

유기 태양전지의 효율 및 열적 안정성 향상을 위한 기능화된 Fullerene의 개발

Developments of Functionalized Fullerene Derivatives for Efficient Organic Photovoltaics

김기현¹ · 강현범¹ · 윤성철² · 김범준¹ | Ki-Hyun Kim¹ · Hyunbum Kang¹ · Sung Cheol Yoon² · Bumjoon Kim¹

¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 350-701, Korea

²Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

E-mail: bumjoonkim@kaist.ac.kr

1. 서론

유기 태양전지(organic photovoltaics)는 유기 반도체를 기반으로 구성되므로 기존의 실리콘 태양전지에 비해 빛의 흡광계수가 1,000배 이상 높아 매우 얇은 두께(100~150 nm)에서도 태양광의 흡수를 극대화할 수 있다. 이러한 이유로 기존의 실리콘 태양전지를 제작하는데 필요한 소재의 양을 1/1,000로 줄여 태양전지를 제작할 수 있어 저가의 태양전지 구현이 가능하다. 뿐만 아니라 유기물질의 특성에 따라 가볍고 휘어지도록 제작가능하며, 실리콘 태양전지와는 달리 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 슬롯다이 인쇄 및 롤투롤 인쇄 등의 용액공정을 통해 대면적의 태양전지 제작이 가능하다.¹⁻⁴

이러한 장점을 가진 유기 태양전지는 구성요소 중에서, 활성층(active layer)이 광전변환효율을 결정하는 가장 큰 요소라 할 수 있다. 유기 태양전지의 활성층은 전자 주개(electron donor)와 전자 받개(electron acceptor)로 구성되는데, 일반적으로 전자 주개로는 전도성 고분자, 전자 받개로는 풀러렌(fullerene) 유도체를 이용한다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 전자 주개와 전자 받개로 각각 Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)와 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester(PC₆₁BM)이며 P3HT:PC₆₁BM을 기반으로 한 유기 태양전지는 평균 4%대의 광전변환효율로 많은 연구진에 의해 보고되고 있다.^{5,6}

P3HT는 유기 태양전지에서 현재까지 가장 많이 연구된 고분자 시스템이긴 하지만, 제한된 태양광 흡수영역 때문에 그 효율이 제한되어 왔다. 따라서 보다 많은 태양광을 흡수하기 위해 저 밴드갭 고분자(low bandgap

Author



김기현

2009 부산대학교 고분자신소재공학과(학사)
2011 부산대학교 화학공학·고분자공학과(석사)
2011-현재 한국과학기술원 생명화학공학과 박사과정



강현범

2009 성균관대학교 화학공학과(학사)
2011 한국과학기술원 생명화학공학과(석사)
2011-현재 한국과학기술원 생명화학공학과 박사과정



윤성철

1992 한양대학교 공업화학고(공학사)
1994 서울대학교 화학과(이학석사)
1997 서울대학교 화학과(이학박사)
1997-2001 삼성종합화학 연구소 선임연구원
2001-2004 LG전자기술원 OLED그룹 책임연구원
2004-현재 한국화학연구원 화학소재연구단 책임연구원



김범준

2000 서울대학교 화학공학과(학사)
2006 University of California, Santa Barbara 화학공학과(박사)
2008 University of California, Berkeley 화학과(Post-Doc.)
2008-현재 한국과학기술원 생명화학공학과 부교수

polymer)의 개발이 진행되었고, 이로 인해 유기 태양전지의 광전변환효율이 8~9%까지 향상되었다.^{7,8} 이처럼 최근 몇 년 동안 우수한 특성의 저밴드갭 전자 주개 고분자 개발로 인하여 광전변환효율이 매우 향상됨에는 틀림없지만, 유기 태양전지의 상용화에 필요한 광전변환효율에는 아직까지 못 미치고 있는 실정이다.

저 밴드갭 고분자의 개발과 더불어 전자 받개의 개발도 동시에 이루어져야만 간단한 구조의 유기 태양전지라도 10% 이상의 광전변환효율을 얻을 수 있음에도 불구하고, 현재까지는 유기 태양전지용 소재 개발에 있어서 대부분이 전자 주개인 전도성 고분자의 개발을 위주로 진행되었고, 전자 받개의 개발은 상대적으로 매우 미흡한 실정이다. 이에 따라 본 특집에서는 유기 태양전지용 전자 받개의 요구 특성을 간략하게 소개한 후, 널리 이용되고 있는 풀러렌 기반의 전자 받개의 개발 동향 및 이의 응용에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 유기 태양전지용 전자 받개의 요구 특성

우선 효율적인 유기 태양전지 제작을 위해 유기 태양전지용 전자 받개가 필수적으로 가져야하는 특성부터 언급하고자 한다. 유기 태양전지 활성층에 사용되는 전도성 유기물질은 전자나 정공을 효과적으로 이동시킬 수 있어야 하기 때문에, 분자 전체에 탄소 간의 결합이 단일 결합과 이중 결합이 교대로 결합되어 있는 공명 구조(conjugated structure)를 이루어야만 한다. 이러한 공명 구조를 가진 유기 분자들의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위는 전자 받개의 특성을 결정짓는 매우 중요한 인자로 작용한다. 전자 받개의 경우, 특히 LUMO 에너지 준위가 유기 태양전지의 특성에 있어 중요한 역할을 한다(그림 1).

첫째로, 전자 주개의 LUMO 에너지 준위와 전자 받개의 LUMO 에너지 준위의 차이는 적어도 0.3 eV보다 커야한다. 이는 태양광에 의해 전자 주개에서 형성된 엑시톤(exciton)

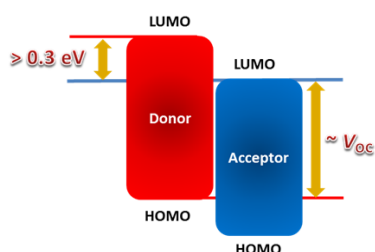


그림 1. 전자 주개와 전자 받개의 에너지 준위 모식도와 그 영향.

이 전자 주개/전자 받개 계면에서 전자와 정공으로 분리되는데 필요한 에너지라 생각할 수 있는데, 전자와 정공이 전기적인 인력으로 결합되어 있는 엑시톤의 결합에너지가 약 0.3 eV 정도이기 때문이다.⁹ 둘째, 전자 받개의 LUMO 에너지 준위는 유기 태양전지의 광전변환효율을 결정하는 요인 중의 하나인 개방전압(open-circuit voltage, V_{OC})에 크게 영향을 준다는 점이다. 통상적으로, 유기 태양전지의 개방전압은 전자 주개의 HOMO 에너지 준위와 전자 받개의 LUMO 에너지 준위 차이에 비례한다.¹⁰ 즉, 전자 받개의 LUMO 에너지 준위를 올리게 되면 유기 태양전지의 개방전압이 증가하게 되고 이에 따라, 광전변환효율을 향상시킬 수 있게 된다. 또한 HOMO와 LUMO 에너지 준위의 차이에 의해 결정되는 밴드갭이 태양광의 흡수를 결정하는 인자이기 때문에, 높은 전류와 전압을 동시에 확보하기 위해서는 밴드갭의 크기뿐만 아니라 전자 받개의 LUMO 및 HOMO 에너지 준위의 위치도 매우 중요하다.

