晶格特徵。但其形成薄膜的結晶大小、方向與分布狀態則從未被看出來，主要原因為其結晶區太小，小於偏光顯微鏡的光學繞射限制。

我們使用前述偏光調變近場光學顯微鏡，量測出其表面圖像 (藉由剪力迴授系統) 與雙色性、 $\theta$  等影像，其結果如圖 4 所示。表面圖像顯示其相當平整，因此若以原子力顯微鏡觀測此樣品，無法得到

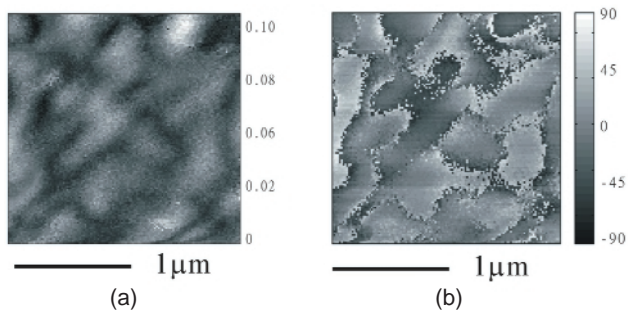


圖 5. 經由公式 (7) 換算所得到樣品表面的雙色性 (a)、結晶分子的排列方向 (b) 與邊界。

任何資訊。但在雙色性與  $\theta$  影像中，我們明顯發現到有數十至數百奈米的結晶區。經由公式 (7) 的換算，可以清楚得到樣品表面的雙色性 (圖 5(a))、結晶分子的排列方向 (圖 5(b)) 與邊界。我們量測不同薄膜厚度的樣品，結果顯示出類似的分布與結晶區大小，僅有雙色性隨著厚度而增加。利用公式 (4) 去除厚度因素，可以算出平均的吸收係數差，此差異值與結晶化程度和層數有關，若在該厚度內有兩層以上之結晶區，因為各層方向不同會抵銷一

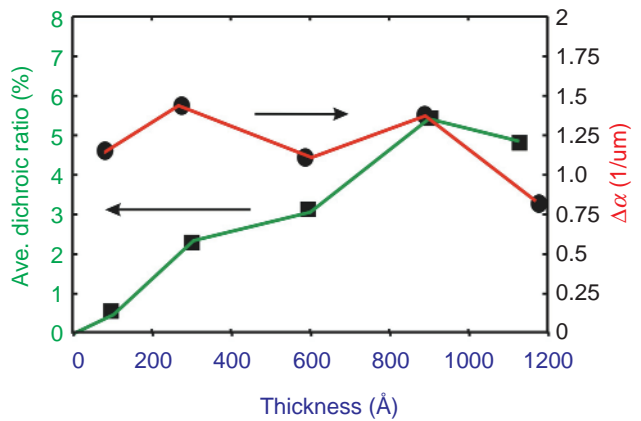


圖 6. 平均吸收係數差與薄膜厚度之關係，在 100 nm 內該係數差與厚度無關，因此可以確認其為單層之結晶。平均係數差為  $1.25 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ，比起平均吸收係數 ( $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  @ 488 nm) 約為其 1/7，因此結晶化的程度不高，僅部分 PPV 高分子形成結晶。

