

고분자 태양전지의 결정구조와 특성의 상관성

김 정 용[†]

미네소타대학교 화학공학과
55455 미네소타주 미네아폴리스시 워싱턴가 421
(2007년 10월 15일 접수, 2007년 10월 30일 채택)

Correlation Between Crystal Structure and Properties in Polymer Solar Cells

Jung Yong Kim[†]

Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota, 421 Washington Ave. SE, Minneapolis, MN 55455
(Received 15 October 2007; accepted 30 October 2007)

요 약

지역규칙성 폴리3헥실티오펜과 용해성 플러렌 블렌드로 이루어진 벌크이종접합 고분자 태양전지를 제작하였다. 고분자 블렌드 필름에 대한 열처리 효과가 필름의 결정 구조와 자외선/가시광선 흡수스펙트럼에 주는 영향을 조사하였다. 그 후, 열처리에 의한 필름의 결정구조와 태양전지 효율의 상관관계를 연구하였다. 그 결과, 150 °C에서 열처리한 필름이 분자간 상호작용 및 결정성측면에서 최적이었으며, 이 때, 고분자 태양전지의 에너지 전환 효율은 3.2 %이었다.

Abstract – The bulk-heterojunction polymer solar cell based on regioregular P3HT (poly(3-hexylthiophene)) and PCBM (methanofullerene [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester) was fabricated. Annealing effects on the crystal structure of polymer–fullerene blends as well as the UV-VIS electronic absorption spectroscopy were investigated. The correlation between the crystal organization of bulk-heterojunction film and the power conversion efficiency of solar cell was studied. Resultantly, the polymer solar cell annealed on 150 °C for 30 min, showed both the enhanced molecular interactions and the optimized crystal structure and displayed the power conversion efficiency of 3.2 %.

Key words: Bulk-Heterojunction, Polymer Solar Cell, P3HT, PCBM, XRD

1. 서 론

공액고분자/플러렌 태양전지는 1992년 MEH-PPV poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)와 C₆₀ 플러렌(Buckminsterfullerene) 분자 사이의 광유도성 전자 전이 현상의 발견과 함께 시작되었다[1]. 그 후, 벌크이종접합(bulk-heterojunction: BHJ)의 개념이 소개되며, 소자 효율은 지속적으로 향상되었고, 그 결과 현재 4~6%의 에너지 전환 효율이 문헌에 발표되고 있다[2-8]. BHJ 층의 가장 중요한 핵심 요소는 나노-모폴로지라 할 수 있다. 왜냐하면, 유기 고분자 반도체 내에서의 엑시톤 확산거리가 10 nm~20 nm로 제한되어 있기 때문이다. 또한, 엑시톤이 계면에서 분리된 후 재결합(recombination)에 의한 손실을 최소화하고, 분리된 전하를 각 각의 전극으로 수송하기 위해선, 전자주개(donor)층과 전자받개(acceptor)층이 이원연속 상호침투형 네트워크 구조(bicontinuous interpenetrating network structure)를 이루어야만 한다[2, 3]. 따라서, 본 연구에서는 이러한 최적 구조를 통해 최상의 효율을 보여주었던 P3HT:PCBM BHJ

태양전지에 대하여, 각 열처리 온도에 따른 광활성 층의 결정구조 및 자외선/가시광선 흡수스펙트럼을 분석하고, 그 결과를 소자 효율과 비교함으로써, 이 분야의 체계적 기술 발전에 기여하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 재 료

지역규칙성 폴리3헥실티오펜(수평균분자량=32,072 g/mol, 질량평균분자량=64,160 g/mol, 분자량분포지표, PDI=2.0)과 용해성 플러렌(PCBM)을 리케금속(riek metals)과 아메리카염료(American dye sources)에서 각각 구입하였다. Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS: Baytron[®] P VP Al 4083)는 HC 스타크(H.C.Starck)로부터 구매하였다. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF₆)는 알파아에살(Alfa Aesar)에서 제공받았다. ITO 코팅된 유리(크기: 150×150×0.7 mm³, 면저항: 6±2 Ω/square)는 델타기술(Delta Technologies Ltd.)에서 구입하였다.

2-2. 소자 제작

패턴 된 ITO 기판에 PEDOT/PSS 용액을 4,000 rpm에서 코팅하

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jykim@cems.umn.edu

‡이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

여 30 nm~40 nm두께의 필름을 제작하였다. 그 위에 P3HT:PCBM 용액(3 wt.% 이염화벤젠 용액)을 600 rpm~700 rpm으로 코팅하였다[5]. 그 결과 약 200 nm 두께의 필름을 얻을 수 있었다. 그 후, 가열판(hot plate)에서 각각의 온도(상온~300 °C)로 열처리를 하였다(이 모든 과정은 아르곤분위기에서 진행하였다). 열처리된 고분자필름 위에 알루미늄을 증착하였다. 알루미늄의 두께는 100 nm가 되도록 조절하였다. 그 후, 최종 고분자 태양전지에 대하여 효율을 측정하였다. 이 때 광활성 면적은 약 0.1 cm²이었다.