이러한 전자 받개 고유의 특성뿐만 아니라, 전자 주개와 전자 받개 사이의 친화도 역시 유기 태양전지에서 매우 중요한 요소이다. 유기 태양전지의 활성층은 전자와 정공이 각 전극으로 이동하기 위해서 전자 받개와 전자 주개가 서로 친밀하게 섞여 있는 10~20 nm 이내로 상분리가 되어 있으면서도 각각 연속적인 통로를 유지하는 형태인 벌크 이종접합(bulk heterojunction, BHJ) 구조로 이루어져야 한다.⁶ 왜냐하면, 유기 반도체에서의 엑시톤의 이동거리는 5~10 nm 정도에 불과하기 때문에, 이 거리 내에서 전자 주개와 전자 받개의 계면이 존재해야지만 엑시톤이 전자와 정공으로 분리 될 수 있다.¹¹ 즉, 전자 받개와 전자 주개 사이의 친화도에 따라 상분리된 모폴로지가 결정되며 이는 광전변환효율에 가장 큰 영향을 미치는 요소 중 하나이다. 또한 엑시톤으로 부터 분리된 전자를 효율적으로 전극으로 이동시키기 위해서 높은 전자 이동도(electron mobility)를 가지도록 전자 받개를 설계하는 것도 중요하다. 뿐만 아니라, 전자 주개의 정공 이동도(hole mobility)와 전자 받개의 전자 이동도가 균형을 이루어야 전자-정공 재결합(recombination)을 막아 에너지 손실을 줄일 수 있다. 본 기고에서는 여러 유기 반도체 중에서도 높은 전자 친화도와 전자 이동도를 갖는 풀러렌을 기반으로 한 전자 받개에 초점을 두고 소개하고자 한다.

2.2 풀러렌 기반의 전자 받개의 개발 동향

2.2.1 PCBM 기반의 다양한 전자 받개

가장 널리 이용되고 있는 전자 받개는 앞에서 언급한 PCBM

이다.¹² PCBM의 화학 구조는 풀러렌에 cyclopropanation 을 하여 얻어진 methanofullerene 유도체이다(그림 2).

PC₆₁BM의 LUMO 에너지 준위는 -3.8 eV 정도로 다양한 전자 주개와의 조합에도 엑시톤이 전자와 정공으로 잘 분리 될 수 있는 특징을 보인다. 또한, 그 용해도가 톨루엔에서 35 mg/mL 정도로 높은 편이어서 용액 공정을 통한 유기 태양전지 소자 제작이 쉬운 특징이 있다. 뿐만 아니라, PC₆₁BM 분자 자체의 열적 안정성도 우수하여, 태양에 분자가 손상되지 않아 널리 이용되고 있는 추세이다. 하지만, PC₆₁BM의 가시광선 영역에서의 흡광능력이 매우 떨어진다. 이는 C₆₀의 대칭적인 구조(symmetric structure)에 의해 쌍극자 전이(dipole transition)가 일어나지 않는 것에 기인한다. 이러한 단점을 보완하고자 C₇₀를 이용하여 PC₇₁BM의 개발되었다. C₇₀는 C₆₀와는 달리 그림 2에서 보는 것처럼, 비대칭적인 구조(asymmetric structure)를 가지기 때문에 가시광선에서의 흡광능력이 더 우수하다. 이로 인해, PC₇₁BM은 P3HT와의 유기 태양전지 소자에서 PC₆₁BM에 비해 10% 증가된 광전변환효율을 보였다 (P3HT/PC₇₁BM: $J_{sc} = 11.5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.62 \text{ V}$, $FF = 0.56$, $PCE = 4.0\%$, P3HT/PC₆₁BM: $J_{sc} = 9.8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.62 \text{ V}$, $FF = 0.59$, $PCE = 3.6\%$).¹² (여기서 J_{sc} 는 단락전류(short-circuit current), V_{oc} 는 개방전압(open-circuit voltage), FF 는 fill factor, 그리고 PCE 는 광전변환효율(power conversion efficiency)를 의미한다.) C₇₀의 비대칭적인 구조로 인하여 흡광능력이 향상되는 반면에, PC₇₁BM의 용해 그룹이 C₇₀에 결합되는 위치에 따라 총 3가지의 이성질체가 존재하게 된다.¹³ 이러한 이성질체의 존재는 전자 주개와의 상호 작용을 방해하는 요소로 작용을 할 가능성이 있으며 풀러렌 간의 인력에도 영향을 미치게 된다. 뿐만 아니라, C₇₀은 가격이 C₆₀에 비해 서너 배 이상 비싸기 때문에 전자 받개로의 이용에 제약을 받는 단점을 가진다.

위에서 언급된 PCBM의 단점을 보완하기 위하여, PCBM을 기반으로 한 다양한 전자 받개의 개발이 시도되었다. 먼저, PCBM의 기본 구조를 살펴보면, 방향족인 벤젠고리와 지방족 부틸기 사슬, 그리고 에스테르기 등의 크게 3 부

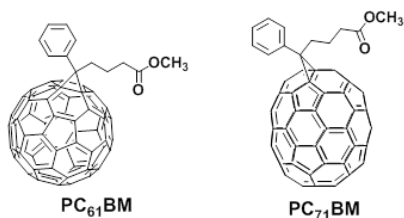


그림 2. 대표적인 전자 받개인 PC₆₁BM과 PC₇₁BM의 화학 구조.

분으로 나눌 수 있다. 이 3가지 부분을 다양한 구조로 바꾸는 방식으로 개발이 진행이 되었다. 예를 들면, 에스테르기 말단의 메틸 치환기의 길이를 조절하거나, 또는 부틸기 사슬을 더 짧거나 긴 사슬로 바꾸어 용해도를 조절하여 용해도와 광전변환효율의 상호관계를 파악하는 연구가 진행되었다.¹⁴ 또한, 벤젠고리를 다른 방향족 그룹으로 치환하거나 벤젠고리에 여러 관능기를 도입한 다양한 종류의 유도체의 개발이 이루어졌다. 하지만, 이런 다양한 관능기를 조절함에도 불구하고 거의 대부분의 유도체들은 PCBM보다 광전변환효율이 좋지 않은 결과를 보여주었다. 따라서, 본 특집에서는 두 가지의 PCBM 유도체들만 소개하고 넘어가고자 한다.

