

폴리이미드 배향막에 증착된 Pentacene 분자의 배향 연구

김범경 · 김도희 · 정재선 · 김영주 · 서인선 · 권순기* · 송기국†

경희대학교 영상정보 소재기술 연구센터, *경상대학교 나노신소재공학부

(2006년 6월 9일 접수, 2006년 7월 1일 채택)

Molecular Orientation of Evaporated Pentacene Film on Polyimide Alignment Layer

Beomkyung Kim, Dohoi Kim, Jaesun Chung, Young Ju Kim, Inseon Seo, Soon Ki Kwon*, and Kigook Song†

Materials Research Center for Information Display,

Kyung Hee University, Yongin 449–701, Korea

*School of Nano & Advanced Materials Engineering,

Gyeongsang National University, Jinju 660–701, Korea

(Received June 9, 2006; accepted July 1, 2006)

초록 : Pentacene을 폴리이미드(PI) 배향막 위에 증착하면 기판 위에 수직으로 배열하는 것을 편광 FTIR 실험을 이용하여 확인하였다. Pentacene이 PI 필름 위에 수직으로 증착할 때, 러빙하지 않은 즉, 등방성인 PI 필름 위에서는 특정한 방향성이 없이 배열하는 반면 러빙한 PI 필름 위에서는 러빙 방향과 평행하게 pentacene의 ring 평면이 배열하였다. Pentacene 특성 피크 중 ring 평면에 평행한 transition dipole moment를 가지는 1296 cm^{-1} 밴드는 러빙 방향과 평행일 때 그리고 ring 평면에 수직인 진동운동의 908 cm^{-1} 밴드는 러빙 방향에 수직인 편광 IR 스펙트럼에서 피크가 크게 나타나는 것이 관찰되었다. 이와 같은 편광 FTIR 실험 결과는 기판에 수직으로 증착하는 pentacene 분자들이 PI 필름의 러빙 방향과 평행하게 ring 평면이 배열을 할 때 나타날 수 있는 것으로, PI 사슬들의 배향이 pentacene 분자들의 배향에 영향을 미치는 것을 보여주는 것이다.

Abstract : It was found by polarized FTIR spectroscopic studies that pentacene molecules are arranged with their molecular axes perpendicular to the substrate surface when pentacene films are deposited on a polyimide alignment layer. The ring plane in a pentacene molecule is arranged parallel to the rubbing direction of the polyimide alignment film while no specific arrangement of vertically deposited pentacene molecules was found for the film without rubbing. The pentacene band at 1296 cm^{-1} which has a transition dipole moment parallel to the ring plane is much stronger in a polarized IR spectrum of parallel to the rubbing direction, whereas the band at 908 cm^{-1} whose transition dipole align normal to the ring plane shows much stronger intensity in a spectrum of perpendicular to the rubbing direction. These findings indicate that orientation of polyimide chains affects the arrangement of pentacene molecules when they are deposited on a polyimide alignment film.

Keywords : pentacene, deposition, polarized FTIR spectroscopy, polyimide alignment layer.

서 론

유기 반도체 소자는 기존 실리콘 반도체 소자를 여러 분야에서 대체할 수 있는 가능성 때문에 최근 전 세계적으로 매우 활발한 연구개발이 이루어지고 있다.^{1–5} 유기 박막 트랜지스터(organic thin film transistor : 유기 TFT)는 비정질 silicon transistor의 전기적 특성을 지닌 디스플레이 소자들을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 플라스틱 기판 등 유연한 기판 위에 소자를 구현할 수 있어 flexible 전자 소자나 disposable 전자 소자 등에 이용할 수 있어 많은 관심

을 끌고 있다. 유기 TFT는 플라스틱 기판을 사용하고 소자 내 모든 재료를 유기 물질로 사용하는 차세대 디스플레이인 all organic display 개발의 핵심 소자로서, 기존의 코팅이나 인쇄방법으로 제작이 가능하여 대면적으로 값싸게 제조할 수 있고 flexible 디스플레이용 스위칭 소자로 적합하여 전자종이, radio frequency identification(RFID), 스마트 카드 등 새로운 개념의 제품에도 응용성이 크다는 장점을 가지고 있다.

