

분자전자공학용 분자자기조립층 형성 및 분석 기술

Analysis of Self-Assembled Monolayers for the Study of Molecular Electronics

김봉수 | BongSoo Kim

Department of Science Education, Ewha Womans University,
52, Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul 03760, Korea
E-mail: bongsoo@ewha.ac.kr

1. 서론

분자전자공학(molecular electronics) 분야는 단일분자(single-molecule) 또는 분자자기조립층(self-assembled monolayers of molecules)을 두 금속전극 사이에 놓은 후 전기적 신호를 주어 분자의 고유 특성에 따라 나타나는 전기적 특성을 이용하여 전기전자 소자에 쓰이는 부품을 만들고자 하는 분야이다.¹ 현재 실리콘 기반 기술에 의존하는 전기전자 소자를 자기조립 가능한 유기 또는 유기금속 분자를 이용하는 소자로 대체한다면 분자의 고유 크기가 나노크기(nanoscale)이기 때문에 소자 내의 다양한 전기적 신호를 처리할 수 있는 각 부품들의 집적도를 현재보다 현저히 높일 수 있게 된다. 또한, 분자전자 소자의 전기적 특성은 분자의 길이, 분자의 콘จู게이션 정도, 작용기를 이용한 분자의 에너지 준위 조절 등을 통해 다양하게 변화시킬 수 있다는 장점이 있다. 더불어, 분자전자공학의 발전을 위한 분자의 특성 조절 및 자기조립층 형성 기술 발전은 유기반도체를 이용한 태양전지, 예를들면, 유기트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT), 유기발광다이오드(organic light emitting diode, OLED), 유기태양전지(organic solar cell, OSC)의 발전에도 기여하고 있다.

분자전자 소자의 기본 구조는 금속-분자-금속으로 표현할 수 있으며, 이 구조에서 두 전극 사이의 나노미터 정도의 거리를 분자가 전자전송 통로를 조절하는 다리 역할을 하고 있다(그림 1). 두 전극 사이의 거리가 매우 가깝기 때문에 주요 전자전송은 비공명터널링(nonresonant tunneling) 현상을 통해 일어나며, 그 거리가 4 nm 이상이 되었을 때는 분자 내에 존재하는 지역에너지 준위들(local energy levels)을 전자들이 호핑전송(hopping transport)을 통해 일어난다고 알려져 있다.^{2,3,4} 또한 높은 전압에서 구동 시 field emission(즉, Fowler-Nordheim) 전송이 일어난다고 보고되고 있다.³ 분자전자 정션을 통한 분자의 특성 연구 및 전자전송 메커니즘 연구는 현재도 활발히 진행 중이며, 이러한 연구를 위해 주로 단일 분자를 이용하는 경우가 많이 있다. 하지만, 미래 분자전자 소자의 다양한 분야에의 응용을 위해서는 분자자기조립층을 형성하여 대면적으로 분자전자

Author



김봉수

2000 고려대학교 화학과 (학사)
2002 고려대학교 화학과 (석사)
2008 Department of Chemistry, University of Minnesota (박사)
2010-2012 Department of Chemistry, University of California, Berkeley (박사후연구원)
2012-2014 한국과학기술연구원 선임연구원
2014-2015 한국과학기술연구원 책임연구원
2015-현재 이화여자대학교 과학교육과 조교수

소자를 만드는 편이 유리하며, 이에 따라 분자자기조립층의 형성 방법 및 완전한 형성에 대한 구조 분석에 대한 깊이 있는 연구가 필요하다. 특히, 기본적으로 분자자기조립층의 두께가 아주 얇으므로 분자자기조립층 형성에 대한 올바른 구조 분석을 위해 다양한 기기들을 이용한 구조 분석을 요구한다.

본 기고에서는 분자들을 이용한 용액상에서의 분자자기조립층의 형성 메커니즘과 그 형성된 분자자기조립층의 구조를 분석할 수 있는 다양한 기법들을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 분자자기조립층 형성

