



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

이소 인디고 및 벤조티아졸을 기본
골격으로 한 작은 band gap을
가지는 공액 고분자의 합성
및 태양전지 특성평가



부경대학교 대학원

고분자공학과

배준휘

공학석사학위논문

이소 인디고 및 벤조티아졸을 기본
골격으로 한 작은 band gap을
가지는 공액 고분자의 합성
및 태양전지 특성평가

지도교수 김 주 현

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2013년 2월 24일

부경대학교 대학원

고분자공학과

배준휘

배준휘의 공학석사 학위논문을 인준함.



주 심 공학박사 이 원 기 (인)

부 심 공학박사 박 찬 영 (인)

부 심 이학박사 김 주 현 (인)

Contents

Contents	I
List of Figures	V
List of Table	VII
List of Schemes	VII
Abstract	VIII

Chapter I. Introduction	1
I-1. 태양전지의 연구배경	1
I-2. 태양전지의 발전	6
I-3. 고분자 태양전지의 구조	9
I-4. 고분자 태양전지의 작동 메커니즘 및 영향을 주는 인자	12
I-4-1. 광전자의 흡수	12
I-4-2. 엑시톤의 생성	15
I-4-3. 엑시톤의 확산 및 분리	16
I-4-4. 전하의 이동과 수집	16
I-5. 고분자 태양전지의 특성	19

I-5-1. 개방전압 (Open-Circuit Voltage, V_{oc})	19
I-5-2. 단락전류 (Short circuit current, J_{sc} , I_{sc})	20
I-5-3. 충전인자 (Fill Factor, FF)	20
I-5-4. Air mass (AM)	23
I-6. 전도성 고분자의 특성 및 구조	25
I-6-1. 전도성 고분자의 특성	25
I-6-2. 전도성 고분자의 구조	27
Chapter II. 이소 인디고 및 벤조 티아졸을 기본 골격으로 한 작은 band gap을 가지는 공액 고분자의 합성 및 태양전지 특성평가	30
II-1. 서론	30
II-2. 실험	34
II-2-1. 시약 및 용매	34
II-2-2. 전자 받게 단량체의 합성	34
II-2-2-1. 4,7-Dithiophene-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole의 합성 (1)	34
II-2-2-2. 4,7-Bis(5-bromo-thiophen-2-yl)-benzo(1,2,5)thiadiazole의 합성 (2)	35
II-2-2-3. 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성 (3)	36
II-2-2-4. 2,5-Dioctyl-3,6-di-thiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-	

c]pyrrole-1,4-dione의 합성 (4)	36
II-2-2-5. 3,6-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydro- pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione 22의 합성 (5)	37
II-2-3. 전자 주개 단량체의 합성	40
II-2-3-1. Toluene-4-sulfonic acid 2-octyl-dodecyl ester의 합성 (6)	40
II-2-3-2. 2,7-Diiodo-phenanthrene-9,10-dione의 합성 (7)	41
II-2-3-3. 2,7-Diiodo-9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene의 합성 (8)	41
II-2-3-4. 2,7-Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9,10-bis- (2-oct-yl-dodecyloxy)-phenanthrene의 합성 (9)	42
II-2-3-5. 4,4'-Dibromo-2-nitro-biphenyl의 합성 (10)	43
II-2-3-6. 2,7-Dibromo-9 <i>H</i> -carbazole의 합성 (11)	44
II-2-3-7. 2,7-Dibromo-9-(2-octyl-dodecyl)-9 <i>H</i> -carbazole의 합성 (12) 44	44
II-2-3-8. 9-(2-Octyl-dodecyl)-2,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl- [1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9 <i>H</i> -carbazole의 합성 (13)	46
II-2-4. 고분자 중합	50
II-2-4-1. Poly[9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene- <i>alt</i> -4,7-di- thiophe- n-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole]의 중합 (PN40TBT)	50
II-2-4-2. Poly[9-(2-octyl-dodecyl)-9 <i>H</i> -carbazole- <i>alt</i> -4,7-di-thiophen-2-yl- be- nzo[1,2,5]thiadiazole]의 중합 (PCD20TBT)	50

II-2-4-3. Poly[9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene- <i>alt</i> - 2,5-dioctyl-3,6 -di-thiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione]의 중합 (PN40DPP)	51
II-2-4-4. Poly[9-(2-octyl-dodecyl)-9H-carbazole- <i>alt</i> -2,5-dioctyl-3,6-dithioph- en-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione]의 중합 (PCD20DPP)	51
II-3. 기기측정 및 소자제작	53
II-3-1. 기기측정	53
1. 구조분석	53
2. 물리적 특성분석	53
3. 광학적·전기적 특성	53
4. 광전변환 특성	54
II-3-2. 소자제작	55
II-4. 결과 및 토론	56
II-5. 결론	71
References	72

List of Figures

- Figure I-1. 지구에 도달하는 태양에너지 분포도.
- Figure I-2. 우리나라 지역별 태양광 발전시설 분포도.
- Figure I-3. 태양전지의 광전 변환효율의 변천사 (UCLA: University of California-Los Angeles , UCSB: University of California-Santa Barbara, GIST: Gwangju Institute of Science and Technology).
- Figure I-4. 유기 태양전지의 기본구조
(a) bi-layer 구조, (b) bulk hetero-junction 구조.
- Figure I-5. 유기태양전지에서 전류의 생성과정.
- Figure I-6. 일사광선의 파장분포.
- Figure I-7. 광 여기 전하이동 현상 (PICT)의 메커니즘.
- Figure I-8. 이상적인 전자 주개 고분자의 LUMO 에너지 준위 및 band gap.
- Figure I-9. 고분자 태양전지의 전류 대 전압 곡선.
- Figure I-10. 태양에너지의 이동에 따른 Air Mass의 변화.
- Figure I-11. 일반적인 전도성 고분자의 구조.
- Figure I -12. 여러 형태에 따른 전도성 고분자의 종류
(a) homopolymer, (b) donor-acceptor polymer, (c) quinoid polymer, (d) other types.
- Figure II-1. PN40TBT와 PCD20TBT의 필름상태의 UV-Visible 스펙트럼.
- Figure II-2. PN40DPP와 PCD20DPP의 필름상태의 UV-Visible 스펙트럼.
- Figure II-3. PN40TBT와 PCD20TBT의 필름상태의 PL 스펙트럼.
- Figure II-4. PN40DPP와 PCD20DPP의 필름상태의 PL 스펙트럼.

Figure II-5. PN40TBT와 PCD20TBT의 순환 전압전류 곡선.

Figure II-6. PN40DPP와 PCD20DPP의 순환 전압전류 곡선.

Figure II-7. PN40TBT와 PCD20TBT의 Energy Diagram.

Figure II-8. PN40DPP와 PCD20DPP의 Energy Diagram.

Figure II-9. 고분자 태양전지의 I-V 곡선(PN40TBT, PCD20TBT)

(a) AM 1.5 G 100 mW/cm², (b) dark condition.

Figure II-10. 고분자 태양전지의 I-V 곡선(PN40DPP, PCD20DPP)

(a) AM 1.5 G 100 mW/cm², (b) dark condition.



List of Table

Table II-1. 고분자들의 광전기적 특성.

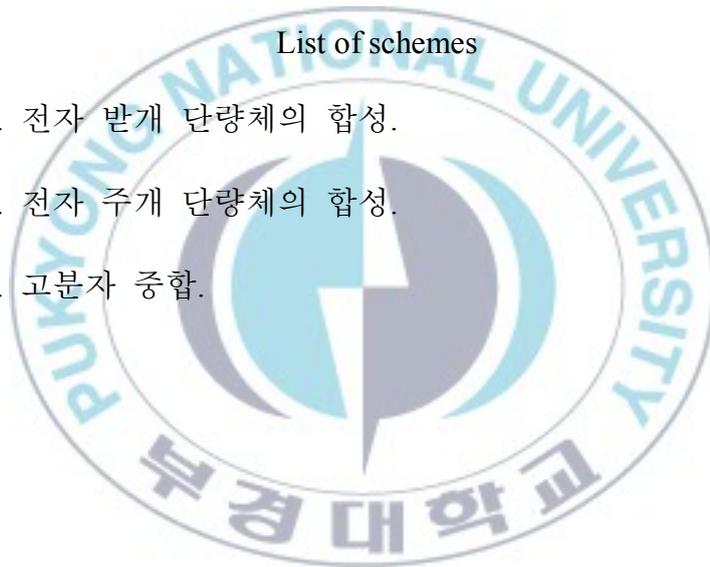
Table II-2. 고분자 태양전지의 광전변환 특성

List of schemes

Figure II-1. 전자 받개 단량체의 합성.

Figure II-2. 전자 주개 단량체의 합성.

Figure II-3. 고분자 중합.



Synthesis and photovoltaic properties of low band gap π -conjugated polymers based on iso-indigo and benzothiadiazole

Jun Huei Bea

Department of polymer engineering, The graduate school,
Pukyong national university

Abstract

Nowaday, there are many researches focus on finding new energy sources since fossil fuel will be increasingly depleted. Polymer solar cells (PSCs) are one of prospective candidates for alternative energy source. Herein we synthesize polymers with donor-acceptor (D-A) concept based on alkyl-9*H*-carbazol (CZ) or alkyl-9,10-phenanthren (PN) and 2,5-dioctyl-3,6-di-thiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP) or 4,7-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-benzo[1,2,5]thiadiazole (TBT) by Suzuki coupling copolymerization. All polymers were soluble in common organic solvents such as chloroform, chlorobenzene, dichlorobenzene, THF and toluene. The band gap of polymers were estimated UV-Vis spectroscopy and cyclic voltammogram between 1.75 ~ 2.02 eV. And new polymers were show broad absorption regions and had proper energy levels. The BHJ type organic photovoltaic cells were fabricated from polymer [ITO/PEDOT:PSS/polymer:PCBM/Al]. In this thesis, we report the characterization of photovoltaic properties with new polymer.

Chapter I. Introduction

I-1. 태양전지의 배경

19세기 이후 인류는 석유나 석탄 같은 화석에너지의 발견과 산업화로 인해 인류의 삶은 더욱 편리하고 윤택해졌으며 많은 분야에서 눈부신 발전을 이루었다. 하지만 21세기가 시작한 지금, 세계 각국에서는 화석에너지가 아닌 다른 대체에너지 찾기에 심혈을 기울이고 있다. 왜냐하면 화석에너지는 앞에서 말한 것과 같은 많은 장점을 지니고 있지만, 지구상의 매장 지역 즉 자원의 편중이 심해 가격과 공급 면에서 항상 불안한 요소가 있기 때문이다. 또한, 산업화로 인하여 공장, 자동차 등에서 배출되는 배기가스로 자연 재해, 지구 온난화, 대기오염 등 각종 피해가 일어난다. 이런 이유 중, 대체에너지를 찾는 가장 큰 이유는 자원의 매장량이 유한하기 때문이다. 많은 전문가들은 현재와 같은 속도로 화석에너지를 소비하면 향후 40년 안에 지구상의 화석에너지가 고갈된다고 예상하고 있다.

화석에너지를 대체 할 차세대 에너지 중 하나인 태양에너지는 화석연료와 달리 고갈 위험이 없고, 이산화탄소 같은 오염 물질을 배출하지 않는다. 이런 장점을 가지고 있는 태양에너지를 살펴 보면, 20일 동안 지구에 도달하는 태양에너지는 지구상에 매장된 석탄, 석유, 천연가스가 만들어내는 에너지를 모두 합한 것과 같으며, 하루 동안 지구에 도달하는 태양에너지는 60억 명의 세계 인구가 27년간 사용하는 에너지

보다 많은 것으로 나타났다. (Figure I-1) 이러한 이유로 세계 각국에서는 태양에너지의 활용을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 국내 역시 태양에너지 연구에 많은 자본을 투자하고 있으며, 많은 지역에 태양광 발전소를 배치하였다.