유기 TFT에 이용하는 유기 반도체 재료는 80년대 초부터 연구가 본격적으로 시작된 이래 polythiophene, polyacetylene, fullerene, pentacene 등 공액 고분자와 올리고머 등이 사용되어 왔는데, 유기 TFT 소자의 중요한 특성인 전하 이동도(electron mo-

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: ksong@khu.ac.kr

bility)와 점멸비(on/off ratio) 등을 향상시키기 위한 방향으로 계속 새로운 물질의 개발이 진행되어 왔다. 이와 같은 유기 TFT의 전기적 특성은 유기 반도체 물질의 특성과 더불어 절연체 물질이나 유기 TFT 제조공정 조건 등에 의해서도 크게 영향을 받는데, 그 중에서도 유기 반도체 분자들의 배향 방향 조절이 유기 TFT 성능을 결정하는 중요한 요소 중에 하나로 조사되어 왔다. 유기 반도체 분자들의 이러한 유기 TFT 박막 내 배향이나 모폴로지를 조사하기 위하여 x-ray diffraction(XRD) 실험이나 atomic force microscopy(AFM)를 이용한 연구는 많이 진행되고 있지만 분자간의 결합이나 배열 구조를 정확히 알 수 있는 진동운동 분광법인 FTIR이나 Raman spectrometer를 이용한 연구는 거의 보고가 되어 있지 않은 실정이다.⁶⁻⁹

유기 TFT 활성 층으로 쓰이는 pentacene을 진공 상태에서 열 증착방법으로 박막의 결정 형태로 실리콘 등의 기판 위에 성장시키는데, 성장된 박막 내 pentacene 분자들의 배열 방향과 유기 트랜지스터 전기적 특성과의 상관관계는 유기 TFT 제조에 관한 매우 중요한 문제이다. 본 연구에서는 TFT-LCD 제조시 액정 분자들의 배향을 특정 방향으로 유도하는 PI 배향막에 러빙(rubbing) 방법으로 PI 사슬들의 이방성을 유도한 후, 배향된 PI 필름 위에 증착되는 pentacene 분자들의 배열이 러빙에 의해 유도된 PI 분자들의 배향 방향에 의하여 어떤 영향을 받는지에 관하여 조사하였다. 이와 같이 배향막 내 고분자 사슬들의 배향 방향에 따라 그 위에 증착된 pentacene 분자 배열 방향이 변화하는 것을 편광 FTIR spectrometer를 이용하여 조사하고 pentacene의 infrared(IR) 스펙트럼을 분석하여 배향막 고분자와 증착된 pentacene의 분자간 상호작용을 알아보고자 하였다.

실험

본 연구에서 사용한 pentacene은 높은 전도성을 가진 유기 물질로서 유기 박막 트랜지스터의 활성 층 영역으로 사용되는 p형 반도체의 특성을 나타내며 박막 형태로 성장되었을때 매우 높은 이동도를 가지는 전기적 특성이 우수한 유기물이다. 증착에 사용한 pentacene은 Aldrich에서 구입한 97% 순도의 제품이었으며, FTIR 실험에서 이용한 결정 형태의 pentacene은 다시 분별 승화 방법으로 순수한 결정을 키워서 제조하였다. Pentacene을 증착하기 위한 기판으로 폴리이미드(PMDA-ODA) 필름을 사용하였는데, 폴리이미드(PI) 용액을 KBr 기판 위에 코팅한 후 230 °C에서 15 분간 이미드화하여 만든 80 nm 두께의 PI 필름에 pentacene을 진공에서 승화시켜 증착하였다. Pentacene의 진공 증착은 JBS사의 Evaporation System을 사용하였고, 진공도는 5×10^{-6} Torr, 증착 속도 0.3~0.5 Å/s, 증착 온도 240~280 °C, 그리고 기판을 상온으로 유지하며 120분 동안 증착하였으며, 증착된 pentacene 막의 두께는 50 nm이었다. PI 필름의 러빙은 0.01 mm의 pile impression까지 조절할 수 있는 자동 러빙 기계를 이용하여 roller의 회전속도 500 rpm, pile impression은 0.30 mm, 그리고 샘플 stage 속도 160 cm/min로 3회 rubbing 하였다.