본 글에서 말하는 분자자기조립층은 주어진 금속 표면에 일정한 규칙성을 가지고 정렬되어 있는 단일분자층을 의미한다. 분자자기조립층을 형성하는 대표적인 예인 알케인싸이올(alkanethiol)의 금(gold) 표면에서의 자기조립 과정을 통해 분자자기조립층을 실험적으로 형성시키는 과정을 설명하고자 한다. 먼저 분자자기조립층을 잘 형성시키기 위해서는 평탄한 금속 표면이 필요하다. 금의 경우, 흔히 실리콘 웨이퍼와 같은 아주 평탄한 표면 위에 금을 코팅한 후 높은 온도에서 어닐링(annealing)을 하거나, 고온의 불꽃을 이용하여 금선을 녹여 구형으로 만든 후 식혀서 원자단위의 평탄성을 지니는 테라스(terrace) 구조의 (111) 면을 얻을 수 있다. 이렇게 만들어진 금기판을 0.1-1.0 mM 농도의 알케인싸이올 분자를 담은 묽은 에탄올(ethanol) 용액에 24 시간 담가 두었다가 꺼내서 다양한 유기용매로 씻어낸 후 비활성 기체, 주로 질소, 분위기 하에서 말려서 형성한다. 물론 분자의 종류에 따라 용액의 농도, 용매, 씻어내는 과정 등에 대해서는 최적화하는 과정이 필요하다. 그림 2는 분자 자기조립이 일어나는 과정을 설명하는 개략도를 보여주고 있다. 자기조립을 할 수 있는 분자의 요건으로는 분자 끝에 있는 연결그룹(linking group)이 금속과의 상당한 친화력이 있어 금속표면에 분자와 금속간의 강한 결합을 통해 고착화(anchor)

될 수 있어야 하며, 고착화된 분자의 수가 늘어남에 따라 더욱 열역학적으로 안정한 고밀도의 밀집형 분자자기조립층으로의 진행될 만큼의 분자간의 상호작용이 크고 분자간의 쌓임(packing)이 잘 일어날 수 있는 직선형 분자다리(molecular bridge) 구조를 가져야 한다. 금속과의 상호 작용을 일으킬 수 있는 분자 끝에 있는 연결 그룹 작용기의 예로서는 싸이올(-SH) 기 외에도 아이소싸이아나이드(-NC), 피리딘, 아민(-NR₂), 싸이오이써(-SR) 등이 있으며, 대표적인 분자다리 구조로서 직선형 알케인체인 또는 평면형 공명구조를 지닌 유기분자(예를들면, 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센, 테트라센) 들을 들 수 있다.

2.2 분자자기조립층 분석 기술

분자자기조립 형성 기법을 통해 얻어진 분자단일층은 그림 2b(i)와 같이 되어야 이상적이며, 그림 2b(ii)에서처럼 그 밀도가 낮거나, 그림 2b(iii)에 나타내었듯이 물리적 인력을 통해 단일층 위에 분자들이 남아있거나 그림 2b(iii)에서 보여주듯이 분자들간의 상호작용보다 분자면과 금속표면간의 상호작용이 커서 누워있는 구조는 분자전자 소자 관련 연구 및 응용을 하기에 적합하지 않다. 따라서, 분자자기조립층 형성 실험의 최적화 과정을 통해 이상적으로 분자단일층이 형성되었는지를 확인할 수 있는 다양한 기술들을 아래 소개한다.

2.2.1 엘립소메트리(Ellipsometry)

분자자기조립층을 연구하는데 가장 널리 오랫동안 사용된 기기 중의 하나는 바로 엘립소메트리이다. 이 기기를 통해 나노미터 스케일의 필름 두께를 측정할 수 있기 때문에, 분자들이 단일층으로의 형성되어 가는 과정을 지켜보거나 물리적으로 분자들이 단일층위에 남아 있는지를 확인하는데 이 기기가 매우 유용하다고 할 수 있다. 엘립소메트리에서는 원형으로 편광된 빛을 사용하며 편광된 빛은 어떤 박막이 입혀진 표면을 만난 후 반사를 일으키게 된다. 이 때 표면에 있는

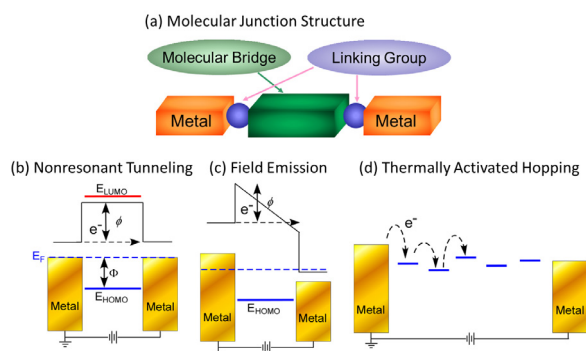


그림 1. (a) 분자전자 소자의 기본 구조, (b-d) 분자전자 정션에서의 전자 전송 메커니즘의 개략도.

