

금속/copper(II)-phthalocyanine 계면에서의 Space Charge 연구

Study of Space Charge of Metal/copper(II)-phthalocyanine Interface

박미화¹, 유현준¹, 유형근¹, 나승욱¹, 김송희¹, 이기진^{1,a}

(Mie Hwa Park¹, Hyun Jun Yoo¹, HyungKun Yoo¹, Seunguk-Na¹, Songhui Kim¹, and Kie Jin Lee^{1,a})

Abstract

We report the space charge and the surface potential of the interface between metal and copper(II)-phthalocyanine(CuPc) thin films by measuring the microwave reflection coefficients S_{11} of thin films using a near-field scanning microwave microscope(NSMM). CuPc thin films were prepared on Au and Al thin films using a thermal evaporation method. Two kinds of CuPc thin films were prepared by different substrate heating conditions; one was deposited on preheated substrate at 150 °C and the other was annealed after deposition. The microwave reflection coefficients S_{11} of CuPc thin films were changed by the dependence on grain alignment due to heat treatment conditions and depended on thickness of CuPc thin films. Electrical conductivity of interface between metal and organic CuPc was changed by the space charge of the interface. By comparing reflection coefficient S_{11} we observed the electrical conductivity changes of CuPc thin films by the changes of surface potential and space charge at the interface.

Key Words : Interface between metal and organic material, Interfacial electronic structure, Near-field scanning microwave microscope(NSMM), Reflection coefficient S_{11} , Copper(II) phthalocyanine thin film, Space charge, Surface potential

1. 서 론

금속과 유기물간의 계면(interface)에서 전기적 특성에 대한 연구가 다양한 방법으로 진행되고 있다[1-4]. 계면에서 전기적인 특성에 대한 연구는 Kelvin probe, UPS 등을 이용하여 시료 표면에서의 space charge와 surface potential에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 근접장에서의 마이크로파 현미경(near-field scanning microwave microscope; NSMM)을 이용한 연구는 아직 진행되고 있지 않다.

NSMM은 마이크로파에서 밀리미터와 영역까지 비접촉, 비파괴적 방식으로 물질의 전자기적 구조를 분석할 수 있다. 공진 주파수와 NSMM에 사

용된 공진기의 Q 인자는 시료의 특성인 유전율, 투자율, 전도도에 따라 변하기 때문에 시료의 전자기적 특성을 비접촉 방법으로 얻을 수 있다[5].

copper(II)-phthalocyanine(CuPc)은 p형 유기물 반도체로서 많은 연구가 진행되어 왔으며 유기물 발광소자(organic light emitting diode : OLEDs) 및 유기박막트랜지스터, 태양전지, 가스센서 분야에 이용되고 있다[6-8]. 본 연구에서는 기관의 종류와 열처리 조건을 달리하여 CuPc 박막을 제작하고 근접장 마이크로파 현미경을 이용하여 반사율 S_{11} 을 측정함으로써 금속 박막과 CuPc 박막의 경계면에 유도되는 공간전하(space charge)를 측정하고 박막 특성과 관련지어 연구하였다.

2. 이론적 배경

금속과 유기물 계면 특성에 대한 연구는 유기물과 금속 계면간의 접합을 이용하는 반도체나 전기

1. 서강대학교 물리학과 바이오융합협동과정
(서울시 마포구 신수동 1)

a. Corresponding Author : klee@ccs.sogang.ac.kr
접수일자 : 2005. 1. 21
심사완료 : 2005. 3. 9

적인 소자의 응용이 활발히 진행되고 있다. 최근들어 유기물과 유기물 계면간의 접합 구조에서 에너지 차이를 이용하는 유기물 발광 소자나 유기물 태양전지의 등장으로 인해 계면간의 특성 이해에 대한 중요성이 커지고 있다.

