

# 유기 반도체의 자기조립에 의한 일차원 나노구조체 제조 및 전자소자에의 응용

임정아 · 김주현 · 이위형 · 홍재민 · 조길원

## 1. 서론

유기 반도체는 분자구조에 따라 특성이 다양하고, 필름 또는 섬유형태로 성형이 가능하며, 경량성, 유연성, 비선형 광학적 특성, 전도성, 높은 분극성, 저렴한 생산비, 높은 생산성 등의 장점을 가지고 있어 차세대 전자소자의 핵심소재로 주목 받고 있다. 유기 반도체의 전기적, 광학적 특성은 유기 반도체 분자의 구조뿐만 아니라 박막 속에서 분자가 어떻게 배열되어 있는지에 따라 크게 달라진다. 공액분자들 사이의  $\pi$ -orbital

의 겹침은 양자역학적 전자상태 띠의 폭(band width)을 넓게 하여 분자와 분자 사이 전하의 이동을 보다 용이하게 하고 빛 흡수 및 발광 특성 또한 개선시킬 수 있다.

특히, 분자들의 규칙적 자기조립에 의해 형성된 유기 반도체 나노와이어는 분자의 어긋난 배향이 최소화되어 유기 반도체의 특성을 극대화시킬 수 있다. 따라서 최근에는 이러한 유기 반도체 나노와이어의 우수한 특성을 이용하여 전계효과 트랜지스터(organic field-effect transistors), 태양전지, 기체센서(vapor sensor), 메모리소자 등 다양한 유기

### 임정아

2000~2004 서강대학교 화학공학과(학사)  
 2004~2006 포항공과대학교 화학공학과(석사)  
 2006~2009 포항공과대학교 화학공학과(박사)  
 2009~2010 University of Massachusetts, Amherst(Post-Doc. Fellow)  
 2010~현재 한국과학기술연구원(KIST) 광전자재료센터(선임연구원)

### 김주현

1994~1998 고려대학교 화학공학과(학사)  
 1998~2001 고려대학교 화학공학과(석사)  
 2001~2007 LG화학 기술연구원  
 2007~현재 포항공과대학교 환경공학부 박사과정

### 이위형

1998~2005 포항공과대학교 화학공학과(학사)  
 2005~2010 포항공과대학교 화학공학과(박사)  
 2010~현재 포항공과대학교 화학공학과(박사후 연구원)

### 홍재민

1985 서울대학교 공업화학(학사)  
 1987 서울대학교 공업화학(석사)  
 1993 서울대학교 공업화학(박사)  
 1995~1996 Colorado State Univ.(Post-Doc. Fellow)  
 2000~2001 Stanford Univ., Dept. of Chem. Eng.(Visiting Scientist)  
 2008 MIT, Dept. of Mater. Sci. & Eng.(Visiting Scientist)  
 2009~2010 KIST 광전자재료센터, 센터장  
 2009~2010 KIST 나노인쇄전자사업단, 단장  
 1996~현재 KIST 재료연구본부 책임연구원  
 2010~현재 지식경제부 R&D 전략기획단 전문위원

### 조길원

1980 서울대학교 공업화학(학사)  
 1982 서울대학교 공업화학(석사)  
 1986 University of Akron, 고분자과학(박사)  
 1986~1987 University of Akron(Post-Doc. Fellow)  
 1987~1988 IBM Research Center(Visiting Scientist)  
 1988~현재 포항공과대학교 화학공학과 교수

임정아



김주현



이위형



홍재민



조길원



## Fabrication of One-Dimensional Nanostructures by Self-Assembly of Organic Semiconductors and Their Application to Electronic Devices

포항공과대학교 화학공학과(Wi Hyoung Lee and Kilwon Cho, Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31, Nam-gu, Hyoja-dong, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea) e-mail: kwcho@postech.ac.kr  
 포항공과대학교 환경공학부(Joo-Hyun Kim, School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31, Nam-gu, Hyoja-dong, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea)  
 한국과학기술연구원(KIST) 광전자재료센터(Jung Ah Lim and Jae-Min Hong, Optoelectronic Materials Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

전자소자의 성능을 향상시키고자 하는 노력이 계속되고 있다. 더불어 유기 반도체 나노와이어는 유기 반도체의 전하이동 메커니즘, 유기 반도체 분자의 배향이 소자의 특성에 미치는 영향, 결정구조와 전하이동 간의 상관관계 등의 아직까지 밝혀지지 않은 유기 반도체의 전기적·광학적 특성을 규명하는데 매우 중요한 소재로 주목받고 있다.

본 특집에서는 최근 많은 연구가 행해지고 있는 유기 반도체 일차원 나노와이어에 대한 이해를 돕고, 이를 이용한 유기전자소자의 개발 동향에 대해 살펴보고자 한다. 본 기고에서 다루고 있는 유기 반도체 일차원 나노와이어는 단분자 또는 고분자 반도체의 자기조립으로부터 형성된 나노와이어(nanowire), 나노리본(nanoribbon), 나노벨트(nanobelt) 등의 일차원 결정성 구조체를 포함한다. 먼저 유기 반도체 나노와이어의 제조방법과 이를 이용한 유기전자소자에 대한 주요 연구결과들을 소개하고, 향후 연구개발 방향에 대해서 고찰해보고자 한다.

## 2. $\pi$ - $\pi$ 상호작용에 의한 유기 반도체의 일차원 자기조립

유기 반도체는 공액구조로 이루어져 있어 분자간  $\pi$ -전자들의 상호작용( $\pi$ - $\pi$  interaction)으로 규칙적 배열을 가지는 결정성 나노구조체를 형성할 수 있다.  $\pi$ -전자가 분자 전체에 넓게 퍼져 있는 유기 반도체는 일반적으로  $\pi$ -전자의 중첩이 이루어지는 방향으로 분자가 정렬되면서 결정이 성장해 나가는 경향을 보인다. 특히 나노와이어, 나노막대, 나노벨트 등의 일차원 형태의 자기조립은 pentacene과 같은 선형구조의 공액분자보다 판상구조를 가지는 공액분자에서 보다 효과적으로 나타나는 것으로 보고되고 있다. 대표적인 판상구조 공액분자인 hexabenzocoronene(HBC) 유도체,<sup>1</sup> perylene tetracarboxylic diimide(PTCDI),<sup>2</sup> metal phthalocyanine,<sup>3,4</sup> porphyrin<sup>5</sup> 등은 강한  $\pi$ - $\pi$  상호작용에 의해 분자의  $\pi$ -orbital이 정면으로 맞닿아 배열되면서

(face-to-face) 나노와이어로 성장한다. 이에 반해 pentacene과 같은 oligoacene 계열의 유기 반도체는 face-to-edge 형식으로 배열되어  $\pi$ -전자의 중첩이 한 방향으로 이루어지기 어려워 일차원 구조체의 형성을 기대하기 어렵다(그림 1(a)). 최근에는 이러한 oligoacene 분자에 관능기를 도입하여 face-to-edge 배열을 억제하고 face-to-face 배열을 유도함으로써 일차원 나노와이어를 형성한 예가 발표되고 있다. 예로서, pentacene의 가장자리에 sulfur기가 도입된 hexathiapentacene(HTP)는 sulfur기의 입체장애(steric hinderance) 효과로 인해 pentacene과 달리 그림 1(b)와 같이 face-to-face 배열을 이루며 나노와이어를 형성할 수 있다.<sup>6</sup> 비슷한 예로, pentacene에 bulky한 관능기를 도입하여 유기용매에 대해 우수한 용해도를 가지는 것으로 알려진 6,13-triisopropylsilylethynyl pentacene(TIPS-PEN)은 face-to-face 분자배열을 통하여 자기조립 결정이 성장하여 최대 마이크로론 크기의 일차원 단결정 리본을 형성할 수 있다.<sup>7</sup> 그림 2에 일차원 나노구조를 형성할 수 있는 대표적인 유기/고분자 반도체를 나타내었다.