전자 주개와의 친화도를 향상시키기 위한 전자 받개로써 PCBM의 벤젠고리 대신에 티오펜(thiophene)을 도입한 ThCBM이 있다(그림 3(좌)).¹⁵ 유기 태양전지에 이용되는 대부분의 전자 주개는 티오펜을 주사슬에 포함하는 전도성 고분자이다. 따라서 티오펜을 전자 받개에 도입하여 전자 주개와의 친화도를 향상시키므로써 활성층의 벌크 이종접합 구조를 더욱 조밀하게 형성시키려는 목적으로 연구가 진행되었다. 하지만, ThCBM은 예상과 달리 PCBM 대비 크게 향상된 광전변환효율을 보이지는 않았다(P3HT/ThCBM: $J_{sc} = 10.9 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.60 \text{ V}$, $FF = 0.61$, $PCE = 3.97\%$, P3HT/PC₆₁BM: $J_{sc} = 10.9 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.62 \text{ V}$, $FF = 0.62$, $PCE = 4.18\%$). 최근, PCBM을 기반으로 한 유도체 중, P3HT와의 조합에서 가장 높은 광전변환효율 보인 전자 받개가 보고 되었다. 이 PCBM 유도체는 에스테르기 말단의 메틸기 대신에 태양광의 흡수를 보조할 수 있도록 염료를 도입하였다(그림 3(우)).¹⁶ 이 전자 받개는 4-nitro-4'-hydroxy- α -cyanostilbene이라는 염료를 도입하여 가시광선 영역에서의 태양광 흡수를 PCBM보다 향상시키는 특성을 가졌다. 또한 염료의 도입으로 인해, 전자 받개의 LUMO 에너지 준위가 PCBM에 비하여 높은 특성을 가졌다. 따라서, P3HT와의 유기 태양전지 소자에서 상당한 효율의 증가를 가져오는 결과($J_{sc} = 10.3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.81 \text{ V}$, $FF = 0.63$, $PCE = 5.25\%$)를 보였

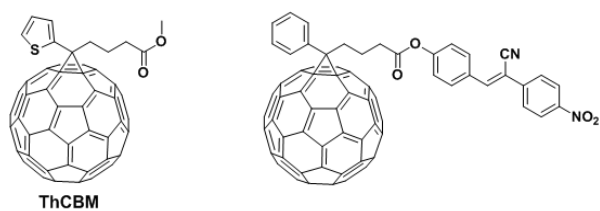


그림 3. 대표적인 PCBM 유도체의 화학구조.

다(P3HT/PC₆₁BM: $J_{sc} = 8.0 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.68 \text{ V}$, $FF = 0.54$, $PCE = 2.93\%$). 이처럼, 다양한 종류의 PCBM 유도체들이 보고되었지만, PCBM 대비 좋은 특성을 가지는 전자 받개는 찾기 매우 어려운 실정이다. 이를 극복하기 위하여 최근에 들어서는 PCBM처럼 용해 그룹이 하나가 결합된 *mono-adduct*형 풀러렌 유도체가 아니라, 두 개가 결합된 *bis-adduct*형 풀러렌의 연구가 진행되고 있는 추세이다.

2.2.2 Bis-adduct형 풀러렌 유도체의 전자 받개

전술한 바와 같이, 개방전압은 전자 주개의 HOMO 에너지 준위와 전자 받개의 LUMO 에너지 준위의 차이에 비례하기 때문에, 풀러렌 기반 전자 받개의 LUMO 에너지 준위를 증가시키는 연구는 매우 중요하다. 먼저 풀러렌에 결합된 용해 그룹에 하나의 다양한 관능기의 도입을 통하여 LUMO 에너지 준위를 조절하는 연구가 진행되었지만,¹⁷ 이를 통해서서는 그 LUMO 에너지 준위를 큰 폭으로 변화시키는 것은 매우 힘들었다. 이와는 달리, 풀러렌 유도체의 LUMO 에너지 준위를 올릴 수 있는 방법 중에 효과적인 방법은 *mono-adduct*형 풀러렌 유도체에 추가적인 하나의 용해 그룹을 결합시켜 *bis-adduct*형 풀러렌을 만드는 것이다. C₆₀를 기준으로 *bis-adduct*형 풀러렌은 *mono-adduct*형 풀러렌 보다 2개 적은 56개의 sp² 탄소를 가지고 있다. 이처럼 추가적인 sp² 탄소 개수의 감소는 π-전자의 감소와 풀러렌의 전자 친화도(electron affinity)가 감소하는 결과

를 가져오며, 이로 인해 풀러렌의 LUMO 에너지 준위가 크게 증가하게 된다(그림 4).¹⁸

이렇게 크게 증가된 LUMO 에너지 준위는 유기 태양전지의 개방전압을 향상시키는데 큰 역할을 할 수 있다. 하지만, 이러한 *bis-adduct*형 풀러렌 유도체는 두 개의 용해 그룹이 풀러렌의 어느 위치에 결합하느냐에 따라 위치 이성질체(regio-isomer)가 존재하게 된다(그림 5).¹⁹

그림 5와 같이, *bis-adduct*형 풀러렌 유도체는 총 8개의 위치이성질체가 존재하는데, 이러한 위치이성질체의 분리가 매우 힘들다는 점이 전자 받개로의 단점으로 작용할 수 있다. 왜냐하면 위치이성질체의 존재로 인해 풀러렌의 packing이나 활성층 내에서 전자 주개의 packing에도 방해할 하여 전자와 정공이 각 전극으로 이동을 저해하는 문제점이 생길 수 있다. 이러한 packing 문제와 더불어 sp² 탄소 개수가 *mono-adduct*형 풀러렌보다 적기 때문에 전자 이동도가 감소하는 문제점도 함께 나타난다. 이러한 단점이 존재함에도 불구하고 현재 *bis-adduct*형 풀러렌이 크게 관심을 받고 있는 이유는 약간의 광전류치가 감소하더라도 아주 높은 개방전압으로 인하여 전체적인 광전변환효율이 증가하는 효과를 볼 수 있는데, 본 특집에서는 최근 각광받고 있는 *bis-adduct*형 풀러렌 유도체 5가지를 소개하고자 한다(그림 6).

우선 가장 널리 이용되고 있는 PCBM의 *bis-adduct*형 유도체인 bis-PCBM은 PCBM에 비해 0.1 eV 높은 LUMO 에너지 준위와 3배 정도 낮은 전자 이동도를 가진다.²⁰ 이

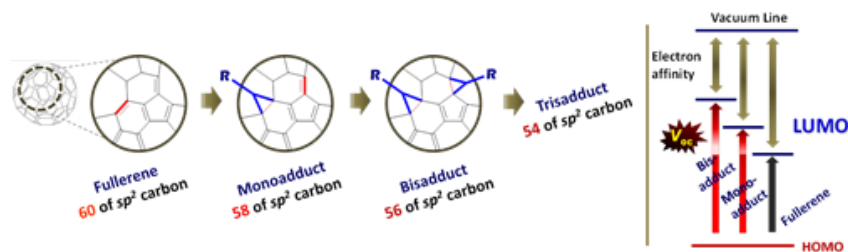


그림 4. 풀러렌의 용해 그룹의 개수에 따른 LUMO 에너지 준위의 변화 모식도.¹⁸

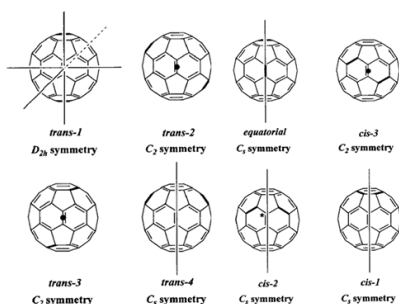


그림 5. bis-adduct형 풀러렌의 다양한 위치 이성질체.¹⁹

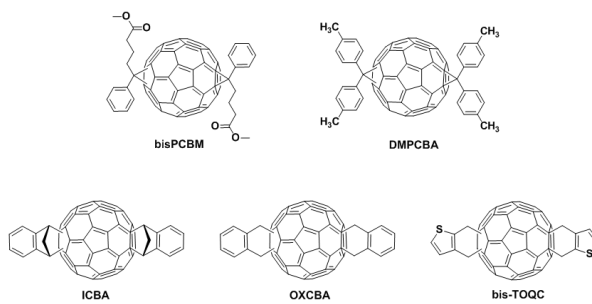


그림 6. 다양한 bis-adduct형 풀러렌 유도체의 화학구조.

