



유혜리

고분자공학과

부경대학교대학원



공중합체의 합성 및 광전변환 특성

유기태양전지에 적용 가능한 작은 밴드갭을 가지는

공학석사 학위논문

工學碩士學位論文

유기태양전지에 적용 가능한 작은 밴드갭을 가지는 공중합체의 합성 및 광전변환 특성



釜慶大學校大學院

高分子工學科

柳慧利

柳慧利의 工學碩士 學位論文을 認准함.



Contents

Contents	Ι
List of Figures	V
List of Tables	VII
List of Schemes	VII
Abstract	VIII

Chapter I. 서론	1
GNATIONAL UN	
I-1. 태양전지의 이해	1
I-2. 유기태양전지의 구조	4
3	
I-3. 유기 태양전지에 영향을 주는 기본 조건	8
I -3-1. AM 1.5 (Air Mass 1.5)	8
I-3-2. 소자의 구조	10
1. Bilayer 형	10
2. Bulk hetero-junction 형	10
I -3-3. Low band gap	12
I -3-4. Solubility	15
I -3-5. Post annealing	16
I -3-6. Open-Circuit Voltage (V _{oc})	19
I $-3-7$. Short-circuit current (J _{SC})	19
I -3-8. Fill Factor(FF)	19
I –3–9. Power conversion efficience (PCE, $\eta)$	20
I-4. 유기태양전지의 구동 메카니즘	22
I-4-1. 유기반도체에서의 빛의 흡수	22

I-4-2. 반도체 고분자/C60 계면에서의 전자-정공 분리	22
I -4-3. 전하의 수집	23
I −5. 소자제작	26
I -5-1. Indium-Tin-Oxide(ITO)	26
I -5-2. Spin coating 법	26
I -5-3. Thermal evaporation	26
I-6. 합성물의 구조 분석 및 특성 평가	28
I -6-1. ¹ H-NMR 스펙트럼	28
I −6−2. 겔 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)	28
I-6-3. UV-Vis 스펙트럼, PL 스펙트럼	28
I -6-4. 순환전압전류(Cyclic Voltammetry)	29
I -6-5. I-V 특성 측정	29

Chapter	П.	Synthesis and Photovol	ltaic Properties of	Low band gap	
		π -conjugated	polymers	based	on
		2-pyran-4-ylidene-malononitrile derivatives			31
		17 2	म व्यं म		

Ⅱ-2. 전자주게 물질 합성	32
Ⅱ-2-1. 시약 및 재료	32
Ⅱ-2-2. 전자주게 물질의 단량체 합성	32
$II - 2 - 2 - 1$. $2 - \{2, 6 - Bis - [2 - (4 - bromophenyl)vinyl]pyran - 4 - ylidene\}$	-
malononitrile (1)의 합성	32
$II - 2 - 2 - 2$. $2 - \{2, 6 - Bis - [2 - (5 - bromothiophen - 2 - yl) - vinyl] - pyran - 2 - yl$	
4-ylidene}-malononitrile (2)의 합성	33
II-2-2-3. 2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromophenyl)-phenylamino]-	
phenyl}-vinyl)-pyran-4-lidene]-malononitrile (3)의 합성	

Ⅱ-2-2-4. 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene (4)의 합성 33

- II-2-3-1. Poly[2-(2,6-dimethylpyran-4-ylidene)malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PM-PPV) 36
- II-2-3-3. Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromophenyl)-phenylamino]phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-1,4
 - bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PMTPA-PPV) 36

III-2-1-2. 4-[(4-Bromo-phenyl) - (4-butyl-phenyl)-amino]-	
benzaldehyde 의 합성	50
III-2-1-3. 2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromo-phenyl)- (4-butyl-	
phenyl)-amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-	
malononitrile의 합성	51
Ⅲ-2-1-4. 10- Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl- 1,3,2-dioxabo	
rolan-2-yl)-10 <i>H-</i> phenothiazine (2)의 합성	51
Ⅲ-2-1-5. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)-9,9-	
dihexyl-9 <i>H-</i> fluoren-2-yl (3)의 합성	52
Ⅲ-2-2. 전자주게 물질의 중합 5	54
Ⅲ-2-2-1. Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butyl-phenyl)-(4-phenyl)-	-
amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-	
alt-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene]	
(BuPMTPA-PPV)의 중합 5	54
$III - 2 - 2 - 2$. Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butyl-phenyl)-(4-phenyl)-	-
amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-	
alt-3,7-10-hexyl-10H-phenothiazine]	
(BuPMTPA-PT)의 중합 5	54
$III - 2 - 2 - 3$. Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butyl-phenyl)-(4-phenyl)-	-
amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-	
alt-2,7-9,9-Dihexy1-9H-fluorene]	
(BuPMTPA-PF)의 중합	55

Ⅲ-3. 결과 및 고찰	57
Ⅲ-3-1. 전자주게 물질의 합성 및 특성	57
Ⅲ-3-2. 전자주게 물질의 광학적 특성	58
Ⅲ-3-3. 전자주게 물질의 전기화학적 특성	61
Ⅲ-3-4. 전자주게 물질의 I-V 곡선	64
Ⅲ-4. 결론	66

References		6'	7
------------	--	----	---

List of Figures

- Figure 1. The variety flexible organic photovotaics
- Figure 2. Device structure of (a) low molecular (b) high molecular
- Figure 3. Examples of general electron donor and acceptor materials
- Figure 4. Examples of air mass conditions
- Figure 5. Device structure of single layer, bilayer, BHJ
- Figure 6. Spectrum of solar irradiation spectrum
- Figure 7. I-V curves and modification diagram of nano-structure polymer solar cell film
- Figure 8. Current versus applied voltage of a photo voltaic cell
- Figure 9. photon to current specific conversion steps
- Figure 10. Mechanism of photo-induced charge transfer (PICT)
- Figure 11. Optical absorption spectra of pure (a) PM-PPV,(b) PMT-PPV, (c) PMTPA-PPV film (solid line) and the blends with PCBM(1:6 by weight) (dashed line)
- Figure 12. Fluorescence spectra of pure (a) PM-PPV, (b) PMT-PPV,(c) PMTPA-PPV film (solid line) and the blends with PCBM (1:6 by weight) (dashed line)
- Figure 13. Cyclic voltammograms of PM-PPV, PMT-PPV and PMTPA-PPV
- Figure 14. Current-voltage characteristics of photovoltaic cells under AM 1.5 condition (100 mW/cm²) (dashed line) and the dark (solid line).; (a)PM-PPV, (b)PMT-PPV and (c)PMTPA-PPV

- Figure 15. Optical absorption spectra of pure (a) BuPMTPA-PPV,(b) BuPMTPV-PT, (c) BuPMTPA-PF film (solid line) and the blends with PCBM (1:2 by weight) (dashed line)
- Figure 16. Fluorescence spectra of pure (a) BuPMTPA-PPV,
 (b) BuPMTPA-PT, (c) BuPMTPA-PF film (solid line) and solution (solid-dash line) and the blends with PCBM (1:2 by weight) (dashed line)
- Figure 17. Cyclic voltammograms of BuPMTPA-PPV, BuPMTPA-PT and BuPMTPA-PF
- Figure 18. Current-voltage characteristics of photovoltaic cells under AM 1.5 condition (100 mW/cm²).; (a) BuPMTPA-PPV,
 (b) BuPMTPA-PT, (c) BuPMTPA-PF



List of Tables

Table 1. Optical and electrochemical properties of polymers

Table 2. Optical and electrochemical properties of polymers

List of Schemes

- Scheme 1. Scheme of Low band gap polymers
- Scheme 2. Scheme of (a) P3HT, (b) PCBM
- Scheme 3. Synthetic route of monomers
- Scheme 4. Polymerization of PM-PPV, PMT-PPV and PMTPA-PPV
- Scheme 5. Synthetic route of monomers
- Scheme 6. Polymerization of BuPMTPA-PPV, BuPMTPA-PT and BuPMTPA-PF

Synthesis and photovoltaic properties of low band gap π -conjugated polymers for organic photovoltaics

Hye Ri You

Department of Polymer Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Mixtures of conjugated polymers and fullerene derivative (PCBM) have been commanded considerable attention for application in organic solar cells. In order to improve their efficiency, the design of new materials that absorb longer wavelengths (or low band gap) at visible light is of substantial interest. CN groups lower the LUMO energy level of the polymer by increasing the electron affinity and extend the emission wavelength to red and near-infrared range. We synthesied and characterize of new copolymers base on 2-pyran-4-ylidenemalononitrile and derivatives of dialkoxy-divinylbenzene, phenothiazine and fluorene to get low band gap and high Voc. A series of copolymers derivered from 2-pyran-4-ylidene-malononitrile (PM) derivatives such as poly[2-(2,6-dimethylpyran-4-ylidene)malononitrile-alt-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PM-PPV), poly[2-{2,6-Bis-[2-(5-bromothiophe n-2-yl)-vinyl]-pyran-4-ylidene}-malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divin ylbenzene] (PMT-PPV) and poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromophenyl)-phenylamino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divi nylbenzene] (PMTPA-PPV) were synthesized successfully through Heck coupling reaction.