### 2.1 단분자 반도체

대표적인 단분자 유기 반도체는 간단한 physical vapor transport

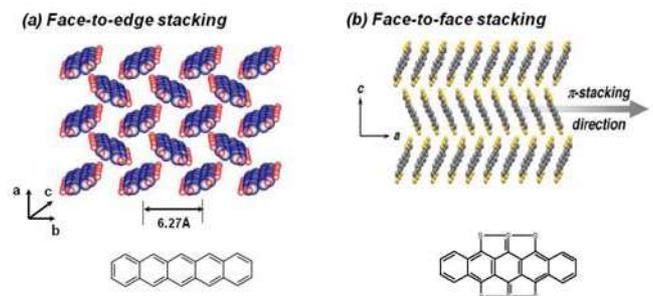


그림 1. (a) Pentacene의 face-to-edge 배열과 (b) hexathiapentacene (HTP)의 face-to-face 배열의 예.<sup>6</sup>

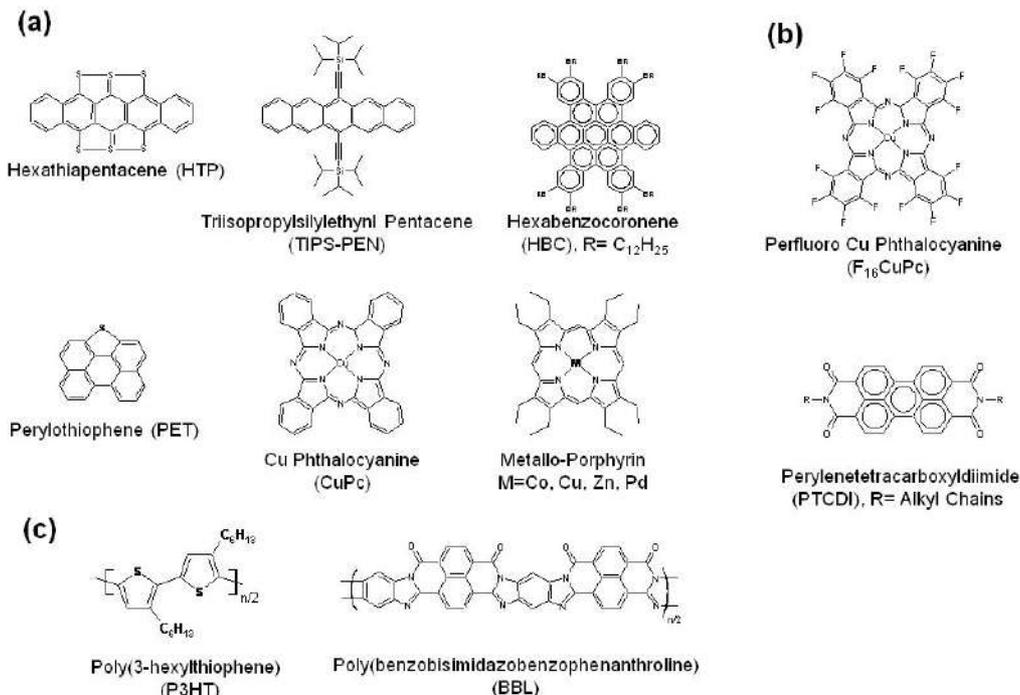


그림 2. 일차원 나노와이어 결정을 형성할 수 있는 단분자(a) p-형, (b) n-형 및 고분자 (c) 반도체의 예.<sup>8</sup>

(PVT) 방법을 이용하여 일차원 단결정을 제조할 수 있다. 이는 유기 반도체 소스를 유리관 한쪽 끝에서 가열하여 승화된 분자가 carrier gas에 의해 이동하다가 온도 구배에 의해 분자들이 재결정되는 원리이다.<sup>9</sup> Face-to-edge 형태로 배열되는 rubrene, pentacene 등의 유기 반도체는 2차원 판상 형태의 단결정을 형성하나, PTCDI (perylene-tetracarboxyldiimide), CuPC (Cu phthalocyanine), F<sub>16</sub>CuPC 등  $\pi$ - $\pi$  상호인력이 강한 분자들은 일차원 나노와이어 형태의 단결정으로 성장하는 경향을 보인다(그림 3). PVT 방법을 이용하면 기판 위에 나노와이어를 바로 성장시켜 소자를 제조하는 것이 불가능하지만, 승화 과정을 거치면서 고순도의 단결정 나노와이어를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

용액공정을 이용한 인쇄공정을 통하면, 저가형 유기전자소자의 개발이 가능하다. 이에 최근 들어 유기 반도체의 용매에 대한 용해도 및 용매의 증발속도, 박막 형성 과정 등의 용액조건을 제어하여 유기 반도체 나노와이어를 제조하는 방법이 소개되고 있다. 한 예로서 용해도가 낮

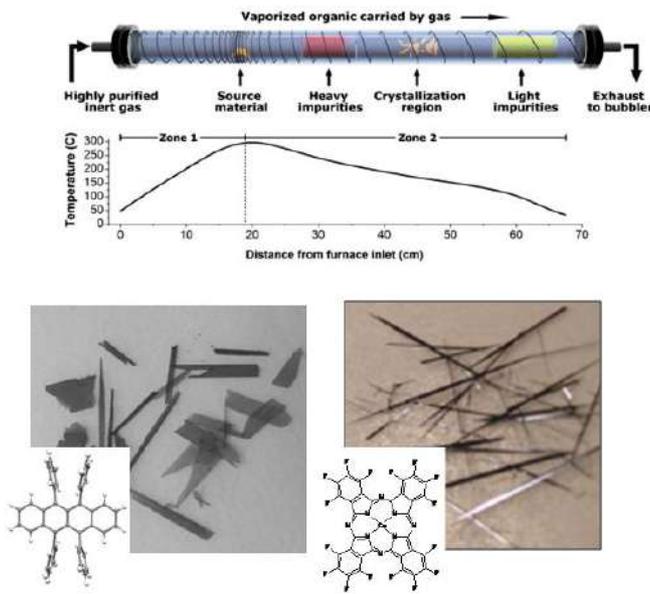


그림 3. (a) 유기 반도체 단결정 성장을 위한 physical vapor transport (PVT) 장치,<sup>9</sup> PVT 방법으로 성장된 (b) rubrene 일차원 판상 단결정과 (c) F<sub>16</sub>CuPC 일차원 단결정 막대의 비교.