금속과 유기물 또는 금속과 반도체가 접합을 형성하게 되면 페르미 준위가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 전하의 이동이 일어나며 주로 금속과 유기물간의 접합 영역에서 수 나노미터 근처에 축적되어 표면에 전위를 형성한다. 이렇게 형성된 전위를 표면 전위 surface potential이라 하고 접합 영역에 축적된 전하를 공간전하라 한다[9]. 표면에 유도되는 전위와 공간 전하에 대한 연구는 이미 오래전부터 진행되어 왔으며 연구 방법으로는 고전적인 surface potential method 및 Kelvin probe method가 이용되어 왔다[1-3]. 이러한 측정 방법을 이용하여 기관 금속과 유기물 표면에 대한 전위 차이를 측정함으로써 계면에 유도되는 공간 전하 분포와 유기물 표면에 유도되는 전위에 대해 연구하였다. 지금까지의 연구 결과에 따르면 표면 전위는 기관의 금속 종류와 계면으로부터의 거리, 즉 기저(base) 금속으로부터의 유기물 층의 위치에 의존하는 것으로 보고 되고 있다[9,10]. 같은 유기물일 경우 기저에 사용된 금속의 일함수의 크기에 따라서 유도되는 전하의 극성과 전위의 크기가 결정된다[10].

금속을 기관으로 하여 유기물 표면에 형성되는 전위를 V_s 로 나타내며 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$V_s = (1/ \epsilon_0 \epsilon_s) \int_0^t x\rho(x)dx \quad (1)$$

ϵ_0 는 진공의 투자율(permittivity)이며 ϵ_s 는 진공에 대한 유기물 박막의 상대적인 유전 상수이다. t 는 유기물 박막의 두께, $\rho(x)$ 는 계면으로부터 x 만큼 떨어진 곳에 유도된 전하의 밀도를 나타낸다[10].

식 (1)을 t 에 대해 미분하면 유기물에서의 전하 분포에 대한 정보를 얻을 수 있다. 따라서 금속으로부터의 위치에 따른 전하 분포는 다음과 같이 표현된다[14].

$$\rho(t) = (\epsilon_0 \epsilon_s / t) (d V_s / dt) \quad (2)$$

위 식은 유기물 박막에서의 공간적인 전하 분포를 나타낸다. 금속과 유기물의 계면 표면에 형성되는

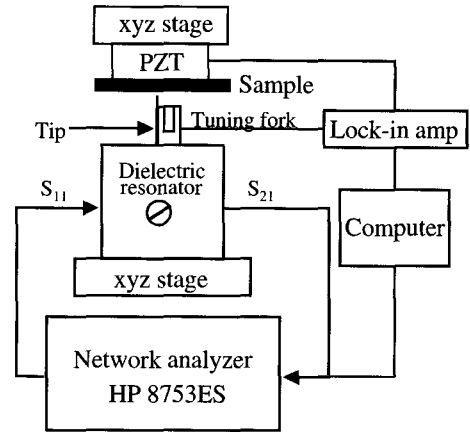


그림 1. 거리 조절 시스템을 가진 마이크로파 근접장 현미경의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of the near-field scanning microwave microscope with a tuning fork distance control system.

표면 전위의 근원은 금속으로부터 유기물로 이동하는 전하와 이로 인해 계면에 형성되는 쌍극자(dipole)이다. 실험적으로 밝혀진 바로는 대부분의 전하는 금속으로부터 수 나노미터 영역에 존재하며 이는 이동한 전하의 침투 깊이(depth of penetration)를 나타낸다[9].

3. 실험 방법

본 연구에서 사용한 근접장 마이크로파 현미경 시스템을 그림 1에 나타내었다. NSMM의 감도와 분해능을 향상하기 위한 목적으로 유전체 공진기를 사용하였고 샘플과 팁 사이의 일정한 거리 조절을 위해 tuning fork과 lock-in amplifier를 이용한 feed back system을 사용하였다[11].