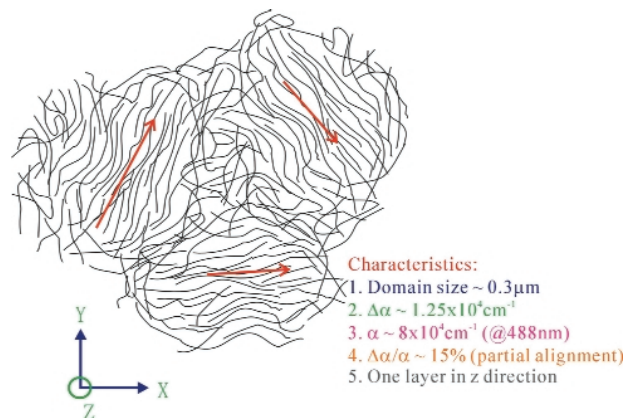


圖 7. 經由偏光調變近場光學顯微鏡量測與計算之結果，所繪製的 PPV 高分子薄膜的介尺度結晶圖。

些雙色性而使平均的吸收係數差變小。

圖 6 顯示我們得到之吸收係數差與薄膜厚度之關係，在 100 nm 內該係數差與厚度無關，因此可以確認其為單層之結晶，另外此係數差為  $1.25 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ，比起平均吸收係數 ( $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  @ 488 nm) 約為其 1/7，因此結晶化的程度不高，僅部分 PPV 高分子形成結晶。經由偏光調變近場光學顯微鏡量測與計算之結果，可以得到一個有關於 PPV 高分子薄膜的介尺度結晶圖像，如圖 7 所示。

#### 四、收光式偏光調變近場光學顯微鏡

前述之穿透式偏光調變近場光學顯微鏡適用於雷射光源，為了擴展使用性，需要有寬波段的光源提供我們觀察各種材料，Xe 燈等白光光源是很好的選擇，但此光源並無法使用在電光調制器等器件上。除此外，穿透式偏光調變近場光學顯微系統中，需使用極化控制器補償光纖上應力所產生的雙折射性，此雙折射性會隨著環境因素變化，需要小心控制。

因此我們新近建立的收光式偏光調變近場光學顯微鏡系統，其架構如圖 8 所示。此系統的重點在於使用 Xe 燈光源，利用濾光片選擇所需之觀察波長，以一高速旋轉的偏光片產生所需的偏光調變

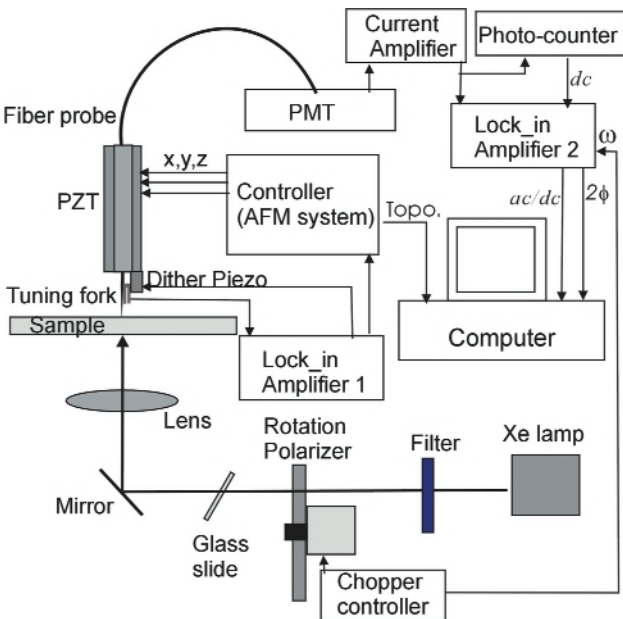


圖 8. 收光式偏光調變近場光學顯微鏡之架構圖。

光。此調變光聚焦於樣品表面上，經樣品後由光纖探針收集光訊號，光電倍增管轉成電子訊號，由鎖相放大器讀取  $ac$  與相位訊號。其 Jones 矩陣運算如下：

$$P = \begin{bmatrix} \cos \sigma & -\sin \sigma \\ \sin \sigma & \cos \sigma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-ik_1 l} & 0 \\ 0 & e^{-ik_2 l} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \sigma & \sin \sigma \\ -\sin \sigma & \cos \sigma \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} e^{-\beta_1 l/2} & 0 \\ 0 & e^{-\beta_2 l/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\alpha_1 z/2} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha_2 z/2} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} P_0 \quad (8)$$