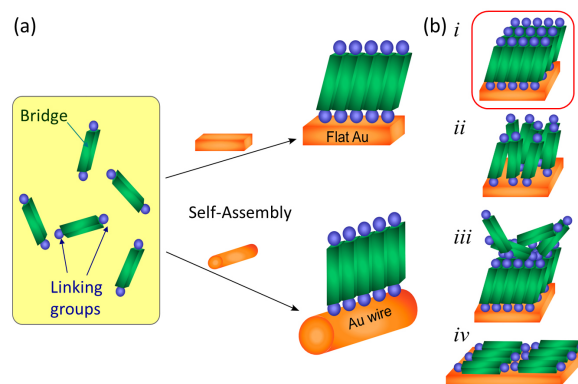


그림 2. (a) 분자자기조립층 형성 과정, (b) 형성된 분자자기조립층의 여러가지 형태.

박막 물질에 의해 원래의 편광 빛의 진폭과 위상이 바뀌게 되며, 이 때 상대적으로 변화된 위상차(Δ)와 상대 진폭($\tan(\Psi)$)의 차이로부터 박막의 굴절률과 두께를 알 수 있게 된다. 이론적으로는 박막의 굴절률과 두께를 독립적으로 결정할 수 있으나 실질적으로는 박막의 두께가 5 nm 이상인 경우에 만 적용된다. 대부분의 경우 이보다 두께가 매우 얇은 분자단 일층으로 이루어지는 분자자기조립층의 두께를 결정하기 위해서는 분자단일층의 굴절률을 특정한 값으로 가정하고 그 두께를 알아내게 된다. 알케인싸이올 단일층의 경우 통상 굴절률을 1.50으로 가정하여 그 두께를 측정한다. 그림 3에 엘립소메트리를 이용한 측정 기기에 대한 개략도와 측정결과에 대한 예시가 나와있다.

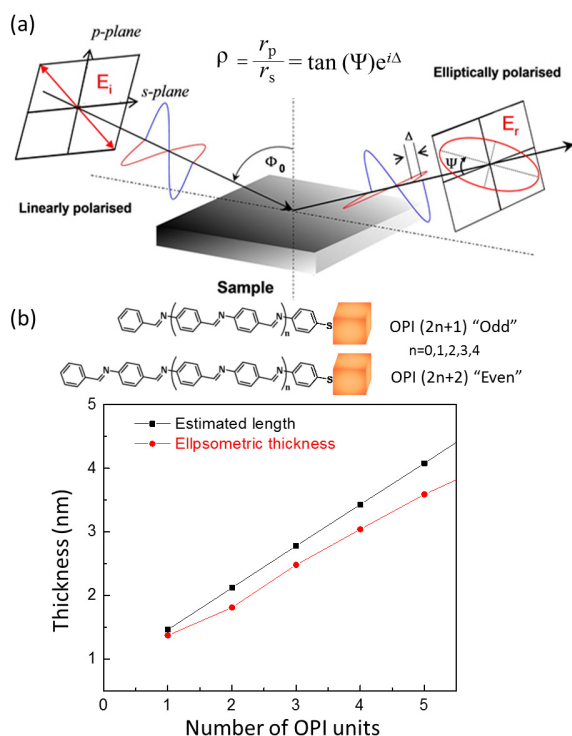


그림 3. (a) 엘립소메트리를 이용한 분자자기조립층(sample) 두께 측정 대략도, (b) 올리고페닐렌아민(oligophenyleneimine, OPI) 분자단일층의 다양한 길이에 대한 두께 측정 결과. OPI 층은 약간의 기울기 각을 가지고 평탄한 금 표면 위에 있기 때문에 이론적인 분자길이에 비해 측정된 두께는 약간 작게 나옴.

2.2.2 접촉각 측정(Contact Angle Measurement)

접촉각 측정법은 어떤 표면의 표면에너지(surface energy) 또는 표면장력(surface tension)을 측정하는 방법이다. 또한 접촉각으로부터 분자자기조립층 내의 분자의 정렬(order) 또는 분자단일층 표면의 기능기에 의한 분극도(polarity)를 측정할 수 있다. 접촉각은 필름 위에 액체방울(예, 물방울)을 떨어뜨린 후 필름의 표면으로부터 액체방울 밖의 분위기(예, 공기)와의 계면을 이루는 표면 사이의 각으로부터 결정된다(그림 4). 액체방울이 분자자기조립층 위에 있을 때, 각 표면 에너지들은 다음과 같이 Young's equation 을 따른다.