Chapter I. 서론

I-1. 태양전지의 이해

수년 전부터 전자 소자 산업에서는 유기 반도체(organic 최근 semiconductor)를 이용한 전자 소자에 관심이 급증하고 있다. 현재 태양전 지는 무기계 실리콘을 주로 사용하여 제작하고 있으나 비싼 재료 가격과 복 잡한 제작공정으로 인한 높은 제조 단가 때문에 경제성 확보에 어려움을 겪 고 있다. 이러한 관점에서 최근 유기발광소자의 실용화와 함께 그 기술적 가 능성이 크게 향상된 유기계 태양전지는 새로운 대안이라고 할 수 있다. 유기 반도체를 이용한 대표적인 전자 소자로는 유기 발광소자(organic/polymer light emitting display), 유기태양전지(organic photovoltaic cell), 유기 전계 트랜지스터(organic field effect transistor), 유기반도체 레이저(organic semiconductor laser)등을 들 수 있다^[1]. 이 중에서 유기발광소자는 이미 실 용화되어 휴대 전화 등 작은 크기의 디스플레이에 응용이 되고 있고 수년 이내에 유기 발광 소자를 이용한 TV가 실용화 될 것으로 예상된다. 이와 같 이 유기 반도체가 다양한 분야에서 응용이 가능한 이유는 유기계 물질자체 의 손쉬운 가공성, 가격의 저렴함과 함께 반도체로서의 특성을 지니고 있기 때문이다. 즉 주어진 Figure 1과 같이 유기반도체는 박막형, 대면적 전자 소 자, roll-to-roll 방법이 가능한 flexible 소자의 제작이 가능하므로 초저가의 대량 생산형 전자소자 재료로 이상적이라고 할 수 있다^[2]. 이런 의미에서 bulk형 반도체 소자이면서 대용량의 상업적 생산이 전제가 되어야 하는 태양 전지 분야에서는 경제성 있는 유기계 재료의 채택이 필연적인 선택으로 받 아들여 질수 있다.

유기태양전지는 1954년 미국의 Bell Lab에서 최초 개발한 실리콘태양전지 보다 20여년 늦게 1970년대부터 연구가 시작되었으나 효율이 너무 낮아 기 술적으로 실용성이 크지 않았다. 하지만 1986년 Eastman Kodak의 Tang이 copper phthalocyanin(CuPc)과 perylene tetracarboxylic derivative를 이용 하여 2층 구조의 유기태양전지를 제작하였고 이 소자는 Air Mass 2(AM 2) 조건에서 0.95%의 효율을 보여 태양전지로서의 실용화 가능성을 처음 제시 하였다^[3]. 그 후 다양한 종류의 유기태양전지가 발표되었는데 1990년대 중 반 이후 전자 수용성이 탁월한 fullerene (C₆₀)계 물질들이 새로 개발되면서 이 분야의 기술 개발을 선도하였다^[4]. 이들 태양전지는 초기에는 1% 전후의 효율을 보였으나 최근 몇 년간의 집중적인 연구로 인해 현재 5% 정도의 에 너지 전환 효율이 발표되고 있으며 앞으로도 지속적인 성능 향상이 이루어 질 것으로 예상된다^[5].





Figure 1. The variety of flexible organic photovotaics.

I-2. 유기태양전지의 구조

유기태양전지는 무기태양전지의 단점인 고가의 제작비용을 해결하기 위하 여 연구되기 시작하였으며 최근 10여 년 동안 그 효율이 10배 증가하는 큰 성과를 거두고 있다. Figure 2에서 나타낸 것처럼 광활성층은 100 nm 정도 의 두께를 가진 electron donor와 electron acceptor의 복합재 혹은 다층구 조로 구성된다. 광활성층으로는 유기계 단분자와 고분자가 있는데, 유기 단 분자층을 제작하는 경우 진공에서 가열하여 증착하는 방법을 통해 electron donor 층과 electron acceptor 층을 연속적으로 형성시키는 방법을 사용하 고, 유기 고분자의 경우는 electron donor와 electron acceptor가 용해되어 있는 용액을 spin casting, ink-jet printing, screen printing 등을 이용하여 막을 형성시킨다^[6]. Figure 3에 나타낸 것과 같이 electron donor 물질 대부 분 유기 단분자의 경우 phthalocyanine 유도체 등의 염료가 많고 고분자의 (*p*-phenylene vinylene)(PPV)^[7]나 경우 Polv ユ 유도체 Polv (2 - methoxy - 5 - (2 - ethyl - hexyloxy) - 1, 4 - phenylenevinylene)(MEH-PPV^[8]), Poly[2-methyl-5-(3,7-dimethylocty loxy)]-p-phenylene vinylene)(MDMO-PPV)^[9] 등이 있다. 최근 작은 band gap 에너지를 가지며 공기 중에서도 비교적 안정한 Poly(thiophene) 유도체 (P3HT)를 많이 사용하기도 한다. 전자를 받는 재료를 electron acceptor라 고 하며, fullerene이나 그 유도체 (6)-1-(3-(methoxycarbonyl)propyl)-{5}-1-phenyl[5,6]-C₆₀) (PCBM)또는 perylene 등이 있다. 또한 두 전극 은 높은 일함수를 가진 투명 전극인 indium tin oxide (ITO) 전극과 Al, Ca, Mg과 같은 낮은 일함수를 가지고 있는 금속전극이다. 두 전극의 일함수의 차이는 분리된 전하 캐리어를 이동시켜 전기장을 형성하도록 한다. 일반적으 로는 투명전극인 ITO 쪽이 양극으로 Al, Ca, Mg 등의 금속 상대전극을 음 극으로 사용하나 경우에 따라서 Au와 같은 높은 일함수의 금속을 양극으로 사용하는 경우도 있다. 또한 유기태양전지의 고효율을 위해서는 여기자의 확 산 문제를 해결하는 것이 중요하며 유기태양전지의 막을 얇게 하는 것이 좋

으나 99%의 태양빛을 흡수하기 위해서는 적어도 50 nm이상의 막 두께가 필요하다^[10].





Figure 2. Device structure of (a) low molecular and (b) high molecular.

W S H OL IN



Figure 3. Examples of general electron donor and acceptor materials

I-3. 유기 태양전지에 영향을 주는 기본 조건

I -3-1. AM 1.5 (Air Mass 1.5)^[11]

태양에너지가 지구표면에 도달할 때 대기원에 의해 흡수, 반사 및 굴절 과 정을 거쳐 세기가 감소되는데 이와 같이 감소되는 정도를 Air Mass (AM) 로 정의한다. Figure 4에 나타낸 것과 같이 대기권 밖에 도달하는 태양에너 지는 AM 0로 정의 될 수 있으며 1367 W/m²의 에너지를 가진다. 태양이 대 기권을 통과하여 지구표면에 수직으로 도달할 때를 AM 1로 정의 한다. 태 양이 정점으로부터 지평선으로 기울어지는 각을 6로 주어질 때 AM α = (1/cosθ)로 정의된다. 따라서 θ = 0°일 때 AM 1이 되며 AM 1.5는 θ = 48.19°일 때 그리고 AM 2는 θ = 60° 조건에 해당된다. 일반적으로 태양 에너지가 지표로 입사되는 각이 약 48° 정도기 때문에 태양광에너지는 AM1.5 조건을 주로 표준으로 많이 사용하고 있다.



I-3-2. 소자의 구조

1. Bilayer 형

일반적인 유기태양전지의 소자 구조는 무기계 태양전지와 유사한 구조로 되어 있으며, 반도체 고분자인 MEH-PPV나 PPV의 박막위에 C₆₀을 증착시 킨 구조를 사용하였다. 초기 효율은 단색광에서 0.1 ~ 0.5% 정도로 매우 낮은 효율을 나타내었다. 이와 비슷한 구조로 높은 전자 친화도를 가진 반도 체 고분자를 전자받게로 이용한 고분자/고분자 다층구조 역시 가능하다. 그 러나 고분자는 유기 용매에 용해하기 때문에 spin casting 시 문제점이 발생 하는 단점이 있다.

2. Bulk hetero-junction 형

Figure 5에 나타낸 것과 같이 Bulk hetro-junction 형 구조는 electron donor 인 고분자와 C₆₀이 서로 혼합된 단일층 구조로 되어있으며, 고분자에 서 생성된 전자가 electron acceptor 인 C₆₀으로 광여기 이동을 일으킬 확률 이 거의 100% 인 것으로 알려져 있다. 이 현상을 효율적으로 이용하여 태 양전지를 제작하려면 electron donor와 electron acceptor 사이의 접촉면적 을 최대로 하면서 분리된 두 전하가 trap 없이 전극으로 이동해야 한다^[12].



Figure 5. Device structure of single layer, bilayer and BHJ.

I -3-3. Band gap

Solar irradiation spectrum을 Figure 6에 나타내었다. 태양광의 대부분은 200 ~ 800 nm 의 광범위로 이루어져있기 때문에 이 영역의 태양광을 많이 흡수 할수록 전하의 생성이 유리할 것이다. 방향족이나 고리형의 π -conjugated 고분자들의 π-π^{*} 전이는 일반적으로 200 nm ~ 600 nm 사이 의 흡수를 보이고^[13], π-conjugation length 길어짐에 따라 band gap의 감소 를 나타내어 흡수 영역대가 장파장으로 이동하는 현상을 나타낸다^[14]. Low-band gap 고분자를 만들기 위해서는 고분자의 방향족성을 유지시키고, 공액길이를 늘리고, 치환기와 가지의 적절한 선택을 고려해야 한다. 최근에 는 전자가 풍부한 부분과 전자가 부족한 부분이 고분자 주쇄에 교대로 들어 가 있는 Push-pull 개념을 도입한 형태의 고분자를 많이 개발되고 있다. Scheme 1에는 최근에 개발한 low-band gap 고분자 중 좋은 에너지 변환효 율을 보여주고 있는 몇 가지 고분자의 구조를 나타내었다. 대부분이 benzothiadiazole 그룹과 같은 전자를 당기는 그룹을 도입하는 push-pull 개 님을 이용하여 low-band gap 고분자를 얻고 있음을 알 수 있다.