2.3. 측 정

겔투과 크로마토그래피(GPC: Agilent 1,100)를 활용하여, 고분자의 분자량 및 분자량 분포를 측정하였다. 이 때, 폴리스티렌을 표준 물질로 활용하였다. 프로파일로미터(KLA Tencor P-10 profilometer)를 이용하여 필름두께를 측정하였다. X선 회절기(XRD: Bruker-AXS microdiffractometer with 2.2 kW sealed Cu X-ray source)를 활용하여 고분자 필름의 결정구조를 규명하였다. 자외선/가시광선 분광광도계(UV-vis spectrophotometer: Spectronic®, Genesis 5)를 통해 전자적 흡수 스펙트럼을 조사하였다. 전기화학분석기(electrochemical analyzer, BAS 100B)를 통해 전기화학적 산화환원 전위를 측정하였다. 크세논램프(newport xenon arc lamp, Irvine, CA)와 키슬리계측장비(keithley 2400 sourcemeter)를 활용하여 태양전지 성능을 측정하였다. 이 때 빛의 강도는 100 mW/cm²이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 지역규칙성(regioregularity)이 있는 폴리3헥실티오펜과 용해성 플러렌의 분자 구조를 보여준다. 여기서, 지역규칙성이란 3번 탄소에 헥실기가 결합된 티오펜고리가 입체규칙적으로 머리-꼬리(head-to-tail) 결합을 한 백분율을 의미한다[9]. 그리고, 폴리3헥실티오펜이 지역규칙성(>98.5%)을 띠는 것은, 필름제조 시 결정성을 가질 수 있다는 것을 나타낸다[10]. 한편, 폴리비닐-(CH₂-C(AB))_n-에서 A와 B의 크기가 비슷하여 규칙적인 입체구조를 갖는 예외적 경우를 제외하고는, 여러 다양한 고분자 중 입체규칙성고분자(stereoregular polymer; polyethylene, isotactic or syndiotactic polypropylene 등)만이 결정화가 가능한 것으로 알려져 있다[11]. 지역규칙성은 시스(cis)와 트랜스(trans) 등의 이성질체 구조를 가져야 된다는 제한이 없다는 관점에서 일반적인 입체규칙성과 다르나, 결과적으로 입체적/공간적 배열을 통해 결정성고분자를 이루게 한다는 관점에서 입체규칙성과 공통적이라 할 수 있겠다. 예를 들어, Fig. 1(a)와 같이 “3헥실티오펜고리의 2번 탄소”와 “또 다른 3헥실티오펜고리의 5번 탄소”가 규칙적으로 화학 결합한 구조로 인해 폴리3헥실티오펜

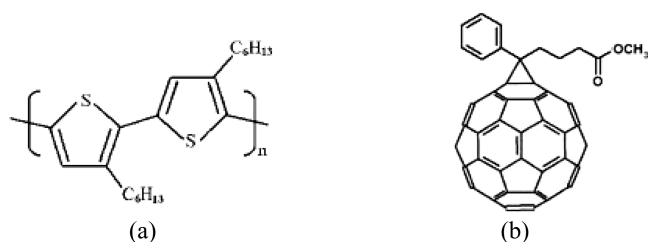


Fig. 1. Chemical structures of regioregular P3HT (poly (3-hexylthiophene)) and PCBM (methanofullerene [6,6]-phenyl C₆₁-butyl ester).

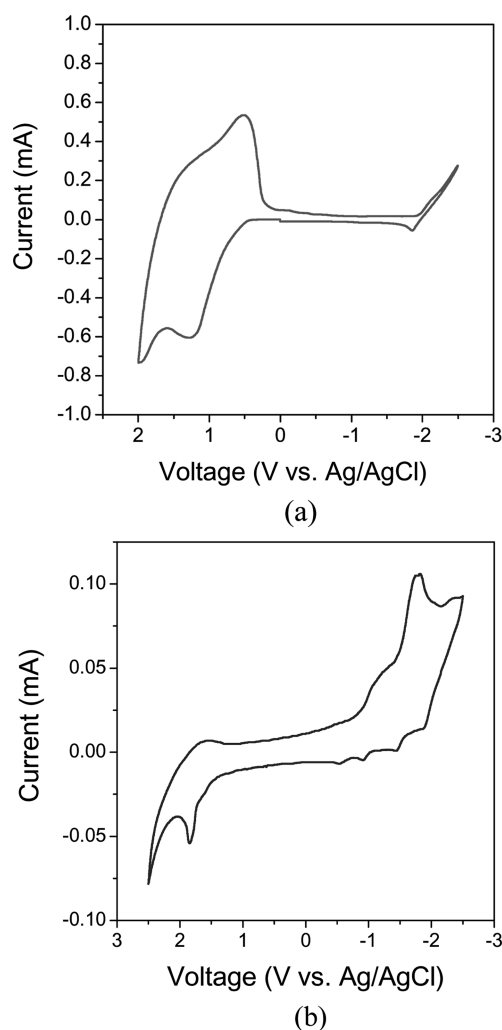


Fig. 2. (a) CV for drop-cast P3HT film (working electrode) on glassy carbon in 0.1 M TBAPF₆/acetonitrile with Ag/AgCl reference electrode and platinum counter electrode at scan rate of 100 mV/sec. (b) CV for drop-cast PCBM film (working electrode) on glassy carbon in 0.1 M TBAPF₆/acetonitrile with Ag/AgCl reference electrode and platinum counter electrode at scan rate of 100 mV/sec.