PI 기판에 증착된 pentacene 분자의 구조 및 배향 방향에 관한 정보를 얻기 위한 적외선 분광 실험은 Perkin-Elmer System

2000 FTIR spectrometer를 사용하여 수행하였으며, 4 cm^{-1} 분해능으로 100 scan을 평균하여 스펙트럼을 얻었다. 편광 FTIR 실험은 KRS5 wire grid polarizer를 이용하여 PI 필름 rubbing 방향과 수직 또는 평행으로 선편광된 infrared beam을 이용하여 각각 방향으로 편광된 infrared 스펙트럼을 얻었다. Pentacene 결정의 FTIR 실험은 Jasco IMV-4000 micro-FTIR spectrometer를 사용하여 현미 투과법으로 micrometer 크기의 시료 부분을 측정하였다. Pentacene 결정을 KBr pellet 내에 넣고 압력을 가하여 고정시킨 결정 시료를 사용하여 선편광 IR beam을 10°씩 돌리면서 스펙트럼을 얻어 pentacene의 결정 축 방향을 알아내었고, MCT 검출기로 분해능 4 cm^{-1} , 50 scan을 평균하여 편광 FTIR 스펙트럼을 얻었다.

결과 및 토론

러빙에 의해 유도되는 PI 사슬들의 배향 정도를 측정한 편광 FTIR 실험은 분자 내 특정 진동운동의 transition dipole moment 방향과 편광 IR beam의 방향에 따라 피크의 세기가 달라져 분자들의 배향 방향이나 이방성을 확인하는데 유용하게 사용할 수 있다. KBr 위에 스핀 코팅하여 230 °C에서 경화시킨 후 러빙한 80 nm 두께 PI 필름의 FTIR 실험에서 러빙 방향과 평행 및 수직 방향으로 각각 편광 IR 스펙트럼을 구하였다. Figure 1의 IR 스펙트럼에는 1717, 1510 cm^{-1} , 그리고 1373 cm^{-1} 에서 강한 피크가 나타나는데 이는 각각 이미드 그룹 내 진동운동들인 C=O stretching(신축운동), ring stretching, 그리고 C-N stretching에 해당한다. PI 고분자 사슬의 구조를 보면 이미드 고리와 같은 평면상에 있는 C=O 신축운동의 transition dipole moment 방향은 PI 사슬 축에 수직이며 다른 진동운동들은 사슬과 평행한 transition dipole을 가진다. 러빙하지 않은 PI 필름의 편광 FTIR 실험에서는 편광 방향에 따른 피크 세기 변화를 볼 수 없었던 것에 반하여, Figure 1의 러빙한 PI 필름 스펙트럼에서는 러빙 방향과 평행한 IR beam을 이용하여 얻은 스펙트럼과 수직한 스펙트럼 내 피크들의 세기가 서로 다른 것을 볼 수 있다. 수직 스펙트럼에서 수평으로

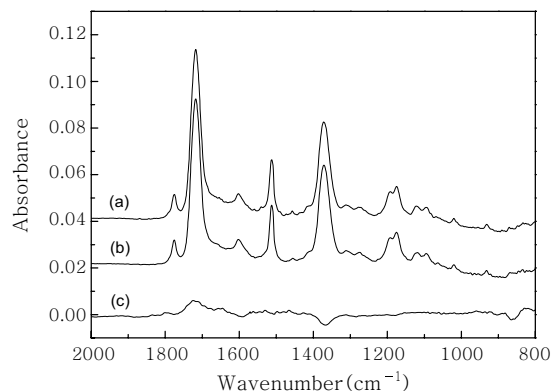


Figure 1. Polarized FTIR spectra of rubbed polyimide film. IR polarization direction: (a) perpendicular to the rubbing direction: $A_{\perp}$, (b) parallel to the rubbing direction: $A_{\parallel}$, and (c) $(A_{\perp} - A_{\parallel}) \times 5$.