Wall of m





Scheme 1. Chemical structure of Low band gap polymers.

I -3-4. Solubility

고분자는 가능한 유기 용매에 잘 녹아야 한다. 새로운 π-conjugated 고분 자를 합성하는 과정에서 용해되지 않는 경우가 있다. 중합의 정도, aliphatic group의 사슬 길이, 치환기의 양극성, 주쇄의 rigidity, polymer regioregularity 및 분자간 상호작용을 포함한 여러 구조상의 요소가 주어진 고분자의 용해도를 나타낸다. 분자간 강한 π-π* stacking 때문에 π -conjugated 고분자가 용해되지 않는 경향이 있다. 이러한 용해도 현상을 향상시키기 위하여 π-conjugated 고분자의 주쇄와 공유하는 aliphatic side chain을 도입시킨다. Branched alkyl chain이 straight-chain counter part 보다 용해성을 증가시키는데 이것도 고분자의 hole-conductor로부터 alkyl chain 상호간 방해가 일어나게 되어 고분자의 charge mobility 기능은 떨어 진다. 그렇기 때문에 conjugated backbone과 적합한 안정적인 solubilizing group의 선택이 중요하다.

I -3-5. Post annealing^[15]

Bulk hetero-junction형 태양전지는 electron donor와 electron acceptor 사 이의 접촉 면적을 최대로 하면서 생성된 전자가 전극으로 이동하기 위해서 는 계면을 지나야한다. 이 과정에서 electron acceptor의 hole과 electron donor의 전자가 재결합되어서 전극까지 전자가 도달하지 못하는 단점이 있 었다. 또한 고분자의 전자(또는 hole)의 낮은 이동도 때문에 재결합의 가능 성이 더욱 더 커지게 된다. 이러한 단점은 결정성이 높은 고분자 (poly-3-hexylthiophene, P3HT)를 사용하고 태양전지 소자를 만든 후 유 리전이온도(Tg) 이상으로 열처리 하는 post annealing 방법 도입함으로써 극복되었다. 이러한 방법으로 제작한 폴리머 태양전지의 효율은 5%대로 향 상시킬 수 있다^[16]. Post annealing 후 효율이 급격히 증가되는 원인으로는 post annealing 후 광흡수 물질인 P3HT의 흡광도가 증가되어 더 많은 태양 광을 흡수할 수 있기 때문인 것으로 생각된다. P3HT는 thermochromic 물질 로도 잘 알려져 있다^[17]. Scheme 2에 P3HT와 PCBM의 화학적 구조를 나타 내었으며 Figure 7은 annealing 전과 post annealing 후 효율의 차이를 나타 내고 있다. W 3 H 9 W





Figure 7. (a) I-V curves and (b) modification diagram of nano-structured polymer solar cell film.

I -3-6. Open-Circuit Voltage(V_{OC})

Open-circuit voltage(V_{oc})는 회로가 개방된 상태, 즉 무한대의 저항이 걸 린 상태에서 빛을 받았을 때 태양전지의 양단에 형성되는 전위차이다. 얻을 수 있는 최대한의 V_{oc}값은 반도체의 band gap에 의해 결정되므로 band gap 이 큰 재료를 사용하면 대체로 높은 V_{oc} 값이 얻어진다.

 $Voc \leq |LUMO_A - HOMO_D| + \Delta LUMO + \Delta HOMO \dots (1)$

I = 3-7. Short-circuit current(J_{SC})

Short-circuit current(J_{SC})는 회로가 단락된 상태, 즉 외부저항이 없는 상 태에서 빛을 받았을 때 나타나는 전류밀도이다. 이 값은 우선적으로 입사광 의 세기와 파장분포에 따라 달라지지만, 이러한 조건이 결정된 상태에서는 광흡수에 의해 여기된 전자와 정공이 재결합(recombination)하여 손실되지 않고 얼마나 효과적으로 전지 내부에서 외부회로 쪽으로 보내어지는가에 의 존한다. 이 때 재결합에 의한 손실은 재료의 내부 혹은 계면에서 일어날 수 있다. 또한 J_{SC}를 크게 하기 위해선 태양전지 표면에서의 태양 빛의 반사를 최대한으로 감소시켜야한다. 가능한 모든 파장의 빛을 흡수하기 위해선 반도 체의 band gap 에너지가 작을수록 유리하지만 그렇게 되면 V_{OC}도 감소하게 되므로 적정한 band gap을 가진 재료가 필요하다

I -3-8. Fill Factor(FF)

Fill Factor(FF)는 주어진 Figure 8과 같이 최대 전력 점에서의 전류밀도와 전압 값의 곱을 V_{oc}와 J_{Sc}의 곱으로 나눈 값이다. 따라서 fill Factor는 빛이 가해진 상태에서 J-V곡선의 모양이 사각형에 얼마나 가까운가를 나타내는 지표이다. 태양전지의 효율 η은 전지에 의해 생산된 최대 전력과 입사광 에 너지 (P_{in})사이의 비율로 나타내어진다. 이상적인 I-V curve에 대하여 태양 전지의 I-V curve가 얼마나 가까운 모습인지를 나타내는 척도로 Power = Current • Voltage를 이용하여 곡선 내의 가장 큰 면적(Ip • Vp)의 넓이를 이 상적인 면적(Voc • Isc)으로 나누어 준 값이다.

$$FF = \frac{(Ip \bullet Vp)}{(Isc \bullet Voc)} = \frac{Pmax}{(Isc \bullet Voc)} \quad (2)$$

I -3-9. Power conversion efficiency (PCE, η)

태양 전지의 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)은 태양전지의 성능을 나타내는 가장 중요한 인지로 입사된 태양에너지에 대한 태양전지에 서 출력된 에너지의 비로 정의 다. Figure 8에서 이상적인 I-V curve를 나 타내고 있다.

$$PCE(\eta) = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{I_{\max} \cdot V_{\max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}}$$
(3)

Pin은 입사 된 태양광에너지로 AM 1.5조건 일 때는 100 mW/cm²이고 FF • *I*sc • Voc (=*I*max • Vmax = Pmax)의 값은 태양전지의 출력 전력이다.



Figure 8. Current versus applied voltage of a photo voltaic cell.

I-4. 유기태양전지의 구동 메카니즘

I-4-1. 유기반도체에서의 빛의 흡수

Figure 9에 유기태양전지의 구동 메카니즘을 나타내었다. 전도성 고분자가 빛을 흡수하게 되면 hole과 electron이 전기적 인력에 의해 결합된 exciton 이라는 입자가 형성된다. 이것이 전기에너지로 전환되기 위해서는 hole과 electron 사이의 전기적 인력이 극복되어야 하는데 보통 이러한 에너지는 electron donor와 electron acceptor사이의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)차이에 의해 얻어지게 된다. 따라서 유기태양전지가 효율 적으로 작동하기 위해서는 exciton이 electron donor와 electron acceptor 경 계면으로 이동해야 한다.

I-4-2. 반도체 고분자/C₆₀ 계면에서의 전자-정공 분리^[18]

일반적으로 반도체 고분자 내에 형성된 전자-정공 쌍은 매우 빠른 시간 내 에 재결합하여 그 에너지 차이를 빛으로 내어 놓게 된다. 이것이 발광 (Photoluminescence, PL)이다. 이러한 전자-정공 쌍의 재결합은 수 nano 초 이내에 일어나기 때문에 광기전력에 큰 기여를 할 수 없다. 한편 전자주 게와 전자받게 사이에서 일어나는 매우 빠른 광여기이동(PICT)현상은 전자 와 정공의 재결합을 극복할 수 있는 큰 수단이 된다. Figure 10에 광여기이 동(PICT)현상을 나타내었다. 반도체 고분자가 빛을 흡수하여 전자-정공 쌍 을 생성시켰을 때 이웃에 전자 친화도가 매우 큰 전자받게 물질(C₆₀)이 존재 하고 있다면 일부 전자-정공 쌍의 재결합에도 불구하고 전자받게 물질(C₆₀) 이 전자를 강하게 잡아당겨 효과적으로 전자-정공의 분리가 일어나게 된다. 이러한 이유로 효율이 우수한 유기 태양전지는 대부분 전자주게와 전자받게 가 친밀하게 섞여 10 ~ 20 nm 이내로 상분리되어 있으면서 각각이 연속적 인 통로를 지니는 Bulk hetero-junction 형태이다

I-4-3. 전하의 수집

분리된 전자와 정공이 소실되지 않고 무사히 음극과 양극으로 이동하는 것 이다. 그러기 위해서는 활성층과 전극 계면에서의 손실을 최소화해야 할 뿐 만 아니라 활성층 내부에서 분리된 전자와 정공이 단락되지 않고 전극으로 이동할 수 있는 경로의 형성이 되어야 하며, 이 때 electron donor와 electron acceptor 물질 내부에서도 정공과 전자의 이동속도가 충분히 빨라 야한다. 이 때 정공의 이동과 수집을 위해 PEDOT:PSS([poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate)])와 같은 buffer층을 양극과 광 활성층 사이에 삽입하기도 한다.