은 결정성 고분자를 이룬다. 이 고분자 시료의 결정화도는 시차주사열량계(differential scanning calorimetry: DSC)로 분석 시 약 20~25%였다. 물론, 필름제조 후, 결정화도는 공정조건에 의존하여 달라질 것이다[12].

P3HT와 PCBM 필름 재료에 대하여 전기화학적 산화 환원 거동을 조사하기 위해 순환전류전압법(cyclic voltammetry)을 사용하였다. Fig. 2는 드랍캐스팅(drop casting)으로 탄소 “일 전극”에 제조된 필름(0.23 wt.% 이염화벤젠용액)에 대하여 은/염화은(Ag/AgCl) 표준 전극과 백금(Pt) 상대 전극을 사용하여 아르곤분위기로 제어된 0.1 M TBAPF₆/아세토니트릴 용액에서의 순환전류전압그래프(CV)를 보여 준다. 한편, 전기화학적으로 측정된 산화(E^{ox}) 환원(E^{red}) 준위를 분자궤도(HOMO, LUMO)로 전환하기 위하여 다음 식을 사용하였다.

$$E^{HOMO}(eV) = -E^{ox}(vs. Ag/AgCl) - (4.697 \pm 0.1) \quad (1)$$

$$E^{LUMO}(eV) = -E^{red}(vs. Ag/AgCl) - (4.697 \pm 0.1) \quad (2)$$

Table 1. Electrochemical oxidation/reduction potentials and HOMO-LUMO energy levels

	E^{ox} (V)	$E^{HOMO} (\pm 0.1)$ (eV)	E^{red} (V)	$E^{LUMO} (\pm 0.1)$ (eV)	Electrochemical band gap (eV)
P3HT	0.46	-5.16	-1.94	-2.76	2.40
PCBM	1.44	-6.14	-0.87	-3.83	2.31

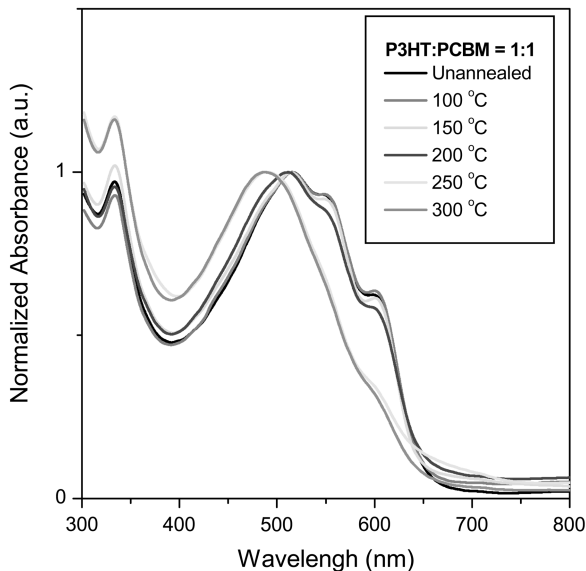


Fig. 3. UV-Vis absorption spectroscopy for P3HT:PCBM (=1:1 wt.%) film at various annealing conditions.

식 (1)과 식 (2)는 “-4.5 eV vs. 진공수준”에 “0 V vs. NHE 수용액”에 대응되고, “0.197 V vs. NHE”가 “0 V vs. Ag/AgCl”에 대응된다는 전기화학적 지식에 근거한다[13]. 여기서, 산화환원 준위는, 이론적인 반파동전위(half-wave potential)보다 현재 많이 사용되고 있는 온셋(on-set) 전위를 기초로 그 값을 선정하였다(Table 1 참조). 한편, Fig. 2에서와 같이, P3HT의 환원 및 PCBM의 산화/환원 거동이 매우 전기화학적으로 비가역적이었다.