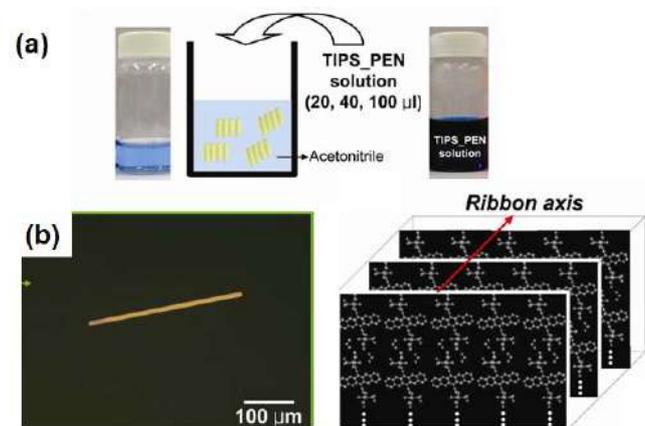


그림 4. (a) TIPS-PEN 단결정 형성 과정 모식도 및 (b) 성장된 TIPS-PEN 단결정 마이크로 리본의 광학현미경 사진과 분자배향 모식도.<sup>7</sup>

은 용매(nitrobenzene, *o*-dichlorobenzene)에 HTP를 가열하여 용해시킨 후 서서히 냉각하면 자기조립에 의해 나노와이어가 분산된 용액을 얻을 수 있다.<sup>6</sup> 또한 가용성 용매와 비가용성 용매의 혼합을 이용하여 나노와이어를 제조할 수도 있다. TIPS-PEN이 용해되어 있는 용액(chloroform)을 비가용성 용매(acetonitrile)에 희석하여 서서히 용매를 증발시키면 기판 위에 그림 4와 같이 마이크로 크기로 성장한 TIPS-PEN 단결정 리본을 제조할 수 있다.<sup>7</sup> 유사한 방법으로 n형 반도체인 perylenetetracarboxyldiimide (PTCDD) 용액에 비가용성 용매를 첨가하여 PTCDD 나노와이어가 분산된 용액을 만들 수 있다.<sup>2</sup> 대표적인 discotic liquid crystal 공액분자인 hexa-peri-hexabenzocoronene (HBC) 유도체 또한 분자 구조와 용매와의 상호작용에 따라 튜브형, helical 구조 등의 나노와이어 자기조립체를 형성할 수 있다고 보고되었다.<sup>10-14</sup> 유기 반도체의 자기조립에 대해 많은 연구가 이루어지고 있으나, 아직까지 유기 반도체 나노와이어의 지름과 길이, 구조 등을 제어할 수 있는 방법에 대한 연구는 미흡하다. Alumina 템플레이트를 이용하여 나노와이어의 길이 및 크기를 제어하고자 하는 시도가 이루어지고 있으나, 자기조립된 나노와이어의 분자배향을 제어하지는 못하였다.<sup>15,16</sup>

## 2.2 고분자 반도체

### 2.2.1 고분자 반도체 단결정 나노막대

고분자는 단량체가 사슬로 연결되어 있으므로 결정화 거동에서 기핵(nucleation)과 결정성장 과정이 경쟁하게 되어 단분자에 비해 자기조립 구조체를 형성하기 어렵다.<sup>17</sup> 특히, 고분자 반도체는 유연한 주사슬을 가지고 있는 일반 결정성 고분자와 달리, 주사슬이 단일결합과 이중결합이 교대로 이루어진 공액구조로 이루어져 있어 결정화되기 어려운 반결정성(semi-crystalline) 고분자로 분류되고 있다. 따라서 고분자 반도체 결정을 형성하는 것은 매우 어려울 것으로 예상되고 있다. 최근 드물게 고분자 반도체 단결정을 제조하여 결정 속 분자의 배향에 대해 연구한 결과가 발표되었다. 대표적인 고분자 반도체인 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)는 용액상에서 온도를 높였다가 천천히 낮춰 결정화시키는 방법으로 단결정을 제조할 수 있다(그림 5(a)).<sup>18</sup> 투과전자현미경(transmission electron microscopy: TEM)의 전자회절(electron diffraction) 패턴을 분석한 결과, 단결정 내에 P3HT의 주사슬은 단결정 막대의 길이방향에 수직인 방향으로 펼쳐져 있으며 막대의 길이 방향으로 분자들이  $\pi$ - $\pi$  중첩을 이루며 정렬되어 있다는 것이 확인되었다. 이 연구결과와는 상반되게 solvent annealing을 통해 제조된 poly(3-octylthiophene) (P3OT) 단결정 막대는 P3HT와 달리 고분자의 주사슬이 막대의 길이방향으로 펼쳐지면서 규칙적 배열을 이뤄 막대 성

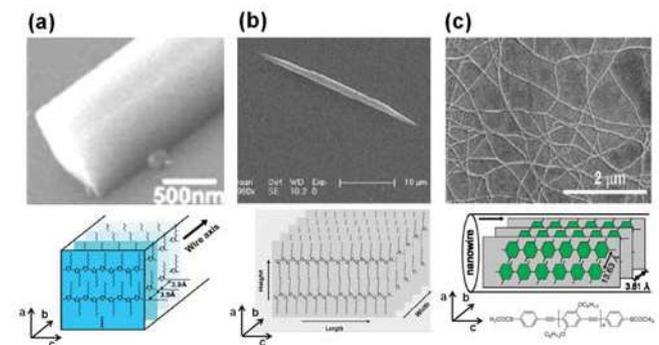


그림 5. 고분자 반도체 단결정 와이어의 모습 (a) P3HT,<sup>18</sup> (b) P3OT,<sup>19</sup> 및 (c) poly(para-phenylene ethylene) 유도체.<sup>20</sup>

장방향과 수직방향으로  $\pi$ - $\pi$  stacking되어 있는 것으로 나타났다(그림 5(b)).<sup>19</sup> 또한, 끝가지에 thioacetate기를 가지는 poly(para-phenylene ethylene) 유도체는 나노와이어 단결정을 형성할 때, 나노와이어의 길이방향으로 주사슬이 펼쳐진 구조를 가지는 것으로 확인되었다(그림 5(c)).<sup>20</sup> 이처럼 발표되고 있는 고분자 반도체의 단결정은 모두 일차원 나노막대, 나노와이어 형태를 보여주고 있으나, 분자의 구조 및 단결정 형성 방법에 따라 각기 다른 분자배향과 결정성장 방향을 지니는 것으로 보고되고 있다. 아직까지 고분자 반도체의 결정화 메커니즘에 대해서는 명확히 밝혀지지 않고 있으며, 고분자 반도체의 결정화 과정에서 기핵 및 결정성장 방향, 고분자 주사슬의 접힘(folding) 현상, 단결정 막대의 성장방향과 분자의  $\pi$ - $\pi$  stacking과의 상관관계 등에 대한 보다 근본적인 연구가 필요하다.

### 2.2.2 고분자 반도체 나노와이어

비교적 높은 결정성을 가지는 고분자 반도체 poly(3-alkylthiophene) (P3AT)는 용액공정을 이용하여 쉽게 나노와이어를 형성할 수 있다. 최초의 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 나노와이어는 용해도가 낮은 용매(예, cyclohexanone, *n*-dodecane)에 가열하여 P3HT를 녹인 후 서서히 온도를 낮추어 결정화시키는 방법으로 형성되었으며, 두께, 폭(width)은 각각 5 nm, 15~20 nm, 길이는 ~10  $\mu$ m로 관찰되었다(그림 6(a)).<sup>21</sup> 현재까지 이와 비슷한 크기를 지닌 P3HT 나노와이어가 주로 관찰되고 있으며, 이러한 나노와이어는 P3HT가 2~3층으로 쌓여, 나노와이어의 길이방향으로  $\pi$ - $\pi$  stacking되어 있는 그림 6(a)와 같은 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 여기서 사용된 P3HT( $M_w$  29,000 g/mol)의 사슬 전체가 펼쳐진 길이(contour length(65 nm))와 나노와이어의 폭(15~20 nm)을 비교해 보면, 나노와이어 안에 P3HT 사슬이 접히면서 결정화된다는 것을 예상할 수 있다. 예전에는 공액구조를 가지고 있는 P3HT 주사슬의 folding에 대해 논란의 여지가 있었으나, 최근 주사탐침현미경(scanning tunneling microscopy: STM)을 이용하여 실제 P3HT 사슬이 highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) 표면 위에 접히면서 배열된 모습이 관찰되면서 P3HT 결정화 과정에 사슬이 folding 되었을 가능성을 뒷받침해주고 있다(그림 6(c)).<sup>22</sup> 또한 P3HT의 분자량에 따른 나노와이어 폭의 변화를 살펴본 결과, 분자량이  $M_n$  10,000 미만일 경우 분자량이 증가함에 따라 나노와이어의 폭 또한 증가하며, P3HT 사슬의 contour length와 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 분자량이  $M_n$  10,000 이상인 경우에는 분자량이 증가하여도 나노와이어 폭은 15 nm에서 더 이상 증가하지 않는 결과를 보였다(그림 6(b)).<sup>23</sup> 이는 낮은 분자량을 가지는 P3HT는 사슬이 모두 펼쳐진 형태로 나노와이어를 형성하나 분자