로 인해, P3HT와 *bis*-PCBM의 개방전압은 PCBM에 비해 0.15 V 정도 높게 나타났으며, 약 20% 높은 광전변환효율을 보였다. 하지만, *bis*-PCBM의 낮은 전자 이동도는 P3HT/*bis*-PCBM 유기 태양전지 소자의 광전류값에는 크게 영향을 주지 않는 결과를 가져왔다.

또 다른 *bis*-adduct형 풀러렌 유도체는 *bis*-PCBM처럼 methanofullerene계열로 PCBM의 alkyl chain과 ester 그룹 대신으로 벤젠 고리를 도입한 DMPCBA(Di(4-methylphenyl) methano C₆₀ *bis*-adduct)이다.²¹ DMPCBA의 벤젠 고리 양쪽 말단에는 전자를 약하게 밀어주는 그룹인 메틸기를 도입하였고, LUMO 에너지 준위는 *bis*-PCBM과 마찬가지로 PCBM에 비하여 0.1 eV 높은 수치를 보였다. 하지만, DMPCBA는 P3HT와의 소자에서 *bis*-PCBM보다 더 높은 개방전압을 가진다고 보고 되었고, PCBM에 비해 35% 정도 높은 광전변환효율을 보였다.

하지만, methanofullerene계열의 합성에 있어서, 용해 그룹을 합성해야하므로 합성이 복잡해지는 단점이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 one-pot으로 반응이 가능한 *bis*-adduct형 풀러렌 유도체가 개발되었다. Indene이라는 물질에 온도를 가하면 Diels-Alder reaction([4+2] cycloaddition)이 가능한 diene 형태의 구조로 바뀌게 되고, 이것이 풀러렌과 반응하여 ICBA(Indene C₆₀ *bis*-adduct)라는 *bis*-adduct형 풀러렌 유도체가 합성된다. ICBA의 LUMO 에너지 준위는 PCBM보다 0.17 eV 높은 수치를 보였고, 이로 인해 P3HT와의 유기 태양전지에서 0.84 V 라는 높은 개방전압과 5.5%라는 높은 광전변환효율을 보였다.²² 또한, 유기 태양전지 소자의 열처리를 통한 최적화 과정을 더하여 fill factor를 더욱 향상시킬 수 있었고, P3HT를 전자 주개로 한 유기 태양전지에서 가장 높은 효율인 6.48%라는 효율을 기록하였다.²³

ICBA가 높은 효율을 보여 각광받고 있는 반면에, 합성 과정 중에 용해 그룹인 indene이 매우 과량으로 들어가는 단점이 있다. 그 이유로는 indene이 열에너지를 받아 변형된 diene형태와 indene이 가역과정을 보이므로 풀러렌과 cycloaddition 반응이 매우 더디게 진행되기 때문이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구진에 의해 최근에 보고된 *bis*-adduct형 풀러렌 유도체는 활성 형태의 분자와 초기의 분자가 비가역과정을 가지게 되고, 이로 인해 당량 조절로 반응을 조절할 수 있는 장점을 가진다. 이 *bis*-adduct형 풀러렌은 *o*-xylynyl C₆₀ *bis*-adduct로 OXCBA라 명명되었다. OXCBA의 LUMO 에너지 준위는 PCBM에 비해 0.17 eV 증가된 수치를 보였고, P3HT와의 개방전압은

PCBM 보다 0.24 V 증가된 0.83 V를 보였다. 광전변환효율은 약 5.3%로 높은 수치를 보였으며, 초기에 보고된 ICBA의 효율과 비슷한 수치를 기록하였다.²⁴

이처럼 높은 개방전압을 얻는데 효과적인 *bis*-adduct형 풀러렌 유도체들의 전자 주개와의 친화도를 향상시키기 위한 접근법으로 OXCBA의 벤젠 고리대신에 티오펜이 치환된 유도체인 thieno-*o*-quinodimethane-C₆₀ *bis*-adduct(*bis*-TOQC)가 보고되었다.²⁵ 이 접근법은 앞에서 설명한 ThCBA와 같은 방법이다. *bis*-TOQC도 역시나 개방전압의 큰 증가를 볼 수 있었지만, 친화도가 향상됨으로 인해 기대했던 광전류치의 향상은 불행하게도 찾아볼 수 없었다.

위와 같은 여러 가지 *bis*-adduct형 풀러렌들이 개발되었지만, P3HT를 전자 주개로 한 유기 태양전지 소자에서만 광전류치를 유지한 채 개방전압을 크게 향상시켜 광전변환효율의 증가를 보이고 있다. 광전류치를 향상시키기 위한 저밴드갭 고분자와 같은 다른 전자 주개를 *bis*-adduct형 풀러렌과 같이 유기 태양전지소자를 제작하게 되면, 오히려 광전류치와 함께 fill factor가 크게 감소하는 결과가 대부분이다. 이것은 아마도 *bis*-adduct형 풀러렌의 위치이성질체의 존재로 인한 활성층 내부의 모폴로지의 문제와 낮은 전자 이동도에서 비롯된다고 예측된다.

2.3 전자 수송층을 위한 기능화된 풀러렌 유도체

유기 태양전지의 구조는 용액 공정 또는 열증착 등으로 형성되는 다양한 층으로 구성되어 있는데, 각 층의 계면에서의 전자 또는 정공의 이동은 광전변환효율에 큰 영향을 미치게 된다. 예로써, 활성층에서 전극으로 즉, 유기층에서 무기층으로 전자가 이동할 때 유기층과 무기층의 좋은 접합 상태뿐만 아니라 층간의 적절한 에너지 준위 및 다이폴 형성이 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 일반적으로 노말형태(normal type)의 유기 태양전지에서는 음극과 활성층 사이에 LiF나 Ca 과 같은 물질을 전자 수송층을 삽입한다. 또한 역구조형태(inverted type)의 유기 태양전지에서는 보통 ZnO나 TiO_x등 무기 물질을 전자 수송층으로 사용을 하는데, 이중형태의 계면특성이나 접합이 좋지 않은 경우가 많게 된다. 본 특집에서는 이를 해결하기 위한 전자이동도가 좋은 풀러렌을 이용하여 전자 수송층을 구성한 연구 결과를 소개하고자 한다.