Figure 9. The step of photon to current specific conversion.



ot in

FH

I-5. 소자제작

I -5-1. Indium-Tin-Oxide(ITO)

본 실험에서는 유기 발광소자의 투명한 양극(anode)으로 ITO가 증착된 유 기 기판을 사용하였다. 10 Ω/cm² 의 표면저항을 가지는 ITO가 증착된 유기 기판을 2.0 × 2.0 cm² 크기로 절단하여 water, acetone, methanol, isopropyl alcohol의 순서로 초음파 세척기를 이용하여 20분간 각각 세 번 씩 세척하였다.

I-5-2. Spin coating 법

본 실험에서는 오존 처리한 ITO 유리판에 PEDOT:PSS를 spin coating법을 이용하여 코팅하였다. PEDOT:PSS 박막은 2000 rpm의 속도로 2분간 spin-coating한 후, 150 °C 에서 5분간 어닐링하여 약 40 ~ 50 nm의 두께 를 가지는 박막을 제작하였다. PEDOT:PSS를 코팅하기 전에 세척한 ITO를 1분간 UV/Ozone 처리하였다. Active layer는 electron donor (polymers)와 electron acceptor (PCBM)을 1:6 (중량비)로 혼합하여 chlorobenzene에 40 mg/ml로 용해시켜 600 rpm의 속도로 2분간 spin-coating하고 2시간 동안 질소 분위기하에서 방치하였다.

I - 5 - 3. Thermal evaporation

10⁻⁶ Torr의 진공에서 고전류를 주입하여 고체를 증발열 이상으로 가열, 기화시켜 기판 위에 기화한 원자 또는 분자를 축적시켜 막을 형성하는 방법 이다. 가열 방법은 고융점 금속인 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 등의 보트에 증착원 물질을 넣고 대전류를 흘려 가열하는 저항 가열이 일반적이다. 진공 증착법은 막 형성 속도가 빠르고 간단한 장치의 구조로 shutter로 막의 두께 제어가 용이하다. 본 실험에서 소자의 음극으로 사용한 금속물질은 4.3 eV 의 비교적 낮은 일함수를 가지고 있는 알루미늄(99.999%)으로 코팅된 고분 자필름의 표면에 10⁻⁵ Torr에서 열 증착법을 이용하여 증착하였다. 알루미 늄 전극의 두께는 약 150 nm ~ 200 nm 이며, 발광면적은 4 mm이었다.



I-6. 합성물의 구조 분석 및 특성 평가

I-6-1. ¹H-NMR 스펙트럼

합성한 물질을 CDCl₃에 용해한 후, 400MHz ¹H-NMR 스펙트럼 (JNMECP-400, JEOL사, Japan)으로 측정하였다. 측정된 스펙트럼에서 각 각의 고리에 결합된 proton, 벤젠 고리의 proton 및 알킬기의 proton 봉우리 면적 비를 구할 수 있었고, 물질의 구조를 확인할 수 있었다.

I-6-2. 겔 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)

GPC는 Liquid chromatography의 한 종류로서 고분자를 그 크기에 따라 직 접 분리하는 방법으로 GPC 컬럽은 다공성, 비활성의 겔 충진제들로 채워져 있다. 여기에 분자량 분포를 가지는 고분자 용액을 통과시키면, 크기가 큰 분자는 자신보다 크기가 작은 세공에 침투하지 못하고 흘러 내려가나 세공 크기보다 작은 분자들은 세공을 통과하지 못하는 큰 분자들보다 많은 시간 이 소요되어지며 여지에 제공크기를 달리하는 컬럼들을 연결하면 고분자들 은 그 크기에 따라 각각 다른 통과시간을 갖게 되어 분별이 가능하게 된다. 즉 크기가 큰 분자부터 크기가 작은 분자 순으로 컬럼을 통하여 용리되어 진다. 이러한 원리를 통해 GPC 분리가 이루어지며, 기준시료와의 비교를 통 하여 시료의 상대분자량을 얻을 수 있다. 합성한 물질을 QP-Mass(GCMS QP-5050A, Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다.

I-6-3. UV-visible 스폑트럼과 photoluminescence (PL) 스폑트럼

UV 분광 광도계(CAPY100 CONC)를 이용하여 각 중합체의 흡수 특성을 측정하였다. Chloroform에 측정하고자 하는 시료를 10 mg/mL로 용해시킨 후, quartz plate에 200 rpm으로 스핀 코팅하여 시료의 필름상 흡수특성을 측정하였다. 시료 용액을 과량의 chloroform에 묽힌 후 용액상 흡수 특성을 측정하였다. PL 스펙트럼은 (Fluorescence Spectrophotometer, F-4500, HITACHI, Japan)을 이용하여 시료의 필름상, 용액상의 발광특성을 측정하 였다.

I-6-4. 순환전압전류(Cyclic Voltammetry)

순환전압전류(Cyclic Voltammetry)를 이용하여 발광 물질의 전기적 특성인 이온화 준위(ionization potential), 전자 친화도(electron affinity), band gap 에 관한 특성을 알 수 있다. 합성한 중합체의 band gap은 순한전압전류와 UV분광계를 사용한 전자 흡수 스펙트럼으로부터 계산하였다. CV법은 Potentiostat 362(Eg & G)를 사용하여 측정하였으며, 작업 전극으로는 Pt wire를, 기준 전극으로는 Ag/Ag⁺(in sat'd AgNo₃), 보조 전극으로는 Pt coil 을 사용하였다. 지지전해질로는 tetrabutyl ammonium hexafluorophosphate(Bu₄NPF₆)를 정제된 CH₂Cl₂에 녹여 0.1 M용액을 만들 어 사용하였다. Data acquisition에는 Lab View로는 Pgram(National Instruments)을 사용하였다.

I-6-5. I-V 특성 측정

광전변환특성을 측정하기 위하여 광원은 150W Xe lamp (Model LS-150-Xe, Abet Technology)을 사용하였으며, AM 1.5G Filter (Oriel Model 81088)을 이용하여 AM 1.5G condition을 만들어 주었다. Standard silicon cell (certified by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology with protective KG5 filter Model BS-520)을 이 용하여 1 Sun (100 mW/cm²) 조건을 맞추어 주었다. I-V 특성은 Source

Measure Unit (KEITHLEY Model 2400)을 이용하여 측정하였다.



Chapter II. Synthesis and Photovoltaic Properties of Low band gap π -conjugated polymers based on 2-pyran-4-ylidene-malononitrile derivatives

Ⅱ-1. 서론

1985년 Eastman Kodak의 C. W. Tang이^[19] copper phthalocyanin(CuPc) 과 perylene tetracarboxylic derivative를 각각 electron donor 물질과 electron acceptor 물질로 사용하는 이중층 구조의 최초의 유기태양전지를 개발하여 AM 2 (75 mW/cm²)의 조건에서 0.95%의 에너지 변환 효율이 나 온다는 보고 이후 이중층 구조의 bulk hetero-junction형 태양전지에 관한 연구는 꾸준히 진행되어 2004년에는 Forrest 그룹에서 여기자 억제 층으로 BCP를 도입한 CuPc/C₆₀ 이중층 구조에서 AM 1.5 sun 조건에서 4.2%의 효 율을 얻었다^[20]. 2006년에 Konarka에서는 cyclopentadithiophene과 benzothiadiazole을 공중합하여 band gap이 1.40 eV인 중합체를 개발하였고, 이 중합체를 이용한 유기박막 태양전지의 제작 조건을 변화시킴으로써 2006 년에서 2007년 사이에 3.16%에서 5.5%까지 효율을 향상시키는 논문을 연 속적으로 발표하고 있다^[21-23].

본 연구에서는 2-pyran-4-ylidene-malononitrile (PM) 유도체를 기본으 로 solar cell에 적용 가능한 낮은 band gap을 가지는 중합체를 합성하였다. cyano group은 강한 전자흡인성 특징을 가지므로 분자 내에서 electron affinity를 증가시키고 electron 주입을 촉진시키는 acceptor 역할을 한다. Electron donor와 electron acceptor의 교대 공중합체로 분자 내 charge transfer 현상에 의하여 흡수영역이 장파장으로 이동하고, 또한 작은 band gap을 보이는 donor 물질의 합성에 대해 연구하였다.

Ⅱ-2. 전자주게 물질 합성

Ⅱ-2-1. 시약 및 재료

Tributylamine 시약은 TCI사의 제품을 사용하였고, 그 외의 모든 시약은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. Tetrahydrofurane (THF)와 diethyl ether는 sodium/benzophenone을 이용하여 증류시켜 사용하였고, *N,N*-dimethyl formamide (DMF) 는 질소가스를 주입하면서 bubbling 하여 산소를 제거한 후 사용하였다.