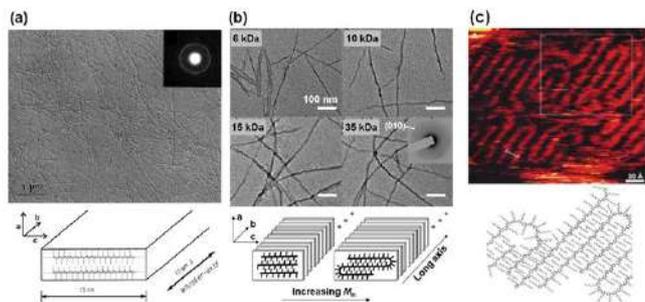


그림 6. (a) P3HT 나노와이어의 모습 및 모식도,<sup>21</sup> (b) 분자량에 따른 P3HT 나노와이어의 형태 및 분자배열 모식도,<sup>23</sup> (c) HOPG 위에 자기조립된 P3HT의 STM 이미지.<sup>22</sup>

량이  $M_n$  10,000 이상 길어지면 사슬이 접히면서 결정화될 수 있다는 것을 간접적으로 보여주는 결과이다.

P3AT 나노와이어의 형성에 있어서 용매의 선택은 매우 중요하다. 상온에서 P3HT를 잘 녹이지 못하는 *p*-xylene, anisole, dichloromethane 등의 용매에 P3HT를 가열하여 녹인 후 상온으로 서서히 온도를 낮추면 P3AT는 용액상에서 용매와의 불안정한 상호작용을 줄이기 위해 서로 뭉치게 되는데, 이때  $\pi$ - $\pi$  상호작용에 의해 규칙적인 배열을 가지면서 나노와이어로 성장하는 것으로 이해되고 있다.<sup>24</sup> 이러한 과정에서 P3HT 용액의 색은 오렌지에서 적갈색으로 변하게 되며, P3HT 용액의 UV-visible 흡수 스펙트럼은 장파장으로 이동하면서 500~620 nm 사이에  $\pi$ - $\pi^*$  밴드 전이를 나타내는 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다(그림 7).<sup>25</sup> 이러한 현상은 P3AT가 완전히 용해되어 있는 용액에 비가용성 용매를 첨가해 주는 경우에 있어서도 같은 효과를 관찰할 수 있다.<sup>26,27</sup> P3AT의 결정화는 P3AT 분자의 coil-to-rod 구조 변화와 함께 기핵을 위한 분자간의 응집과정이 함께 작용하는 것으로 생각된다. 알킬기의 길이에 따른 P3AT의 결정성장을 살펴본 결과, 알킬 끝가지의 길이가 짧을수록 분자간의  $\pi$ - $\pi$  상호작용으로 인한 결정 핵의 생성이 빠른 반면, 끝가지의 길이가 길수록 분자가 펼쳐진 구조로의 전이 속도가 느려 기핵과정이 보다 낮은 온도에서 나타나는 것으로 보고되고 있다.<sup>24</sup>

P3HT 나노와이어의 모폴로지 및 분자배향은 용매의 선택에 따라 달라질 수 있다. 예로서 P3AT/chloroform 용액에 분자의 알킬기만을 용해시킬 수 있는 hexane을 첨가해 주면 P3AT는 helical 형태의 나노와이어를 형성한다는 결과가 보고된 바 있다.<sup>28</sup> 또한 1,3,5-trichlorobenzene (TCB)는 결정화되면서 P3HT의 규칙적 배열을 유도할 수 있는데, 이때 P3HT에 poor solvent인 pyridine을 첨가하면, 그림 8(a)와 같이 shish-kebab 모양의 독특한 나노와이어를 관찰할 수 있다.<sup>29</sup> “shish” 부분에는 TCB needle의 길이방향으로 P3HT 사슬이 배열되어 있으며, P3HT 나노와이어가 shish에서부터  $\pi$ - $\pi$  stacking 방향으로 성장한 나노와이어가 “kebab” 부분을 구성하고 있다. 이 외에도 solvent vapor 분위기하에서 스핀공정을 이용하여 P3HT 박막을 형성하면 P3HT 나노와이어를 얻을 수 있다. 이때 용매의 증기압을 증가시키면 P3HT 나노와이어의 길이가 길어지는 것이 관찰되었다.<sup>30</sup> 최근에는 P3BT 박막에 carbon disulfide(CS<sub>2</sub>) 증기를 이용하여 annealing 처리해 주면 P3BT 나노와이어가 spherulite를 이루고 있는 박막을 얻을 수 있다는 결과가 발표되었다(그림 8(b)).<sup>31</sup> 이렇

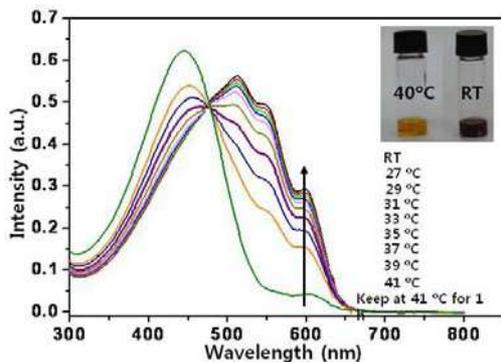


그림 7. 용액상 P3HT 나노와이어 형성과정에서 나타나는 UV-visible 스펙트럼과 용액의 색 변화(40 °C P3HT/dichloromethane 용액의 냉각에 따른 P3HT 나노와이어의 형성).<sup>25</sup>

게 형성된 P3BT 나노와이어는 전형적인 P3AT 나노와이어의 구조와 달리 P3BT의 주시슬이 기판에 수직으로 서있으며,  $\pi-\pi$  stacking 방향과 와이어의 성장방향이 일치하는 것으로 나타났다.

고분자 반도체와 다른 특성을 가지는 고분자와의 블렌드 또는 공중합체는 고분자 반도체의 자기조립 특성을 제어하는데 효과적일 수 있다. 절연성 고분자인 polystyrene(PS)과 P3HT의 블렌드는 두 고분자의 잘 섞이지 않는 성질 때문에 **그림 9(a)**와 같이 두 고분자가 나노상으로 수평 상분리된 형태를 볼 수 있다. 그러나 PS/P3HT 블렌드 용액에 선택적으로 P3HT에 대해서만 비가용성인 용매를 첨가해주면 PS 매트릭스에 P3HT 결정성 나노와이어가 분산되어 있는 박막을 얻을 수 있다(**그림 9(b)**).<sup>25-27</sup> 두 고분자를 블록공중합체로 만들 경우에는, 중심부에 P3HT가 자기조립되고 그 바깥을 PS 부분이 감싸고 있는 core-shell 나노와이어를 형성할 수 있다고 보고되었다.<sup>32</sup> 비슷한 예로 비정질 고분자인 poly(methyl acrylate)와 P3HT의 공중합체 또한 상분리 과정에서 나노와이어를 형성할 수 있는 것으로 보고되었다.<sup>33</sup> 그러나 이후 결까지 알킬기의 길이만이 다를 뿐 잘 섞일 수 있는 두 P3AT의 블록공중합체의 경우에 있어서도(예: P3BT-co-P3OT) 결정성 나노와이어가 관찰되었다.<sup>34</sup> 이러한 고분자 반도체 공중합체에 있어서 상분리 및 자기조립 메커니즘에 대해서는 향후 연구가 필요한 부분이다. P3AT 외에도 polyphenylenevinylene, polyfluorenes, poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bithiophene)] [F8T2], poly(3,3-didodecyl quarter thiophene) (PQT-12) 등의 고분자 반도체 결정성 나노와이어에 대해서도 많은 연구결과가 보고되고 있다.<sup>24,35-38</sup> 최근에는 탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)를 혼합하여 CNT