2.3.1 일반적인 유기 태양전지 구조에서의 풀러렌 전자 수송층

유기 태양전지의 일반적인 구조를 살펴보면, 양극(주로

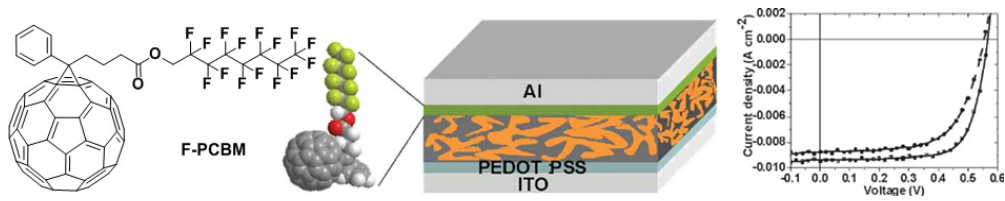


그림 7. F-PCBM의 화학 구조 및 유기 태양전지 거동 개념도.²⁶

ITO)/정공 수송층/활성층/전자 수송층/음극(주로 Al) 순으로 층을 형성시키며 제작된다. 즉, 활성층을 용액 공정으로 형성시킨 후 열증착을 이용하여 LiF 나 Ca를 전자 수송층으로 이용하게 된다. 이런 번거로운 과정을 줄이는 것과 동시에 전자 수송층으로 기능화된 풀러렌 유도체를 이용하여 활성층과의 계면 특성을 좋게 한 연구 결과가 발표되었다. 이 풀러렌 유도체는 PCBM을 기반으로 하여 ester 말단의 methyl기를 대신해 perfluoroalkyl chain을 도입하였다.²⁶ 이 유도체는 F-PCBM이라 명명되었다(그림 7).

F-PCBM을 활성층 용액에 소량 첨가를 한 후, 활성층을 제작하게 되면 자연스럽게 F-PCBM 층이 활성층 표면을 얇게 덮게 된다. 이렇게 되는 이유는 F-PCBM의 많은 fluorine 원자가 표면 에너지를 낮추게 하고, 활성층이 형성되는 동안 표면에 F-PCBM이 몰려들게 되는 것이다. 즉, 이렇게 매우 얇게 형성된 F-PCBM층이 전자 수송층 역할을 하게 되고 F-PCBM을 사용하지 않은 소자보다 광전류치와 fill factor를 향상시키게 된다. 이는 F-PCBM 층의 존재로 인해 전자가 음극으로 쉽게 이동할 수 있는 결과에서 온 것이다.

풀러렌을 전자 수송층으로 이용하기 힘든 이유 중 하나가 용액 공정을 통하여 형성하게 될 경우, 활성층에 손상을 입히지 않으면서 전자 수송층을 형성시켜야하기 때문이다. 풀러렌은 모든 원자가 탄소로 이루어져 있기 때문에 극히 비극성적인 특성을 가지고, 대부분의 전자 주개를 용해하는 용매에 같이 용해된다. 하지만 최근 들어 광전변환 효율을 크게 향상시킨 기능화된 풀러렌 전자 수송층이 개발되었다. 이 풀러렌 유도체는 bis-adduct 형태로 4차 amine 그룹과 친수성인 poly(ethylene oxide)를 여러개 도입하여 극성 용매인 methanol에 용해될 수 있도록 설계되었다(그림 8).²⁷

Methanol에 용해되므로 비극성인 활성층에 손상을 입히지 않고, 전자 수송층을 형성시킬 수 있으므로 큰 장점을 가진다. 전자 수송층을 이용하지 않은 유기 태양전지 소자에 비해, 이 bis-adduct형 풀러렌 유도체를 전자 수송층으로 이용하였을 때, 광전류, 개방전압 및 fill factor까지 모두 향상하는 뛰어난 결과를 보였다. 특히 개방전압이 크

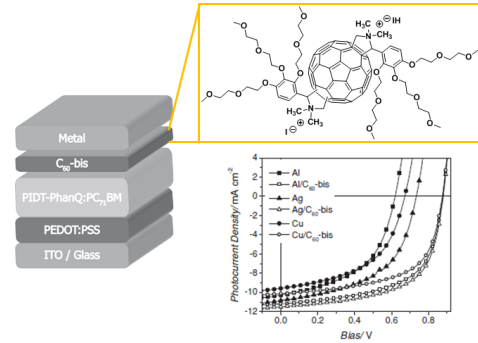


그림 8. 친수성기를 가지는 bis-adduct형 풀러렌 유도체와 그 유기 태양전지 개념도.²⁷

게 0.26 V가 향상하는 놀라운 결과를 보였는데, 이는 활성층과 음극 사이의 계면을 ohmic contact로 형성하게 함으로 인해 개방전압의 최대화를 이끌어낸 결과라 발표되었다.

2.3.2 역구조의 유기 태양전지에서의 풀러렌 전자 수송층

유기 태양전지에 일반적인 구조에서 음극으로 사용되는 금속은 Al이다. 하지만 Al은 일함수(work function)가 낮기 때문에 공기 중에서 쉽게 산화가 되는 문제점이 있다. 따라서, 일반적인 구조의 유기 태양전지는 봉지(encapsulation)를 하지 않은 상태에서 공기 중에서 짧은 시간(1-5일) 노출 시에도 소자가 구동이 되지 않아 장기적 안정성의 문제가 크게 대두되고 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 음극(주로 ITO)/전자 수송층/활성층/정공 수송층/양극(주로 Au 또는 Ag) 순으로 제작되는 역구조의 유기 태양전지(inverted organic photovoltaics)가 각광받는 중이다. 즉, 금속 전극을 Al에서 일함수가 높은 Au나 Ag를 사용하여 공기 중에서의 산화를 방지시켜 장기적 안정성을 향상시킬 수 있는 것이다.²⁸ 뿐만 아니라, 일반적으로 전자 주개인 전도성 고분자 보다 풀러렌 전자 받개의 표면 에너지가 더 크기 때문에, 벌크 이종접합의 활성층을 형성하는 과정에서 전자 받개가 아래쪽으로 가깝게 분포되는 특성이 있다.²⁹ 이러한 특성을 고려해 볼 때, 역구조의 유기 태양전지가 전자와 정공의 흐름 방향에 더 좋은 것을 알 수 있다. 역구조의 유기 태양전지에서 주로 이용되는 전자 수송층은 TiO_x나 ZnO와 같

은 금속 산화물을 많이 이용을 한다. 이 금속 산화물층 위에 바로 활성층이 입혀지므로 그 계면 특성이 역구조의 유기 태양전지에 매우 중요한 역할을 한다. 이 계면 특성을 개선하기 위하여 풀러렌을 이용하는 연구가 많이 진행되었다.

우선 금속 산화물 표면에 존재하는 -OH 그룹과 결합할 수 있는 다양한 관능기를 도입한 풀러렌 유도체를 소개하고자 한다. 즉 금속 산화물 위에 SAM(self-assembled monolayers)을 형성할 수 있도록 풀러렌에 catechol, carboxylic acid, 그리고 phosphonic acid 등이 도입된 연구이다(그림 9).³⁰

이 풀러렌 유도체들이 금속 산화물 위에 SAM을 형성하게 되면, 활성층으로부터의 전자의 이동이 수월해짐으로 인하여 역구조 유기 태양전지의 광전류치와 fill factor를 크게 향상시켜 약 30% 정도 광전변환효율을 향상시켰다.