Ⅱ-2-2. 전자주게 물질의 단량체 합성

Ⅱ-2-2-1. 2-{2,6-Bis-[2-(4-bromophenyl)vinyl]pyran-4-ylidene}malononitrile (1)의 합성

주어진 Scheme 3과 같이 4-bromobenzaldehyde 1.85 g (10.0 mmol)와 2-(2,6-dimethylpyran-4-ylidene)malononitrile (PM) 0.86 g (5.00 mmol)과 3 ml의 piperidine을 30 ml의 acetonitrile에 용해한 후, 80 ℃에서 12시간 환류 시킨다. 반응 종료 후, 이 용액에 물을 넣고 교반시킨 후, 고상 를 필터하여 고체 화합물(1.91 g, 75.3%)을 얻었다. ¹H NMR (400MHz, CDCl₃,), (ppm): δ 7.61-7.58 (d, J = 8.5, 4H), 7.47-7.44(d, J = 8.8, 4H), 7.48-7.43 (d, J = 15.7, 2H), 6.80-6.75 (d, J = 15.9, 1H), 6.73 (s, 2H). Anal. Calcd for C₂₄H₁₄Br₂N₂O : C, 56.95; H, 2.79; N, 5.53. Found: C, 56.94; H, 2.73; N, 5.49.

Ⅱ-2-2-2. 2-{2,6-Bis-[2-(5-bromothiophen-2-yl)-vinyl]-pyran-4-ylidene}-malononitrile (2)의 합성

5-bromothiophene-2-carbaldehyde 1.92 g (10.0 mmol)와 PM 0.86 g (5.00 mmol)을 II-2-2-1과 같은 방법으로 합성하였다 (2.14 g, 82.7%). ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): & 7.47-7.43 (d, J = 15.7 ,2H), 7.07 (s, 4H), 6.65 (s, 2H), 6.45-6.41 (d, J = 15.8 ,2H). Anal. Calcd for C₂₀H₁₀Br₂N₂OS₂ : C, 46.35; H, 1.94; N, 5.41; S, 12.37, Found: C, 46.36; H, 1.97; N, 5.52; S, 12.35

II-2-2-3. 2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromophenyl)-phenylamino]phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile (3)의 합성^[24]

4-[(4-Bromo-phenyl)-phenyl-amino]-benzaldehyde 3.52 g (10.0 mmol))과 PM 0.86 g (5.00 mmol)을 피-2-2-2와 같은 방법으로 합성하 였다 (3.30 g, 78.6%). ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): 8 7.46 - 7.00 (m, 28H), 6.61 (s, 2H), 6.58 (d, J= 16 Hz, 2H). Anal. Calcd for C₄₈H₃₂Br₂N₄O: C, 68.58; H, 3.84; N, 6.67. Found: C, 68.60; H, 3.90; N, 6.60.

Ⅱ-2-2-4. 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene (4)의 합성^[25]

0 °C THF 50mL에 methyltriphenylphosphoniumbromide 7.90 g (22.0 mmol)를 넣은 후, n-BuLi (21.0 mmol, 1.2 M in hexane)을 천천히 적가 하면서 상온에서 30분 교반한다. 무수 THF를 50 mL 더 가한 후 2,5-bisdodecyloxy-benzene-1,4-dicarbaldehyde 5.03 g (10.0 mmol)를 넣어 주고 4시간 동안 환류시킨다. 반응혼합물을 diethyl ether로 추출한 후 증류수로 세척한다. 무수 MgSO4를 첨가하여 수분을 제거시킨 후, methanol 로 재결정하여 화합물을 얻었다. 4.02 g (80.6%), mp: 62-63 °C.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃,), (ppm): δ 7.05 (dd, J1 = 11.1 and J2 = 6.7Hz , 2H), 6.99 (s, 2H), 5.73 (dd, J1 = 16.3 and J2 = 1.4Hz, 2H), 5.26 (dd, J1 = 9.8 and J2 = 1.4Hz, 2H), 3.96 (t, J = 6.5Hz, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 1.31 (m, 32H), 0.88 (t, J = 6.8Hz, 6H) 6.73 (s, 2H): MS (M+, m/z,); 498 Anal. Calcd for C₃₄H₅₈O₂ : C, 81.87; H, 11.72; O, 6.41 Found C, 81.85; H, 11.77.





Scheme 3. Synthetic route of monomers.

Ⅱ-2-3. 전자주게 물질의 중합

II -2-3-1. Poly[2-(2,6-dimethylpyran-4-ylidene)malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PM-PPV)

주어진 Scheme 4와 같이 화합물 (1) 0.02 g (0.4 mmol) 과 화합물 (4) 0.25 g (0.5 mmol) tri-o-toly-phosphine 24.35 mg (0.08 mmol), tributylamine 0.25 g (1.04 mmol) 과 palladium acetate(Pd(OAc)₂) 2.7 mg 무수 DMF 용해한 후, 140 ℃ 질소 분위기하에서 24시간 교반하여 중합 한다. 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후, 여과시켜 빨간색의 고형물 을 얻었다. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃,), (ppm): δ 7.25 - 6.35 (b, 10H), 7.6 - 7.28 (b, 6H), 5.51 (b, 3H), 4.1- 3.78 (b, 4H), 1.24 (s, 40H), 0.85(s, 6H)

II-2-3-2. Poly[2-{2,6-Bis-[2-(5-bromothiophen-2-y1)-vinyl]pyran-4-ylidene}-malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinyl benzene] (PMT-PPV)

화합물 (2) 0.21 g (0.4 mmol) 과 화합물 (4) 0.25 g (0.5 mmol)을 위와 같은 방법으로 중합하여 진한 갈색의 고형물을 얻었다. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃,), (ppm): δ 7.52 - 7.42 (b, 3H) 7.08 -6.64 (b, 10H), 5.55 - 5.34 (b, 3H), 4.12 - 3.98 (b, 4H), 1.59 - 1.25 (b, 40H), 0.87 (s, 6H)

II-2-3-3. Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromophenyl)-phenyl amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (PMTPA-PPV)

화합물 (3) 0.34 g (0.4 mmol) 과 화합물 (4) 0.25 g (0.5 mmol)을 위와 같은 방법으로 중합하여 빨간색의 고형물을 얻었다. ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.26 - 6.41 (b, 36H) 5.51 - 5.34 (b, 2H), 4.21 - 3.89 (b, 4H), 1.54 - 1.19 (b, 40H), 0.84 (s, 6H)





Ⅱ-3. 결과 및 고찰

Ⅱ-3-1. 전자주게 물질의 합성 및 특성

본 연구에서 합성한 단량체와 중합체의 합성은 Scheme 3과 4 에 나타난 방법으로 성공적으로 합성하였고, 각각의 단량체들은 약 70 ~ 85%의 수율 로 얻을 수 있었다. Heck coupling reaction을 이용하여 단량체들의 mole비 를 1:1로 중합하였을 경우, 단량체 1, 2 및 3의 rigid한 구조 때문에 toluene, chloroform, chlorobenzene, dichlorobenzene에 대한 고분자의 용해 도가 매우 낮았다. 따라서 분자량을 조절하기 위하여 단량체 1, 2, 3과 4를 1 : 1.25의 당량비로 중합하여 중합도를 인위적으로 낮추어 용해도를 향상 시켰다. 이렇게 중합한 중합체의 수 평균과 중량 평균 분자량은 각각 PM-PPV에서 3500과 6800이고, PMT-PPV에서 3200과 6200이고, PMTPA-PPV에서 3800과 7000이었다.

Ⅱ-3-2. 전자주게 물질의 광학적 특성

광학적 특성을 조사하기 위해 중합한 고분자들의 UV흡수 spectrum과 PL spectrum을 측정하였다. 각각의 중합체와 PCBM을 1:6의 중량비로 블랜드하 여 측정한 spectrum들을 Figure 11에 나타내었다. PM-PPV, PMT-PPV와 PMTPA-PPV는 200 ~ 900 nm까지 넓은 범위의 흡수 spectrum을 나타내 었으며^[26], PM-PPV, PMT-PPV와 PMTPA-PPV의 최대 흡수 파장은 각각 433 nm, 484 nm와 501 nm으로 나타났다. 전형적인 PMTPA의 경우에는 nm에서 흡수를 나타내고, 이는 396 nm과 501 $\pi - \pi^*$ 전이와 charge-transfer 전이에 해당된다^[27]. PMT-PPV와 PMTPA-PPV는 PM-PPV보다 최대 흡수 파장이 50-70 nm red-shift함을 알 수있다. 이는 phenyl ring에 비해 triphenyl amine과 thiophene의 전자주게 효과가 크기 때문이라 사료된다^[28].

각각의 중합체를 PCBM과 1:6의 중량비로 블랜드하여 측정한 PL spectrum 을 Figure 12에 나타내었으며, 완전한 형광소멸을 확인하였다. 이는 빛에 의 하여 들뜬 donor의 전자가 PCBM으로 효과적으로 charge transfer되어 유기 태양전지에서 중요한 photoinduced charge transfer (PCT) 현상이 발생했다 는 것을 알 수 있다.





Figure 11. Optical absorption spectra of pure (a) PM-PPV,(b) PMT-PPV, (c) PMTPA-PPV film (solid line) and the blends with PCBM (1:6 by weight) (dashed line).



Figure 12. Fluorescence spectra of pure (a) PM-PPV, (b) PMT-PPV,(c) PMTPA-PPV film (solid line) and the blends withPCBM (1:6 by weight) (dashed line).