Fig. 3은 P3HT:PCBM(=1:1 wt.%) 블렌드 필름재료에 대하여, 자외선/가시광선 흡수스펙트럼을 보여준다. 먼저, 특이사항은 열처리 전후에 스펙트럼 거동이 거의 비슷하다는 사실이다. 이는 최근에 개발된 기술(낮은 스핀율로 용매를 함유 한 필름을 일차적으로 제작 후, 용매를 서서히 증발시켜서 최적의 나노구조 필름을 제조하는 방법)을 적용한 결과에 기인한다[5]. 따라서, 열처리 전의 필름과 열처리(100 °C, 150 °C, 200 °C) 후의 필름의 흡수스펙트럼이 대동소이(大同小異)하다. 그러나, 자세히 보면, 150 °C에서 열처리한 필름에서는 피크가 더 분명히 나타나고, 200 °C에서 열처리한 필름의 경우는 ~550 nm와 ~600 nm에서 보이는 피크가 약간 약화됨이 관찰된다. 이는 200 °C에서 열 처리시 150 °C 열처리 대비 폴리3헥실티오펜의 배열(혹은 분자간 상호작용)이 감소됨을 보여주는 것이라 할 수 있겠다. 또한, 250 °C와 300 °C에서 열처리한 필름에서는, 스펙트럼이 청색변동(blue-shift)을 보이며, 완만한 곡선 형태를 취하고 있다(필름의 색상도, 육안(肉眼)으로 관찰 시, 진한 보라색에서 자주색으로의 변화를 보였다.). 이는, 필름의 결정성이 상당히 파괴되어 무정형의 영역이 대폭 증가했음을 보여주는 것이라 할 수 있겠다. 따라서, 자외선/가시광선 흡수스펙트럼 결과에 의하면, 열처리하는 150 °C까지가 적절하다고 할 수 있겠다.

P3HT:PCBM(=1:1 wt.%) 블렌드 필름의 결정화 상태 분석에 대

한 최적의 방법 중 하나는 X선 회절법이라 할 수 있다. Fig. 4는 각 열처리 온도 별 grazing-incidence X선 회절(GIXRD) 패턴을 보여 준다. Fig. 4(a)는 실험 조건을 도식화하여 그린 것으로 X선을 필름에 수평 방향(in-plane, IP)으로 비추준 뒤 필름을 통과하여 회절된 빛의 패턴을 검출기를 통해 분석한 것이다. 이와 같은 실험은, 특별히 트랜지스터 연구 시, 전하의 수송이 필름에 수평 방향으로 동일 수평방향에 대한 필름구조 정보를 얻을 수 있으므로 매우 중요하다고 할 수 있겠다. Fig. 4(b)는 2차원적으로 얻은 X선 패턴이며, 이를 필름 수평방향의 X선 회절만을 선택하여 1차원적으로 그래프로 표현한 것이 Fig. 4(c)이다. $2\theta=23^\circ$ ($q_x=1.6^\circ$)에서 (010) 피크가 관찰된다. 이는 폴리티오펜이 π - π^* 적층 된 결과로 얻어진 것으로, 본 피크가 필름 수평방향에 대한 X선 회절 실험에서 관찰된다는 사실은 필름 수평방향으로의 전하수송이 매우 수월하다는 것을 나타낸다. 왜냐하면, 폴리티오펜은 섬유형태의 결정모양을 가지며 섬유성장방향과 π - π^* 적층 방향이 동일하다고 알려져 있기 때문이다[14, 15]. 한편, 특이사항은 거의 모든 조건에서 (010) 피크가 관찰되었다는 점이다. 또한 (010) 피크 좌측으로 관찰되는 피크($2\theta=20.3^\circ$, $q_x=1.4^\circ$)는 나노결정을 이룬 PCBM이 무정형 분포로 인해 관찰되는 것으로 판단되며, (010)의 완만한 피크와 어느 정도 중첩되는 것으로 인식된다[16]. 또한 주목할만한 점은 $2\theta=5.7^\circ$ ($q_x=0.4^\circ$) 위치에서 관찰되는 (100) 피크이다. (100) 피크는 P3HT 결 사슬의 규칙성을 보여주는 것으로, 결 사슬은 통상적으로 표면에 수직(즉, 주 사슬은 표면에 평행)한 것이 이상적인 구조임으로 (100) 피크가 GIXRD 실험에서 관찰된다는 것은 P3HT 결정의 분포의 폭이 매우 큼을 표현해 준다. 이것은 전하이동에 안 좋은 영향을 줄 것이다. 따라서, 250 °C나 300 °C에서 열처리한 필름의 경우 (100) 피크가 상대적으로 더 크게 관찰되어졌다. 참고로, 250 °C는 P3HT의 녹는점(약 225 °C) 보다 높고, 300 °C는 PCBM의 녹는점(약 286 °C) 보다 높다(본 연구에서는 각각의 조건에서 열처리 후 가열판에서 상온 금속판으로 필름시료를 바로 옮겨 급냉시켰다. 따라서, P3HT의 녹는점 보다 높은 열처리 조건에서는, 필름 내에서 결정이 성장할 만한 충분한 시간이 주어지지 않았음을 알 수 있겠다.). 또 다른 특이사항은 200 °C 열처리 조건에서 (100) 피크도 거의 관찰 안되고 매우 규칙적인 결정 구조를 보여주고 있다는 점이다(이는 동일 온도에서 반복적으로 진행 된 소자 성능 결과와 불일치하는 결과로써, 그 이유에 대해서는 추후 논하기로 하자. 한편, Kline 등[12]은 GIXRD 결과와 배치되는 전하이동도를 관찰하였는데, 결국 그들도 GIXRD 실험에서 나타나지 않은 요소가 전하수송에 영향을 줄 수 있음을 인정하였다.). 결론적으로, GIXRD 결과에 의하면 상온에서 200 °C 열처리까지 고분자 필름 내의 결정 구조가 전하 수송에 유리함을 알 수 있겠다.