하지만 SAM 층을 금속 산화물에 형성시킬 경우, 완벽하게 금속 산화물 층을 덮을 수 없을 뿐만 아니라 용액 공정중에 분자가 떨어져 나가 SAM 층에 결합이 생기는 단점이 있다. 이 단점을 극복하기 위하여 SAM 층을 형성하면서 동시에 가교화를 진행시켜 결합을 최소화시킬 수 있는 풀러렌 유도체가 개발되었다. 이 풀러렌 유도체의 말단에 oxetane 그룹을 도입하여 금속 산화물에 결합이 되도록 하였다(그림 10).³¹

특히, oxetane 그룹이 2개가 도입된 PCBOD는 하나의 oxetane 그룹이 금속 산화물과 결합한 후, 나머지 oxetane 그룹끼리 열이나 UV 처리에 의해 가교화 반응을 진행할 수 있다. 이렇게 가교화된 SAM 층은 활성층과의 저항을

줄여줌으로 인해 전자의 이동을 크게 도움으로 인해 광전 변환효율을 증가시켰다.

또 다른 가교화가 가능한 풀러렌 유도체도 개발이 되었는데, 이는 금속 산화물과 직접적으로 결합되지는 않지만 여러 가지 응용 가능성을 가지고 있어 연구가 많이 진행되고 있다. 이 풀러렌 유도체는 두 개의 styryl 그룹이 도입되어 있고 이름은 PCBSD라 명명되었다(그림 11).³²

Styryl 그룹에 있는 vinyl기가 열에 의해 분해되어 서로 반응하여 가교화가 진행된다. 이렇게 가교화된 PCBSD는 활성층을 용해시키고 있는 용매에 의하여 손상되지 않으므로 소자 제작에 있어 문제점이 되지 않는다. PCBSD를 중간층으로 삽입된 P3HT/PCBM 또는 P3HT/ICBA 기반의 유기 태양전지의 광전변환효율을 크게 증가시킬 수 있었다. 또한 이러한 PCBSD의 가교가능한 특성과 AAO(anodic aluminum oxide) 템플릿을 이용하여 금속 산화물에 수직으로 배열된 풀러렌 나노막대기를 제조할 수 있었다(그림 12).

이로 인해 광활성층과 전자 수송층의 계면 면적이 증가되었고, 엑시톤의 전자와 정공으로의 분리를 향상시키고 전자의 이동 경로를 단축시킬 수 있었다. 이 구조와 P3HT/ICBA 기반의 유기 태양전지는 7.3%라는 매우 높은 광전 변환효율을 보였고, 이는 보고된 P3HT를 이용한 유기 태양전지 중에 가장 높은 광전변환효율이다.³³

또한 금속 산화물을 사용하지 않고 구현된 역구조의 유기 태양전지를 소개하고자 한다. 금속 산화물 대신에 bis-adduct형 풀러렌 유도체인 BPCPO만을 이용하여 전자 수송층으로 이용하였다(그림 13).³⁴

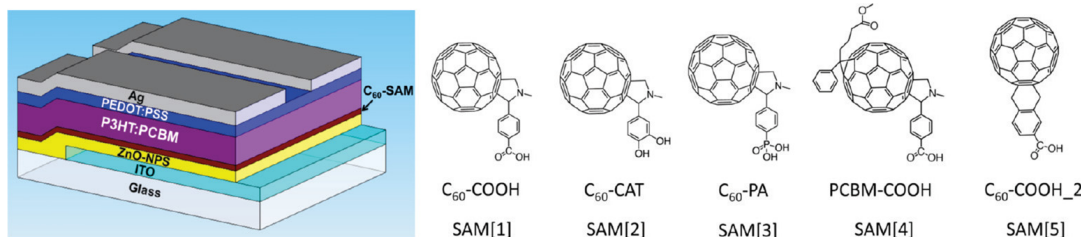


그림 9. 다양한 anchoring 그룹이 도입된 풀러렌 유도체와 그 유기 태양전지 구조.³⁰

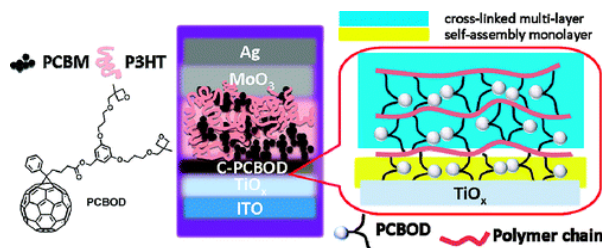


그림 10. Oxetane 그룹이 도입된 풀러렌 유도체와 그 유기 태양전지 개념도.³¹

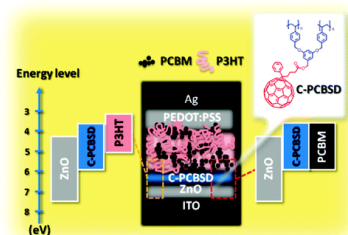


그림 11. 두 개의 styryl 그룹이 도입된 PCBSD와 그 유기 태양전지 개념도.³²

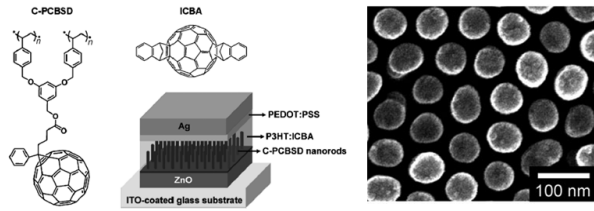


그림 12. 수직으로 세워진 풀러렌 나노 막대기를 이용한 유기 태양전지 구조.³³

BPCPO는 bis-PCBM의 유도체로서 말단에 있는 ester 기를 phosphoric ester 그룹으로 바꾸어 알코올에 매우 잘 녹도록 설계되었다. 이렇게 큰 극성을 띠므로 인하여 BPCPO 층을 형성한 후, 비극성인 활성층을 형성할 때 아무런 영향 없이 소자 제작을 가능케 했다. 또한 전자의 이동이 음극으로 잘 일어나도록 음극의 일함수를 낮춰주는 효과도 같이 보였다. BPCPO를 이용하여 제작된 역구조의 유기 태양전지는 기존에 널리 이용되는 ZnO가 포함된 유기 태양전지보다 더 높은 광전변환효율을 보였다.

2.4 열적 안정성을 향상을 위한 기능화된 풀러렌 유도체

유기 태양전지를 상용화하기 위해 해결해야 될 가장 중요한 문제점 중에 하나가 유기 태양전지의 열적 안정성이 떨어진다는 점이다. 이는 태양광으로부터 오는 열로 인해 유기 태양전지 활성층의 모폴로지가 붕괴되는 원인으로 인하여, 전자 주개인 전도성 고분자와 전자 받개인 풀러렌 유도체들의 유리전이온도(glass transition temperature) 보다 높은 온도가 올라가게 되면 나노 크기의 최적화된 모폴로지의 상분리가 추가로 진행되어 마이크로 크기의 macrophase separated된 도메인이 형성되는 결과를 가져온다. 이렇게 형성된 마이크로 크기로 상분리가 된 활성층에서는 엑시톤의 분리는 물론 전자, 정공의 이동에 큰 제약을 받으므로 유기태양전지의 광전변환효율에 악영향을 준다.³⁵ 이런 이유로 인해, 활성층의 결정화를 억제한다든지 또는 그 모폴로지를 고정화시키는 등 여러 방법으로 열적 안정성을 증가시키는 풀러렌 유도체 개발이 보고되었으며, 이에 대표적인 예들을 소개하고자 한다.