하지만 현재 상용화되고 있는 태양전지의 몇 가지 단점이 존재한다. 현재 대부분의 태양광 발전소에서 태양에너지를 이용하기 위해 제작된 태양전지는 실리콘 태양전지를 기반으로 한 패널 형식이다. 많은 태양에너지를 얻기 위해서는 패널이 많이 필요하지만, 패널을 제조하기 위해서는 고도의 기술과 다량의 에너지가 필요하며, 고가의 설치 비용과 토지가 필요하여 상용화하기에는 어려운 실정이다. 이뿐만 아니라 많은 전력을 생산하기 위해서는 일조량의 확보가 필요하다. 위도와 대기오염의 정도가 낮을 수록, 평야 지역일 수록 다량의 일조량을 확보 할 수 있다고 알려져 있다. 이런 태양광 발전소의 한정적인 입지조건을 고려해 보면 국내에서는 전라남도가 최적의 위치이며, Figure I-2에서 나타난 것과 같이 실제로도 우리나라 전체의 46%에 달하는 태양광발전 설비가 전라남도에 설치되어 있으며 전라북도와 경상북도를 제외한 다른 지역은 설치가 어려운 실정이다.

이러한 실리콘 태양전지의 단점을 극복하고자 최근 고가의 무기물을 전도성 고분자로 대체한 고분자 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 태양전지는 고가의 실리콘을 대체할 수 있다는 장점 외에도, 유기물로 용액공정이 가능하기 때문에 유연한 기판 위에 제작이 가능하다. 또한, 스프레이, roll to roll 등과 같은 박막 기술의 발달로

인해 재료가 적게 사용되며, 제조 및 설비 비용이 적어 상용화 하기에 적합한 특성을 지니고 있다.



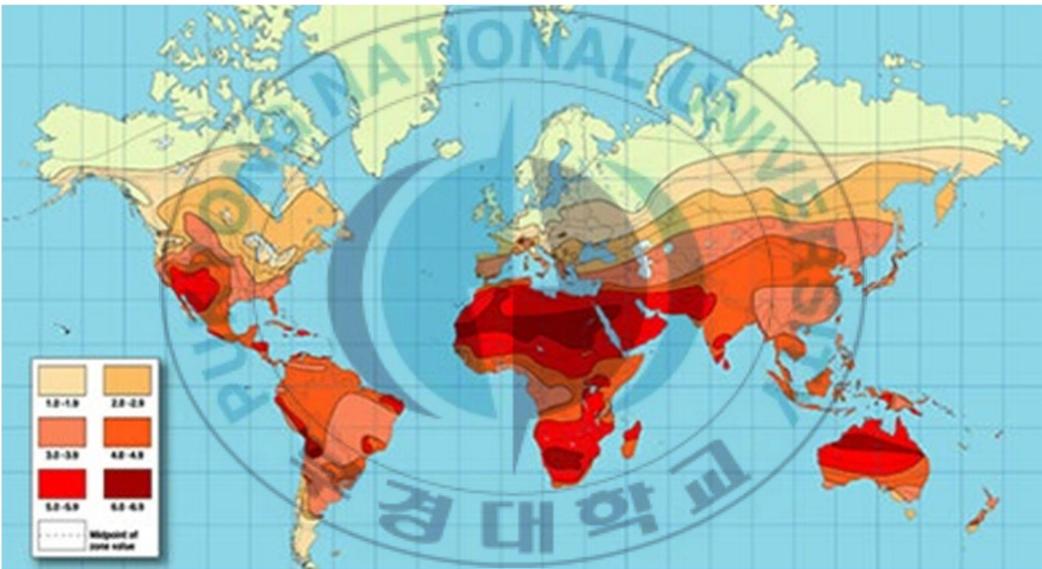


Figure I-1. 지구에 도달하는 태양에너지 분포도.

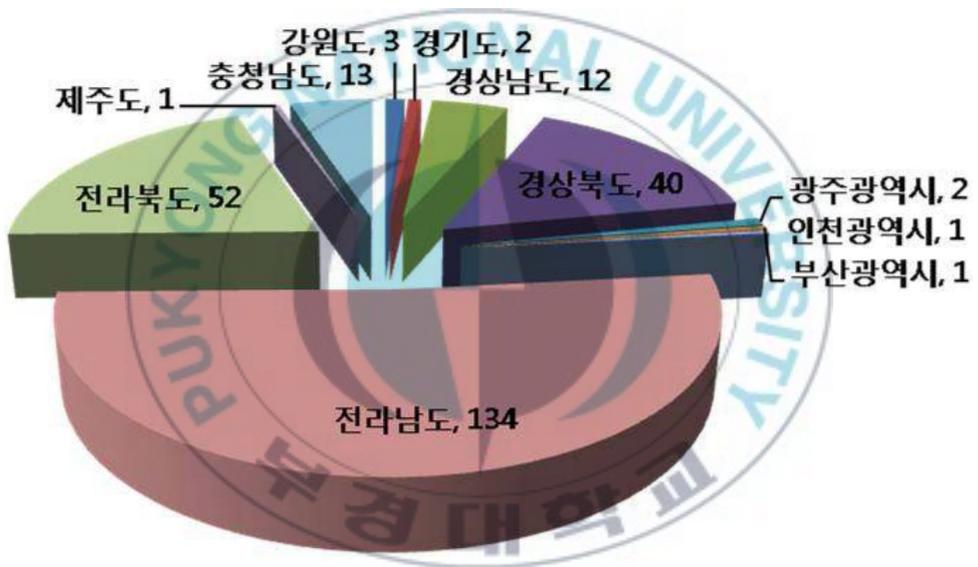


Figure I-2. 우리나라 지역별 태양광 발전시설 분포도.

I-2. 태양전지의 발전

태양전지는 빛을 비추었을 때 광양자와 전자의 일대일 충돌에 의해 전자가 튀어 나오는 광전효과를 이용하여 빛에너지를 전기에너지로 전환하는 기술로, 전기에너지를 주로 사용하는 현대생활에 지대한 영향을 가져올 수 있다. 1830년 프랑스의 물리학자 Bacquerel가 처음으로 빛 에너지를 전기에너지로 변환하여 태양전지의 가능성을 제시하였다.^[1] 태양전지는 일반적으로 소재에 따라 실리콘 태양전지, CIGS 태양전지, 염료감응 태양전지, 유기 분자접합 태양전지 등으로 분류하기도 하지만, 차세대 에너지 관점에서 소재나 제조기술이 아닌 광전변환 효율의 향상에 따라 태양전지를 구별하기도 한다.

첫 번째로 1세대 태양전지는 빛 에너지를 전기에너지로 변환가능한 n형과 p형 반도체 물질을 접합한 단일접합 (single junction) 구조로 물질의 광 흡수율과 광 흡수영역 대에 의해 광전변환 효율이 결정된다. 대표적인 1세대 태양전지는 1985년에 발표된 rear point contact 태양전지로, 최초로 22%의 광전변환 효율을 달성하였으며, 이후 전지의 전면은 passivated emitter 태양전지와 비슷하고 후면은 point contact 태양전지에서 사용한 전극 형태를 가지는 PERL 태양전지가 개발되어, 현재 실리콘 태양전지 중 가장 높은 광전변환 효율을(24%) 기록하고 있다.^[2]

두 번째로 2세대 태양전지는 넓은 광 흡수 영역대를 가져, 1세대가 가지는 문제점인 좁은 광 흡수영역대로 인한 낮은 광 흡수율을 보완할 수 있다. 2세대 태양전지에서 반도체 박막의 band gap 에너지보다 작은

에너지를 가지는 빛은 흡수되지 못하고, 큰 에너지를 가지는 빛을 흡수하면 여기된 전자가 열로 소멸되는 것을 보완하기 위해, 광 흡수영역대가 서로 다른 물질을 접합한 구조이다. 2006년 Spectralab에서 InP/GaInAs/Ge으로 만든 3중 접합 태양전지가 AM 1.5에서 240배 집광하여 40.7%의 광전변환 효율을 기록하였다. 이뿐만 아니라 4중 접합 이상의 태양전지는 이론상으로 최대 59%의 효율을 얻을 수 있을 것으로 예상하지만^[3], 제조 단가가 1세대 실리콘 태양전지보다 훨씬 높아 인공위성과 같은 특수한 용도로만 사용된다.

마지막으로 3세대 태양전지는 무기물을 사용하여 만든 1, 2 세대의 태양전지와는 달리 유기물을 이용하여 만든 유기 태양전지다. 유기 태양전지를 구성하는 유기 반도체는 앞선 1, 2세대의 무기 반도체와 비교하여 상대적으로 저온 공정으로 진행되고, 여러 가지 분야에 응용할 수 있는 장점이 있다. 특히 값싸고 유연한 플라스틱 기판에 스프레이, roll to roll 같은 다양한 방식의 공정이 가능하다. 유기 태양전지의 광전변환 효율은 표 Figure I-3에서 나타나는 것과 같이 미국의 Eastman Kodak의 Tang이 저분자량의 perylene tetracarboxylic 유도체를 진공 증착하여 만든 태양전지의 광전변환 효율이 1%대를 달성^[4]한 이후로 현재까지 많은 발전을 이루었으며 2011년에는 독일의 벤처회사인 Heliatek이 9.8%의 효율을 발표하였다. 유기 태양전지의 효율 목표가 약 10 ~ 15%임을 감안 할 때, 가까운 미래에는 저가형 유기 태양전지의 사용이 가능 할 것으로 예상된다.

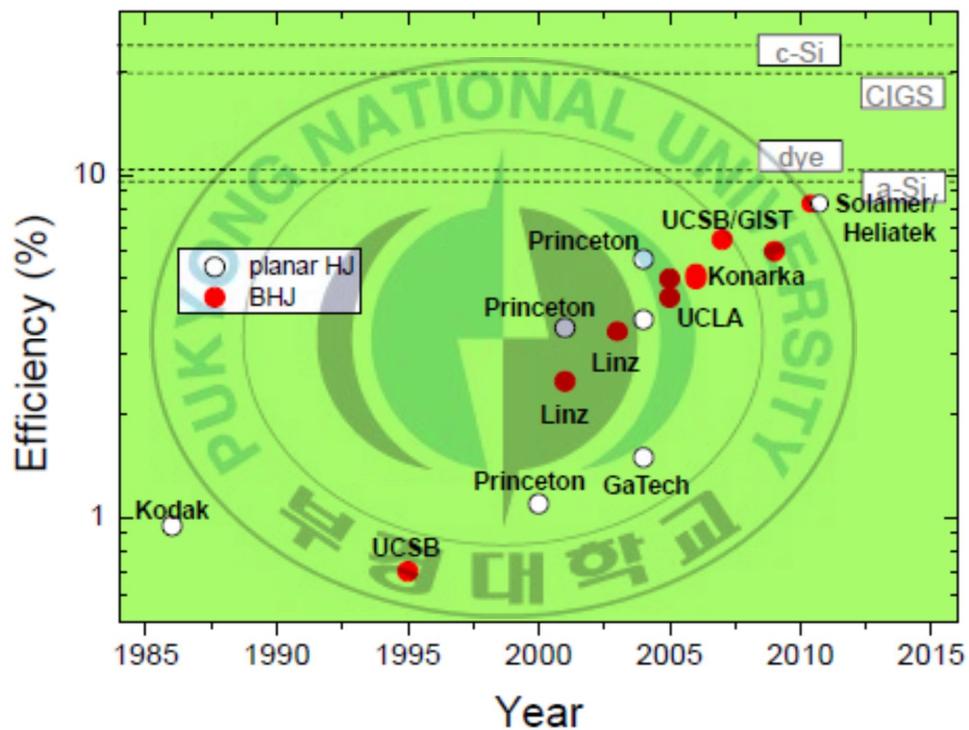


Figure I-3. 태양전지의 광전 변환효율의 변천사
 (UCLA: University of California-Los Angeles,
 UCSB: University of California-Santa Barbara,
 GIST: Gwangju Institute of Science and Technology).

I-3. 고분자 태양전지의 구조

고분자 태양전지에서 핵심적인 부분인 빛에너지를 받아 엑시톤을 생성하는 활성층의 전자 주개 물질은 일반적으로 탄소 간에 단일 결합과 이중결합이 교대로 되어있는 공액 고분자로 이루어져 있다. 분자궤도함수 이론 (molecular orbital theory: MO theory)에 의하면, 각 탄소 원자에서 2 개의 p 원자 궤도함수가 서로 결합하여 분자 궤도함수를 만든다. 2 개의 p 원자 궤도함수의 파동함수를 합한 결과 결합 궤도함수가 생성되고, 두 파동함수의 차이에 의해 반결합 궤도함수가 형성된다. 이 새로운 결합 궤도함수 (bonding orbital)는 원래의 p 궤도함수의 어느 것보다 낮은 에너지를 가지며, 반결합 궤도함수는 높은 에너지를 가지게 된다. 이것을 바탕으로 한 conjugation system은 p 원자 궤도함수의 수가 증가할수록 최고 점유 분자궤도함수 (highest occupied molecular orbital: HOMO)에서 최저 비점유 분자궤도함수 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO)로의 전이가 점차적으로 낮은 에너지에서 일어나게 된다. 이런 특성을 가진 π -conjugated 고분자는 절연성을 띄는 일반적인 고분자와는 달리 무기 반도체의 에너지 밴드와 유사한 구조를 가져 전도성을 가지게 된다.