Au 와 Al 박막을 40 nm의 두께로 각각 슬라이드 글라스 기관 위에 증착하였다. 그 위에 CuPc 박막을 증착하였다. 증착 과정에서 열처리 조건에 따른 박막의 결정구조 특성에 따른 영향을 알아보기 위해 기관 온도를 150 °C로 유지하면서 CuPc 박막을 증착한 경우와 박막 증착 후에 150 °C로 3 시간 동안 후열 처리한 경우로 나누어 각각 제작하였다. CuPc 박막의 증착 과정에서 열처리 방법에 따라 박막의 성장 방향에 현저하게 차이가 있다는 결과는 이미 발표한 바 있다[12]. 금속 박막 위에 증착된 유기물 두께에 따른 변화를 알아보기

위하여 40 nm 두께의 Al 기판 위에 CuPc 박막을 각각 5 nm, 10 nm, 15 nm, 30 nm로 달리하여 증착하였다. 제작된 박막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 근접장 하에서 마이크로파의 반사계수 S_{11} 을 측정하였다. Laser 조사에 의한 박막 표면의 전기적 특성에 미치는 영향을 측정하기 위해 파장이 632.8 nm인 He-Ne 레이저를 조사하여 반사계수의 변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

샘플과 팁간의 거리를 일정하게 유지하면서 기판의 종류와 열처리 방식이 각각 다른 CuPc 박막의 반사계수를 측정한 결과는 그림 2와 같다. 반사계수의 증가는 샘플의 전기 전도도의 증가와 밀접한 관련이 있다[1]. 연구에서 사용한 금속(Al, Au)과 CuPc의 두께는 각각 40 nm와 30 nm로 유지하였다. 박막의 두께가 일정할 경우 샘플의 전기 전도도는 반사율의 증가와 일치하는 경향을 보인다[5]. 그림 2의 a, b, c, d의 경우는 각각 박막이 증착된 기판의 종류와 박막 열처리 방식에 따른 박막 표면의 반사 계수의 변화를 보여준다. a와 b는 기판으로 일함수가 5.2 eV인 gold를 사용하였을 경우이고 c와 d는 일함수가 4.3 eV인 Al을 사용한 경우에 대한 반사계수와 632.8 nm의 He-Ne laser를 조사하였을 경우의 마이크로파 반사계수를 나타낸다. 그림 2에서 A는 laser를 조사하지 않고 측정한 반사계수이며 B는 laser를 조사하면서 측정한 반사계수이다. a와 c는 기판의 온도를 150 °C로 유지하였고 b와 d는 기판을 가열하지 않고 증착이 끝난 후에 150 °C에서 3시간 동안 후열 처리하였다. 박막을 제작한 후에 150 °C에서 열처리 하는 경우 CuPc의 grain은 기판에 수직한 방향으로 고르게 성장하며 150 °C에서 증착한 경우는 기판에 평행한 방향으로 성장하는 grain이 많아지며 grain의 성장 방향이 무질서해진다. 기판에 수직한 방향으로 고르게 성장하는 경우의 박막에 대한 전도도 증가 현상은 이미 보고된 바 있다[12].

일함수가 작은 Al 박막을 기판으로 사용한 경우가 Au 박막을 기판으로 사용한 경우보다 반사계수가 크며 laser를 조사한 경우에 대해서 모두 반사계수가 증가하였다.

CuPc 박막의 페르미 준위는 금속의 경우에 있어서 일함수(work function)와 같은 역할을 한다. 페르미 준위에 의해 CuPc의 이온화 에너지가 결정된다. 따라서 일함수가 더 작은 금속을 기판으로 사용하면 박막에 더 큰 공간 전하가 유도된다.

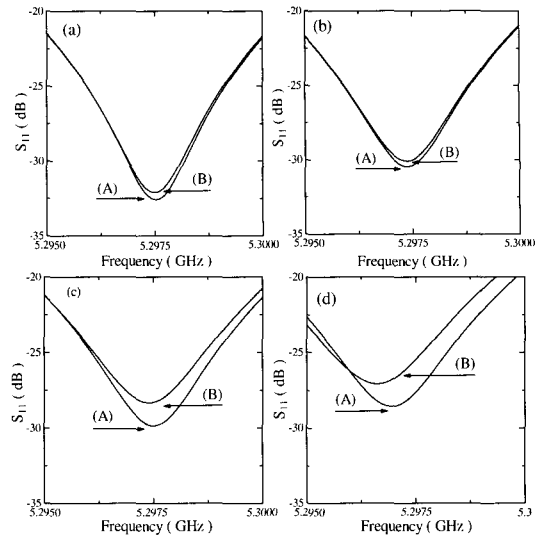


그림 2. He-Ne laser 조사에 따른 마이크로파 반사계수(A): 샘플의 마이크로파 반사계수, (B): laser 조사시의 마이크로파 반사계수); (a) 150 °C 예열처리/Au 기판, (b) 150 °C 후열처리/Au 기판, (c) 150 °C 예열처리/Al 기판 및 (d) 150 °C 후열처리/Al 기판.