표면에서 P3HT의 자기조립을 유도함으로써 P3HT 나노와이어가 CNT에 수직한 방향으로 성장할 수 있다는 결과가 발표되어 탄소소재와의 복합소재로의 응용 가능성 또한 기대되고 있다.<sup>39</sup>

### 3. 유기 반도체 나노와이어 응용소자

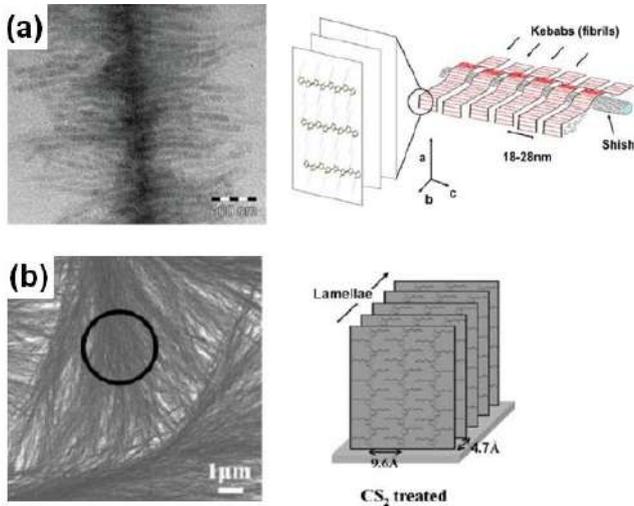
#### 3.1 전계효과 트랜지스터

전계효과 트랜지스터(field-effect transistors: FETs)는 반도체층, 절연체층(유전층)과 더불어 게이트, 소스, 드레인 세 전극으로 구성된 스위칭 소자로, 유기 반도체 나노와이어의 전하이동도(carrier mobility)를 측정하는데 가장 널리 이용되고 있다. 일반적으로 사용되는 나노와이어 트랜지스터는 **그림 10**과 같이 유기 반도체 단결정 리본을 반도체층으로 사용하고, 도핑된 Si/SiO<sub>2</sub>(300 nm) 기판을 게이트 전극과 절연층으로, 소스/드레인 전극은 금속을 증착하여 제작한다. TIPS-PEN과 같이 정공(hole)의 이동이 전기전도를 유도할 경우, 게이트에 (-) 전압을 가하면 절연층에 분극이 일어나 절연체층에 인접한 반도체층에 정공이 밀집되고, 이때 드레인에 (-) 전압을 인가하면 정공이 소스에서 드레인으로 흐르며 소자가 구동된다. FETs의 전하이동도(field-effect mobility) ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )는  $V_{DS}$ (drain voltage)  $\geq V_{GS}$ (gate voltage)인 saturation 영역에서 다음 식에 의해  $\sqrt{I_{DS}}$ 와  $V_{GS}$ 의 plot에서 그 기울기로부터 쉽게 계산할 수 있다.

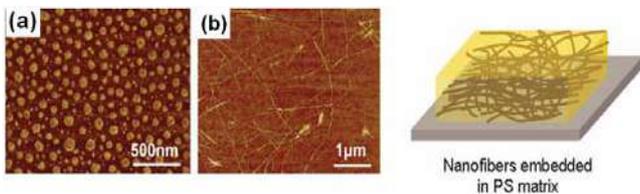
$$I_{DS} = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_{DS} - V_T)^2$$

( $I_{DS}$ : 소스와 드레인 전극 사이에 흐르는 전류,  $W$ : 채널 폭(channel width),  $L$ : 채널 길이(channel length),  $C_i$ : 절연막의 단위면적당 캐패시턴스(capacitance) 단일 나노와이어 트랜지스터의 경우 채널의 길이와 폭은 와이어의 길이와 폭으로 생각할 수 있으나, 나노와이어가 네트워크를 이루고 있는 경우 이를 정의하기 어려우며, 일반적으로 소스와 드레인 전극 사이의 길이와 폭을 대입하여 전하이동도를 계산하고 있다.

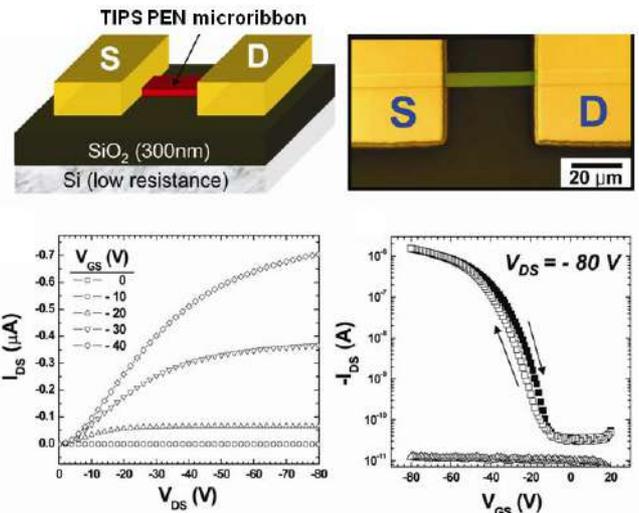
분자의 어긋난 배향이 최소화되어 있는 유기 반도체 나노와이어는 무



**그림 8.** (a) Shish-Kebab 형태로 성장된 P3HT 나노와이어의 모습.<sup>29</sup> (b) CS<sub>2</sub>를 이용한 annealing으로 형성된 P3BT 나노와이어의 형태.<sup>31</sup>



**그림 9.** P3HT/PS 블렌드 박막의 상분리를 보여주는 AFM 이미지. (a) P3HT의 나노상 상분리 모습, (b) P3HT 나노와이어가 PS 매트릭스에 분산되어 있는 모습 및 모식도.<sup>25-27</sup>



**그림 10.** TIPS-PEN 단결정 마이크로 리본 트랜지스터의 형태 및 전기적 특성.<sup>7</sup>

정형 박막에 비해 높은 전하이동도를 보여준다. 단일 P3HT 나노와이어는 스펀코팅 공정으로 형성된 박막( $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )에 비해 높은 전하이동도( $0.06 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )를 가지는 것으로 확인되었다.<sup>40</sup> P3HT 단결정 나노막대 또한 매우 우수한 전기전도도( $0.5 \sim 0.9 \text{ M}\Omega$ )를 보여주었다.<sup>18</sup> P3AT 나노와이어의 전하이동도는 알킬기의 길이에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보고되었으며, 나노와이어 네트워크 형성 시 나노와이어 간의 전하이동은 높은 활성화에너지(activation energy)를 필요로 한다는 것이 보고되었다.<sup>41</sup> 최근에는 고분자 블렌드의 상분리를 이용하여 절연성 고분자 PS 매트릭스에 P3HT 나노와이어 네트워크를 분산시킨 구조를 형성함으로써 고가의 P3HT 함량을 낮추고 소자의 환경안정성을 향상시킨 트랜지스터가 소개되었다.<sup>25-27</sup> 이러한 P3HT 나노와이어/PS 블렌드 구조는 잉크젯 인쇄를 통해서도 형성이 가능하여 향후 고분자 나노와이어 블렌드 소재가 인쇄전자 분야에도 중요해질 것으로 기대되고 있다.<sup>27</sup>