얻은 IR 스펙트럼을 빼서 계산한 스펙트럼을 보면 1595 cm^{-1} 와 1373 cm^{-1} 밴드는 IR 편광 방향이 러빙 방향과 평행한 경우가 수직인 경우보다 흡수가 커서 피크가 음의 값을 가지는 것을 볼 수 있으며, 1717 cm^{-1} 밴드는 양의 방향으로 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 1595 cm^{-1} 와 1373 cm^{-1} 밴드는 러빙 방향과 평행한 경우에 그리고 1717 cm^{-1} 밴드는 러빙 방향과 수직인 경우에 피크가 더 크게 나타나는데, 이는 PI 사슬들이 러빙 방향으로 더 많이 늘어서 배향되었다는 것을 의미한다. 수평과 수직으로 얻은 편광 스펙트럼의 차이가 매우 작은 것은 PI 사슬들의 배향 이방성이 작은 것을 뜻하는 것으로, 러빙에 의하여 약간의 PI 사슬들이 러빙 방향으로 더 많이 배향되어 필름 내에 이방성이 형성된 것이다.

이와 같이 러빙으로 배향이 유도된 PI 필름 위에 pentacene을 증착할 때 PI 사슬들의 배향이 pentacene 분자의 배열에 어떤 영향을 주는 지 조사하기 위하여 러빙한 PI 필름 위에 pentacene을 진공 증착하여 시료를 제조하였다. KBr 기판 위에 80 nm PI 필름을 코팅하고 50 nm pentacene 박막을 증착한 시료(pentacene/PI)의 FTIR 스펙트럼을 Figure 2에 분말 상태 pentacene 시료와 필름 형태 PI 시료의 IR 스펙트럼들과 비교하여 나타내었다. Pentacene/PI 시료의 IR 스펙트럼에서는 1717 , 1510 , 1373 cm^{-1} 에서 나타나는 PI의 특성 피크와 pentacene의 특성 피크인 1296 , 958 ,

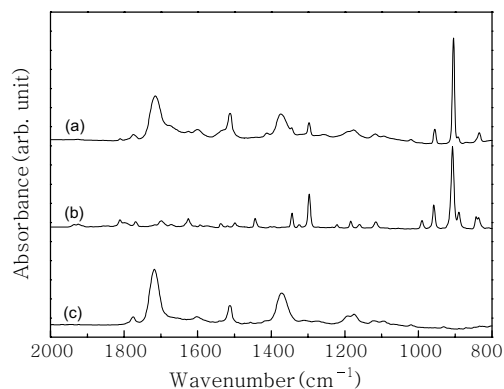


Figure 2. FTIR spectra of (a) evaporated pentacene/PI film, (b) pentacene powder, and (c) polyimide film.

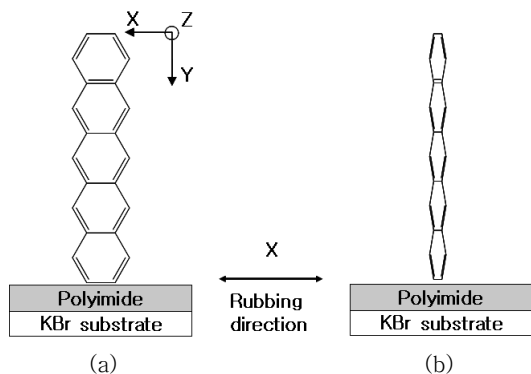


Figure 3. Vertical arrangements of a deposited pentacene molecule on rubbed polyimide film. (a) Parallel to the rubbing direction and (b) perpendicular to the rubbing direction.