Fig. 5는 필름의 수직 방향(out-of-plane)으로의 X선 회절 실험 결과이다. Fig. 5(a)는 실험에 대한 도식화 된 설명이며, Fig. 5(b)는 2차원으로 설명된 X선 패턴이고, Fig. 5(c)는 2차원 X선 결과를 1차원 그래프로 표현한 것이다. Fig. 5와 같이 $2\theta=5^\circ$ ($q_z=0.38^\circ$)에서 발견되는 (100) 피크는 P3HT의 결사슬의 규칙성을 나타낸다. 이 피

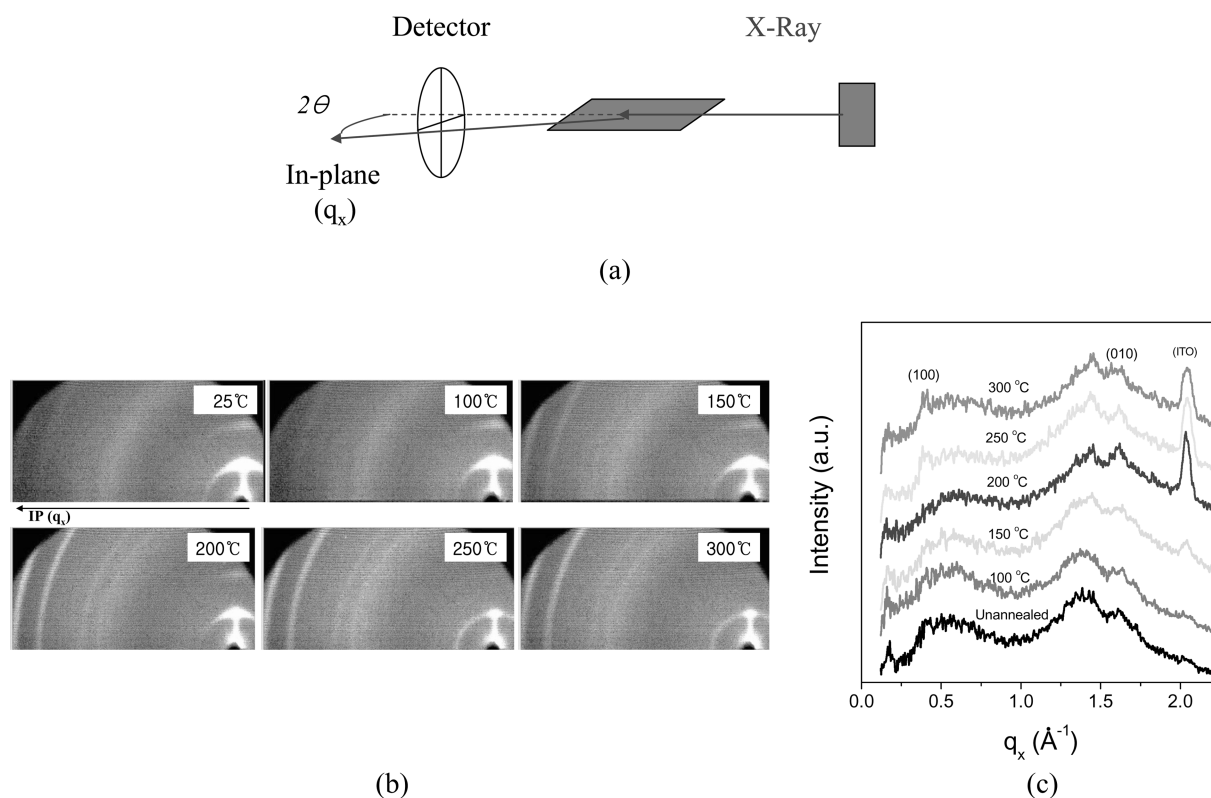


Fig. 4. (a) Schematic illustration of GIXRD measurements. (b) 2-Dimensional GIXRD pattern for the P3HT: PCBM (=1:1 wt.%) film (c) GIXRD pattern for the P3HT: PCBM film (=1: 1 wt.%) after various annealing conditions.