Fig. 2. Changes of microwave reflection coefficient S_{11} due to the irradiation of He-Ne laser with the wavelength $\lambda = 632.8$ nm ((A) : without a irradiation and (B) : with a irradiation); (a) in situ heating at 150 °C/Au substrate (b) annealing at 150 °C/Au substrate, (c) in situ heating at 150 °C/Al substrates, and (d) annealing at 150 °C/Al substrate.

일함수가 더 작은 금속의 경우에 나타나는 마이크로파 반사계수 증가는 샘플 표면과 마이크로파 시스템의 팁과의 상호작용을 의미하며 계면에 유도되는 공간 전하 증가를 의미한다.

Laser 조사로 인한 계면에서의 photon energy의 증가는 축적된 공간 전하에 영향을 주며 이러한 결과는 그림 2에서의 반사계수의 증가로 나타난다. 일함수가 작을수록 유도되는 공간 전하가 많으므로 금속의 종류에 따라서 laser에 대해 반응하는 정도도 다르게 나타난다. 일함수가 작은 Al의 경우에 있어서는 laser 조사로 인한 반사 계수의 증가

가 gold에 비해 현저하게 크다. 기판 금속의 일함수와 CuPc 박막의 이온화 에너지의 차이에 더하여 박막 제작 과정에서 열처리 방식에 따른 이방성(anisotropy)으로 인해 반사계수에 대한 변화가 나타난다. CuPc 박막의 grain 배열에 따른 이방성에 대한 영향은 두 가지 종류의 금속에 대해 모두 동일한 양상을 보여주고 있다. 즉 기판이 같은 경우 150 ℃에서 증착한 경우보다는 같은 온도에서 후열 처리한 박막의 경우에 전도도가 더 크다. 이러한 결과는 glass를 기판으로 하여 증착한 CuPc 박막에서 열처리 방식에 따라서 grain의 성장 방향이 변화하며 이로 인해 박막의 전도도에 영향을 준다고 보고된 결과와 일치한다[12].

그림 3의 SEM 사진은 열처리 방식에 따라서 grain의 크기와 성장 방향에 현저한 차이가 생김을 보여준다. glass 위에 40 nm로 증착한 금속 기판 위에 유기물 CuPc의 두께는 모두 30 nm로 일정하게 유지하였고 열처리 방식은 150 ℃에서 증착하는 경우와 후열 처리하는 경우로 달리하였다. 표면 사진의 배율은 12000 배이며 표면에서의 grain의 성장 모습을 보여주고 있다. 후열 처리하는 경우 grain은 금속의 종류에 관계없이 기판에 수직인 방향으로 고르게 성장하였다. 기판 온도가 150 ℃로 유지된 상태에서 증착한 박막의 경우에는 기판에 평행한 방향으로 성장하는 grain들이 많아지고 grain의 길이도 수 마이크로미터로 길게 성장하고 있다. 다결정 박막의 경우에 grain boundary와 grain 성장 방향의 균일성은 carrier의 이동도에 영향을 준다[14]. 박막의 grain이 고르게 성장하는 후열 처리한 박막의 경우 금속과의 접합 영역에서 전하의 원활한 이동이 가능할 것이므로 반사계수도 더 크다. 또한 grain의 성장 방향에 따른 전기 전도도의 증가 요인은 마이크로파 시스템과 관련지어 설명이 가능하다. 즉 grain의 성장 방향이 마이크로파 시스템의 튜브의 방향과 grain의 성장 방향이 일치하는 경우에 전하의 이동이 원활해지므로 마이크로파 반사계수 즉 전기전도도는 증가하게 된다.