단분자 유기 반도체의 나노와이어는 대부분 단결정에 가까운 결정성을 보이며, 길이방향으로 분자의  $\pi$ - $\pi$  stacking이 이루어져 있으며 나노와이어를 통해 우수한 전하이동 특성을 기대할 수 있다. 실제로 TIPS PEN 단결정 리본은 무정형 실리콘 반도체에 준하는 우수한 전하이동도를 가지는 것으로 확인되었다( $1.42 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (그림 10).<sup>7</sup> 이 외에도 용액공정으로 형성된 hexabenzocoronene (HBC), HTP 나노와이어 트랜지스터 또한 각각  $0.02, 0.27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 높은 전하이동도를 보여주고 있다.<sup>16</sup> 특히 이런 나노와이어는 유기 반도체 단결정에 비해 쉽게 부서지지 않아 flexible 트랜지스터로 응용할 수 것으로 기대된다.<sup>6</sup> 기상 증착으로 형성된 나노와이어 단결정의 경우, Copper phthalocyanine (CuPc)와 peryloothiophene에 있어서  $0.1$ 에서  $0.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  정도의 높은 전하이동도를 가지는 것으로 알려졌다.<sup>3,42</sup>

대부분의 유기 반도체 나노와이어 트랜지스터는 p형 유기 반도체에 대해 주로 시도되었으며, n형 유기 반도체 나노와이어에 대한 연구 결과는 많지 않다. 대표적인 n형 유기 반도체 PTCDI의 나노와이어 네트워크는 전하이동도가  $\sim 0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  정도로 확인되었다.<sup>2</sup> PTCDI 나노와이어 트랜지스터는 p형 HTP 나노와이어 트랜지스터와 함께 우수한 성능을 보이는 인버터(inverter)를 제조할 수 있다(그림 11(a)). 또한 n형 고분자 반도체인 poly (benzobisimidazobenzophenanthroline) (BBL)은 사슬이 판상구조로 이루어져 있어 사슬이 구부러지지 못하고 나노와이어의 길이방향으로 주사슬이 펼쳐져 있는 형태로 자기조립되며,  $0.007 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 전하이동도를 가지는 것으로 보고되었다.<sup>43</sup> 또한 기판 위에 단결정 나노와이어로 성장된  $\text{F}_{16}\text{CuPC}$ 는  $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 높은 전하이동도를 나타내었다.<sup>4</sup> 최근에는 기판 위에 성장된 p형 CuPC 단결정 나노와이어 위에 n형  $\text{F}_{16}\text{CuPC}$ 를 PVT 방법으로 기상증착하면 선택적으로 CuPC 단결정 나노와이어 위에  $\text{F}_{16}\text{CuPC}$  단결정 나노와이어가 자기조립되어 P-N 접합 단결정 나노와이어를 제조할 수 있다는 것이 보고되었다(그림 11(b)).<sup>44</sup> 이러한 P-N 접합 구조 나노와이어를 이용하면 양방향성 트랜지스터(ambipolar transistor) 뿐만 아니라 태양전지로도 응용 가능하다는 것이 확인되었다.

### 3.2 유기태양전지

최근 유기태양전지는 저렴한 제조단가 및 공정의 용이성으로 인하여 친환경적인 대체에너지원으로 널리 연구되고 있다. 유기태양전지는 유기 반도체 광활성층에서 빛의 흡수로 생성된 정공과 전자가 각각 음극과 양극으로 이동하면서 전지로서 역할을 하게 된다. 이러한 광활성층은 전자주게(electron donor)와 전자받게(electron accep-

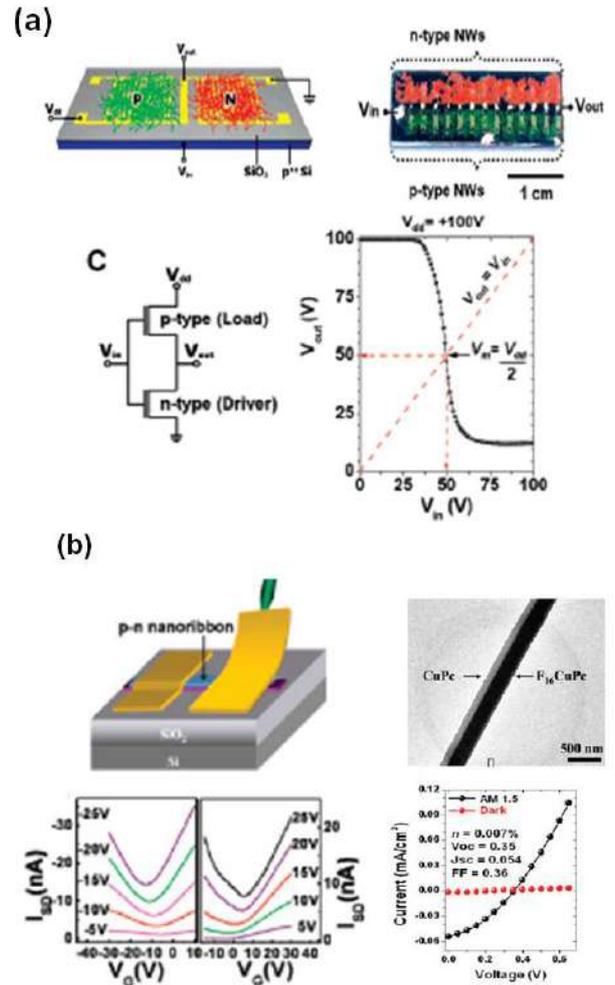
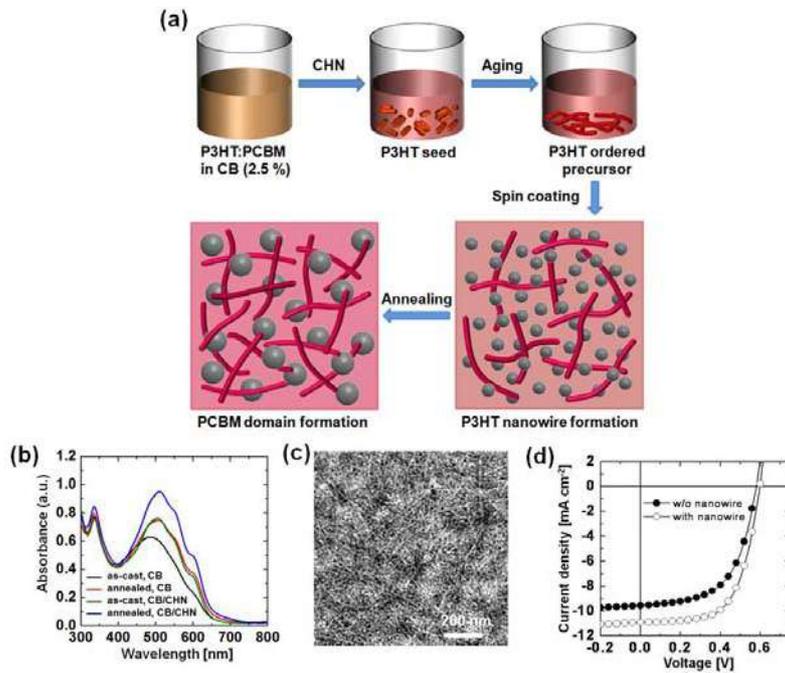