908 cm^{-1} band가 모두 같이 나타나는 것을 볼 수 있다. Pentacene 분자의 여러 진동운동 모드는 Gaussian 98 프로그램의 ab initio 계산으로부터 설명하였는데,^{10,11} IR 스펙트럼 각 피크들을 진동운동의 대칭에 따른 분류와 분자 내 특정 그룹의 진동운동으로 분류하였다. Pentacene 분자의 대칭은 D_{2h} symmetry에 해당하며 각 진동운동 모드들은 b_{1u} , b_{2u} , b_{3u} 의 irreducible representation에 속하게 되는데, 각 irreducible representation은 Figure 3에서 표시한 pentacene 분자의 X, Y, Z 축에 평행한 transition dipole을 가지는 진동운동들로 각각 나누어진다. Pentacene의 X축과 평행한 transition dipole을 가지는 진동운동은 1296 cm^{-1} 밴드로 X축 방향 ring stretching 모드에 해당하며, 908 cm^{-1} 에서 나타나는 C-H out-of-plane bending 모드는 ring 평면을 벗어나 Z축 방향으로 움직이는 진동운동이고, 1443 , 1499 , 1537 cm^{-1} 밴드들의 진동운동은 Y축 방향의 transition dipole을 가지고 있다. 이렇게 이론적으로 계산한 각 진동운동들의 transition dipole moment 방향에 대한 설명을 분별 승화방법으로 순수하게 성장시킨 pentacene 결정의 편광 FTIR 실험 결과와 비교 증명하였다(Figure 4). Pentacene 결정을 현미경으로 관찰하며 얻은 FTIR 실험에서 편광 IR beam을 10° 씩 돌리며 피크의 dichroic ratio를 측정하여 pentacene 결정의 축을 확인하였다. 결정의 X축에 평행(0°)한 IR beam으로 얻은 스펙트럼에서는 X축 진동 모드에 해당하는 1296 cm^{-1} 밴드의 피크 세기가 커졌으며, 90° 돌려 얻은 스펙트럼에서는 Z축과 평행한 908 , 958 cm^{-1} 밴드에서 피크가 커지는 것을 볼 수 있다. Pentacene이 단결정이 아니어서 편광 방향에 따른 피크 세기의 변화가 비록 완전하지는 않지만, 각 밴드들의 transition dipole 방향이 앞의 이론적으로 얻어진 결과와 동일한 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

Pentacene을 SiO_2 기판 위에 진공 증착하면 Figure 3과 같이 기판 위에 pentacene이 수직으로 배열하는 반면^{11,12} gold 위에 증착하면 pentacene 분자가 기판에 평행하게 누워서 배향하는 것으로 보고되었다.¹³ 본 연구에서는 유기물질인 PI 필름 위에 pentacene을 진공 증착할 경우 기판 표면에 어떻게 배열하며 결정을 형성하여 나가는지 조사하였다. 러빙된 PI 기판 위에 pentacene을 증착시킨 pentacene/PI 시료의 IR 스펙트럼과 분말상태의 pentacene 스펙트럼을 비교한 Figure 2를 보면 pentacene 피크 가운데 진동운동의 transition moment가 Y축에 평행한 1443 , 1499 cm^{-1}

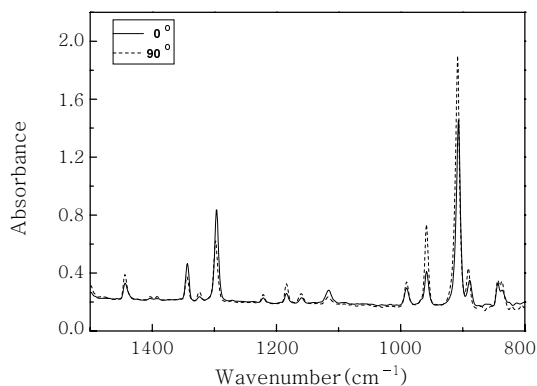


Figure 4. Polarized FTIR spectra of pentacene crystal.

밴드는 분말상태의 pentacene 스펙트럼에서는 나타나나 증착한 pentacene/PI 스펙트럼에는 나타나지 않았다. 이는 FTIR 실험에서 빛의 진행방향에 수직으로 존재하는 electric vector가 pentacene/PI 시료 기판 표면에 평행하게 입사하므로 기판에 수직인 Y축 방향 transition dipole을 가지는 진동운동들과는 vector가 겹치지 않아 피크로 나타나지 않기 때문이다. 그러므로 분말형태 pentacene 시료의 경우는 pentacene 결정들이 모든 방향으로 존재하므로 Y축에 평행한 진동운동들도 IR 스펙트럼에 피크로 나타나는 반면 pentacene/PI 시료는 pentacene 분자들이 Figure 3에서와 같이 기판에 수직으로 배열하고 있기 때문에 Y축에 평행한 진동운동들은 피크로 나타나지 않고 X, Z축 방향 진동운동들만 피크로 나오게 된다. Pentacene을 PI 기판 위에 증착할때 이와 같이 기판에 수직으로 배열하는 것은 이미 보고된 x-ray 및 FTIR 실험 결과와¹⁰ 일치하는 것이다.