Ⅱ-3-3. 전자주게 물질의 전기화학적 특성

순환 전압 전류법을 이용하여, 측정된 cyclic voltammogram을 Figure 13에 나타내었다. 중합체들의 순환전압전류 곡선으로 환원의 onset 전위와 피크 전위는 ferrocene에 대하여 PM-PPV는 -1.15 V와 -1.47 V이고, PMT-PPV는 -1.38 V와 -1.55 V이며, PMTPA-PPV는 -1.26 V와 -1.80 V로 각각 나타났다. 순환전압전류곡선에서 환원 onset전압에 의하여 계산한 PM-PPV, PMT-PPV, PMTPA-PPV의 LUMO 에너지 준위은 각각 - 3.65 eV, - 3.54 eV, - 3.62 eV이고 HOMO 에너지 준위은 각각 -5.83 eV, - 5.61 eV 및 - 5.52 eV로 나타났다. Table 1에 언급된 각각의 중합체들의 HOMO 에너지 준위와 PEDOT:PSS의 HOMO 에너지 준위, LUMO 에너지 준위와 PCBM의 LUMO 에너지 준위가 donor -PEDOT:PSS간의 정공의 이동과 donor - acceptor간의 전자이동이 우수할 것으로 예상되고 유기태양전지에 응용이 가능하리라 사료된다^[21].

	and PMTP	A-PPV	TION	A	-	
		AN	TION	AL	In.	
_		UV(\max/	$PL(\lambda max/$	НОМО	LUMO Eg	Eonset
	10	film)	film)	(eV) ^a	(eV) ^b (eV) ^c	(V) ^d
_	PM-PPV	433	643	5.83	3.65 2.18	1.26
	PMT-PPV	484	712	5.61	3.54 1.90	1.31
	PMTPA-PPV	501	6 <mark>62</mark>	5.52	3.62 2.07	1.34
	10					
stimated from the LUMO energy level and band gap energy						
gured out from the reduction onset potential						
stimated from the absorption edge of UV-Vis spectrum						

Table 1. Optical and electrochemical properties of PM-PPV, PMT-PPV

^a Es

- ^b Fig
- ^c Estimated from the abso ^d Potential vs. Fc / Fc⁺ s spectrum CH



Figure 13. Cyclic voltammograms of PM-PPV, PMT-PPV and PMTPA-PPV

Ⅱ-3-4. 전자주게 물질의 I-V 곡선

ITO가 코팅된 유리판에 ITO/PEDOT : PSS/Polymer : PCBM/Al 구조의 bulk hetero-junction형의 유기태양전지 소자를 제작하여 광전변환특성은 측 정하였다. AM 1.5 G 상태에서 소자의 광전변환특성을 Figure 14에 나타내 었다. PM-PPV, PMT-PPV와 PMTPA-PPV의 Voc값은 각각 0.69 V, 0.62 V와 0.59 V로 나타났고, donor의 HOMO 에너지 준위가 낮아짐에 따라 Voc 값 또한 감소됨을 보였다. 이 결과 Voc와 donor의 HOMO 에너지 준위와 밀 접한 관계를 확인할 수 있었다. J_{sc}값은 각각 0.19 mA/cm², 0.28 mA/cm²와 0.62 mA/cm²로 나타났다. 또한 FF는 일반적인 태양전지 거동을 전류와 전 압 범위로 보여주는 전류-전압 곡선으로 각각 22%, 18%와 28%로 나타났 으며, 이 값들로 계산된 광전변환효율은 PM-PPV는 0.03%, PMT-PPV는 0.03%, PMT-PPV는 0.11%이었다. PM-PPV, PMT-PPV와 PMTPA-PPV 의 광학적, 전기화학적 특성으로 미루어 보아 각 중합체들은 유기태양전지에 서 좋은 donor물질로 판단되었지만, J_{SC}와 FF의 값이 작게 측정되었다. Prallel resistance의 값은 무한대로 갈수록 series resistance의 값은 0에 가 까울수록 좋은 특성을 나타내기 때문에 측정된 값인 prallel resistance의 값 은 약 1330 ~ 4081 ncm이고 series resistance의 값이 364 ~3780 ncm으 로 좋지 않은 특성을 나타내었다. [29] 특히 전자의 흐름에 방해를 주는 인자 인 series resistance의 값이 높게 나타났고 이로 인하여 전자의 이동도에 많은 영향을 받는 FF와 photo current의 값이 낮아져서 낮은 효율을 나타내 는 것으로 사료된다.



Figure 14. Current-voltage characteristics of photovoltaic cells under AM 1.5 condition (100 mW/cm²) (dashed line) and the dark (solid line).; (a)PM-PPV, (b)PMT-PPV and (c)PMTPA-PPV

Ⅱ-4. 결론

본 장에서 Heck coupling reaction을 이용하여 작은 band gap과 넓은 흡수 영역대를 가지는 PM-PPV, PMT-PPV 및 PMTPA-PPV를 합성하였다. PMT-PPV와 PMTPA-PPV는 PM-PPV에 비하여 흡수 영역이 장파장영역 으로 이동하였다. 각각의 중합체들의 HOMO와 LUMO 에너지 준위로 미루 어 보아 유기태양전지에 응용이 가능한 donor물질이라 판단되었다. ITO/PEDOT : PSS/Polymer : PCBM(1:6 by weight)/Al구조의 bulk hetero-junction형 태양전지 소자를 제작하여 측정한 광전변환특성치를 Table에 나타내었다. PM-PPV, PMT-PPV 및 PMTPA-PPV의 순으로 V_{oc} 값은 0.69 V, 0.62 V 및 0.59 V이고, J_{SC}값은 0.19 mA/cm², 0.28 mA/cm² 및 0.62 mA/cm²로 각각 나타났으며 FF는 22%, 18% 및 28%로 각각 나타 났고 광전변환효율은 0.03%, 0.03% 및 0.11%로 각각 나타났다.

- 48 -

Chapter III. Low band gap π -conjugated polymers toward organic photovoltaic cells application

Ⅲ-1. 서론

본 연구에서는 전자주게 물질로서 가장 좋은 효율을 보이는 2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromophenyl)-phenylamino]-phenyl}-vinyl)pyran-4-ylidene]-malononitrile 유도체에 용해도를 높이기 위하여 alkyl chain을 도입하였다. 작은 band gap과 넓은 흡수 영역대를 가지기 위해 Poly(Phenothiazine) 유도체와 Poly(Fluorene) 유도체를 Heck coupling 중 합법과 Suzuki coupling 중합법을 이용하여 Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butyl-phenyl)-(4-phenyl)-amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylide ne]-malononitrile-alt-3, 7-10-hexyl-10H-phenothiazine] (BuPMTPA-PT)와 Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butyl-phenyl)-(4phenyl)-amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-2 ,7-9,9-Dihexyl-9*H*-fluorene] (BuPMTPA-PF)를 중합하였다. 기존의 PMTPA-PPV에 용해도를 높이기 위해 alkyl chain을 도입한 Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-buty1-pheny1)-(4-pheny1)-amino]-phen yl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (BuPMTPA-PPV)와 광학적 특성 전기 화학적 특성 및 제작된 소자의 광전변환효율의 차이에 대해 비교 검출하였다.

Ⅲ-2. 전자주게 물질 합성

Ⅲ-2-1. 전자주게 물질의 단량체 합성

Ⅲ-2-1-1. (4-Butyl-phenyl)-diphenyl-amine 의 합성

주어진 Scheme 5와 같이 4-Butyl-phenylamine 1.49 g (10.0 mmol) 과 Cu 1.9 g (30.0 mmol), 18-crown-6 0.13 g (0.5 mmol)와 K₂CO₃ 4.14 g (30.0 mmol)을 10 mL의 Dichlorobenzene에 용해한 후, 170 ℃에서 72시간 환류시켰다. 반응 종료 후 필터하여 남은 용액을 Silica/hexane:ethylacetate (8:2)계 컬럼에서 정제하여 무색의 oil 상태의 화합물을 얻었다. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃,), (ppm): δ 7.18-7.03 (m, 16H), 2.70-2.39 (t, 2H), 1.62-1.54 (m, 2H), 1.41-1.29 (m, 2H), 0.97-0.88 (t, 3H) Anal. Calcd for C₂₂H₂₃N, C, 87.66; H, 7.69; N, 4.65 Found C, 88.01; H, 7.51; N, 4.45

Ⅲ-2-1-2. 4-[(4-Bromo-phenyl)-(4-butyl-phenyl)-amino]-benz aldehyde 의 합성

(4-Butyl-phenyl)-diphenyl-amine 3.01 g (10 mmol)을 anhydrous N,N'-dimethylformamide (DMF) 50 ml에 용해시켰고, 여기에 N-bromosuccinimide (NBS) 2.13 g (12.0 mmol)을 one-portion으로 넣었 다. 상온에서 2시간 동안 교반 시켰고, 반응 종료 후 증류수를 넣고 ethylacetate/물로 세척한 후, MgSO₄를 사용하여 수분을 제거하였다. 용매를 제거한 후 잔류 화합물을 1,2-dichloroethane 10 mL에 용해하고 Ar 분위기 하에서 DMF 10 mL와 POCl₃ 1.84 g (12.0 mmol)를 넣고 0 ℃에서 30분 동안 교반시킨 후, 용해한 화합물에 주입하였다. 90 ℃에서 24 시간 환류시 킨 후, 실온으로 냉각시키고 ethylacetate/물로 세척한 후, MgSO₄를 사용하 여 수분을 제거하였다. 용매를 제거한 후 Silica/hexane:ethylacetate (8:2)계 컬럼에서 정제하여 노란색 oil 상태의 화합물을 얻었다. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃,), (ppm): δ 9.81 (s, 1H), 7.69-6.99 (m, 12H), 2.62-2.59 (t, 2H), 1.65-1.56 (m, 2H), 1.42-1.33 (m, 2H), 0.96-0.93 (t, 3H) Anal. Calcd for C₂₂H₂₂BrN, C, 69.48; H, 5.83; Br, 21.01; N, 3.68 Found C, 68.99; H, 6.30; N, 3.33