고분자 태양전지는 일반적으로 Figure I-4에서 나타난 것과 같은 구조를 가지고 있다. 고분자 태양전지의 활성층은 전자 주개 물질 (donor)과 전자 받개 물질 (acceptor)로 구성되며, 2층 구조 (bilayer structure) 또는 이중접합 구조 (bulk hetero-junction)의 형태로 이루어져 있다. 2층 구조는

1세대 실리콘 태양전지에서의 p형과 n형이 이루는 p-n접합과 같이 전자 주개 층과 전자 받개 층이 각각의 층으로 분리되어 있는 구조이다. 하지만 엑시톤의 짧은 확산거리와 한정된 접촉 계면으로 인해 전자와 전공이 분리되지 않고 다시 합쳐지는 재결합 현상이 일어나 태양전지의 효율이 저하될 수 있다. 이종접합 구조는 이를 보완하기 위해 전자 주개 물질과 전자 받개 물질을 혼합하여 두 개의 물질의 접촉계면을 증가시켜 전자와 전공이 잘 분리될 수 있는 형태이다.

활성층에서 빛을 받아 생성된 엑시톤은 광 여기 전하이동(photo induced charge transfer: PICT) 현상이 일어나 전공은 양극으로 이동하고, 전자는 음극으로 이동한다. 양극은 일함수가 높고 투명한 indium tin oxide (ITO)를 주로 사용하며, 음극은 일함수가 낮은 Al, Ag 등을 주로 사용한다. 양극과 활성층 사이에 원활한 전공 수송과 전하의 이동속도를 맞추기 위해 전공 수송층 (hole transport layer: HTL)이 도입되었으며, 대표적으로 사용되는 물질로는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)가 있다.^[5]



Figure I-4. 유기 태양전지의 기본구조
(a)bi-layer 구조 (b) bulk hetero-junction 구조.

I-4. 고분자 태양전지의 작동 메커니즘 및 영향을 주는 요인

고분자 태양전지의 작동 메커니즘은 태양에너지를 흡수하는 단계인 광전자의 흡수, 전도성 고분자에서 빛 에너지를 흡수하여 전자가 여기(excited)되어 전자와 전공의 쌍인 엑시톤(exciton)의 생성, 엑시톤이 전자 주개 내에서 확산을 통해 계면으로 이동하여 전자 친화도가 큰 전자 받개에 의해 전자와 전공으로 분리되는 엑시톤의 확산 및 분리, 분리된 전자는 음극으로 전공은 양극으로 이동하여 전류를 생성시키는 전하의 이동 및 수집 순서로 총 4 단계의 반응에 걸쳐 진행된다.

I-4-1. 광전자의 흡수

지표에 도달하는 태양에너지는 Figure I-6에서와 같이 분포되어 있다. 이 중 우리가 열에너지로 주로 사용하는 파장인 가시광선은 태양에너지의 47%를 차지하고 있으며, 이 외에도 적외선이 47%, 자외선이 7% 정도를 차지한다. 이런 태양에너지의 대부분을 차지하고 있는 적외선과 가시광선 영역대를 최대한 흡수하는 물질이 높은 에너지 변환효율을 나타낼 수 있다. 현재 상용화되고 있는 실리콘 태양전지의 경우 태양에너지의 약 77%를 흡수할 수 있지만 유기 태양전지의 경우는 이보다 적은 약 30%정도만 흡수할 수 있다.

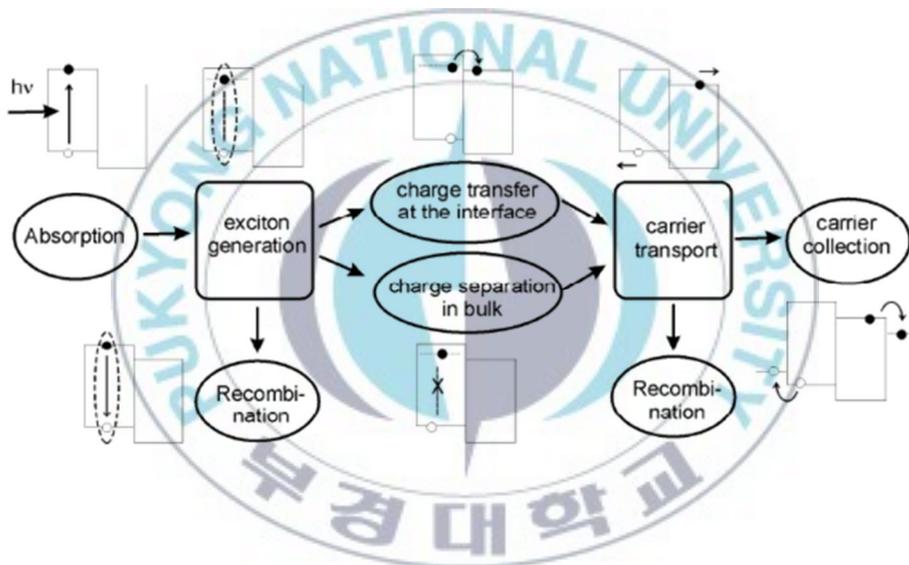


Figure I-5. 유기 태양전지에서 전류의 생성과정

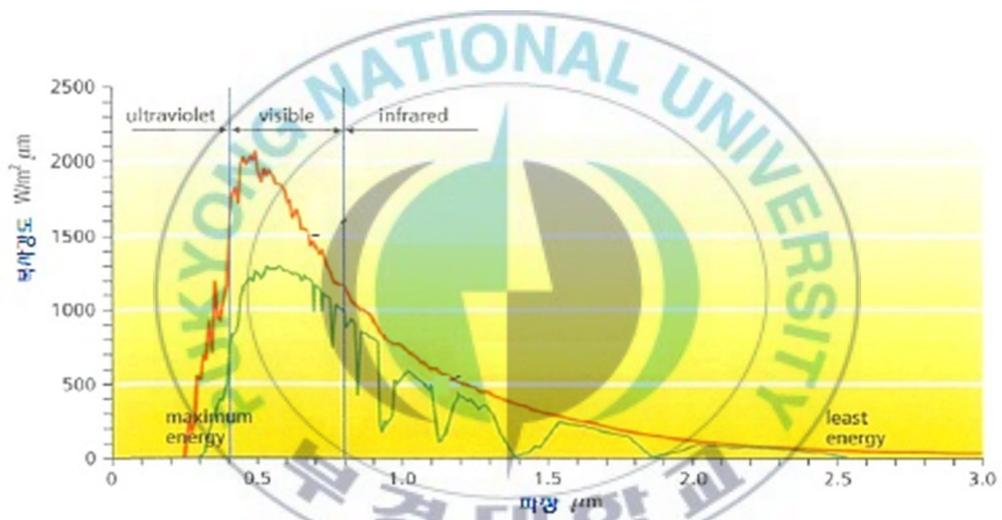


Figure I-6. 일사광선의 파장분포.

I-4-2. 엑시톤의 생성

전자 주개 물질은 분자궤도 함수이론에 의해 띠 형태의 가전자대와 전도대로 나누어 진다. 가전자대는 분자 내 전자들이 낮은 에너지 준위부터 채워지며, 이렇게 전자가 채워져 움직일 없는 에너지 준위의 띠로, 전자가 채워진 에너지 준위 중 가장 높은 준위를 HOMO 에너지 준위라고 한다. 전도대는 자유전자가 자유롭게 이동할 수 에너지 준위의 띠로, 전자가 빈 에너지 준위 중 가장 낮은 준위를 LUMO 에너지 준위라고 한다. HOMO 에너지 준위와 LUMO 에너지 준위 사이의 에너지 차를 band gap이라 말하며, 이것에 의해 물질의 전기전도성이 결정된다. 전자 주개 물질에서 가전자대에 있는 전자가 여기되기 충분한 빛 에너지를 받으면 전자와 전공 쌍인 엑시톤이 생성된다. 고분자 태양전지에서 엑시톤을 생성하기 위해서는 band gap보다 큰 에너지가 필요하며, 작은 band gap을 가질수록 작은 에너지로도 전자가 여기되기 쉬워 엑시톤 생성이 유리하다.

I-4.3. 엑시톤의 확산 및 분리

고분자 태양전지에서 전류가 흐르기 위해서는 우선 엑시톤을 전자 받개 물질의 계면으로 이동시켜야 한다. 엑시톤의 확산 거리는 약 10 ~ 30 nm 이하로 태양에너지를 최대한 흡수하는데 필요한 활성층의 두께에 비해 이동거리가 짧아 전자 받개 물질의 계면으로 이동하지 못하고, 재결합하면 고분자 태양전지의 효율을 저하시키는 요인으로 작용한다. 재결합현상을 최소화하고, 결합에너지가 약 15 eV 정도로 큰 엑시톤의 결합을 끊기 위해서는 전자 받개 물질은 전자 친화도가 큰 물질을 사용해야 한다. 전자 받개의 계면으로 확산된 엑시톤은 전공과 전자로 분리되어 전자는 전자 받개의 LUMO 에너지 준위로 이동하며, 전공은 전자 주개 물질로 이동되는 현상을 PICT 현상이라 한다. (Figure 1-7) PICT 현상은 45 femto second로 전공과 전자가 재결합하는데 걸리는 시간인 수 mili second에 비해 빨리 일어나 엑시톤이 계면으로 확산되면 전자와 전공의 분리가 용이한 것으로 알려져 있다. 전자 받개의 대표적인 물질로는 전자친화도가 큰 fullerene 유도체가 있다.

I-4.4. 전하의 이동과 수집

분리된 전자와 전공은 소실되지 않고 각각 양극과 음극에 이동되어야 한다. 각각의 전극으로 이동하기 위해서 음극은 낮은 일함수를 가져야 하며, 반대로 양극은 높은 일함수를 가져야 한다. 이 외에도 분리된

전자와 전공의 이동속도가 달라 균형이 맞지 않으면, 전자 주개의 전도대에 존재하는 자유전자가 금속전극으로 이동하지 못하고 전자 주개의 가전자대의 전공과 다시 결합하는 exciplex현상이 일어난다. 이 현상도 재결합과 같이 소자의 효율이 감소하는 원인이 된다.



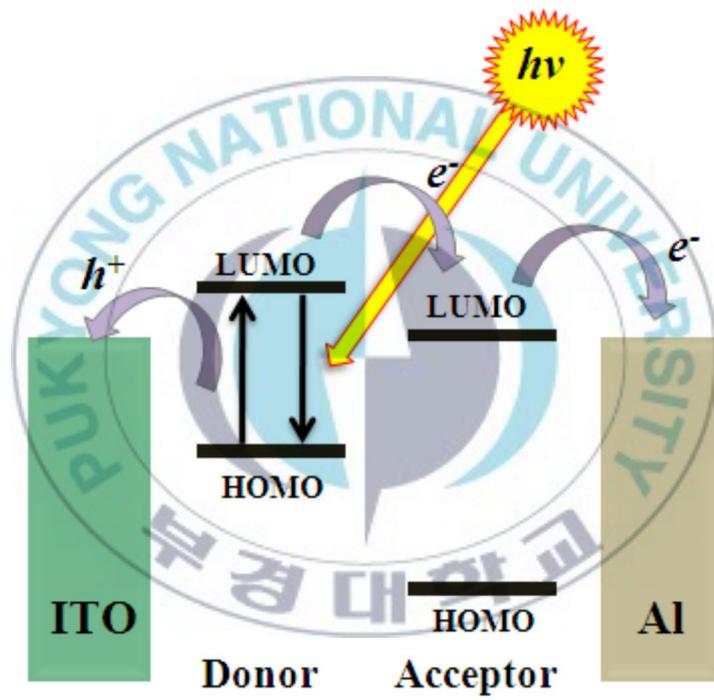


Figure I-7. 광 여기 전하이동 현상 (PICT)의 메커니즘.