Pentacene이 PI 필름 위에 수직으로 증착할 때, 러빙하지 않은 즉, 등방성인 PI 필름 위에서는 X축과 Z축 방향으로 특정한 방향성이 없이 배열되는 것을 편광 FTIR 실험으로 확인하였다. 러빙한 PI 필름은 LCD에서 액정 배향막으로 사용되는데, 러빙 방향으로 배열한 PI 사슬들이 분자간 상호작용에 의하여 액정 분자들을 러빙 방향으로 늘어서도록 배향을 유도하는 것이다. 러빙한 PI 필름에 pentacene을 증착하면 pentacene 분자도 이방성인 PI 사슬들과 서로 작용하여 특정 방향으로의 배향이 가능한데(Figure 3(a) 또는 3(b)), 이를 편광 FTIR 실험으로 조사하였다. KBr 기판에 코팅된 PI 필름을 러빙한 후, 그 위에 pentacene을 증착하여 러빙 방향과 평행 또는 수직 방향의 편광 FTIR 실험을 수행한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 러빙 방향에 평행인 IR beam을 이용하여 얻은 pentacene/PI 스펙트럼에서 수직인 스펙트럼을 뺀 스펙트럼을 보면 pentacene에 비하여 30 nm 더 두꺼운 PI 필름의 특성 피크인 1373 cm^{-1} 밴드의 변화는 거의 나타나지 않는 반면 pentacene의 특성 피크들은 큰 차이를 보이고 있다. 이는 PI 배향막이 LCD 액정을 배향할 때 PI 필름의 아주 작은 이방성으로도 액정 분자들의 매우 큰 배향을 유도하는 것처럼, PI 필름 내 러빙으로 형성된 이방성의 크기가 매우 작아도 PI 필름의 이방성에 의하여 유도된 pentacene의 배향 효과는 크게 나타난 것으로 여겨진다.

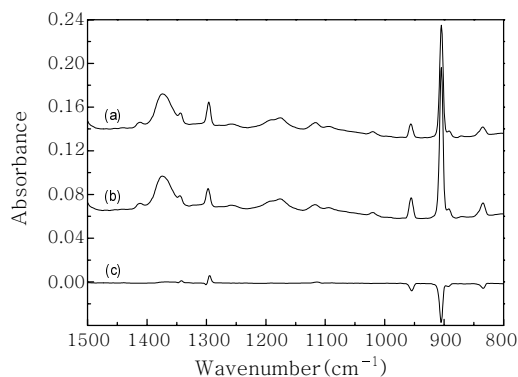


Figure 5. Polarized FTIR spectra of pentacene/PI film. IR polarization direction; (a) parallel to the rubbing direction: $A_{||}$, (b) perpendicular to the rubbing direction: $A_{\perp}$, and (c) $A_{||} - A_{\perp}$.

평행에서 수직을 뺀 스펙트럼에서 pentacene 특성 피크 가운데 X축에 평행한 1296 cm^{-1} 밴드는 양의 방향으로 Z축에 평행한 $958, 908\text{ cm}^{-1}$ 밴드는 음의 방향으로 피크가 나타났다. X축 방향 진동 모드는 IR beam이 러빙 방향과 평행일 때 그리고 Z축 방향 진동 운동은 러빙 방향에 수직인 편광 IR 스펙트럼에서 피크가 크게 나타난 것으로, 이와 같은 편광 FTIR 실험 결과는 PI 기판에 수직으로 증착하는 pentacene 분자들이 Figure 3(a)와 같이 러빙 방향과 평행하게 pentacene 분자들이 배열을 할 때 나타날 수 있는 결과이다. Pentacene 분자들이 러빙 방향과 평행하게 즉, PI 사슬들과 평행하게 배열을 하는 이유는 pentacene ring의 π 전자들이 PI 사슬 이미드 그룹과 더 많이 겹칠 가능성이 있기 때문으로 추측된다.