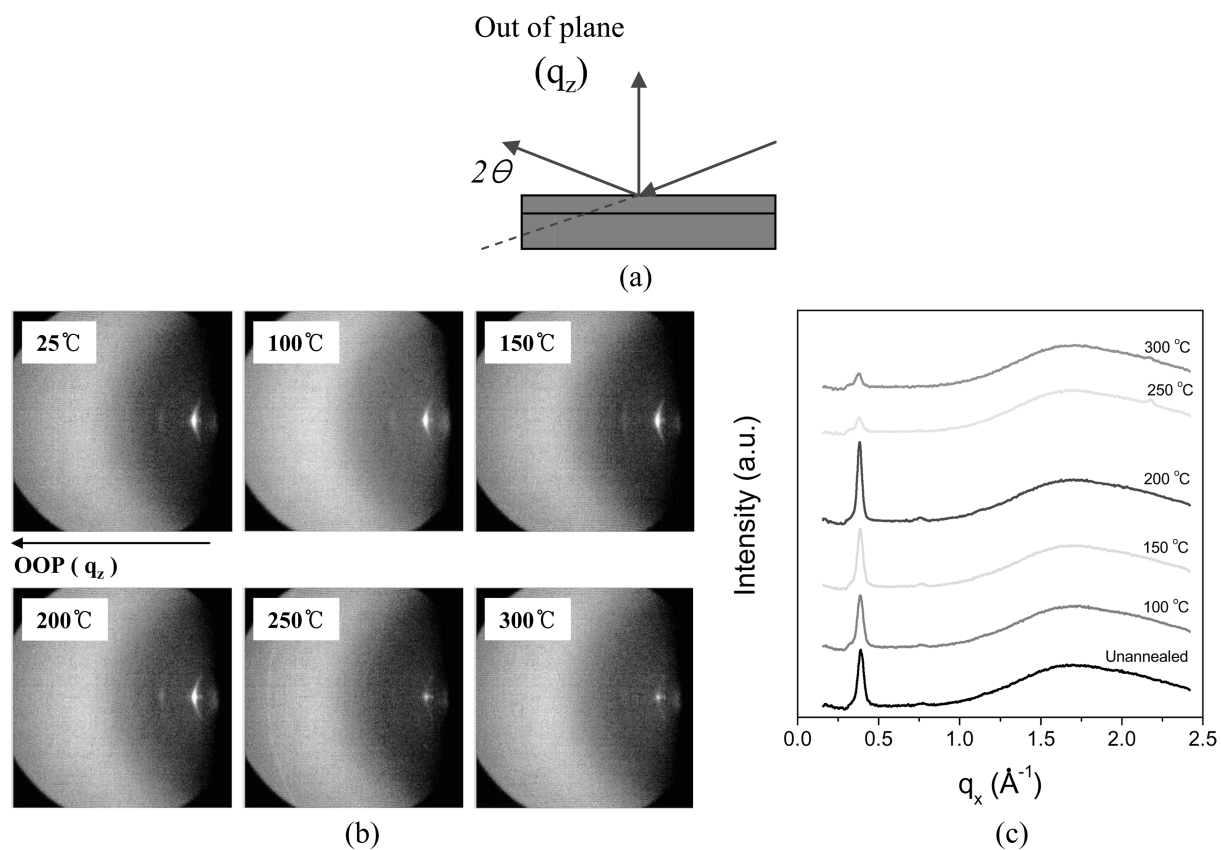


Fig. 5. (a) Schematic illustration of out-of-plane XRD (b) 2-Dimensional XRD pattern for the P3HT: PCBM film (=1:1 wt.%) after various annealing conditions (c) XRD pattern for the P3HT: PCBM film (=1:1 wt.%) after various annealing conditions.