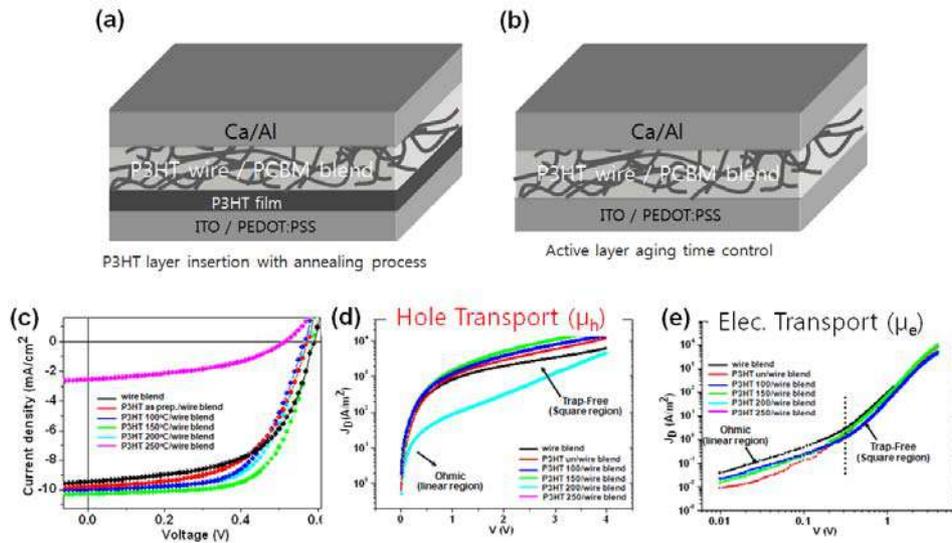
그림 11. (a) n형 PTCDI 나노와이어와 p형 HTP 나노와이어로 구성된 인버터의 모습 및 특성,<sup>2</sup> (b) p-n 접합 CuPC/ $\text{F}_{16}\text{CuPC}$  단결정 나노와이어 모습과 이를 이용한 양방향 트랜지스터 및 태양전지 특성.<sup>44</sup>

tor)의 접합으로 이루어지는데 전자주게로는 광흡수도가 우수한 poly-thiophene 계열의 고분자 반도체가, 전자받게(electron acceptor)로는 fullerene 유도체, 대표적으로는 PCBM ([6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester)이 주로 사용되고 있다.<sup>45</sup> 전자주게와 전자받게의 혼합을 통해 계면을 극대화시킨 이중접합구조(bulk heterojunction)로 광활성층을 구성한 유기태양전지는 높은 광전환효율(power conversion efficiency)을 가지는 것으로 보고되고 있다.<sup>46</sup> 특히, 이중접합구조 유기태양전지의 성능은 전자주게와 전자받게 물질의 결정화도와 상분리에 따라 크게 달라지며, 이를 제어하기 위해 열 또는 용매 증기를 이용한 annealing 방법이 주로 사용되고 있다.<sup>47,48</sup> 그러나 이러한 annealing 공정은 제조 공정에 변수가 많으므로 이를 대체할 수 있는 공정에 대한 연구가 진행이 되고 있다. 이에 반해 유기 반도체 나노와이어는 결정화도가 우수하고 제조 공정이 비교적 단순하여 이를 유기태양전지의 광활성층에 이용하고자 하는 노력이 이루어지고 있다.<sup>49</sup>

대표적인 전자주게 고분자 반도체인 P3AT은 비교적 낮은 용해도 특성을 보이는 xylene, toluene, methylene chloride, cyclohexanone 등의 유기용매에 용해시켜 쉽게 나노와이어를 제조할 수 있다.<sup>49-55</sup> 이러한 특성을 이용하여 P3HT/PCBM 용액의 용해도를 chlorobenzene



**그림 12.** (a) 혼합용매를 이용한 P3HT 나노와이어 제조 과정, (b) P3HT 나노와이어 형성 및 100 °C annealing에 따른 광활성층의 UV-vis 스펙트럼, (c) P3HT 나노와이어를 적용한 광활성층의 TEM 이미지, (d) P3HT 나노와이어의 적용에 따른 태양전지 성능의 변화.<sup>54</sup>



**그림 13.** 폴리티오펜 나노와이어를 이용한 유기태양전지 소자의 그림: (a) P3HT 삽입층을 넣은 소자 및 (b) P3HT 삽입층을 넣지 않은 소자, 폴리티오펜 나노와이어를 적용한 전기적 특성 결과: (c) J-V결과, (d) 정공 소자의 압전류 결과, (e) 전자 소자의 압전류 결과.<sup>55</sup>

과 cyclohexanone의 혼합용매로 조절하여 P3HT 나노와이어와 PCBM이 혼합되어 있는 광활성층을 제조할 수 있다(그림 12(a)).<sup>54</sup> Chlorobenzene-cyclohexanone 혼합용매를 이용한 결정성 P3HT 나노와이어의 형성은 UV-vis 스펙트럼의 변화(그림 12(b))와 GI-XD (grazing incident X-ray diffraction)의 (100) 회절의 증가로부터 확인할 수 있었다.<sup>54,56</sup> 이렇게 형성된 P3HT 나노와이어/PCBM 혼합층을 100 °C에서 annealing하여 PCBM의 상분리를 정밀하게 제어하면 4% 이상의 광전환효율을 가지는 유기태양전지를 제조할 수 있다(그림 12(c), (d)).<sup>54</sup> 이때 정공과 전자의 이동도는 각각  $1.6 \times 10^{-3}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 나타났다. 이는 나노와이어와 annealing을 적용하지 않은 광활성층의 정공 및 전자의 이동도( $4.1 \times 10^{-5}$ ,  $2.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$

$\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )에 비하여 전하이동도가 크게 향상되었을 뿐만 아니라, 정공과 전자의 이동도가 균형을 이뤄 유기태양전지 구동 시에 발생할 수 있는 전하의 축적이 일어나지 않고 전극으로의 전하 이동이 원활한 것으로 나타났다. 나노와이어의 적용으로 정공과 전자의 이동경로가 잘 확보가 되어 광활성층의 두께는 약 300 nm까지 두꺼워질 수 있었고 빛의 흡수 및 여기자(exciton)의 생성, 여기자의 분리와 이동이 모두 원활한 유기태양전지를 제조할 수 있었다.<sup>54,57</sup>

한편 P3HT 용액의 온도를 낮추어 용해도를 제어하여 나노와이어를 제조할 수 있다. P3HT용액의 온도를 서서히 낮추면 P3HT가 나노와이어 형태로 자기조립되어 상온에서 P3HT 나노와이어가 발달하여 결정화도가 더욱 증가한다(그림 13(a), (b)).<sup>55</sup> 이러한 특성은 UV-vis 결

과로 잘 나타나며 시간이 지날수록 P3HT가 결정화되었을 때의 특성인 장파장으로의 이동 및 진동특성(vibronic shoulder)의 향상을 보여준다.<sup>55,56</sup> 이로써 유기태양전지 광활성층의 정공과 전자 이동도가 높아지므로 광전환효율 또한 3% 수준으로 향상되었다. 이후 P3HT 층으로 유기태양전지의 음극과 광활성층 사이의 계면을 보완하고 annealing하였을 때 정공 및 전자의 이동도가 증가하며 3.9% 수준의 광전환효율을 얻을 수 있었다(그림 13(c), (d), (e)).<sup>57</sup> 이와 같이 유기 반도체 나노와이어의 우수한 광학적/전기적 특성을 활용하면 유기태양전지의 효율을 효과적으로 향상시킬 수 있기 때문에 이를 이용한 연구가 더욱더 증가할 것으로 기대된다.