Ⅲ-2-1-3. 2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromo-phenyl)-(4-butyl-phenyl))-amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile (1)의 합성

4-[(4-Bromo-phenyl)-(4-butyl-phenyl)-amino]-benzaldehyde 4.08 g (10.0 mmol))과 PM 0.86 g (5.00 mmol)에 3 ml의 piperidine을 30 ml의 acetonitrile에 용해한 후, 80 ℃에서 12시간 환류시켰다. 반응 종료 후, 이 용액에 증류수를 넣고 교반시켜서 필터하여 고형 화합물을 얻었다. ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.44 - 7.00 (m, 28H), 6.63 (s, 2H), 2.61-2.58 (t, 4H), 1.61-1.524 (m, 4H), 1.41-1.35 (m, 4H), 0.96-0.93 (t, 6H) Anal. Calcd for C₂₃H₂₂BrNO C, 67.65; H, 5.43; Br, 19.57; N, 3.43; O, 3.92 Found C, 67.81; H, 6.09; N, 2.99

Ⅲ-2-1-4. 10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan -2-yl)-10*H*-phenothiazine (2)의 합성

3,7-Dibromo-10-hexylphenothiazine 4.42 g (10 mmol)을 무수 THF에 용해시킨 후, dry ice/acetone bath에서 -70℃로 냉각하여 n-BuLi 8.81 mL (22 mmol)을 서서히 적가 하였다. 30분 동안 교반한 후, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 4.6 mL (22.5 mmol)을 첨가하였다. 실온에서 24시간 교반한 후, ethylacetate로 추출한 다 음 증류수로 세척하였다. MgSO4를 첨가하여 수분을 제거한 후, Silica/hexane계 컬럼에서 정제하여, 연한 연두색의 고형물을 얻었다. (2.67 g, 49.7%) MS [M+] : 535. mp : 173 - 175 ℃ ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.47 (t, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.01 (d, 2H), 3.9 (t, 2H), 3.5 (t, 3H), 3.17 (m, 2H), 1.66 (t, 2H), 1.34 (m, 2H), 1.24 (m, 24H), 0.85 (m, 2H) : MS (M⁺, m/z,); 535.00, Anal. Calcd for C₃₀H₄₃B₂NOS₄, C, 67.31; H, 8.10; B, 4.04; N, 2.62; O, 11.95; S, 5.99 Found C, 67.20; H, 8.15; N, 2.73; S, 5.87

Ⅲ-2-1-5. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)-9,9dihexyl-9*H*-fluoren-2-yl (3)의 합성

2,7-Dibromo-9,9-dihexyl-9H-fluorene (2.46 g, 5 mmol)을 정제된 THF (50 ml)에 용해시킨 후 30분간 교반시켰다. -70 ℃ (dry ice/acetone bath)로 냉각한 후, n-BuLi (4.44 ml, 11.0 mmol, 2.48 M in hexane)을 1 시간 동안 상온에서 적가한 다음 교반 서서히 시키고 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.81 ml, 12.0 mmol)을 넣었다. 상온에서 12 시간 교반 후, diethyl ether로 추출한 다음 증류수로 세척하였다. 무수 MgSO4를 첨가하여 수분을 제거시킨 후, silica/hexane계 컬럼에서 정제하였고 hexane으로 재결정하여, 백색 고체 화 합물을 얻었다. 1.99 g (65.8%), mp 118 ℃. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 7.80 (d, J=7.0 Hz 2H), 7.74 (s, 2H), 7.71 (d, J=7.5 Hz 2H) 2.05 (t, J=16.1 4H), 1.39 (s, 24H), 1.05 (m, 6H) 0.74 (t, *J*=7.16 Hz 6H)



Ⅲ-2-2. 전자주게 물질의 중합

Ⅲ-2-2-1. Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butyl-phenyl)-(4-phenyl)amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-1,4-bis(d odecyloxy)-2,5-divinylbenzene] (BuPMTPA-PPV)의 중합

2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromo-phenyl)-(4-butyl-phenyl)-amino]-p henyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile 0.095 g (0.1 mmol)과 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene 0.049 g (0.1 mmol)에 tri-o-toly-phosphine 24.35 mg (0.08 mmol), tributylamine 0.25 g (1.04 mmol)과 palladium acetate 2.7 mg을 anhydrous DMF에 용해한 후, 140 ℃ 질소 분위기하에서 24시간 교반하여 중합하였다. 얻어진 중합물을 methanol에 재침천한 후, 여과시켜 빨간색 고형물을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 7.67 - 7.42 (b, 16H), 7.13 - 6.62 (b, 18H), 4.05 (b 4H), 2.60 (s, 6H), 1.83 - 0.08 (m, 38)

Ⅲ-2-2-2. Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butyl-phenyl)-(4-phenyl)amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-3,7-10-h exyl-10H-phenothiazine] (BuPMTPA-PT)의 중합

K₂CO₃ 5.4 g (39 mmol)와 소량의 계면활성제 Aliquat 336을 20 mL의 증 류수에 넣어 Ar 분위기 하에서 30분간 버블링하였다. Ar 분위기 하에서 2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromo-phenyl)-(4-butyl-phenyl)-amino]-p henyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile 0.095 g (0.1 mmol), 10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H -phenothiazine 0.053 g (0.1 mmol), 소량의 tetrakis(triphenylphosphine palladium) [Pd(PPh₃)₄]를 넣은 후, 위에서 제조한 K₂CO₃ 수용액과 toluene 의 공용매에 용해시켰다. 80 ℃에서 2일 동안 교반시킨 후. 1-bromo-4-tertbutylbenzene 0.1 mL를 첨가하여 end-capping하였다. 12 시간 동안 교반한 후, 60 mg의 phenylboronicacid를 첨가한 후 다시 12시간 교반하였다. 반응 종료 후, methanol에 용액을 적가하여 중합물을 얻었다. 얻어진 중합물은 chloroform에 용해시킨 다음 증류수로 세척하였다. MgSO4 를 첨가하여 수분을 제거한 후, 용매를 제거하였다. 소량의 chloroform에 고 상의 중합체를 용해시켜 methanol에 재침전, 여과하여 빨간색의 고형물을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 7.60 -7.43 (b, 17H), 7.19 - 6.64 (b, 20H), 1.84 -0.87 (b, 44H)

Ⅲ-2-2-3. Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butyl-phenyl)-(4-phenyl)amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-2,7-9,9-Dihexyl-9H-fluorene] (BuPMTPA-PF)의 중합

2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromo-phenyl)-(4-butyl-phenyl)-amino]-p henyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile 0.095 g (0.1 mmol)와 2-[9,9-dihexyl-7-(4,4,5-trimethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9H-fl uoren-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane 0.058 g (0.1 mmol)을 위와 같은 방법으로 중합하여 짙은 빨간 고형물을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 7.80 - 7.37 (b, 16H), 7.26 -7.00 (b, 14H), 6.63 - 6.58 (b, 2H), 2.62 - 2.58 (b, 3H), 2.00(b, 4H), 1.61 (b, 4H), 1.39 - 1.21 (b, 14H), 1.04 - 0.93 (b, 16), 0.74 (b, 8H)



Scheme 6. Polymerization of BuPMTPA-PPV, BuPMTPA-PT and BuPMTPA-PF

Ⅲ-3. 결과 및 고찰

Ⅲ-3-1. 전자주게 물질의 합성 및 특성

본 연구에서 합성한 단량체와 중합체의 합성 방법은 Scheme 5와 6 에 나 타내었다. 고분자의 용해도를 높이기 위하여 (4-Butyl-phenyl)-diphenyl-amine을 합성하였고 2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-bromo-phenyl)-(4-butyl-phenyl)-amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile을 phosphorous oxychloride를 기본으로 하여 반 응시키는 Vilsmeier 방법으로 합성하였다. 각각의 단량체들을 실험방법에 따 라 약 70 ~ 85%의 수율로 얻을 수 있었다. Heck coupling reaction과 Suzuki coupling reaction을 이용하여 단량체들의 mole비를 1:1로 중합한 중 합체들은 유기용매에 대해 우수한 용해성을 가졌다.

Ⅲ-3-2. 전자주게 물질의 광학적 특성

용액 상태와 필름 상태에서의 중합체들의 광학적 특성을 UV-Vis spectrometer와 PL spectrometer를 통해 비교 분석하였고, 각각의 중합체와 PCBM을 1:2의 중량비로 블랜드하여 측정한 spectrum들을 Figure 15에 나 타내었다. BuPMTPA-PPV, BuPMTPA-PT와 BuPMTPA-PF는 200 nm에 서 900 nm까지 넓은 흡수영역을 나타내었다. conjugation length가 길어질 수록 장파장 영역으로 이동함을 확인하였다. 각각의 중합체를 PCBM과 1 : 2의 중량비로 블랜드하여 측정한 PL spectrum을 Figure 16에 나타내었고 완전한 형광소멸을 확인하였다. 이는 빛에 의하여 들뜬 donor의 전자가 PCBM으로 효과적으로 charge transfer되어 유기태양전지에서 중요한 photoinduced charge transfer (PCT) 현상이 발생한다는 것을 알 수 있다. BuPMTPA-PT와 BuPMTPAPF의 경우 용액 상태일 때는 최대 발광 피크를 확인할 수 있었으나, 필름 상태일 때는 발광 세기가 작아짐을 보였다.