2.4.1 무정형의 풀러렌 유도체

풀러렌은 모두 sp^2 탄소로 이루어져 있기 때문에 그 표면은 공명 구조로 되어 있고 분자간의 인력이 매우 강한 특성이 있어 그 자체의 결정성이 높은 편이다. 마찬가지로 유기 태양전지의 전자 받개로 가장 널리 이용되고 있는 PCBM도 결정성이 존재하여 열에 의하여 쉽게 뭉치는 경향을 보인다. 이를 개선하고자 무정형의 풀러렌 전자 받개가

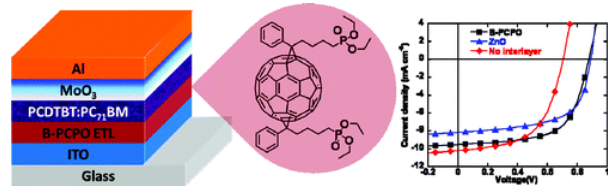
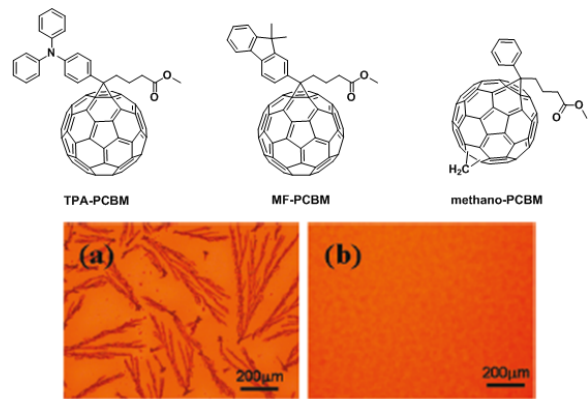


그림 13. BPCPO를 이용한 역구조의 유기 태양전지와 그 특성.³⁴



<일반적인 활성층> <무정형 fullerene을 포함한 활성층>

그림 14. 무정형의 풀러렌 전자 받개들과 그 활성층의 열적 안정성.^{36,37}

보고되고 있다. 무정형의 특성을 부여하기 위해, PCBM의 벤젠 고리보다 크기가 더 큰 트리페닐아민(triphenylamine, TPA)이나 디메틸플루오렌(dimethylfluorene, MF)를 도입하였다(그림 14).³⁶

그 결과, PCBM의 녹는점이 측정되는 반면에 같은 조건에서 TPA-PCBM과 MF-PCBM은 녹는점이 존재하지 않았다. 이로 인해 활성층에 열을 장시간 가했을 때 일반적인 PCBM을 이용한 활성층은 쉽게 상분리가 일어나는 반면, 무정형의 풀러렌이 포함된 활성층은 상분리가 일어나지 않는 것을 확인하였다(그림 14). P3HT 기반의 유기 태양전지에 전자 받개로 TPA-PCBM과 MF-PCBM을 사용한 소자의 경우 150 °C에서 장시간 광전변환효율을 유지하는 반면에, PCBM은 얼마 지나지 않아 광전변환효율이 반 이상으로 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 mono- adduct형 풀러렌 유도체뿐만 아니라, 높은 광전변환효율에서의 열적안정성을 위하여 bis-adduct형 풀러렌 유도체도 개발되었다. PCBM에다가 가장 작은 용해 그룹인 1,2- dihydromethano 그룹을 결합시켜 bis-adduct형 풀러렌인 methano-PCBM이 개발되었다.³⁷ methano-PCBM의 경우도 역시 무정형이어서 열적안정성을 확보되어 동시에 높은 개방전압과 광전변환효율을 유지할 수 있었다.

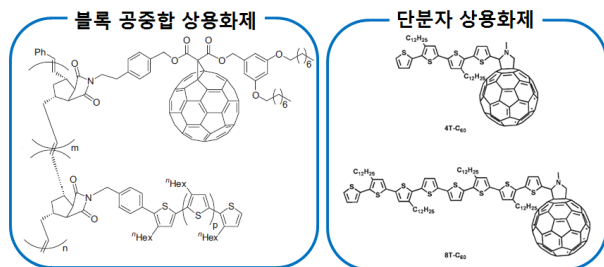


그림 15. 전자 주개와 전자 받개의 상용화제의 화학구조.

2.4.2 티오펜-풀러렌 복합체

유기 태양전지의 열적 안정성을 향상시키는 다른 방법으로는 전자 주개와 전자 받개의 상용화제(compatibilizer)를 활성층에 첨가해주는 방법이 있다. 전자 주개와 친화성을 가진 티오펜과 전자 받개와 친화성을 가진 풀러렌이 서로 공유 결합으로 연결된 상용화제는 자연스럽게 전자 주개와 전자 받개의 계면에 위치하여 계면 에너지를 줄이게 된다. 따라서 활성층이 열 에너지를 받는다 하더라도 상용화제가 모폴로지를 고정시켜주는 역할을 하여 열적 안정성이 증가되는 것이다. 이러한 상용화제는 크게 블록 공중합체형태의 고분자와 단분자 상용화제로 나눌 수 있다(그림 15).

먼저 블록 공중합체를 살펴보면, 가장 널리 이용되는 P3HT를 한쪽 블록으로 하고, 다른 한쪽 블록으로 풀러렌 유도체를 결합된 형태이다.³⁸ 예상했던 대로 블록 공중합체 상용화제를 P3HT/PCBM으로 구성된 활성층에 소량 첨가해주고 열을 가해주게 되면 마이크로 크기의 상분리의 형성이 억제되는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 유기 태양전지의 열적안정성을 크게 향상시킬 수가 있었다. 하지만, 블록 공중합체는 합성 과정 자체가 매우 힘들고 정제도 어려운 점이 큰 단점으로 작용한다. 이로 인해, 단분자 형태로 티오펜과 풀러렌을 결합시킨 여러 복합체들이 개발되었다.³⁹ 물론 그 효과는 블록 공중합체와 유사한 결과를 보였다.

2.4.3 가교화가 가능한 풀러렌 유도체

상용화제를 이용한 유기 태양전지의 열적안정성 확보는 성공적이었지만, 상용화제를 소량 첨가하게 되면 그렇지 않았을 경우보다 절대적인 광전변환효율은 감소하는 경우가 많이 발생한다. 이러한 단점을 보완하고자 활성층의 모폴로지를 가교화를 통해 직접적으로 고정시키는 연구가 진행되었다. 이는 앞에서 언급했던 가교 가능한 풀러렌 유도체인 PCBSD를 이용하였다(그림 16).⁴⁰

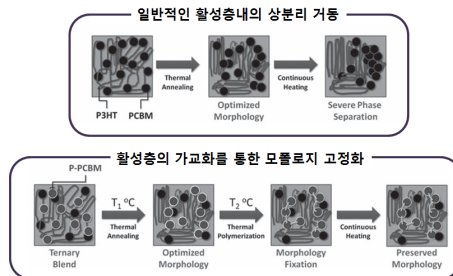


그림 16. 가교화에 의한 활성층 모폴로지 고정화 모식도.⁴⁰

활성층을 P3HT/PCBM/PCBSD 일정비율로 적어서 형성을 하고 난 후에, 열처리를 통해 최적화된 모폴로지를 형성함과 동시에 PCBSD로 고정화를 시켜 유기 태양전지의 열적 안정성을 확보하였다. PCBSD를 첨가하지 않은 활성층의 경우, 열 에너지를 지속적으로 가하게 되면 마이크로 크기의 상분리가 일어나 광전변환효율이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, PCBSD를 첨가한 활성층은 장기적인 열 에너지의 노출에도 불구하고 벌크 이종접합형태의 모폴로지를 유지할 수 있었다.