I-5. 고분자 태양전지의 특성

고분자 태양전지에서 광전변환 효율 (power conversion efficiency: PCE) 은 태양전지의 성능을 나타내는 중요한 척도로서 입사된 태양에너지에 대한 태양전지에서 출력된 에너지의 비로 정의되며, $PCE = V_{oc} \times J_{sc} \times FF/P_{in}$ 로 나타낼 수 있다.

I-5-1. 개방전압 (Open-Circuit Voltage, V_{oc})

개방전압 (open circuit voltage: V_{oc})은 전류가 0일 때 태양전지의 출력 전압으로 태양전지로부터 얻을 수 있는 최대 출력전압을 의미한다. 이 값은 전자 주개의 HOMO 에너지 준위와 전자 받개의 LUMO 에너지 준위의 차로 결정된다.^[6] 높은 V_{oc} 을 얻기 위해서는 전자 주개의 HOMO 에너지 준위는 낮은 에너지 준위를 가져야 한다. 하지만 전자와 전공이 분리되어 이동하기 위해서는 전자 받개의 LUMO 에너지 준위와 전자 주개의 LUMO 에너지 준위가 비슷해야 하는데, 전자 받개의 물질이 PCBM으로 고정되어 있는 현재 전자 주개의 LUMO 에너지 준위는 한정된 값의 에너지 준위를 가질 수 밖에 없다. 이런 한정된 값을 가지는 전자 주개의 LUMO 에너지 준위에서 낮은 HOMO 에너지 준위를 가지면 전자 주개의 band gap이 커지는 아이러니한 상황이 발생하게 된다.

I-5-2. 단락전류 (Short Circuit Current, J_{sc} , I_{sc})

단락 전류 (short circuit current, I_{sc})는 저항이 0일 때 흐르는 전류의 값으로, 태양전지가 낼 수 있는 최대 전류 값을 의미하며, 단락 전류는 태양에너지를 조사하는 동안 생성된 엑시톤 수에 의해 정해진다. 엑시톤 수를 최대한 생성시키기 위해서 전자 주개 물질은 태양에너지에 대하여 높은 흡광 계수와 넓은 흡수파장을 가져야 하며, 이런 조건을 만족시키기 위해서는 적절한 HOMO에너지 준위를 가지고, band gap이 1.4 ~ 1.5 eV를 가지는 전도성 고분자가 적합하다. (Figure I-8)

I-5-3. 충전인자 (Fill Factor, FF)

이상적인 current (I)-voltage (V) curve에 대하여 태양전지의 I-V curve가 얼마나 가까운 모습인지를 나타내는 척도이다. Power (P) = $I \cdot V$ 를 이용하여 소자가 나타내는 I-V curve 내의 가장 큰 면적 ($I_p \cdot V_p$)의 넓이를 이상적인 소자의 면적 ($V_{oc} \cdot I_{sc}$)으로 나누어 준 값이다. (Figure I-9) 높은 광전 변환효율을 얻기 위해서는 직렬 저항 (series resistance: R_s)이 영에 달하고 병렬 저항 (shunt resistance: R_{sh})이 무한대여야 하며, 각각의 저항들은 소자의 morphology에 따라서 결정된다.

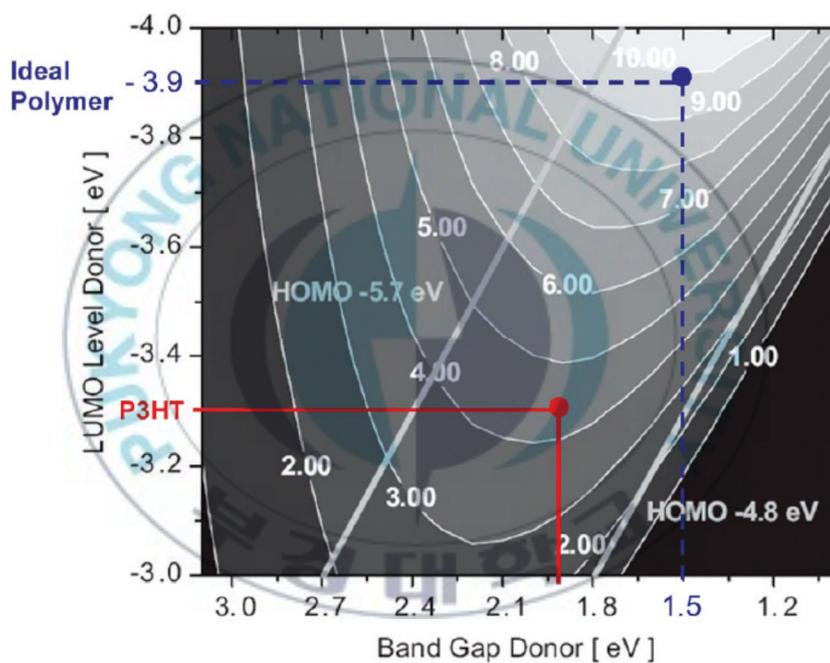


Figure I-8. 이상적인 전자 주개 고분자의 LUMO 에너지 준위 및 band gap.

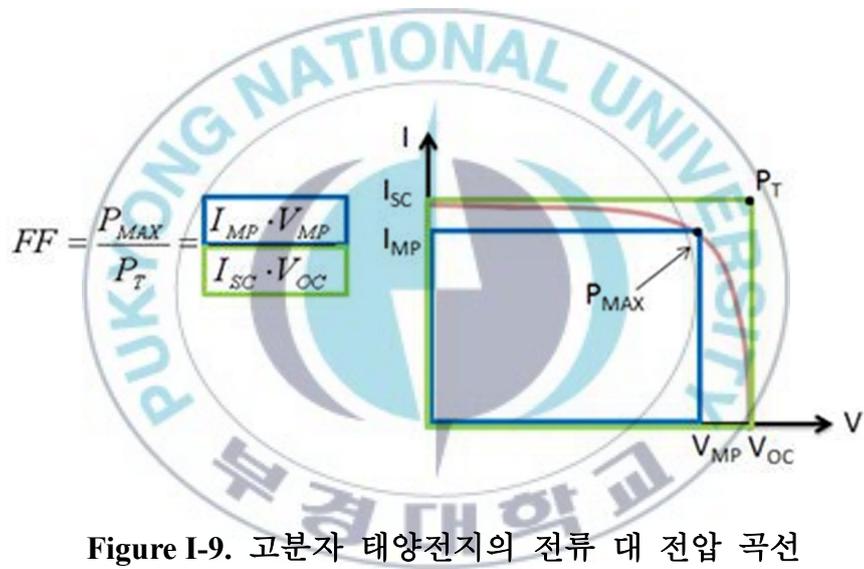


Figure I-9. 고품자 태양전지의 전류 대 전압 곡선

I-5-4. Air mass (AM)¹⁷⁾

태양광 에너지는 지표에 입사되었을 때 입사각에 따라 차이를 보인다. Air mass (AM)는 입사되는 태양에너지의 세기를 나타내는 수치이다. (Figure I-10)

지구에 도달하는 태양광의 세기를 결정하는 가장 큰 변수는 대기의 두께이다. 지구의 대기층은 1,000 km에 달하며 이 대기층을 수직으로 통과하는 것이 가장 적게 감쇄된다. 이와 반대로 빛이 수직선에 비해 40° 정도로 비슷하게 통과한다면 대기권 통과구간이 길어져서 그 감소량이 많아진다. 대기권 밖, 공기에 의한 빛의 감쇄가 없는 곳의 대기 질량 정수 (AM)을 0이라 하고, 빛이 수직으로 입사하는 적도지방의 지표면에서는 대기 질량 정수를 1로 정의한다. 유럽 국가들이 많이 모여 있는 위도 40° 지역의 AM은 1.5이며, 우리나라 중부지방의 AM은 1.4 정도이다. 일반적으로 태양전지나 각종 태양광 장치들의 성능 실험에서는 AM 1.5를 기준으로 삼는다.

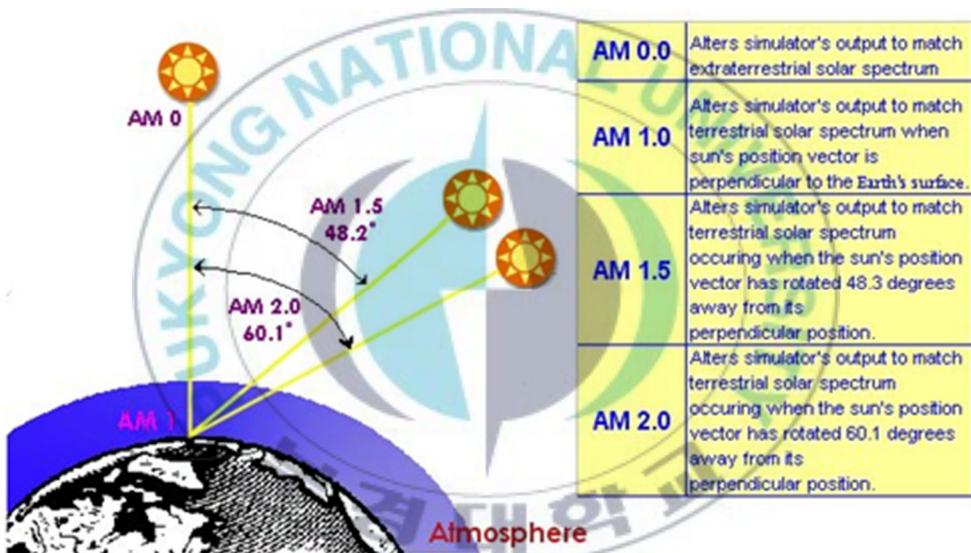


Figure I-10. 태양에너지의 이동에 따른 Air Mass의 변화.

I-6. 전도성 고분자의 특성 및 구조

I-6-1. 전도성 고분자의 특성

고분자 태양전지에서 전자 주개 물질로 사용되는 일반적인 전도성 고분자의 구조는 크게 주사슬, 치환체, 곁가지 부분으로 나눌 수 있다. (Figure I-11) 전도성 고분자에서 가장 중요한 부분인 주사슬은 방향족 화합물로 되어있으며, 에너지 준위, band gap, 외·내부 분자 상호작용 같은 물리적 성질을 결정한다.^[8~10] 두 번째, 주사슬에 결합된 곁가지는 고분자의 분자량, 용해도, 가공성 등을 결정할 뿐만 아니라 소자의 morphology에 영향을 끼친다. 만약 부적합한 곁가지가 주사슬에 달려 있게 되면 주사슬간에 입체 장애와 큰 band gap, 낮은 전하 이동성을 가지게 되어 고분자 태양전지의 광전변환 효율을 하락시킨다. 마지막으로 치환체는 주사슬에 결합하고 있는 F나 CN같은 원소를 말한다. 치환체도 곁사슬과 마찬가지로 에너지 준위, band gap 등을 결정하는 요인이지만, 주사슬과 곁가지에 비해 적은 영향을 끼친다. 하지만 전도성 고분자의 광전변환 특성은 전기적 특성에 따라 급격히 변하기 때문에, 치환체가 주는 영향도 무시할 수는 없다.

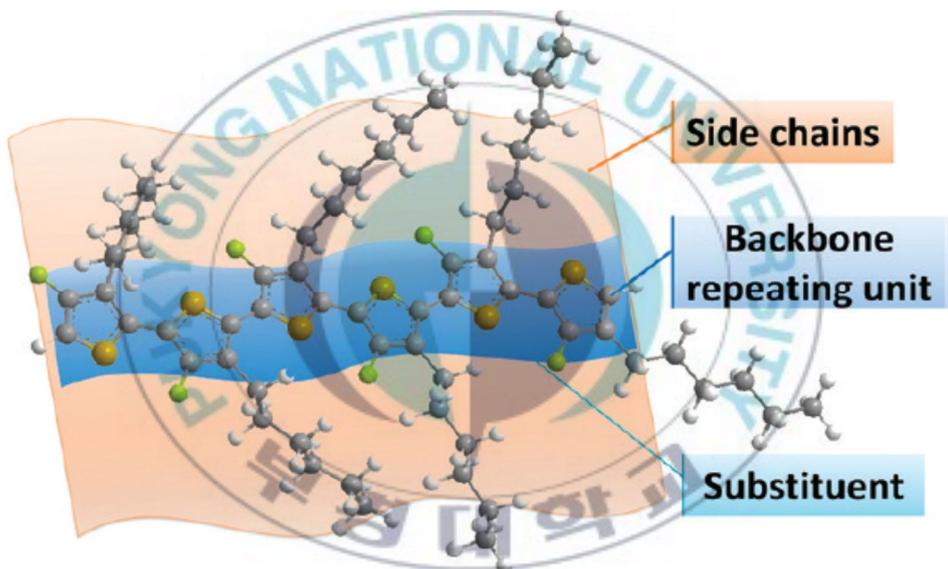


Figure I-11. 일반적인 전도성 고분자의 구조.