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

여기서, θ 는 접촉각, γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} 는 각각 액체방울(liquid)-분위기(vapor), 고체필름(solid)-분위기, 고체필름-액체방울 계면들의 표면장력을 의미한다. 액체방울이 고체필름 표면에 잘 젖어 든다면 고체표면과 액체방울간의 표면장력이 매우 작아지게 되고 이에 따라 $\cos \theta$ 는 1로 θ 는 영으로 접근하게 된다. 이와 반대로, 만약 액체가 고체필름 표면에 잘 젖지 않는다면 γ_{sl} 값은 커지게 되며, $\cos \theta$ 값은 영($\theta = 90^\circ$)이나 음($\theta > 90^\circ$)의 값을 가지게 된다. 분자자기조립층에 대한 예로서 CH_3 -로 끝나는 잘 정렬된 고밀집(close-packed) 구조를 가지는 긴 알케인싸이올 단일층은 물방울 접촉각($\theta_{\text{H}_2\text{O}}$)이 112° 며, $-\text{OH}$ or $-\text{COOH}$ 로 끝나는 알케인싸이올 단일층은 물방울 접촉각이 매우 작아 0° 로 나타난다.

2.2.3 적외선 분광법(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

적외선 분광법은 분자자기조립층 내에 분자 진동 모드들을 관측할 수 있어 특정방향으로 배열되어 있는 분자 내의 진동 모드와 광원으로부터 오는 적외선 빛의 상호작용의 정도를 분석하면 분자의 방향을 결정할 수 있다(그림 5).² 분자 내의 결합진동에 의한 이중극자 모멘트(dipole moment, p)의 변화가 일어나며 동적 이중극자 모멘트($\rho = \partial p / \partial q_i$)가 영이 아닐 때 정상 진동모드가 적외선에 의해 여기된다. 정상 모드의 흡수밴드의 세기(A)는 초기상태(i)와 여기된 상태(j) 간 전이에 필요한 시간당 전이확률에 비례한다. 또한 적외선 전기장(E)와 동적 이중극자 모멘트와의 각도에 상관관계가

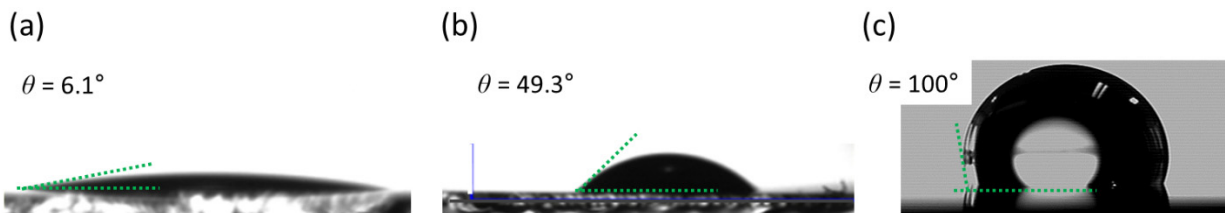


그림 4. 물접촉각 측정 예시들: (a) PEDOT:PSS on ITO, (b) WO_3 layer on a ITO, (c) octadecyltrichlorosilane-treated (ODTS) layer on a SiO_2 wafer.⁷

있어, 궁극적인 흡수밴드 세기 (A)는 아래와 같이 수식화된다.

$$A \sim E^2 |\langle j | \rho | i \rangle|^2 \cos^2 \theta$$

여기서, $|\langle j | \rho | i \rangle|$ 는 전이 이중극자 모멘트이다. 만일 전이 이중극자 모멘트가 분자단일층 내에서 비등방적으로 분포한다면, 일자형으로 편광된 적외선 빛에 의한 분자들의 흡수는 전이 이중극자 모멘트의 방향에 의존하게 되어 선택적 흡수가 일어난다. 기판에 대해 수직으로 편광된 빛이 들어올 때 기판에 평행으로 존재하는 분자 내의 이중극자 모멘트들은 흡수가 거의 일어나지 않으며, 기판에 수직방향으로 존재하는 분자 내의 이중극자 모멘트들은 강한 흡수가 일어나게 된다. 예로서, 분자단일층에 대한 적외선 흡광 분석에 적합한 적외선 반사 흡수 분광법(reflectance-absorption infrared spectroscopy, RAIRS)을 이용하여 긴 직선형 알케인싸이올 분자들은 금표면위에서 약 30° 기울기를 지니고 있으며, 터페닐싸이올 분자들(*p*-terphenylthiols)은 24(±12)° 정도의 기울기 각을 가지고 금 표면 위에 나란히 서있는 것으로 밝혀졌다.