3. 결론

지금까지 유기 태양전지에 이용되는 고효율의 풀러렌 계열의 전자 받개들과 다양하게 기능화 된 풀러렌 유도체들을 살펴보았다. 앞에서 설명한 것처럼 다양한 접근법으로 풀러렌 계열의 전자 받개들이 개발되어 광전변환효율이 최근 몇 년간 크게 향상되었다. 예를 들면, 광전변환효율의 증가는 bis-adduct형 풀러렌을 통한 개방전압의 증가가 주요한 원인이다. 하지만 bis-adduct형 풀러렌 유도체들은 현재까지는 P3HT와의 조합에서 좋은 특성을 나타냈을 뿐, 광전류치를 높이기 위한 저밴드갭 고분자와 같은 다른 전자 주개와의 조합에서는 오히려 PCBM보다 좋지 못한 특성을 보였다. 이러한 점을 고려했을 때, 저밴드갭 고분자와의 조합에서 좋은 성능을 보이도록 bis-adduct형 풀러렌 유도체가 설계된다면 유기 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있어, 상용화를 앞당길 수 있을 것이라 판단된다. 한편으로는, 전자 수송층으로 이용된 여러 기능화된 풀러렌 유도체들도 전자 이동과 층간 계면 특성을 우수하게 만들어 광전변환효율의 증가에 기여하였다. 뿐만 아니라, 열적 안정성의 증가도 가져올 수 있는 여러 가지의 풀러렌 유도체가 개발되었다. 현재까지의 풀러렌 유도체들의 개발을 통하여 얻은 정보들의 조합을 통하여 새로운 유도체의 설계를 하게 되면 더욱 좋은 결과를 가져올 수 있을리라 기대된다.

참고문헌

1. F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394 (2009).
2. S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
3. A. C. Arias, J. D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, and A. Salleo, *Chem. Rev.*, **110**, 3 (2010).
4. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001).
5. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.*, **4**, 864 (2005).
6. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
7. L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, and Y. Yang, *Nat. Photon.*, **6**, 180 (2012).
8. C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J. R. Reynolds, and F. So, *Nat. Photon.*, **6**, 115 (2012).
9. H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, and W. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1377 (2010).
10. C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispiens, L. Sanchez, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 374 (2001).
11. D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, and J. C. Hummelen, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5266 (2005).
12. P. A. Troshin, H. Hoppe, A. S. Peregodov, M. Egginger, S. Shokhovets, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, and V. F. Razumov, *ChemSusChem*, **4**, 119 (2011).
13. M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, and R. A. J. Janssen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 3371 (2003).
14. P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Y. Mayorova, A. E. Goryachev, A. S. Peregodov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, and V. F. Razumov, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 779 (2009).
15. J. H. Choi, K.-I. Son, T. Kim, K. Kim, K. Ohkubo, and S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.*, **20**, 475 (2010).
16. J. A. Mikroyannidis, A. N. Kabanakis, S. S. Sharma, and G. D. Sharma, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 746 (2011).
17. F. B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenberg, L. M. Popescu, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, and J. C. Hummelen, *Org. Lett.*, **9**, 551 (2007).
18. H. Kang, C.-H. Cho, H.-H. Cho, T. E. Kang, H. J. Kim, K.-H. Kim, S. C. Yoon, and B. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 110 (2011).
19. K. Kordatos, S. Bosi, T. Da Ros, A. Zambon, V. Lucchini, and M. Prato, *J. Org. Chem.*, **66**, 2802 (2001).
20. M. Lenes, G.-J. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, *Adv. Mater.*, **20**, 2116 (2008).
21. Y.-J. Cheng, M.-H. Liao, C.-Y. Chang, W.-S. Kao, C.-E. Wu, and C.-S. Hsu, *Chem. Mater.*, **23**, 4056 (2011).
22. Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1377 (2010).
23. G. Zhao, Y. He, and Y. Li, *Adv. Mater.*, **22**, 4355 (2010).
24. (a) K.-H. Kim, H. Kang, S. Y. Nam, J. Jung, P. S. Kim, C.-H. Cho, C. Lee, S. C. Yoon, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **23**, 5090 (2011), (b) K.-H. Kim, H. Kang, H. J. Kim, P. S. Kim, S. C. Yoon, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **24**, 2373 (2012).
25. C. Zhang, S. Chen, Z. Xiao, Q. Zuo, and L. Ding, *Org. Lett.*, **14**, 1508 (2012).
26. Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, and K. Hashimoto, *Adv. Mater.*, **20**, 2211 (2008).
27. K. M. O'Malley, C.-Z. Li, H.-L. Yip, and A. K. Y. Jen, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 82 (2012).
28. S. K. Hau, H.-L. Yip, and A. K. Y. Jen, *Polym. Rev.*, **50**, 474 (2010).
29. M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, *Nat. Mater.*, **7**, 158 (2008).
30. S. K. Hau, Y.-J. Cheng, H.-L. Yip, Y. Zhang, H. Ma, and A. K. Y. Jen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1892 (2010).
31. Y.-J. Cheng, F.-Y. Cao, W.-C. Lin, C.-H. Chen, and C.-H. Hsieh, *Chem. Mater.*, **23**, 1512 (2011).
32. C.-H. Hsieh, Y.-J. Cheng, P.-J. Li, C.-H. Chen, M. Dubosc, R.-M. Liang, and C.-S. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4887 (2010).
33. C.-Y. Chang, C.-E. Wu, S.-Y. Chen, C. Cui, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, Y.-L. Wang, and Y. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 9386 (2011).
34. C. Duan, C. Zhong, C. Liu, F. Huang, and Y. Cao, *Chem. Mater.*, **24**, 1682 (2012).
35. (a) X. Yang, J. K. J. van Duren, M. T. Rispiens, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, and J. Loos, *Adv. Mater.*, **16**, 802 (2004), (b) B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma, and J. M. J. Frechet, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2273 (2009), (c) H. J. Kim, A.-R. Han, C.-H. Cho, H. Kang, H.-H. Cho, M. Y. Lee, J. M. J. Frechet, J. H. Oh, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **24**, 215 (2012).
36. Y. Zhang, H.-L. Yip, O. Acton, S. K. Hau, F. Huang, and A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, **21**, 2598 (2009).
37. C.-Z. Li, S.-C. Chien, H.-L. Yip, C.-C. Chueh, F.-C. Chen, Y. Matsuo, E. Nakamura, and A. K. Y. Jen, *Chem. Commun.*, **47**, 10082 (2011).
38. K. Sivula, Z. T. Ball, N. Watanabe, and J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.*, **18**, 206 (2006).
39. J. B. Kim, K. Allen, S. J. Oh, S. Lee, M. F. Toney, Y. S. Kim, C. R. Kagan, C. Nuckolls, and Y.-L. Loo, *Chem. Mater.*, **22**, 5762 (2010).
40. Y.-J. Cheng, C.-H. Hsieh, P.-J. Li, and C.-S. Hsu, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1723 (2011).