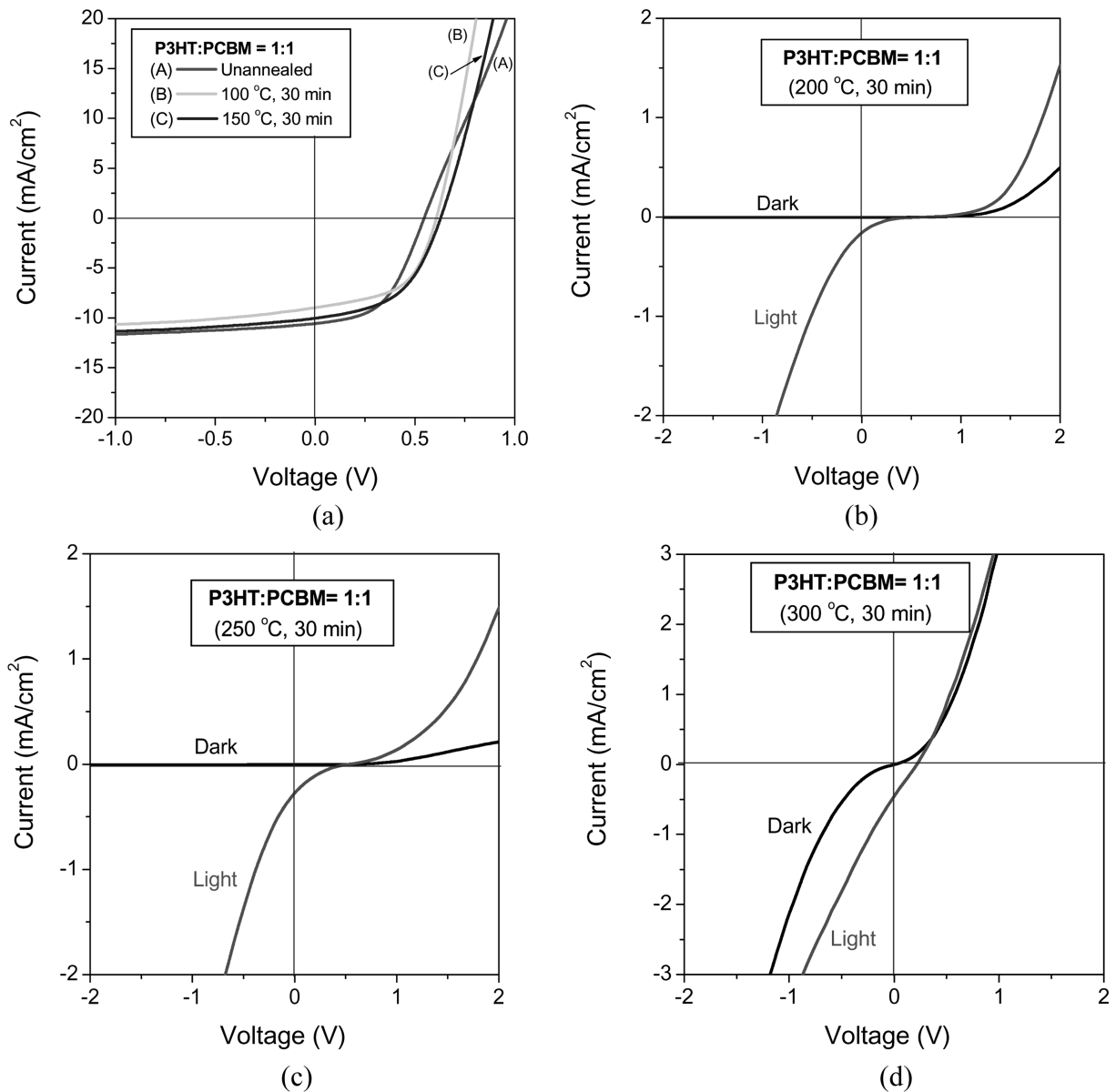


Fig. 6. Current-voltage characteristics for the P3HT: PCBM (=1:1 wt.%) solar cell after various annealing conditions (a) Unannealed, 100 °C, and 150 °C, (b) 200 °C, (c) 250 °C, and (d) 300 °C.

크가 강할수록 (100) 결정의 크기가 커지거나 결정의 배열이 매우 규칙적임을 나타낸다. Fig. 5(c)에 의하면, (100) 피크는 상온에서 100 °C 열처리한 조건까지는 비슷하였으나, 150 °C 열처리시 약간 증가되었고, 200 °C 열처리시 조금더 강화되었다. 그 후, 250 °C나 300 °C 열처리 조건에서는 예상과 같이 (100) 결정이 거의 파괴됨을 확인할 수 있었다. 이는 GIXRD 결과와도 상통(相通)한다. 따라서, 필름에 수직인 방향으로 회절된 X선 결과에 의하면, 상온에서 200 °C 열처리 조건까지가 소자성능에 긍정적 영향을 줄 것으로 예측되고 있다.

Fig. 6은 각 열처리 조건 별 전류-전압 곡선을 보여준다. 그 결과를 Table 2에 정리하였다. Fig. 5와 Table 2에 나타난 것과 같이, 열처리 전의 태양전지의 효율은 약 2.3%인데, 100 °C에서 열처리 함을 통해 효율이 3%로 증가했고, 150 °C에서 열처리 함을 통해 효율이 3.2%까지 증가했다. 그러나, 200 °C, 250 °C, 및 300 °C에서의 열처리 할 경우에는, 효율이 급격히 떨어졌다. 200 °C에서 소자성능의

Table 2. Photovoltage (V_{oc}), photocurrent density (J_{sc}), fill-factor (FF), and power conversion efficiency (η) as a function of annealing conditions

Conditions	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Unannealed	0.55	10.6	40	2.3
100 °C	0.61	9.0	54	3.0
150 °C	0.63	10.1	50	3.2
200 °C	0.64	0.2	10	0.01
250 °C	0.66	0.2	10	0.01
300 °C	0.23	0.5	23	0.03

급격한 저하는 Ma 등[6]의 결과와 일치한다. 한편, 이러한 태양전지 효율의 결과는(250 °C 및 300 °C에서 효율이 감소한다는 점에서) Fig. 3의 자외선/가시광선 흡수스펙트럼과 일치하고(200 °C 조건을 제외하면), Fig. 4와 Fig. 5의 X선 회절 결과와도 일치한다. 여기서

예외적 불일치를 보여준 200 °C 열처리 조건에서는, 필름은 규칙적이라 전하 수송에는 용이하나, 나노모폴로지내 상분리 정도가 이상성(10~20 nm 스케일)에서 너무 벗어나서, 엑시톤 분리 효율이 저하된 원인이 낮은 효율 결과의 주된 이유라 추정된다(부차적으로, X선 회절에서 나타나지 않는 PEDOT/PSS 층과 P3HT 블렌드 층 간의 계면의 문제도 생각할 수 있겠다.). 한편, Fig. 6(b)와 Fig. 6(c)에서, 빛이 차단된 조건에서의 전류-전압 곡선이 다이오드 거동을 보인다는 것은 소자가 정상적으로 제조되었음을 나타낸다. 또한, Fig. 6(d), 즉 300 °C에서 열처리 후 급냉된 소자의 경우는 “광전위 값의 급격한 감소(0.23 V)” 및 “전류-전압 곡선에서 역방향 누설전류로 인한 다이오드거동의 상실”을 보여주었다. 따라서, 300 °C 조건은 광활성층의 변형 및 손상을 주는 것으로 판단된다(단, 전류 거동을 보았을 때, 소자가 단락되지는 않았다. 단락이 되면, 전류와 전압값이 일차적으로 비례하게 되고, 많은 양의 전류가 흐르게 된다.).