결론

유기 트랜지스터 활성 층으로 쓰이는 pentacene은 진공 상태에서 열 증착 방법으로 박막의 결정 형태로 실리콘 등의 기판 위에 성장시키는데, 성장된 박막 내 pentacene 분자들의 배열 방향과 유기 트랜지스터 전기적 특성과의 상관관계는 유기 TFT 제조에 관한 매우 중요한 문제로써 x-ray와 spectroscopy 등을 이용하여 연구가 진행되어 왔다. 하지만 러빙한 PI 배향막 위에 pentacene을 증착하였을 때 배향된 PI 사슬들이 배향막 위에 증착되는 pentacene 분자들의 배열에 어떤 영향을 미치는가에 대한 조사는 아직 알려지지 않은 문제로 이는 유기 반도체 분자들의 배향 유도를 이해할 수 있는 중요한 실험이다. 본 연구에서는 LCD 제조 시 액정 분자들의 배열을 특정 방향으로 유도하는 배향막인 PI 필름 위에 pentacene을 증착시켜 pentacene 분자들의 배향 방향과 PI 러빙 방향 사이 관계를 편광 FTIR 실험으로 조사하였다.

Pentacene을 PI 필름 위에 증착하면 SiO_2 기판 위에 증착할 때와 같이 기판 위에 수직으로 배열하는 것을 80 nm PI 필름에 50 nm 두께의 pentacene을 증착한 시료, 결정과 분말형태의 pentacene 등을 사용한 편광 FTIR 실험으로 확인하였다. Pentacene이 PI 필름 위에 수직으로 증착할 때, 러빙하지 않은 즉, 등방성인 PI 필름 위에서는 특정한 방향성이 없이 배열하는 반면 러빙한 PI 필름 위에서는 러빙 방향과 평행하게 pentacene의 ring 평면이 배열하였다. KBr 기판에 코팅된 PI 필름을 러빙한 후, 그 위에 pentacene을 증착하여 러빙 방향과 평행 또는 수직 방향의 편광 FTIR 실험을 수행한 결과 ring 평면에 평행한 transition dipole을 가지는 1296 cm^{-1} 밴드는 러빙 방향과 평행일 때 그리고 ring 평면에 수직인 C-H out-of-plane bending 모드인 908 cm^{-1} 밴드는 러빙 방향에 수직인 편광 IR 스펙트럼에서 피크가 크게 나타나는 것이 관찰되었다. 이와 같은 편광 FTIR 실험 결과는 기판에 수직으로 증착하는 pentacene 분자들이 PI 필름의 러빙 방향과 평행하게 ring 평면이 배열을 할 때 나타날 수 있는 것으로, PI 배향막 내 PI 사슬들의 배향이 pentacene 분자들의 배향에 영향을 미치는 것을 보여주는 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 경기도에서 지원한 지역협력연구센터(GRRC) 사업에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. L. Torsi, N. Cioffi, C. D. Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, and T. Bleve-Zacheo, *Solid-State Electronic*, **45**, 1479 (2001).
2. H. E. Katz and Z. Bao, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 671 (2000).
3. C. Reese, M. Robert, M. Ling, and Z. Bao, *Materialstoday*, 21 (2004).
4. D. Voss, *Nature*, **407**, 442 (2000).
5. T. Ehara, H. Hirose, H. Kobayashi, and M. Kotani, *Synth. Met.*, **109**, 43 (2000).
6. T. Ito, T. Mitani, T. Takenobu, and Y. Iwasa, *J. Phys. Chem. Sol.*, **65**, 609 (2004).
7. R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K. C. Chang, A. Mayer, P. Clancy, J. Blakey, R. Headrick, S. Iannotta, and G. Malliaras, *Chem. Mater.*, **16**, 4497 (2004).
8. H. Fujikake, T. Suzuki, F. Isaka, and F. Sato, *Jap. J. Appl. Phys.*, **43**, L536 (2004).
9. M. Brinkmann, S. Graff, C. Straupe, and J. Wittmann, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10531 (2003).
10. Y. Hosoi, K. Okamura, Y. Kimura, H. Ishii, and M. Niwano, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 607 (2005).
11. D. Ross and R. Aroca, *J. Chem. Phys.*, **117**, 8095 (2002).
12. N. J. Watkins and Y. Gao, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5782 (2003).
13. W. S. Hu, Y. T. Tao, Y. Z. Hsu, D. H. Wei, and Y. S. Wu, *Langmuir*, **21**, 2266 (2005).