I-6-2 전도성 고분자의 구조

전도성 고분자의 구조는 (a) 동종 중합체, (b) donor-acceptor (D-A) 구조의 고분자, (c) quinoid 고분자, (d) 기타 등의 여러 형태가 존재한다. (Figure I-12) 동종 중합체는 보통 한 종류의 방향족 화합물을 중합한 고분자를 말하며, 중합된 고분자는 대부분 1.9 eV 이상의 큰 band gap을 가져 태양에너지에 스펙트럼에서 좁은 광흡수대역을 가진다. 고분자 태양전지에 사용되는 대표적인 동종 중합체로는 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)가 있으며, 최근 bulk hetero-junction (BHJ) 구조 유기태양전지에서 5%가 넘는 광전변환 효율이 발표되었다.^[11-13] Donor-acceptor (D-A) 구조의 고분자는 전자가 부족한 단량체와 전자가 풍부한 단량체를 중합하여 생성된 고분자이다. 이 구조는 1993년에 발표된^[14-15] 이후로 에너지 준위를 조절하기 쉽고, 좁은 band gap을 가지는 고분자를 생성할 수 있다는 장점으로 현재까지도 많이 사용된다.^[16] 3,4-Aminothiophene과 3,4-nitrothiophene의 D-A 구조의 copolymer의 band gap이 - 1.0 eV로 전도성 고분자 중 최고로 작은 band gap을 가지며,^[17] 최근 유기태양전지에서 광전변환 효율이 7%가 넘는 대부분의 고분자들이 D-A 구조로 발표되었다.^[18-22] 세 번째 quinoid 구조는 퀴논을 모체로 하는 구조이다. 퀴노이드는 탄소 육 원자 고리에 2개의 C=O 원자단을 함유하고 있으며 방향족 화합물보다 더 안정한 공명구조를 가져 더 작은 band gap을 가질 수 있다. 작은 band gap을 가지는 퀴노이드 화합물의 대표적인 예로는 poly(benzo[c]thiophene) ($E_g = 1.1 \text{ eV}$)^[23], poly(thieno[3,4-b]pyrazine) ($E_g = 0.95$

eV)^[24], 와 poly(thieno[3,4-b]thiophene) ($E_g = 0.8-0.9$ eV)^[25,26]가 있다. 이외에도 morphology, nanostructure 등 여러 가지 물성을 개선하기 위해 주사슬에 pendant group을 연결하는 등의 다양한 구조가 있다.



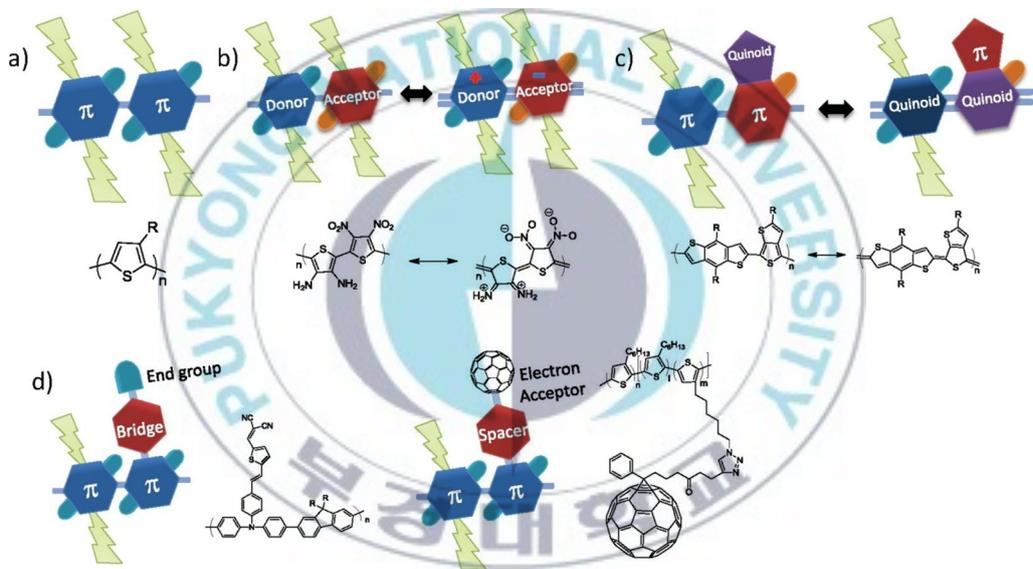


Figure I-12. 여러 형태에 따른 전도성 고분자의 종류
(a) homopolymer, (b) donor-acceptor polymer,
(c) quinoid polymer, (d) other types.

Chapter II. 이소 인디고 및 벤조 티아졸을 기본 골격으로 한 작은 band gap 을 가지는 공액 고분자의 합성 및 태양전지 특성평가

II-1 서론

고분자 화학은 1926년 Hermann Staudinger 고분자에 대해 언급한 이후 많은 연구와 개발이 되었다. 2차 세계대전을 기점으로 그 전에는 물건을 제작하는 데 필요한 물질의 양이 비교적 한정적이었다. 예를 들어 건축물에는 철, 돌, 나무, 벽돌, 콘크리트 등이 사용되고, 의류용으로는 천연섬유인 면, 모 등만이 이용되었지만, 이 후로는 새로운 섬유, 플라스틱, 고무, 접착제, 수지 등의 고분자로 만들어진 물질의 재료들이 급속도로 발전되었다. 이로 인해 예전에는 볼 수 없었던 합성섬유의복, 보트, 비닐백, 페인트들이 개발되어 인류의 삶의 많은 변화와 질을 향상시켰다.

전도성 고분자 화합물에 대한 관심은 1964년 Stanford 대학의 Little^[27]이 conjugated backbone 구조를 가진 고분자는 상온에서 초전도체가 될 수 있다고 발표한 이래 시작되었다. 이 후 1977년 A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid와 Hideki Shirakawa는 폴리아세틸렌 필름을 염소, 브롬, 아이오딘 등의 증기를 사용하여 폴리아세틸렌을 산화시켜 초기에 비해 전도도가 1억배 이상 증가하는 현상을 발견하고, 할로젠 기체로 폴리아세틸렌을 산화 시키는 과정인 도핑을 처음 개발하였다.^[28] 이러한 연구를 기

반으로 폴리아세틸렌 ((CH)_x) 필름에 할로젠 원소를 도핑하여 전기 전도도가 급격히 증가하는 부도체-금속 상전이 현상이 발견된 이후로 활발히 연구되었다.

폴리아세틸렌과 같은 전도성 고분자는 탄소사슬들이 단일과 이중 결합이 교대로 결합되는 사슬 구조로 되어 π -전자가 자유롭게 이동할 수 있기 때문에 π -공액 고분자 (π -conjugated polymer)라고도 한다. 또한 이런 고분자에 화학적 또는 전기화학적 방법으로 도핑하면 전기전도도를 부도체에서 도체에 이르는 영역까지 조절할 수 있어 전도성 고분자 (conduction polymer)라고도 한다.

Benzo[1,2,5]thiadiazole (BT)는 유기태양전의 전자 주개 물질로 잘 알려져 있으며 고리 헤테로방향족 화합물로 평평한 구조와 전자 친화도가 커서, 가까운 고분자 사슬과 분자간 π - π stacking 상호작용이 잘 일어나고 분자간 전하 이동이 원활하다.^[29] 여기에 광학적 성질과 전공 수송 능력이 좋은 thiophene을 양 말단에 연결하면, 화학적 안정성이 높아지고 좁은 band gap을 가질 수 있다고 알려져 있다.^[30] 그리고 3,6-bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP)는 강한 π - π stacking 상호작용과 높은 전공 수송 능력을 가져 thin film transistor (TFT)에 주로 사용^[31~34]되어오다 최근 유기태양전지에 적용 되었다.^[35] DPP는 두 개의 lactom기로 인해 강한 electron deficient 성질을 가지며, 3번과 4번 위치에 있는 질소 원소에 다양한 alkyl chain을 연결할 수 있어, 유기용매에 대해 우수한 용해도를 가질 수 있을 뿐만 아니라 빛에너지의 흡수 능력과 광화학적 안전성이 우수하고 합성단계

를 쉽게 조절할 수 있다.

Carbazole은 좋은 전공 수송능력과 상대적은 낮은 HOMO 에너지 준위를 가지며 대기중에 안정하고 높은 V_{oc} 로 전자 주개의 donor 물질로 잘 알려져 있다.^[36,37] 이 논문에서는 사용한 cabazole은 이전에 연구되었던 3번과 6번 위치에 사슬이 연결된 cabazole보다, 2,7-linkable cabazole이 유기태양전지에 더 적합한 에너지 준위를 가지며 전공 수송 능력이 우수하다고 알려져 있다.^[38~41]

본 논문에서는 donor-acceptor 타입의 고분자의 acceptor 물질로 benzo[1,2,5]thiadiazole (BT)에 bridge로 양끝에 thiophene기를 단 4,7-di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole (TBT)과 3,6-bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP)를 합성하였으며, donor 물질로는 9-(2-octyl-dodecyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3]dioxolan-2-yl)-9H-carbazole과 2,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene을 각각 합성하였다. 합성한 각각의 모노머로 D-A구조의 고분자 poly[9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene-*alt*-4,7-di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole] (PN40TBT), poly[9-(2-octyl-dodecyl)-9H-carbazole-*alt*-4,7-di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole] (PCD20TBT), poly[9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene-*alt*-2,5-dioctyl-3,6-di-thiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione] (PN40DPP), poly[9-(2-octyl-dodecyl)-9H-carbazole-*alt*-2,5-dioctyl-3,6-di-thiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c] pyrrole-1,4-dione] (PCD20DPP)를 중합하였으며, 합성된 고분자의 합성, 광학적, 전기화학

적 특성 및 광전변환 특성에 대해 토의하고자 한다.



II-2. 실험

II-2-1. 시약 및 용매

p-Toluenesulfonyl chloride과 *t*-amyl alcohol, 2-thiophenecarbonitrile, bromo octane은 alfa사의 제품을 사용하였고, potassium acetates는 Junsei사의 제품을 사용하였으며, 그 외의 모든 시약은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 특별한 언급이 없는 한 구입한 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF)은 sodium/benzophenone을 이용하여 증류시켜 사용하였고, toluene과 tetraethylammonium hydroxide solution (20 wt.% in water), 2M K₂CO₃ 수용액은 질소가스를 불어넣어 산소를 제거 한 후 사용하였다.

II-2-2. 전자 받게 단량체 합성

II-2-2-1. 4,7-dithiophene-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole의 합성 (1)

4,7-Dibromo-benzo[1,2,5]thiadiazole (1.76 g, 6 mmol), tributyl-thiophen-2-yl-stannane (4.93 g, 13.2 mmol), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloro palladium(II), complex with dichloromethane (Pd(dppf)Cl₂) (0.24 g, 0.30 mmol) 을 bubbling한 toluene 30 mL에 용해시켰다. 100~110 °C에서 하루 동안 환류 시킨 다음 반응이 종료되면 반응온도를 상온으로 내린 후, 증류수

300 mL를 가하였다. 200 mL의 ethyl acetate (EA)로 세 번 추출한 유기층을 무수 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거하였다. 얻은 고체 화합물을 silica/hexane계 column에서 정제하고 hexane으로 다시 재결정하여 주황색 needle 모양의 고체 화합물 **1**을 얻었다. 1.40 g (78%), MS: $[\text{M}^+]$, m/z 300.05. mp: 120.1 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 8.12 (dd, $J_1 = 3.3$ Hz and $J_2 = 1.1$ Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.46 (dd, $J_1 = 5.1$ and $J_2 = 1.1$ Hz, 2H), 7.22 (dd, $J_1 = 4.8$ Hz and $J_2 = 4$ Hz, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3), (ppm): 152.7, 139.4, 128.1, 127.6, 126.9, 126.1, 125.9. Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_3$, C, 55.97; H, 2.68; N, 9.32; S, 32.02, Found C, 56.09; H, 2.48; N, 9.85; S, 31.57.