4. 결 론

X선 회절 실험을 통해 고분자 블렌드 필름의 결정구조를 분석함으로써, 태양전지 성능과의 상관관계를 연구하였다. 전하의 효과적 수송은 태양전지 효율과 직접적 연관성이 있으므로, 본 연구에서는 상온조건, 100 °C, 150 °C, 250 °C 및 300 °C 열처리 조건에서 X선 회절 결과와 태양전지 성능간의 밀접한 상호관계가 있음을 확인 할 수 있었다. 한편, 200 °C 열처리 조건에서는, X선 회절 결과를 볼 때, 필름이 규칙적 구조를 갖고 있으므로, 고효율의 소자가 기대되었으나, 결과는 그렇지 못했다. 이러한 불일치는, 상분리 정도에 기인한 나노-모폴로지 특성이나 계면특성 및 기타 다른 잠재인자의 영향에서 온 것으로 추정되며, 이에 대하여는 향후 체계적으로 연구를 진행할 예정이다.

감 사

KAIST 생명화학공학과 정인재 교수님의 정년(停年)을 기념합니다. 이 논문은 2006년 정부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-352-D00060).

참고문헌

1. Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. and Wudl, F., “Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene,” *Science*, **258**(5087), 1474-1476(1992).
2. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. and Heeger, A. J., “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunction,” *Science*, **270**(5243), 1789-1791(1995).
3. Halls, J. J. M., Walsh, C. A., Greenham, N. C., Marsegila, E. A.,

- Friend, R. H., Moratti, S. C. and Holmes, A. B., “Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks,” *Science*, **376**, 498-500(1995).
4. Shaheen, S. E., Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Padinger, F., Fromherz, T. and Hummelen, J. C., “2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells,” *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 814-843(2001).
5. Li, G., Shrotriya, V., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K. and Yang, Y., “High-Efficiency Solution Processible Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends,” *Nature Materials*, **4**, 864-868(2005).
6. Ma, W., Yang, C., Gong, Y., Lee, K. and Heeger, A. J., “Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology,” *Adv. Func. Mater.*, **15**(10), 1617-1622(2005).
7. Kim, Y., Cook, S., Tuladhar, S. M., Choulis, S. A., Nelson, J., Durrant, J. R., Bradley, D. D. C., Giles, M., McCulloch, I., Ha, C.-S. and Ree, M., “A Strong Regioregularity Effect in Self-Organizing Conjugated Polymer Films and High-Efficiency Polythiophene-Fullerene Solar Cells,” *Nature Materials*, **5**, 197-203(2006).
8. Kim, K., Liu, J., Namboothiry, M. A. G. and Carroll, D. L., “Roles of Donor and Acceptor Nanodomains in 6% Efficient Thermally Annealed Polymer Photovoltaics,” *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 163511-163513(2007).
9. Sirringhaus, H., Brown, P. J., Friend, R. H., Nelsen, M. M., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B. M. W., Spiering, A. J. H., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W., Herwig, P. and de Leeuw, D. M., “Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers,” *Science*, **401**(6754), 685-688(1999).
10. Wu, X., Chen T.-A. and Rieke, R. D., “A Study of Small Band Gap Polymers: Head-to-Tail Regioregular Poly[3-(alkylthio)thiophenes] Prepared by Regioselective Synthesis Using Active Zinc,” *Macromolecules*, **29**(24), 7671-7677(1996).
11. Hiemenz, P. C. and Lodge, T. P., *Polymer Chemistry*, CRC Press, Taylor & Francis Group(2007).
12. Kline, R. J., McGehee, M. D. and Toney, M. F., “Highly Oriented Crystals at the Buried Interface in Polythiophene Thin-Film Transistors,” *Nature Materials*, **5**, 222-228(2006).
13. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications* John Wiley & Sons, Inc.(2001).
14. Yang, X., Loos, J., Vennstra, S. C., Verhees, W. J. H., Wienk, M. M., Kroon, J. M., Michels, M. A. J. and Janssen, A. J., “Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells,” *Nano Lett.*, **5**(4), 579-583(2005).
15. Merlo, J. A. and Frisbie, C. D., “Field Effect Conductance of Conducting Polymer Nanofibers,” *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **41**(21), 2674-2680(2003).
16. Kim, J. Y. and Frisbie, C. D., unpublished results.