#### 4. 결론

유기 반도체의  $\pi$ - $\pi$  상호 작용에 의한 일차원 나노와이어의 형성은 그 독특한 형태 및 구조적 특성으로 인해서 많은 주목을 받고 있다. 특히 나노와이어는 그 구조적 결정성으로 인해, 우수한 광학적/전기적 특성을 보이기 때문에 이를 활용하면 유기전자소자의 성능향상에 획기적으로 기여할 수 있을 것이라 기대된다. 이를 위해서는 분자의 구조 및 제조방법을 달리하였을 때 형성된 나노와이어의 구조를 체계적으로 분석하여 나노와이어의 형성메커니즘을 규명하기 위한 연구가 필요할 것이다. 나아가 나노와이어의 패턴, 방향성을 제어할 있는 기술의 개발은 소자의 직접화를 가능하게 하고, 유기 반도체 나노와이어의 응용성을 더욱 확대시킬 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. S. X. Xiao, J. Y. Tang, T. Beetz, X. F. Guo, N. Tremblay, T. Siegrist, Y. M. Zhu, M. Steigerwald, and C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10700 (2006).
2. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, C. Reese, J. M. Hancock, Y. Xiong, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **7**, 2847 (2007).
3. Q. X. Tang, H. X. Li, M. He, W. P. Hu, C. M. Liu, K. Q. Chen, C. Wang, Y. Q. Liu, and D. B. Zhu, *Adv. Mater.*, **18**, 65 (2006).
4. Q. X. Tang, H. X. Li, Y. L. Liu, and W. P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14634 (2006).
5. T. Minari, M. Seto, T. Nemoto, S. Isoda, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 123501 (2007).
6. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, X. M. Lu, Y. J. Xiong, S. A. Jenekhe, Z. N. Bao, and Y. N. Xia, *Nano Lett.*, **7**, 668 (2007).
7. D. H. Kim, D. Y. Lee, H. S. Lee, W. H. Lee, Y. H. Kim, J. I. Han, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **19**, 678 (2007).
8. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Mater. Today*, **11**, 38 (2008).
9. C. Reese and Z. N. Bao, *Mater. Today*, **10**, 20 (2007).
10. L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend, and J. D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119 (2001).
11. M. D. Watson, F. Jackel, N. Severin, J. P. Rabe, and K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1402 (2004).
12. M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, and K.

- Mullen, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4286 (2005).
13. W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, M. Niki, N. Ishii, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8284 (2005).
14. J. P. Hill, W. S. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, and T. Aida, *Science*, **304**, 1481 (2004).
15. D. O'Carroll, I. Lieberwirth, and G. Redmond, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 180 (2007).
16. G. A. O'Brien, A. J. Quinn, D. A. Tanner, and G. Redmond, *Adv. Mater.*, **18**, 2379 (2006).
17. J. A. Lim, F. Liu, S. Ferdous, M. Muthukumar, and A. L. Briseno, *Mater. Today*, **13**, 14 (2010).
18. D. H. Kim, J. T. Han, Y. D. Park, Y. Jang, J. H. Cho, M. Hwang, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **18**, 719 (2006).
19. X. L. Xiao, Z. J. Hu, Z. B. Wang, and T. B. He, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 14604 (2009).
20. H. L. Dong, S. D. Jiang, L. Jiang, Y. L. Liu, H. X. Li, W. P. Hu, E. J. Wang, S. K. Yan, Z. M. Wei, W. Xu, and X. Gong, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17315 (2009).
21. K. J. Ihn, J. Moulton, and P. Smith, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **31**, 735 (1993).
22. E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, and P. Bauerle, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **39**, 2680 (2000).
23. J. H. Liu, M. Arif, J. H. Zou, S. I. Khondaker, and L. Zhai, *Macromolecules*, **42**, 9390 (2009).
24. S. Samitsu, T. Shimomura, S. Heike, T. Hashizume, and K. Ito, *Macromolecules*, **41**, 8000 (2008).
25. L. Z. Qiu, W. H. Lee, X. H. Wang, J. S. Kim, J. A. Lim, D. Kwak, S. Lee, and K. Cho, *Adv. Mater.*, **21**, 1349 (2009).
26. L. Z. Qiu, X. Wang, W. H. Lee, J. A. Lim, J. S. Kim, D. Kwak, and K. Cho, *Chem. Mater.*, **21**, 4380 (2009).
27. J. A. Lim, J.-H. Kim, L. Qiu, W. H. Lee, H. S. Lee, D. Kwak, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3292 (2010).
28. N. Kiriy, E. Jahne, H. J. Adler, M. Schneider, A. Kiriy, G. Gorodyska, S. Minko, D. Jehnichen, P. Simon, A. A. Fokin, and M. Stamm, *Nano Lett.*, **3**, 707 (2003).
29. M. Brinkmann, F. Chandezon, R. B. Pansu, and C. Julien-Rabant, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2759 (2009).
30. D. H. Kim, Y. D. Park, Y. Jang, S. Kim, and K. Cho, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 834 (2005).
31. G. H. Lu, L. G. Li, and X. N. Yang, *Adv. Mater.*, **19**, 3594 (2007).
32. J. S. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, and R. D. McCullough, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **41**, 329 (2001).
33. G. Sauve and R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, **19**, 1822 (2007).
34. P. T. Wu, G. Q. Ren, C. X. Li, R. Mezzenga, and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **42**, 2317 (2009).
35. P. Samori, V. Francke, T. Mangel, K. Mullen, and J. P. Rabe, *Opt. Mater.*, **9**, 390 (1998).
36. S. Samitsu, T. Shimomura, and K. Ito, *Thin Solid Films*, **516**, 2478 (2008).
37. C. R. G. Grenier, W. Pisula, T. J. Joncheray, K. Mullen, and J. R. Reynolds, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **46**, 714 (2007).

38. H. Simmonds, N. Bennett, M. Elliott, and E. Macdonald, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27**, 831 (2009).
39. J. H. Liu, J. H. Zou, and L. Zhai, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1387 (2009).
40. J. A. Merlo and C. D. Frisbie, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2674 (2003).
41. S. Samitsu, T. Shimomura, S. Heike, T. Hashizume, and K. Ito, *Macromolecules*, **43**, 7891 (2010).
42. Y. M. Sun, L. Tan, S. D. Jiang, H. L. Qian, Z. H. Wang, D. W. Yan, C. G. Di, Y. Wang, W. P. Wu, G. Yu, S. K. Yan, C. R. Wang, W. P. Hu, Y. Q. Liu, and D. B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1882 (2007).
43. A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, P. J. Shamberger, F. S. Ohuchi, Z. N. Bao, S. A. Jenekhe, and Y. N. Xia, *Chem. Mater.*, **20**, 4712 (2008).
44. Y. J. Zhang, H. L. Dong, Q. X. Tang, S. Ferdous, F. Liu, S. C. B. Mannsfeld, W. P. Hu, and A. L. Briseno, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11580 (2010).
45. B. C. Thompson and J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **47**, 58 (2008).
46. X. N. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen, *Nano Lett.*, **5**, 579 (2005).
47. G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.*, **4**, 864 (2005).
48. W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
49. S. Berson, R. De Bettignies, S. Bailly, and S. Guillerez, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1377 (2007).
50. Y. D. Park, H. S. Lee, Y. J. Choi, D. Kwak, J. H. Cho, S. Lee, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1200 (2009).
51. A. J. Moule and K. Meerholz, *Adv. Mater.*, **20**, 240 (2008).
52. L. G. Li, G. H. Lu, and X. N. Yang, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1984 (2008).
53. T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B. L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, and H. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2047 (1998).
54. J. H. Kim, J. H. Park, J. H. Lee, J. S. Kim, M. Sim, C. Shim, and K. Cho, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7398 (2010).
55. J. S. Kim, J. H. Lee, J. H. Park, C. Shim, M. Sim, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, published on-line, DOI: 10.1002/adfm.201000971 (2010).
56. P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Kohler, J. S. Wilson, J. S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Phys. Rev. B*, **67**, 064203 (2003).
57. P. W. M. Blom, V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, *Adv. Mater.*, **19**, 1551 (2007).