적외선 분광법으로부터 분자의 쌓임 또는 밀집(packing) 정도에 따라 허용되는 특정 진동 모드를 관찰하여 분자들의 밀집 구조에 대한 정보를 알아낼 수 있으며, 분자진동 모드 흡수 피크의 모양과 위치로부터 분자자기조립층 내에 존재하는 알킬체인들의 환경을 알아낼 수 있다. 일자형 알케인싸이올 단일층의 경우, 특징적인 C-H 신축진동모드(ν_a -CH₂-)들이 분자의 길이가 길어짐에 따라 낮은 에너지로 움직여지

는 것이 관측되었으며, 이는 분자의 길이가 짧은 분자들은 분자들의 정렬이 매우 고르지 못하고 긴 체인 분자들은 더욱 정렬이 잘 된 쌓임 구조를 이루고 있음을 나타낸다.

분자자기조립층 연구를 위해 감쇠 총 내부 반사 푸리에 변환 적외선 분광법(attenuated total internal reflection Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) 적용되고 있으며, 분자자기조립층 내에 분자들이 금속과의 결합을 적절히 이루었는지, 물리적 결합으로 남아있는 분자가 없는지에 대한 정보를 확인할 수 있게 한다.

2.2.4 엑스레이 광전자 분광법

(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

분자자기조립층 샘플을 XPS로 조사하게 되면 샘플 내에 존재하는 화학 성분들을 확인할 수 있게 해준다. XPS 법에서는 원자의 내부에 핵의 인력에 의해 묶여있는 전자를 엑스레이의 에너지로 진공준위 밖으로 튀어나가게 하는데 이 때 튀어나온 전자의 운동에너지(E_k)는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi$$

여기서, $h\nu$, E_b , Φ 는 각각 엑스레이 에너지, 전자결합에너지(binding energy)와 일함수(work function)이다. 이 때 분자 내 존재하는 서로 다른 원소들로부터 튀어나온 전자들은 서로 다른 운동에너지를 지니고 있으며, 이를 XPS 기기는 다시 전자결합에너지를 x-축으로 하는 스펙트럼 형태로 변환시켜 우리에게 보여준다(그림 6).⁴ 여기서 중요한 점은 XPS의 각 피크들은 원소들의 고유한 전자결합에너지를 나