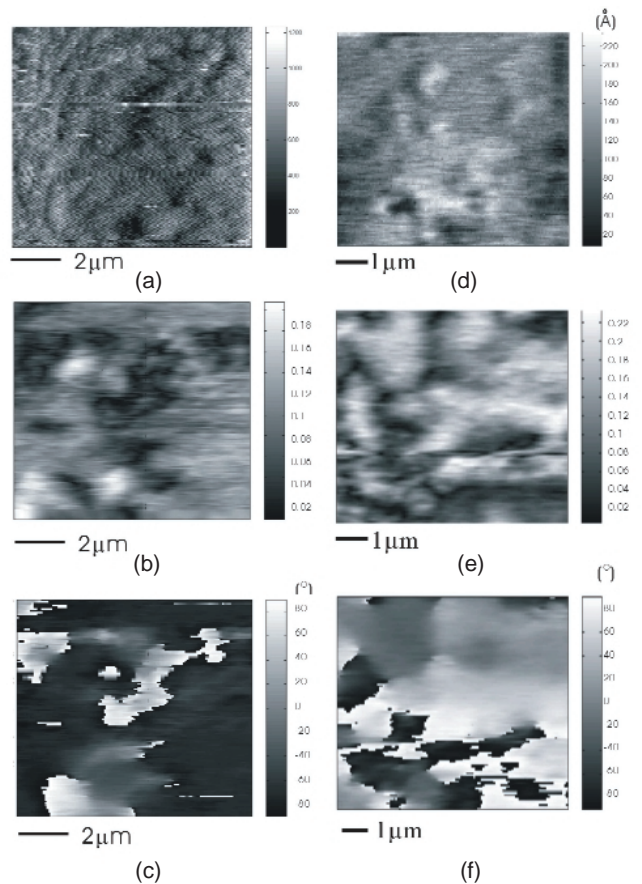


圖 9. 收光式偏光調變近場光學顯微鏡 (@ 400 nm) 觀察 NPB 薄膜在不同溫度下其結晶情形。(a) 加熱前之表面圖像，(b) 加熱前之結晶程度圖像，(c) 加熱前之結晶排列方向圖像。經 100 °C 與 2 hr 加熱後之 (d) 表面圖像，(e) 結晶程度圖像，(f) 結晶排列方向圖像。加熱後其結晶化程度與結晶大小明顯增加，NPB 的結晶性高，單一結晶區的方向比較一致。