박막 제작시의 열처리 조건에 따른 grain의 이방성이 박막의 공간 진하에 주는 영향은 그림 4를 통해서 알 수 있다. 그림 4는 파장이 632.8 nm인 He Ne laser를 조사할 경우 공진 점에서의 반사계수의 변화를 dB 단위로 나타내었다. a와 b는 gold를 기판으로 사용한 경우 각각 150 ℃에서 증착한 경우와 150 ℃에서 후열 처리한 경우이다. c와 d는 Al을 기판으로 사용하였고 각각 150 ℃에서 증착

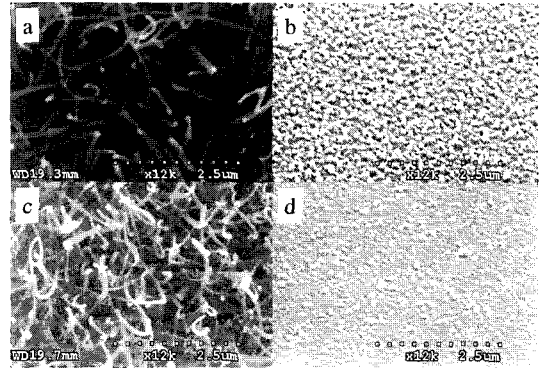


그림 3. 금속 표면에 증착된 CuPc 박막의 표면의 SEM 사진 ; (a) Au기판, 150 ℃에서 증착, (b) Au기판, 150 ℃에서 후열 처리, (c) Al기판, 150 ℃에서 증착, (d) Al기판, 150 ℃에서 후열처리.

Fig. 3. SEM image of CuPc thin films on different metal surfaces; (a) Au substrate deposition at 150 ℃, (b) Au substrate 150 ℃ annealing, (c) Al substrate deposition at 150 ℃ and (d) Al substrate 150 ℃ annealing.

한 경우와 150 ℃에서 후열 처리한 경우이다. 두 금속의 경우 모두 박막을 후열처리 한 경우, 즉 grain이 기판에 수직인 방향으로 성장한 경우에 대해서 레이저를 조사한 경우에 반사계수가 더 증가하였다.

Laser의 조사에 의한 박막 표면의 photon energy의 증가가 박막 표면의 반사계수 증가에 영향을 미치고 있음을 보여준다. 또한 박막의 성장 방향이 기판에 수직인 경우에 대해서 photon energy에 대한 유기물의 반응이 더욱 큰 것을 의미한다. 이는 박막의 성장 방향에 따른 이방성으로 인해 박막 표면에서의 공간진하에 변화가 생기는 것을 의미한다. 박막 표면에서의 photon energy를 증가시키면 CuPc 박막에서 전기 전도에 참여하는 전자가 증가하거나 전도에 참여하고 있는 전자의 이동도(mobility)가 증가하게 된다. 마이크로파 반사계수의 증가를 통해 나타나는 박막 표면의 전도도의 증가는 샘플과 근접장 시스템 간의 상호 작용의 증가를 의미한다. 또한 금속 기판의 종류에 따른 이러한 변화는 gold를 기판으로 사용한 경우보다는 일함수가 작은 Al을 기판으로 사용한 경우에 상대적으로 크게 나타난다.

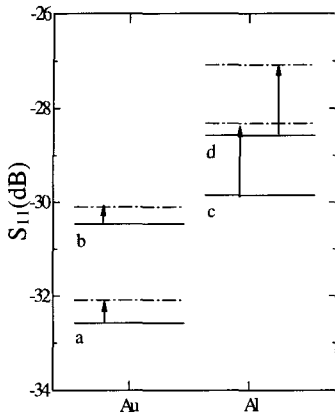


그림 4. He-Ne laser 조사시 마이크로파 반사계수 변화 ; (a) Au 기판, 150 °C에서 증착, (b) Au 기판, 150 °C에서 후열 처리, (c) Al 기판, 150 °C에서 증착 및 (d) Al 기판, 150 °C에서 후열처리.

Fig. 4. Changes of microwave reflection coefficient S_{11} on Au/CuPc and Al/CuPc interfaces; (a) Au substrate deposition at 150 °C (b) Au substrate 150 °C annealing (c) Al substrate deposition at 150 °C and (d) Al substrate 150 °C annealing.