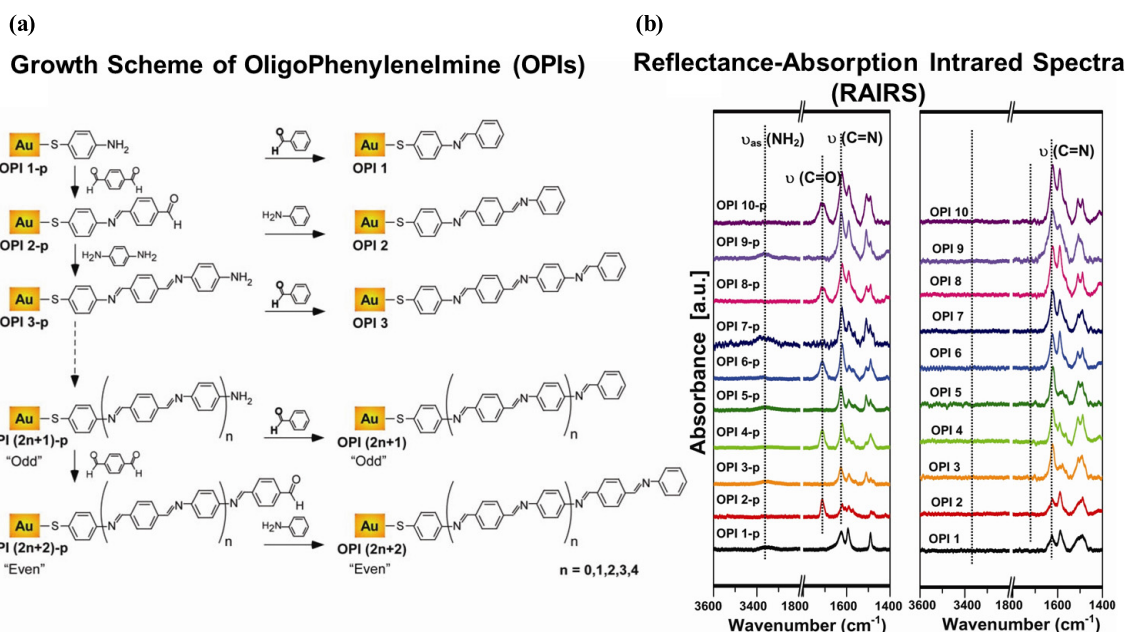


그림 5. (a) 올리고페닐렌이민(OPI) 분자층의 성장법, (b) 각 단일분자층에 있는 주요 작용기의 적외선 흡수 세기 변화를 보여주는 RAIRS 스펙트럼.²

타내기 때문에 샘플로부터 나온 XPS 스펙트럼은 샘플 내에 존재하는 모든 원소를 확인할 수 있게 한다. 더 나아가 특정 원소에 대해서 고해상도 XPS 스펙트럼을 얻어 분석하면 각 원자들의 산화수 또는 원자들의 결합관계에 따라 미세하게 변화하는 각 전자결합에너지를 관측할 수 있다.

이러한 분자자기조립층 샘플 내에 존재하는 원소확인뿐만 아니라 금속 기판의 XPS 신호의 세기가 그 표면에 존재하는 물질의 두께에 따라 서서히 감소한다는 특성을 이용하여 금속 기판에 존재하는 분자자기조립층의 두께를 구할 수 있다. 먼저 금속 기판으로부터 튀어나오는 광전자(photoelectron) 세기의 필름층의 두께에 따른 감소를 통해 두께를 측정하는 방식을 소개한다. 일반적으로 광전자 피크의 세기 감소는 아래 수식으로 나타내어진다.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda \sin \theta}\right)$$

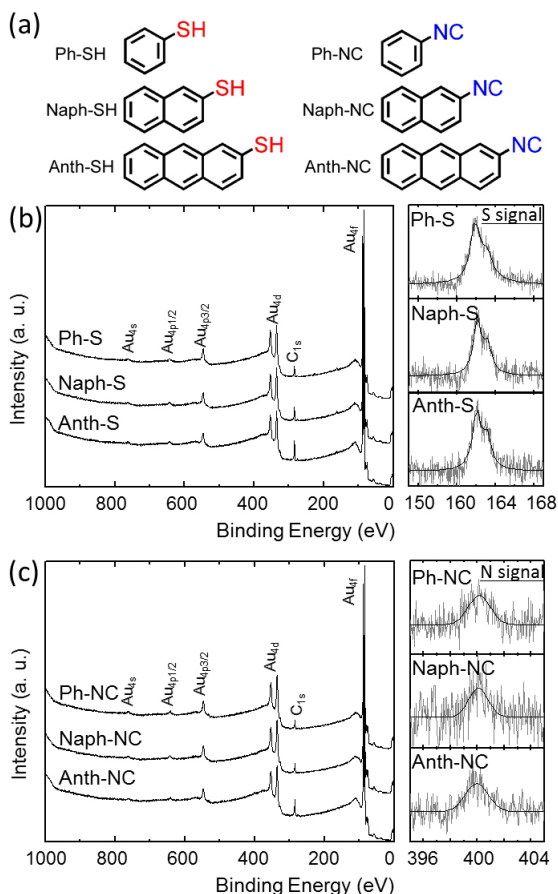


그림 6. (a) 금 표면에 분자자기조립층을 이루는 방향족 싸이올(-SH)과 아이소싸이아나이드(-NC) 분자들의 화학구조, (b) 방향족 싸이올 분자가 금 표면에 분자자기조립층을 형성했을 때의 저해상도 XPS 스펙트럼 및 황(S) 원자의 고해상도 XPS 스펙트럼, (c) 방향족 아이소싸이아나이드 분자가 금 표면에 분자자기조립층을 형성했을 때의 저해상도 XPS 스펙트럼 및 질소(N) 원자의 고해상도 XPS 스펙트럼.⁴