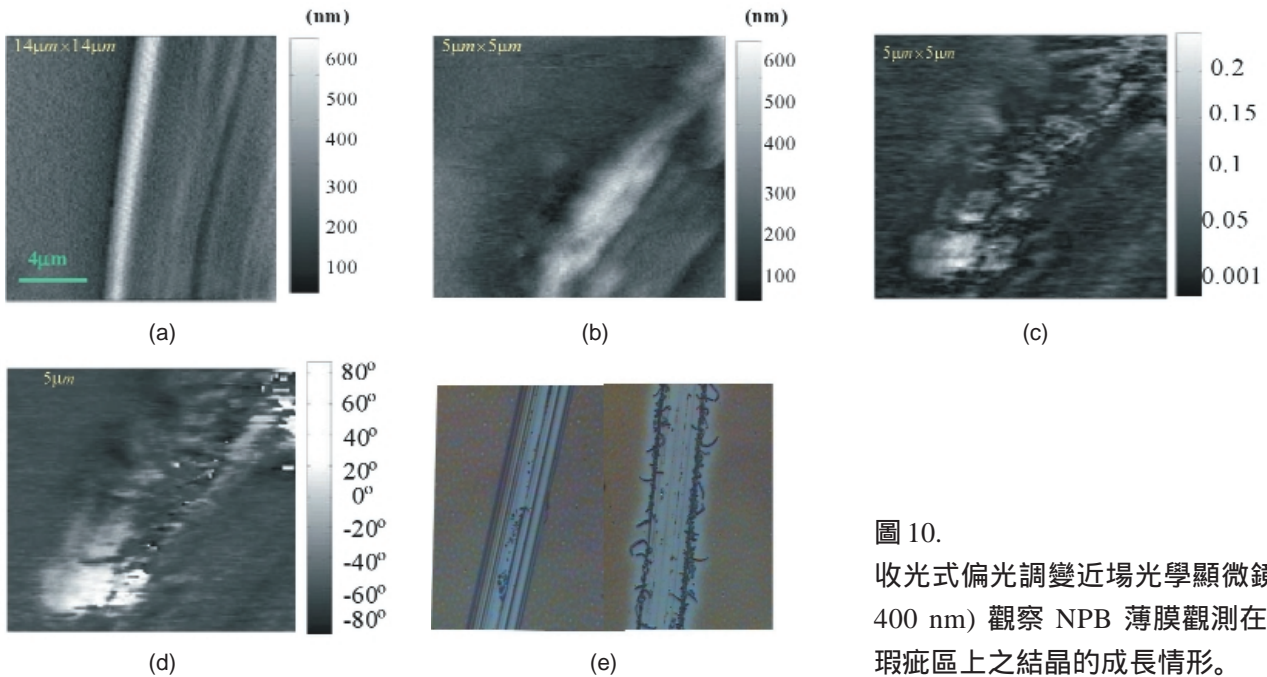


圖 10.  
收光式偏光調變近場光學顯微鏡 (@ 400 nm) 觀察 NPB 薄膜觀測在一線瑕疵區上之結晶的成長情形。

其中  $k_l$  為光纖本身的雙折射性， $\sigma$  為其方向。在光電倍增管之光強度為  $I = P * P$ ，可以證明光纖本身的雙折射性在此光強度偵測中會被去除，因此無需使用極化控制器補償雙折射性，另外光纖針頭所引起的雙色性經分析與前述穿透式偏光近場光學系統一樣，可藉由公式 (7) 加以修正。此收光式偏光調變近場光學顯微鏡系統的另一優點為波長具有選擇性，可以依據觀測物質選擇所吸收之波段。

圖 9 為使用 400 nm 光源觀察 NPB 薄膜在不同溫度下其結晶情形，NPB 為在有激發光元件上重要的電洞傳輸層，其  $T_g$  約為 98 °C，容易形成結晶。由圖 9 可以發現當溫度略高於  $T_g$  時，其結晶化程度與結晶大小明顯增加，不同於前面之 PPV 樣品，NPB 的結晶性高，單一結晶區的方向比較一致。圖 10 為我們觀測在一線瑕疵區上，結晶的成長情形。圖 10(a) 為加熱前的表面圖像，圖 10(b) 為加熱後表面突出區開始聚集，圖 10(c) 為結晶化程度的影像，可以看出左下方有一些 NPB 開始排列 (表面圖像顯示為平整區)，然後向外延伸出去，圖 10(d) 為相對應的排列方向，圖 10(e) 為加熱前 (左圖) 與經常時間加熱後 (右圖)，由一般光學顯微鏡所看到的樹枝狀結晶。由此偏光調變近場光學顯微鏡的觀察，可以清楚看出 NPB 樹枝狀結晶的演化過程。

## 五、結論

近場光學顯微技術隨著奈米科技的發展，其重要性日益增加。光學觀察對奈米物質的行為與奈米元件的表現，提供多種的資訊。在本文中，我們介紹一種結合近場光學與偏光調變技術而能去觀察介尺度薄膜結晶的工具，可以用它來量測薄膜的介尺度結晶情形，包括結晶的分布、大小、結晶化程度與分向，甚至是否為多層結晶結構等。這樣的系統提供一種嶄新的科技去研究有機或無機奈米材料形成的結晶薄膜。

## 參考文獻

1. M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic processes in Organic Crystal*, 2nd ed., New York: Oxford University Press (1998).
2. E. Betzig and J. K. Trautman, *Science*, **257**, 189 (1992).
3. E. Betzig, P. L. Finn, and J. S. Weiner, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2484 (1992).
4. K. Karrai and R. D. Grober, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1842 (1995)
5. P. K. Wei and W. S. Fann, *J. Appl. Phys.*, **83** (7), 3461 (1998)
6. P. K. Wei, J. H. Hsu, W. S. Fann, and K. T. Tsai, *Appl. Optics*, **35**, Dec. 1, 6727 (1996)
7. P. K. Wei, Y. F. Lin, W. S. Fann, Y. Z. Lee, and S. A. Chen, *Physical Review B*, **63**, 045417, (2001).