즉, gold보다는 일함수가 작은 Al 기판의 경우에 CuPc 박막과의 계면에 존재하는 공간 전하가 더 크며 레이저를 조사할 경우 space charge가 마이크로파 반사계수에 미치는 영향은 더욱 크게 나타난다. 따라서 이러한 S_{11} 의 변화는 기판 종류에 따른 박막에서의 공간 전하의 변화를 보여준다.

금속과 유기물 계면에서의 거리에 따른 공간전하의 분포를 알아보기 위해서 40 nm의 Al 기판 위에 CuPc 박막을 각각 5, 10, 15, 30 nm로 각각 다르게 증착하고 150 °C에서 3시간 동안 후열 처리하여 샘플을 제작하고 마이크로파 반사계수를 측정하였다. 그림 5에 유기물 두께에 따른 마이크로파 반사계수를 측정한 결과를 제시하였다. 내부에 삽입한 그림은 각 경우에 있어서 He-Ne laser를 조사한 경우에 공진점에서 반사계수의 증가를 보여준다. 샘플이 없는 공기 중에서 50 Ω에 가깝게 매칭 상태를 유지하였다. 금속과 유기물의 접합을 형성한 경우 순수한 Al 표면 보다는 반사계수가 작으며, 증착된 유기물의 두께가 얇을수록 반사

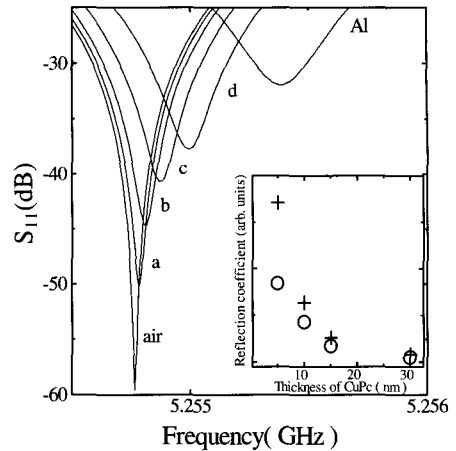


그림 5. CuPc/Al(40nm) interface 에서의 CuPc 두께에 따른 반사계수 변화 : CuPc 박막 두께 (a) 30 nm, (b) 15 nm, (c) 10 nm, (d) 5 nm (삽입 그림 : 두께에 따른 공진점에서의 반사계수 변화, O: 레이저 조사하기전, +: 레이저 조사).

Fig. 5. Microwave reflection coefficients S_{11} according to thickness of CuPc thin films : thickness of CuPc thin films (a) 30 nm, (b) 15 nm, (c) 10 nm, (d) 5 nm (insert figure : reflection coefficients at resonance frequency, O: without irradiation, +: with irradiation).

계수는 증가하였다. He-Ne laser를 조사한 경우에 대해서는 유기물의 두께가 얇은 경우일수록 laser에 대한 반응이 크며 두께가 증가할수록 laser에 대해 반응하는 정도는 급격히 작아진다. 이러한 현상은 금속과 유기물 계면에 존재하는 전하가 계면으로부터 수 나노미터 영역에 존재하고 있음을 뒷받침한다[13]. 금속과 유기물의 계면에 형성되는 전하 분포가 식 (2)와 같이 표현되는 것은 이미 다른 연구를 통해서 보고되어 있다[13]. 이 식에서의 t 는 계면으로부터 유기물까지의 두께를 의미하며 따라서 유기물 층의 두께가 두꺼워질수록 전하 밀도는 급격히 감소한다. 또한 단일 박막의 경우 마이크로파 반사계수 측정을 통한 유기물의 두께 증가에 따른 전기 전도도의 감소 현상은 계면에 분포하는 전하에 의한 영향 보다는 CuPc 박막두께에 의한 영향에 따른다. 따라서 유기물 두께 증가에 따른 전기전도도 감소 현상은 공간 전하의 두께가

수 나노미터 영역인 곳에 대부분 분포하고 두께가 두꺼워질수록 전하 분포에 대한 영향이 적어짐을 의미한다. Laser에 대한 반응 정도가 두께 증가에 따라 급격히 감소하는 것은 계면에 존재하는 전하 분포에 의한 영향임을 확실하게 뒷받침을 하고 있다. Laser에 대한 반응을 통해서 계면에 존재하는 전하의 분포를 계면에서의 거리에 따라 이해할 수 있다.