II-2-2-2. 4,7-bis(5-bromo-thiophen-2-yl)-benzo(1,2,5)thiadiazole 의 합성 (2)

화합물 **(1)** (1.20 g, 4 mmol)을 20 mL의 chloroform 에 용해시킨 후, N-bromosuccinimide (NBS) (2.13 g, 12 mmol)을 one portion으로 가하였다. 상온에서 3 시간 동안 교반시킨 후 반응이 종료되면 200 mL의 증류수를 첨가하여 생성된 고체화합물을 필터하였다. 얻은 고체 화합물을 toluene으로 재결정하여 짙은 붉은색 고체 화합물 **2**를 얻었다. 1.31 g (72.0%) MS: $[\text{M}^+]$, m/z 457.95. mp: 233.0 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.81 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 7.79 (s, 2H) 7.16 (d $J=4.0$ Hz, 2H), Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_3$ C, 36.70; H, 1.32; Br, 34.88; N, 6.11; S, 20.99 Found C, 35.92; H, 1.551; N, 6.33; S, 21.32.

II-2-2-3. 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성 (3)

Potassium tert-butyrate (9.34 g, 83.3 mmol)을 two neck round bottom flask에 넣고 N₂ 분위기하에서 t-amyl alcohol (8 mL)과 2-thiophenecarbonitrile (7.80 g, 71.4 mmol)의 혼합물을 실린지를 이용하여 one portion으로 첨가하였다. 30분 동안 교반 후, t-amyl alcohol (20 mL)과 dibutyl succinate (5.50 g, 23.8 mmol)의 혼합물을 140 °C에서 1시간 동안 적가 후 8시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 반응온도를 상온으로 내린 후, 증류수 300 mL를 반응 혼합물에 가하여 생성된 검붉은 색의 침전물을 필터하였다. 필터 후 얻은 침전물을 메탄올로 세척하고 다른 정제 없이 검붉은 색 고체 화합물 **3**을 얻었다. 6.07g (85%)

II-2-2-4. 2,5-Dioctyl-3,6-di-thiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione 의 합성 (4)

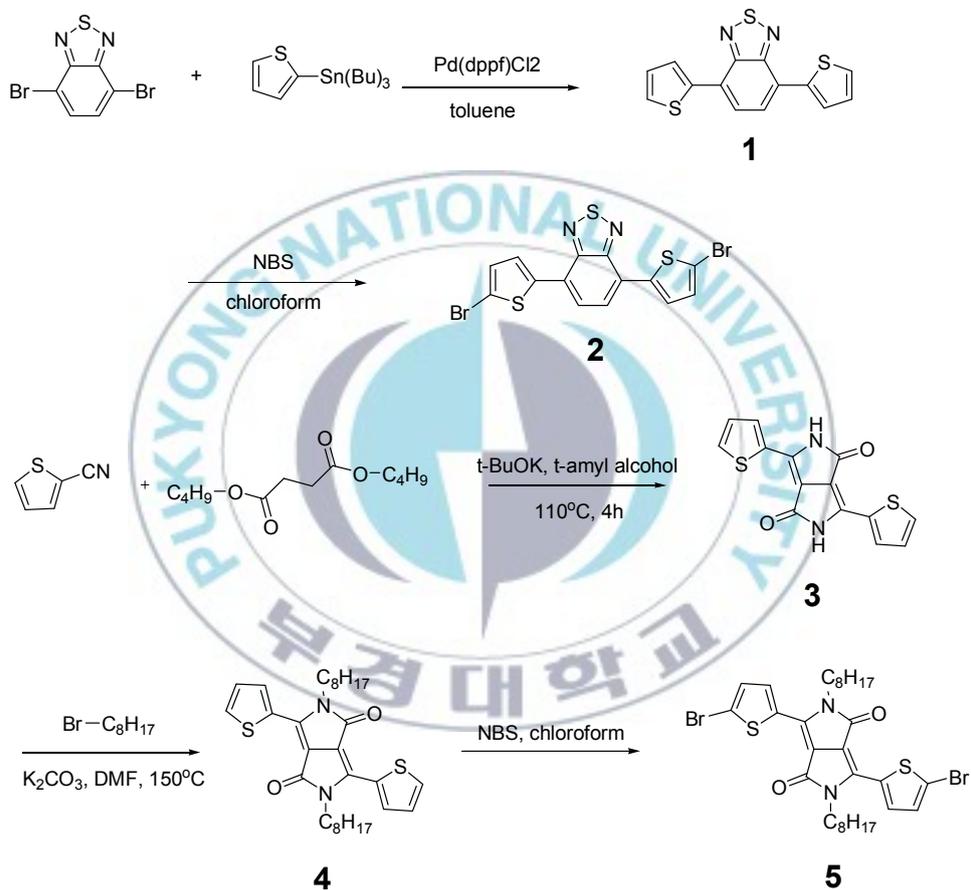
화합물 **(3)** (5.85 g, 19.5 mmol)과 potassium carbonate (26.9 g, 195 mmol)를 *N,N*-dimethylformamide (DMF)에 넣고 140 °C, N₂ 분위기 하에 교반하여 용해 시킨 후 bromo octane (15.0 g, 78 mmol)을 천천히 적가하였다. 150 °C에서 15시간 동안 환류시킨 다음 반응이 종료되면 반응온도를 상온으로 내린 후, 증류수 300 mL를 가하였다. 100 mL의 chloroform으로 세 번 추출한 유기층을 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거하였다. 얻은 고

체 화합물은 silica/hexane 계 column을 이용하여 정제 후, methanol/methylene chloride (MC) 재결정하여 주황색 고체 화합물 **4**을 얻었다. 1.12 g (11%), MS: $[M^+]$, m/z 524. mp: 134 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.92 (dd, $J_1 = 4.00$ and $J_2 = 1.12$ Hz 2H), 7.63 (dd, $J_1 = 5.12$ and $J_2 = 1.08$ Hz 2H), 7.27 (t, $J = 4.00$ Hz 4H), 4.05 (t, $J = 4.68$ Hz 4H), 1.75 (m, 4H), 1.30 ~ 1.24 (m, 20H), 0.85 (t, $J = 6.96$ Hz 6H), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 162.3, 141.0, 136.2, 131.6, 130.8, 129.6, 108.6, 43.2, 32.7, 30.9, 30.2, 30.2, 27.8, 23.6, 15.1. Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 55.98; H, 2.68; N, 9.33; O, 10.65; S, 21.35. Found: C, 55.92; H, 2.59; N, 9.45; S, 21.81.



II-2-2-5. 3,6-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydro-pyrrolo [3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성 (5)

화합물 (4) (1.04 g, 2 mmol)를 20 mL의 chloroform에 용해시킨 후, NBS (0.78 g, 4.4 mmol)를 첨가하였다. 상온에서 3 시간 동안 교반한 후 반응이 종료되면 300 mL의 증류수를 반응 혼합물에 가하였다. 200 mL의 chloroform으로 세 번 추출한 유기층을 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거하였다. 얻은 고체 화합물은 silica/hexane 계 column을 이용하여 정제하였다. 정제한 화합물을 toluene으로 재결정하여 검붉은색 고체 화합물 5를 얻었다. 1.02 g (75%) MS: [M⁺], *m/z* 682. mp: 169.4 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.68 (d, *J* = 4.04, Hz 2H), 7.23 (d, *J* = 4.04, Hz 2H), 3.97 (t, *J* = 7.92, Hz 4H), 1.70 (m, 4H), 1.39 ~ 1.25 (m, 20H), 0.86 (t, *J* = 6.24, Hz 6H). Anal. Calcd. for C₁₄H₈N₂O₂S₂: C, 55.98; H, 2.68; N, 9.33; O, 10.65; S, 21.35. Found: C, 55.92; H, 2.59; N, 9.45; S, 21.81.



Scheme II-1. Synthesis of acceptor monomer

II-2-3. 전자 주개 단량체의 합성

II-2-3-1. Toluene-4-sulfonic acid 2-octyl-dodecyl ester의 합성 (6)

상온에서 2-octyl-dodecan-1-ol (50.0 g, 167 mmol)과 pyridine (16.0 g, 202 mmol)을 100 mL의 MC에 용해시킨 후 30분간 교반시켰다. 0 °C (ice bath)에서 100 mL의 MC에 용해시킨 *p*-toluenesulfonyl chloride (48.0 g, 252 mmol) 혼합액을 적가한 후, 상온에서 8시간 동안 교반시켰다. 반응이 종료되면, 300 mL의 증류수를 반응 혼합물에 가하였다. 200 mL의 MC로 세 번 추출한 유기층을 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거하였다. 얻은 액체 화합물은 silica/hexane 계 column을 이용하여 정제하여 무색의 액체 화합물 **6**을 얻었다. 69.5 g (92%), MS: [M⁺], *m/z* 452. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 7.79 ~ 7.77 (d, *J* = 8.04 Hz, 2H), 7.34 ~ 7.32 (d, *J* = 8.04 Hz, 2H), 3.92 ~ 3.90 (d, *J* = 5.52 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.61 ~ 1.55 (m, 1H), 1.33 ~ 1.14 (m, 32H), 0.89 ~ 0.86 (t, *J* = 13.92 Hz, 6H), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): 145.57, 134.27, 130.78, 128.95, 73.83, 38.65, 32.97, 32.93, 31.65, 30.84, 30.67, 30.59, 30.55, 30.39, 30.32, 27.50, 23.74, 23.71, 22.60, 15.15. Anal. Calcd. for C₂₇H₄₈O₃S: C, 71.63; H, 10.69; O, 10.60; S, 7.08. Found: C, 71.62; H, 10.38; S, 7.12.

II-2-3-2. 2,7-Diiodo-phenanthrene-9,10-dione의 합성 (7)

상온에서 phenanthrene-9,10-dione (2.8 g, 10 mmol)을 진한 황산 100 mL에 완전히 용해 시킨 후 N₂ 분위기 하에서 N-iodosuccinimide(4.49 g, 20 mmol)을 one portion으로 첨가하고 교반시켰다. 1 시간 후 반응 온도를 0 °C (icebath)로 냉각한 다음 2시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 300 mL의 증류수를 반응 혼합물에 가하고 생성된 침전물을 필터하였다. 필터 후 얻은 침전물을 chloroform으로 재결정하여 주황색 고체 화합물 7을 얻었다. 3.40 g (74%), MS: [M⁺], *m/z* 460. mp: 202.8 °C Anal. Calcd. for C₁₄H₈N₂O₂S₂: C, 55.98; H, 2.68; N, 9.33; O, 10.65; S, 21.35. Found: C, 55.92; H, 2.59; N, 9.45; S, 21.81.

II-2-3-3. 2,7-Diiodo-9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene의 합성 (8)

화합물 (7) (3.22 g, 7 mmol)을 정제된 THF (80mL)에 용해시키고, tetrabutylammonium bromide (Bu₄NBr) (0.68 g, 2.12 mmol)을 첨가한 후 30분 동안 교반시켰다. Sodium hydrosulfite (Na₂S₂O₄) (9.75 g, 56 mmol)를 증류수 100 mL에 용해시킨 수용액을 30 분 동안 N₂ 가스로 bubbling하여 반응 혼합물에 첨가하고 교반시켰다. 6 시간 후 Na₂S₂O₄ (4.87 g, 28 mmol)를 증류수 50 mL에 용해시킨 수용액을 30 분 동안 N₂ 가스로 bubbling하여 혼합물에 첨가하고 20 분 동안 교반시킨 후 20 wt% NaOH 수용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 화합물 (6) (6.65 g, 14.7 mmol)을 적가 시키고 6

시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 300 mL의 증류수를 반응 혼합물에 가하였다. 200 mL의 EA로 세 번 추출한 유기층을 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거하였다. 얻어진 액체 화합물을 silica/hexane계 column에서 정제하여 노란색 액체 화합물 **8**을 얻었다. 3.91 g (70%), MS: [M⁺], *m/z* 1022. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.59 (d, *J* = 1.80 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 8.80 Hz, 2H), 7.83 (dd, *J*₁ = 8.44 and *J*₂ = 1.84 Hz, 2H), 4.04 (d, *J* = 5.84 Hz 4H), 1.88 (m, 2H), 1.35 ~ 1.26 (m, 64H), 0.87 (t, *J* = 5.88 Hz, 12H), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): 144.03, 135.76, 132.73, 132.61, 128.46, 125.29, 94.56, 41.23, 40.56, 33.33, 33.29, 33.27, 32.91, 32.74, 31.61, 31.16, 31.11, 31.09, 30.82, 30.80, 28.34, 24.10, 15.53, Anal. Calcd. for C₁₄H₈N₂O₂S₂: C, 55.98; H, 2.68; N, 9.33; O, 10.65; S, 21.35. Found: C, 55.92; H, 2.59; N, 9.45; S, 21.81.