HOIN



Figure 15. Optical absorption spectra of pure (a) BuPMTPA-PPV,(b) BuPMTPV-PT, (c) BuPMTPA-PF film (solid line) and the blends with PCBM (1:2 by weight) (dashed line).


Figure 16. Fluorescence spectra of pure (a) BuPMTPA-PPV,
(b) BuPMTPA-PT, (c) BuPMTPA-PF film (solid line) and solution (solid-dash line) and the blends with PCBM (1:2 by weight) (dashed line).

Ⅲ-3-3. 전자주게 물질의 전기화학적 특성

순환 전압 전류법을 이용하여, 측정된 cyclic voltammogram을 Figure 17에 나타내었다. 중합체들의 순환전압전류 곡선으로 환원의 onset 전위와 피크 전위는 ferrocene에 대하여 BuPMTPA-PPV는 -1.34 V와 -1.92 V이고 BuPMTPA-PT는 -1.01 V와 -1.52 V이며 BuPMTPA-PF는 -1.07 V와 -1.56 V로 각각 나타났다. 순환전압전류곡선에서 환원 onset전압에 의하여 계산한 BuPMTPA-PPV, BuPMTPA-PT, BuPMTPA-PF의 LUMO 에너지 준위은 각각 - 3.48 eV, - 3.79 eV 및 - 3.73 eV이고 HOMO 에너지 준 위은 각각 - 5.51 eV, - 5.88 eV 및 - 5.80 eV로 나타났다. 합성된 중합 체는 donor-acceptor 형태의 low-bad gap 고분자이며, LUMO 에너지 준위 와 PCBM의 LUMO 에너지 준위의 결과 태양전지의 donor 물질로 활용할 수 있는 energy level을 가지고 있음을 확인하였다.

1 able 2. Optical and electrochemical properties of polym	tical and electrochemical properties of polyme	ymers
---	--	-------

		NOI	41			
	$UV(\lambda max/$	$PL(\lambda max/$	HOMO	LUMO	Eg	Eonset
/.	film)	film)	(eV) ^a	(eV) ^b	(eV) ^c	(V) ^d
BuPMTPA-PPV	370, 501	655	5.51	3.48	2.07	1.32
BuPMTPA-PT	320, 476		5.88	3.79	2.09	1.01
BuPMTPA-PF	369, 498	-	5.8	3.73	2.07	1.07
 ^a Estimated from the LU ^b Figured out from the r ^c Estimated from the abs ^d Potential vs. Fc / Fc⁺ 	MO energy l eduction onso sorption edge	evel and bar et potential of UV-Vis	nd gap en spectrum	nergy		



Figure 17. Cyclic voltammograms of BuPMTPA-PPV, BuPMTPA-PT and BuPMTPA-PF.

Ⅲ-3-4. 전자주게 물질의 I-V 곡선

ITO가 코팅된 유리판에 ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PCBM/AI 구조의 bulk hetero-junction형의 유기태양전지 소자를 제작하여 광전변환특성은 측정하 였다. AM 1.5 G 상태에서 소자의 광전변환특성을 Figure 18에 나타내었다. BuPMTPA-PPV, BuPMTPA-PT와 BuPMTPA-PF의 Voc값은 각각 0.59 V, 0.56 V와 0.42 V로 나타났고 Jsc값은 각각 0.62 mA/cm², 0.22 mA/cm² 와 1.28 mA/cm²로 나타났다. 또한 FF는 일반적인 태양전지 거동을 전류와 전압 범위로 보여주는 전류-전압 곡선으로 각각 28%, 29%, 29%로 나타났 으며 이 값들로 계산된 광전변환효율은 BuPMTPA-PPV는 0.11%, BuPMTPA-PT는 0.04%, BuPMTPA-PF는 0.15%로 나타났다. 새롭게 합 성된 고분자들은 광학적, 전기화학적, 형광소멸 특성으로 미루어 보아 우수 한 전자주개 물질로 판단되었다. 하지만 PCBM이 블랜드됨에 따라 전체적으 로 블랜드 되기 전 보다 흡수의 세기가 감소하는 현상이 나타났다. 빛에 의 해 여기 되어 생성된 exciton의 생산 능력이 저하되어 전자와 정공의 이동도 가 감소하게 되고 낮은 Jscs+ 낮은 광전변환효율을 보인 것으로 사료된다.

Wall of m



Figure 18. Current-voltage characteristics of photovoltaic cells under AM 1.5 condition (100 mW/cm²).; (a) BuPMTPA-PPV,
(b) BuPMTPA-PT, (c) BuPMTPA-PF

Ⅲ-4. 결론

유기태양전지에서 전자주개 물질로 사용되는 낮은 band gap을 가지는 Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butyl-phenyl)-(4-phenyl)-amino]-phen yl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile-*alt*-3,7-10-hexyl-10*H*-p henothiazine] (BuPMTPA-PT)와 Poly[2-[2,6-Bis-(2-{4-[(4-butylphenyl)-(4-phenyl)-amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malon onitrile-*alt*-2,7-9,9-Dihexyl-9*H*-fluorene] (BuPMTPA-PF)를 중합하 였다. ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PCBM (1:2 by weight)/Al구조의 bulk hetero-junction형 태양전지 소자를 제작하여 측정한 광전변환특성치를 Table에 나타내었다. BuPMTPA-PPV, BuPMTPA-PT, BuPMTPA-PF의 순으로 Voc값은 0.69 V, 0.56 V, 0.42 V이고 Jsc값은 0.19 mA/cm², 0.22 mA/cm², 1.28 mA/cm²로 나타났으며 FF는 22%, 29%, 29%, 광전변환효율 은 0.03%, 0.04%, 0.15%로 나타났다.

References

- Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering, ed. G. Hadziioannou, P. F. van Hutten, WILEY-VCH Verlag GmbH (2000).
- [2] A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.* 73, 681 (2001).
- [3] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986).
- [4] G. Yu, J. Gao, J. C. hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*. 270, 1789 (1995).
- [5] C. J. Brabec, Sol. Energy Mater. Sol. Cell, 83, 273 (2004).
- [6] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand and S. R Foreest. Appl, Phys. Lett. 85, 5757 (2004).
- [7] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3120 (1996).
- [8] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Adv. Func. Mater. 11, 15 (2001).
- [9] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, *Nature.* 397, 257 (1998) 11, 15 (2001).
- [10] 이창희, 권장혁, 신원석, 윤웅찬, 박남규, 김미라, 진성호, 조성환, 유기 LED 및 응용기술, 플라스틱정보소재연구센터 및 유기LED 기술개발 산학협력 지 원 사업단, 도서출판 뉴-워드사, 293-351 (2005).
- [11] R. Hulstrom, R. Bird, and C. Riordan, *Solar Cells.* 15, 365 (1985).
- [12] C. J Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S Sariciftic T. Fromherz, M. minse, L. Sanchez, and J. C. Hummelen, Adv. Funct. Mater. 11. 374 (2004).
- [13] D. Y. Kim, H. N. Cho, C. Y. Kim, Prog. Polym. Sci. 25, 1089 (2000).
- [14] L. Wen, B. C. Duck, P. C. Dastoor, S. C. Rasmussen, *Macromolecules.* 41, 4576 (2008).
- [15] R. R. Marisol, K. K. Kim, and L. David, *Appl. Phys. Lett.* 87, 083506 (2005).

- [16] M. R.eyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, Appl. Phys. Lett. 87, 083506 (2005). W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Func. Mater.* 15, 1617 (2005).
- [17] C. Yang, F. P. Orfino, and S. Holdcroft, *Macromolecules.* 29, 6510 (1996).
- [18] J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. Lo´pez-Arza F. Langa, *Tetrahedron Lett.*45, 1651 (2004).
- [19] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986).
- [20] J. Xue, S. Uchida, B. P. R, and, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 84, 3013 (2004).
- [21] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and
 C. G. Bazan, *Nature Mater.* 6, 497 (2007).
- [22] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec, Adv. Mater. 18, 2884 (2006).
- [23] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, and C. Brabec, *Macromolecules.* 40, 1981 (2007).
- [24] J. H. Kim, H. Nam, H. Lee., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed. 44, 3729 (2006).
- [25] Sun. X, Liu. Y, Xu. X, Yang. C, Yu. G, Chen. S, Zhao. Z, Qiu, W. Li. Y, Zhu. D, J. Phys. Chem. B. 109, 10786 (2005).
- [26] D. Y. Kim, H. N. Cho, C. Y. Kim, Prog. Polym. Sci. 25, 1089 (2000).
- [27] Wu, C. Strum, J. C. Register, R. A. Tian, J. Dana, E. P. Thompson, M. E. IEEE Trans. Electron Devices. 44, 1269 (1997).
- [28] L. Wen, B. C. Duck, P. C. Dastoor, S. C. Rasmussen, *Macromolecules*.
 41, 4576 (2008).
- [29] M. S. Kim, B. G. Kim, J. S. Kim, APP. Mat. Inter. 1 1264 (2009).
- [30] A. Goetzberger and C. Hebling. Solar Energy Materials and Solar Cells.62, 1 (2000).