여기서, I_0 는 깨끗한 순수 금속 표면에서 튀어나온 광전자 피크 세기, I 는 금속표면에 있는 필름으로 인해 감소된 광전자 피크 세기, d 는 필름의 두께, λ 는 감쇠 길이(attenuation length), θ 는 광전자가 금속표면으로부터 튀어나와 광전자검출기로 들어가는 각도(take-off angle)이다. 금속 기판의 특정 피크의 전자에 대해 알려진 감쇠 길이(λ)와 기기 구조에 의해서 정해지는 θ 를 기준샘플들을 통해 미리 알아낸 후, 동일한 방법으로 미지의 분자자기조립층 시료에 대해 I 를 측정함에 따라 두께를 구할 수 있다. 두번째 방식은 XPS 피크의 상대적인 세기를 이용하는 방식이다. 예를 들어, 금 기판위에 미지의 알케인싸이올이 코팅된 경우 Au 4f와 C 1s 피크들의 상대세기와 표준샘플로서 금 기판 위에 데케인싸이올이 입혀진 샘플의 Au 4f와 C 1s 피크들의 상대세기를 비교하는 방식이다. 이 때 금의 감쇠 길이(λ_{Au})와 탄소의 감쇠 길이(λ_c)는 알려져있다고 가정하며, 기준물질(reference)의 두께는 다른 실험적 방법으로 알려진 두께($d_{reference}$)값으로 정한다. 미지 알케인싸이올과 데케인싸이올의 상대세기들의 비율은 아래 수식으로 표현되며 이 수식으로부터 미지 알케인싸이올의 두께(d_{sample})를 구할 수 있게 된다.^{4,5}

$$\frac{\frac{I_c}{I_{Au}}(sample)}{\frac{I_c}{I_{Au}}(reference)} = \frac{\left\{1 - \exp\left(-\frac{d_{sample}}{\lambda_c}\right)\right\} \exp\left(-\frac{d_{reference}}{\lambda_{Au}}\right)}{\exp\left(-\frac{d_{sample}}{\lambda_{Au}}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{d_{reference}}{\lambda_c}\right)\right\}}$$

여기서, I_c 는 C 1s 광전자들의 세기, I_{Au} 는 Au 4f 광전자들의 세기이다.

2.2.5 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)

순환전압전류법은 전기화학을 다루는 분석법으로 잘 알려져 있다. 주로 세 개의 전극으로 이루어져 있으며, Ag/AgCl과 같은 기준 전극과 비활성 금속(예, 금, 백금)전극들을 일전극(working electrode)과 상대전극(counter electrode)으로 적용하여 이 두 전극 사이에 전압을 톱니모양처럼 선형적으로 증가 또는 감소 변화를 주면서 이 전압 변화에 따른 샘플의 산화/환원 현상을 통해 발생하는 전류를 측정하는 방법이다(그림 7).⁷ 분자자기조립층 관련 연구를 위해서 평탄한 금속전극에 먼저 분자자기조립층을 형성시킨 후 순환전압전류법을 시행한다. 엘립소메트리, 적외선 분광법, XPS 법 등은 조사면적이 넓기 때문에 분자자기조립층 내에 존재하는 분자들의 평균적인 특성을 알려주는 것에 비해 순환전압전류법은 분자자기조립층 내에 존재하는 결합, 분자밀도, 산화/환원 현상 등과 같은 다양한 정보를 제공해준다. 즉, $Fe(CN)_6^{3-}$ 또는 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 과 같은 산화환원이 가능한 분자들을 이용하여, 알케인싸이올 단일층이 입혀지기 전과 후의