5. 결론

금속과 CuPc의 페르미 준위의 차이에 따라 계면에 형성되는 공간 전하의 양이 결정된다. 일함수가 작은 금속일수록 계면에 유도되는 공간 전하가 많다. 150 °C에서 증착한 CuPc 박막의 경우 grain의 성장 방향은 기판에 평행한 방향으로 길게 성장하며, 같은 온도에서 후열 처리하는 경우 grain은 기판에 수직인 방향으로 고르게 성장한다. CuPc grain이 기판에 수직하게 성장한 경우 반사계수가 증가한다. CuPc grain의 방향에 따라 전자 이동 방향이 결정된다. 이는 박막의 공간전하에도 영향을 준다. 박막에 photon energy를 조사할 경우 표면에 형성되는 공간 전하에 대한 효과로 인해 전도도가 증가하였다.

유기물 박막의 두께가 얇을수록 전기 전도도는 감소한다. 반면 5-10 nm의 두께로 증착된 CuPc 박막의 경우의 반사계수와 laser에 의한 반사계수 변화가 현저하게 크게 나타나는 이유는 space charge가 계면으로부터 수 나노미터 내에 존재하고 있음을 의미한다.

감사의 글

이 논문은 한국 학술진흥재단 (KRF-2002-005 C0003)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] T. Manaka, and M. Iwamoto, "Electrical properties of unsubstituted/fluorinesubstituted phthalocyanine interface investigated by Kelvin probe method", *Thin Solid Films*, Vol. 438, p. 157, 2004.

- [2] H. Ishii and K. Seki, "Energy level alignment at organic/metal interfaces studied by UV photoemission: breakdown of traditional assumption of a common vacuum level at the interface", *IEEE Trans on Electr. Dev.*, Vol. 44, No. 8, p. 1295, 1997.
- [3] H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, and K. Seki, "Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment", *Phys. Stat. Sol.*, (a) 201, No. 6, p. 1075, 2004.
- [4] Y. Noguchi, T. Manaka, and M. Iwamoto, "Photoinduced gate modulation and temperature dependence in the coulomb staircase of organic single electron tunneling junctions", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 4B, p. 2357, 2004.
- [5] J. Kim and K. Lee, "Near-field scanning microwave microscope using a dielectric resonator", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 5, p. 1032, 2003.
- [6] S. M. Tadayyon, H. M. Grandin, K. Griffiths, P. R. Norton, H. Aziz, and Z. D. Popovic, "CuPc buffer layer role in OLED performance: a study of the interfacial band energies", *Org. Electr.* 5, p. 157, 2004.
- [7] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 48, No. 2, p. 183, 1985.
- [8] Y. Lee, C. Sheum, and R. Hsiao, "Gas sensing characteristics of copper phthalocyanine films: effects of film thickness and sensing temperature", *Sensors and Actuators B*, Vol. 99, p. 281, 2004.
- [9] M. Iwamoto, Y. Yoneda, and A. Fukuda, "Surface potential of heat-treated PI langmuir-blodgett films deposited on metal electrodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 31, No. 11, p. 3671, 1992.
- [10] M. Iwamoto, A. Fukuda, and E. Itoh, "Spatial distribution of charges in ultrathin polyimide Langmuir-Blodgett films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 3, p. 1607, 1994.
- [11] M. S. Kim, S. Kim, and K. Lee, "Tip-sample distance control for near-field

- scanning microwave microscopes", *Rev. Sci Instr.*, Vol. 74, No. 8, p. 3675, 2003.
- [12] J. E. S. Kim, E. Lim, K. Lee, D. Cha, and B. Friedman, "Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 205, p. 274, 2003.
- [13] E. Itoh, H. Kokubo, S. Shouriki, and M. Iwamoto, "Surface potential of phthalocyanine Langmuir Blodgett films on metal electrodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, p. 372, 2002.
- [14] H. Yanagi, S. Douko, Y. Ueda, and M. Ashida, "Improvement of photoelectrochemical properties of chloroaluminum phthalocyanine thin films by controlled crystallization and molecular orientation", *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, p. 1366, 1992.