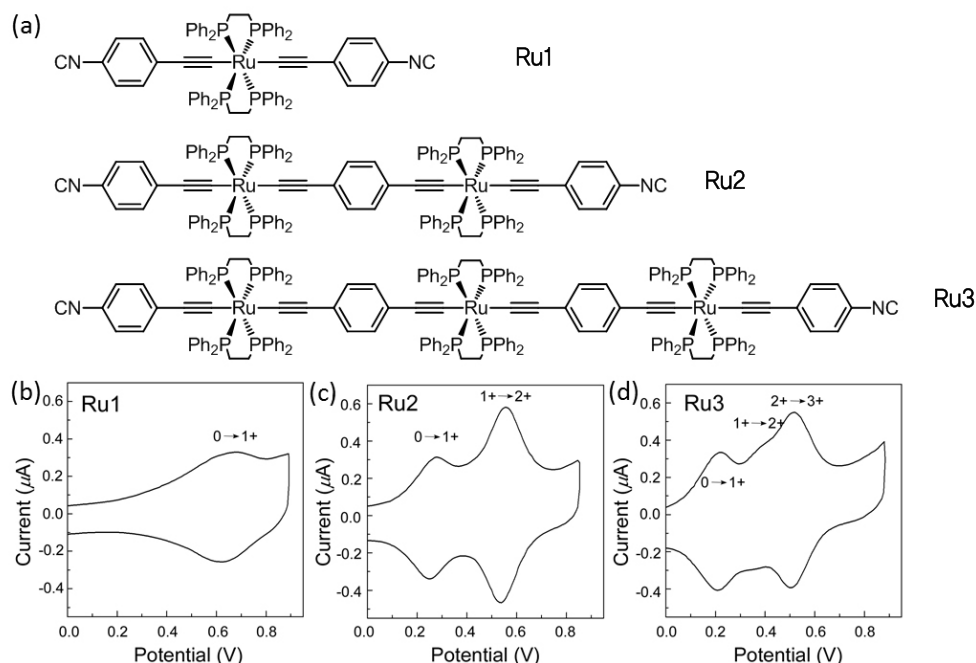


그림 7. (a) 금 표면 위에서 분자자기조립층을 이루는 Ru-기반 유기금속화합물 구조, (b-d) Ru1, Ru2, Ru3 분자들로 이루어진 분자자기조립층으로부터 얻은 순환전압전류 곡선들. 기준전극은 Ag/AgCl, 상대전극은 Pt, 일전극은 분자자기조립층이 입혀진 금을 사용하였으며, 전압 스캔속도는 50 mV/s였음.⁸

금전극을 통한 산화/환원 현상을 조사하여, 알케인사이클 자기조립층 내에 존재하는 결함(pinhole)을 발견할 수 있다. 또한, 분자자기조립층을 이루는 분자가 산화환원에 잘 감응하는 경우, 산화환원 반응에 참여하는 다음 수식을 통하여 분자의 밀도(Γ)를 구할 수 있다.⁸

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}$$

여기서, Q 는 산화환원반응에 참여한 전하량으로서 전류량과 전압순환 속도로부터 계산할 수 있으며, n 은 산화/환원 반응에 참여하는 전자의 개수, F 는 Faraday 상수, A 는 산화환원에 참여하는 일전극 표면에서 산화/환원에 참여한 분자 자기조립층의 면적이다.

3. 결론

본 기고에서는 분자전자공학 관련 연구를 위한 분자자기조립층의 형성과 구조 분석법에 대해 고찰하여 보았다. 언급한 구조 분석법은 가장 기본적인면서도 필수적인 방법들에 대해 소개하였으나, 실제로는 소개된 방법들 외에도 분자자기조립층 내에 존재하는 분자에너지 준위 측정을 위해 자외선 전자분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS), 분자자기조립층의 분자들의 이미징을 위한 주사형 터널링 현미경(scanning tunneling microscopy, STM), 원자 힘 현

미경(atomic force microscopy, AFM)법도 함께 이용된다. 다양한 종류의 분석법을 사용함에 따라 분자자기조립층에 대한 많은 정보를 얻을 수 있으며, 이는 분자전자공학의 발전의 기틀을 마련해나가고 있다. 미래에는 분자자기조립층을 기반으로하는 스위칭 소자 어레이를 이용한 대면적 전자소자 제조가 주목을 받을 것이기에 분자자기조립층을 이용한 다양한 종류의 센서들이 개발될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. R. M. Metzger, *Chem. Rev.*, **115**, 5056 (2015).
2. S. H. Choi, B. Kim, and C. D. Frisbie, *Science*, **320**, 1482 (2008).
3. J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzik, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 026801 (2006).
4. B. Kim, J. M. Beebe, Y. Jun, X.-Y. Zhu, and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4970 (2006).
5. B. Kim, S. H. Choi, X.-Y. Zhu, and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19864 (2011).
6. <https://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>.
7. H. Choi, B. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S. H. Kim, and K. Kim, *Org. Electron.*, **13**, 959 (2012).
8. B. Kim, J. M. Beebe, C. Olivier, S. Rigaut, D. Touchard, J. G. Kushmerick, X.-Y. Zhu, and C. D. Frisbie, *C. D. J. Phys. Chem. C*, **111**, 7521 (2007).