II-2-3-4. 2,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene의 합성 (9)

화합물 (**12**) (3.59 g, 4.50 mmol), bis(pinacolato)diboron (3.42 g, 13.5 mmol), potassium acetate (4.41 g, 45 mmol), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene] dichloropalladium(II), complex with dichloromethane (0.17 g, 0.22 mmol)를 50mL DMF에 용해시키고 N₂ 분위기 하에 160 °C에서 8시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 300 mL의 증류수를 반응 혼합물에 가하였다. 200

mL의 EA로 세 번 추출한 유기층을 무수 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거하였다. 얻어진 액체 화합물을 silica/hexane계 column에서 정제하여 노란색 액체 화합물 **9**을 얻었다. 2.90 g (63%), MS: $[\text{M}^+]$, m/z 1023. mp: 233.0 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.77 (s, 2H), 8.63 (d, $J = 8.40$ Hz, 2H), 7.96 (dd $J_1 = 8.40$ and $J_2 = 1.08$ Hz, 2H), 4.08 (d, $J = 5.88$ Hz 4H), 1.94 (m, 2H), 1.38 (s, 24H), 1.34 ~ 1.25 (m, 64H), 0.86 (m, 12H), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 144.87, 132.15, 131.80, 131.42, 130.72, 123.39, 85.08, 40.75, 33.39, 33.36, 32.93, 31.62, 32.17, 31.16, 31.14, 30.84, 30.82, 28.52, 26.30, 24.12, 24.10, 15.52, Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 55.98; H, 2.68; N, 9.33; O, 10.65; S, 21.35. Found: C, 55.92; H, 2.59; N, 9.45; S, 21.81.

II-2-3-5. 4,4'-Dibromo-2-nitro-biphenyl의 합성 (10)

4,4'-Dibromo-biphenyl (10 g, 32 mmol)을 100 mL의 acetic acid에 용해시켰다. 100 °C에서 N_2 분위기하에 1시간 동안 교반 시킨 후, fuming HNO_3 (50.4 g, 800 mmol)과 증류수 (100 mL)의 혼합물을 적가하였다. 적가 후 100 °C에서 30 분 동안 교반시켜 주고, 300 mL의 증류수를 넣어 반응온도를 상온으로 내린 뒤 생성된 침전물을 필터하였다. 필터 후 얻은 노란 침전물을 chloroform으로 재결정하여 노란색 고체 화합물 **10**을 얻었다. 9.36 g (82%), MS: $[\text{M}^+]$, m/z 357. mp: 114 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.02 (d, $J = 2.20$ Hz, 1H). 7.75 (dd, $J_1 = 8.08$ and J_2

= 1.84 Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 8.80$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J = 8.08$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 8.44$ Hz, 2H), ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 150.46, 136.95, 136.60, 135.40, 134.39, 133.33, 130.74, 128.58, 124.36, 123.15, Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 55.98; H, 2.68; N, 9.33; O, 10.65; S, 21.35. Found: C, 55.92; H, 2.59; N, 9.45; S, 21.81.



II-2-3-6. 2,7-Dibromo-9*H*-carbazole의 합성 (11)

화합물 (10) (8.92g, 25 mmol)을 two neck round bottom flask에 넣고 N₂ 분위기하에 triethylphosphite (31.0 g, 187 mmol)을 첨가한 후 160 °C에서 8시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 반응온도를 상온으로 내린 후, triethylphosphite 냄새가 사라질 때까지 35% HCl 수용액을 넣고 NaOH 수용액으로 중화시켰다. 중화시킨 혼합물을 200 mL의 EA로 세 번 추출한 유기층을 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거하였다. 얻은 고체 화합물을 silica/hexane계 column에서 정제하고 MC로 재결정하여 흰색 고체 화합물 11을 얻었다. 5.68 g (70%) MS: [M⁺], *m/z* 325. mp: 236.2 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.05 (s, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.44 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 1.48 Hz, 2H), 7.35 (dd, *J*₁ = 8.08 and *J*₂ = 1.48 Hz, 2H), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): 140.3, 123.3, 121.8, 121.5, 119.8, 113.9. Anal. Calcd. for C₁₄H₈N₂O₂S₂: C, 55.98; H, 2.68; N, 9.33; O, 10.65; S, 21.35. Found: C, 55.92; H, 2.59; N, 9.45; S, 21.81.

II-2-3-7. 2,7-Dibromo-9-(2-octyl-dodecyl)-9*H*-carbazole의 합성 (12)

0 °C에서 화합물 (11) (4.87 g, 15 mmol)과 sodium hydride (0.90 g, 22.5 mmol)을 정제한 THF 30 mL에 용해시킨 후, 60 °C에서 화합물 (6) (10.1 g, 22.5 mmol)을 적가시킨다. 60 °C에서 8 시간 동안 환류 시킨 다음 반응

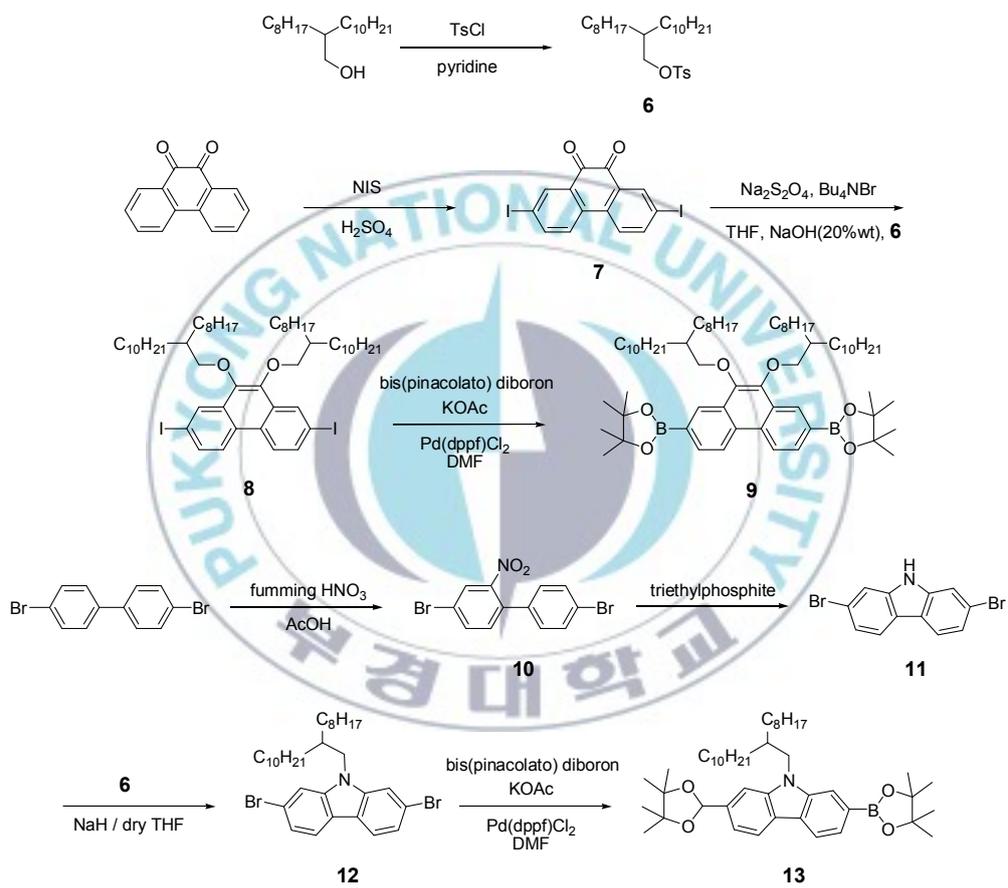
이 종료되면 반응온도를 상온으로 내린 후, 증류수 300 mL를 가하였다. 200 mL의 ethyl acetate (EA)로 세 번 추출한 유기층을 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거하였다. 얻은 액체 화합물을 silica/hexane계 column에서 정제하여 노란색 액체 화합물 **12**를 얻었다. 5.08 g (56%) MS: [M⁺], *m/z* 605. mp: 233.0 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 7.87 (s, 1H), 7.85(s, 1H), 7.48 (d, *J* = 1.84 Hz, 2H), 7.33 (dd, *J*₁ = 8.44 and *J*₂ = 1.84 Hz, 2H), 4.03 (d, *J* = 7.68 Hz, 2H), 2.06 (m, 1H), 1.32 ~ 1.21 (m, 32H), 0.87 (m, 6H), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): 142.7, 123.4, 122.3, 122.1, 120.6, 113.2, 48.7, 38.5, 32.9, 32.9, 32.6, 30.9, 30.6, 30.6, 30.5, 30.4, 30.3. Anal. Calcd. for C₁₄H₈N₂O₂S₂: C, 55.98; H, 2.68; N, 9.33; O, 10.65; S, 21.35. Found: C, 55.92; H, 2.59; N, 9.45; S, 21.81.

II-2-3-8. 9-(2-Octyl-dodecyl)-2,7-bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole의 합성 (13)

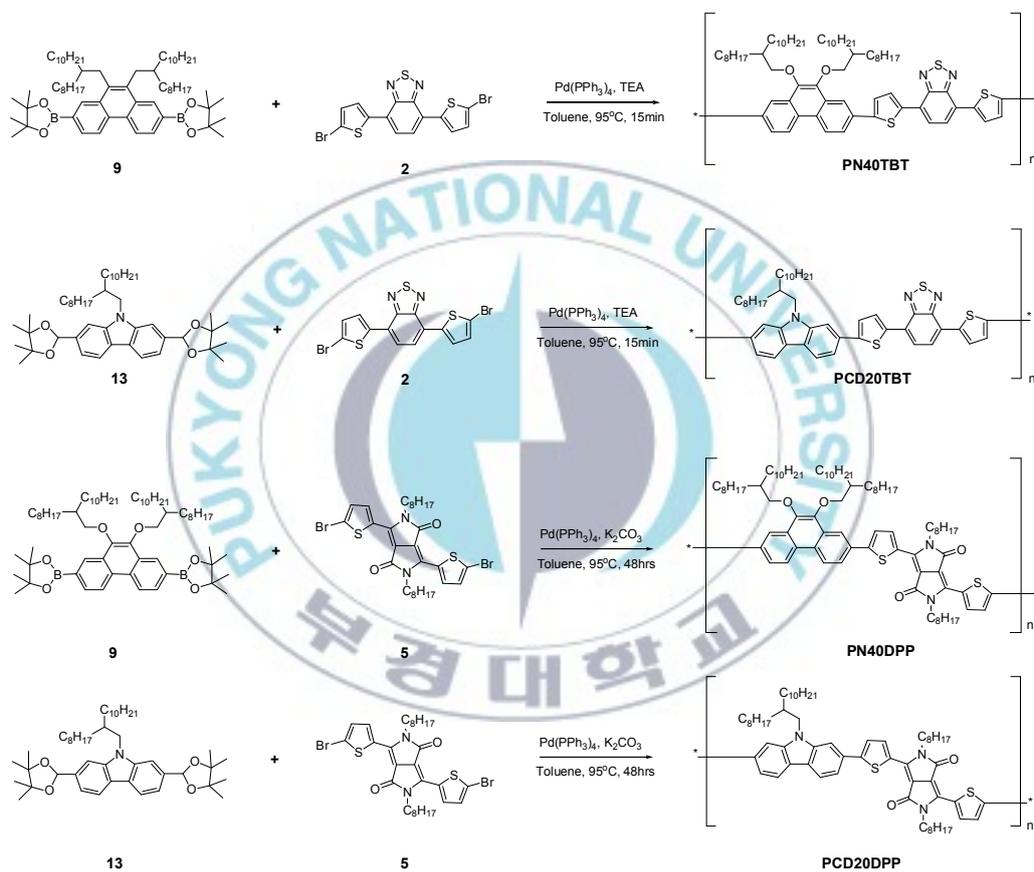
화합물 (**12**) (4.84 g, 8 mmol), bis(pinacolato)diboron (6.05 g, 24 mmol), potassium acetate (4.71 g, 48 mmol), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene] dichloropalladium(II), complex with dichloromethane (0.32 g, 0.4 mmol)를 40 mL의 DMF에 용해시킨 후 N₂ 분위기 하에 160 °C에서 8시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 반응온도를 상온으로 내린 후, 증류수 300 mL를 가하였다. 200 mL의 ethyl acetate (EA)로 세 번 추출한 유기층을 무수

MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거하였다. 얻어진 액체 화합물을 silica/hexane계 column에서 정제하여 갈색 액체 화합물 **13**을 얻었다. 3.07 g (55%), MS: [M⁺], *m/z* 700. mp: 233.0 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.11 (d, *J* = 7.68 Hz, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.67 (d, *J* = 8.08 Hz, 2H), 4.25 (d, *J* = 7.32 Hz, 2H), 2.18 (m, 1H), 1.38 (s, 24H), 1.31 ~ 1.20 (m, 32H), 0.86 (m, 6H), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): 142.25, 126.40, 126.19, 121.27, 117.04, 84.98, 83.95, 54.74, 48.61, 33.34, 32.98, 30.94, 30.69, 26.37, 26.28, 26.21, 24.10, 24.08, 15.55, Anal. Calcd. for C₁₄H₈N₂O₂S₂: C, 55.98; H, 2.68; N, 9.33; O, 10.65; S, 21.35. Found: C, 55.92; H, 2.59; N, 9.45; S, 21.81.





Scheme II-2. Synthesis of donor monomer



Scheme II-3. Polymerization of monomer

II-2-4. 고분자 중합

II-3-4-1. Poly[9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene-*alt*-4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole]의 중합 (PN40TBT)

화합물 (9) (0.20 g, 0.2 mmol), 화합물 (2) (0.09 g, 0.2 mmol), tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (11.5 mg, 10 μ mol)을 무수 toluene (4.0 mL)에 용해 시킨 후, 95 °C 질소분위기 하에서 10분 동안 환류시켰다. Tetraethylammonium hydroxide solution (TEA, 0.6 mL, 20 wt.% in water, 0.9 mmol)을 첨가하고 환류시켰다. 15분 후 bromobenzene (0.07 g, 0.5 mmol)을 첨가하고 1시간 동안 환류시킨 후, phenylboronic acid (0.06 g, 0.5 mmol)을 첨가하고 1시간 동안 환류시켰다. 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후 여과하여 생성된 고분자를 methanol, hexane, chloroform 순서대로 soxhlet을 하고 chloroform으로 추출한 화합물을 다시 methanol에 재침전한 후 여과하여 짙은 붉은색 고분자를 얻었다.

II-2-4-2 Poly[9-(2-Octyl-dodecyl)-9H-carbazole-*alt*-4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole]의 중합 (PCD20TBT)

화합물 (13) (0.13 g, 0.2 mmol)와 화합물 (2) (0.09 g, 0.2 mmol)을 이용하여 PN20TBT의 중합과 동일한 방법으로 중합 및 정제하였다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.14 (m, 2H), 7.73 ~ 7.47 (br, 8H), 7.21 (m,

2H), 4.27 (m, 2H), 2.26 (m, 1H), 1.53 (s, 24H), 1.41 ~ 1.19 (br, 32H), 0.83 (m, 6H)

II-2-4-3. Poly[9,10-bis-(2-octyl-dodecyloxy)-phenanthrene-*alt*-2,5-dioctyl-3,6-di-thiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione]의 중합 (PN40DPP)

화합물 (9) (0.20 g, 0.2 mmol), 화합물 (5) (0.13 g, 0.2 mmol), tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (mg, 10 μ mol)을 무수 toluene (4 mL)에 용해 시킨 후, 95 °C 질소분위기 하에서 10분 동안 환류시켰다. 2M K₂CO₃수용액 4 mL을 첨가하고 48시간 동안 환류시켰다. Bromobenzene (0.07 g, 0.5 mmol)을 넣고 1시간 동안 환류시킨 후, phenylboronic acid (0.06 g, 0.5 mmol)을 넣어주어 1시간동안 환류시켰다. 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후 여과하여 생성된 고분자를 methanol, hexane, chloroform 순서대로 soxhlet을 하고 chloroform으로 추출한 화합물을 다시 methanol에 재침전한 후 여과하여 청색의 고분자를 얻었다.

II-2-4-4. Poly[9-(2-Octyl-dodecyl)-9H-carbazole-*alt*-2,5-dioctyl-3,6-di-thiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione]의 중합 (PCD20DPP)

화합물 (13) (0.13 g, 0.2 mmol)와 화합물 (5) (0.13 g, 0.2 mmol)을 이용하여 PN40DPP의 중합과 동일한 방법으로 중합 및 정제 하였다. ¹H-

NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.11 (m, 2H), 7.69 (m, 2H), 7.51 ~ 7.36 (br, 6H), 4.12 (m, 6H), 2.18 (m, 1H), 1.70 (m, 4H), 1.39 ~ 1.21 (br, 76H), 0.86 (m, 12H)



II-3. 기기 측정 및 소자 제작

II-3-1. 기기 측정

1. 구조 분석

400 MHz ^1H -NMR, 100 MHz ^{13}C -NMR 스펙트럼(JNM ECP-400, JEOL사), MALDI-TOF type Mass Spectrometry (Voyager-DE PRO, Perkin-Elmer)와 Macro and Micro Elemental Analyzer (Vario macro/micro, Elementar)를 사용하여 각각의 단량체 구조를 확인하였다.

2. 물리적 특성 분석

단량체의 녹는점은 Stanford Research Systems사의 Stanford Mode MPA-100을 사용하여 측정하였다. 분자량 측정은 Waters사의 Varian 212-LC pump, Waters Styragel HR4E columns, 410 RI 검출기를 이용하였다. 이동상은 toluene을 사용하였으며, column은 poly(styrene) standard를 이용하여 calibration하였다.

3. 광학적 · 전기적 특성

UV 분광광도계(CARY 100 CONC)와 JASCO사의 V-530을 사용하여 고분자의 흡수 및 발광 스펙트럼을 측정하였다. 순환 전압 전류법(Ivium B14406)을 이용하여 LUMO 에너지 준위를 측정 하였으며 기준 전극으로는 Ag/Ag^+ in methylene chloride [0.1 M tetrabutyl ammonium

hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6)을 사용하였고, 보조 전극으로 Pt coil을 각각 사용하고 지지 전해질을 0.1 M Bu_4NBF_6 solution in methylene chloride (MC)를 사용하였다.

4. 광전변환 특성

광전변환 특성을 측정하기 위하여 광원은 150 W Xe lamp (Model LS-150-Xe, Abet technology)을 사용하였으며, AM 1.5 G Filter (Oriel Model 81088)를 이용하여 AM 1.5 G 조건을 만들어 주었다. Standard Silicon cell (Certified by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology with protective KG 5 filter Model BS-520)을 이용하여 1 sun (100 mW/cm^2) 조건을 맞추어 주었다. I-V 특성은 Source Measure Unit (KEITHLEY Model 2400)을 이용하여 측정하였다.

II-3-2. 소자 제작

유기태양전지의 제작은 ITO가 코팅된 glass substrate를 deionized water (초순수)-acetone-methanol-isopropyl alcohol (IPA) 순으로 초음파 세척하였다. PEDOT:PSS (Clevios P)를 IPA와 부피비 1:2로 블렌딩하여 4000 rpm에서 1 분 동안 스핀 코팅하고 150 °C에서 10 분 동안 열처리하였다. PEDOT:PSS를 코팅하기 전에 세척한 ITO를 1 분 동안 UV/ozone 처리하였다. 활성층으로 사용하는 electron donor (polymer)와 electron acceptor (PCBM)을 1:2의 중량비로 블렌딩하였다. 블렌딩 시 electron donor로 사용한 PN40TBT와 PCD20TBT의 용매로 dichloro benzene(DCB)를 사용하고 고분자 농도는 10mg/ml로 하였으며, PN40DPP와 PCD20DPP는 cosolvent (DCB : CF = 2 : 8)에 농도를 5mg/ml로 하였다. 그 다음 블렌딩한 고분자와 PCBM의 혼합물을 600 rpm (2 분) 에서 스핀 코팅하고. 그 다음 Al 전극을 진공 증착하여 유기태양전지를 제작하였다.

II-4. 결과 및 토론

주어진 scheme II-1, 2에 따라 합성된 단량체는 실험방법에 따라 약 50 ~ 90%의 수율로 얻을 수 있었다. 그리고 합성된 단량체로 그 특성에 따라 scheme II-3과 같이 중합하였다. TBT를 사용하여 중합한 고분자인 PN40TBT, PCD20TBT의 경우, 강 염기인 TEA를 사용하였다. TBT를 acceptor로 도입하여 중합한 고분자는 이른 시간 내에 고분자들이 gelation 되는 현상이 발생하였다. 중합도를 조절 하기 위해 촉매의 양을 줄이거나, 반응 시간 또는 반응 온도를 낮추는 등 중합 조건을 바꾸어 중합하였다. PCD20DPP, PN40DPP와 같이 acceptor로 DPP를 도입한 고분자의 경우 중합과정 중에 강 염기인 TEA를 사용하면, 중합에 필요한 고온의 열에너지와 강 염기로 인해 DPP의 ketone기가 깨어질 우려가 있어 약 염기인 potassium carbonate (K_2CO_3)수용액을 TEA 대신 사용하였다. K_2CO_3 수용액을 사용하여 반응속도가 낮아 중합도가 떨어지는 것을 보완하기 위해 반응시간을 48시간으로 하였으나 시간이 흘러도 중합도가 올라가지 않는 것을 육안으로 확인하였다.

중합을 완료하기 직전에 반응하지 않고 남아있는 단량체 (2), (5)과 (9), (13)의 말단에 bromo기와 boronic ester기를 제거하기 위하여 각각 1 시간 동안 중합반응을 더 진행하였다. 이들 고분자들은 일반적으로 methylene chloride, chloroform, toluene 등과 같은 유기용매에 잘 용해되었다.

중합된 고분자의 광학적 특성을 측정하기 위해 UV-Vis 스펙트럼

(Figure II-1, II-2)과 PL 스펙트럼(Figure II-3, II-4)을 측정하였고, 각각의 스펙트럼은 단량체의 종류에 따라 비교하기 쉽게 TBT가 들어간 고분자와 DPP가 들어간 고분자로 나누어 나타내었다.

TBT가 들어간 고분자 PN40TBT, PCD20TBT의 UV-Visible 스펙트럼에는 두 개의 peak가 나타난다. 440nm이하에서 나타난 peak는 $\pi-\pi^*$ 전이에 의해 관찰되며, 450nm ~ 760nm에 있는 peak은 donor-acceptor 구조에 발생하는 intermolecular charge transition (ICP) 현상에 의해 나타난다. 각각 PN40TBT가 560 nm, PCD20TBT가 535 nm에서 최대 흡수 파장을 나타내며, PN40TBT의 흡수 파장 영역대가 PCD20TBT보다 약 20nm정도 red shift 한 것을 확인했다. 그리고 각 peak의 edge로부터 산출한 광학적 band gap 에너지는 PN40TBT가 1.88 eV와 PCD20TBT의 1.93 eV로 확인했다.

DPP가 들어간 고분자 PN40DPP, PCD20DPP의 UV-Visible 스펙트럼에도 두 개의 peak가 관찰되었다. 그러나 앞선 고분자와는 다르게 $\pi-\pi^*$ 전이 peak와 ICP peak의 세기의 차이가 매우 크게 나타났다. 이 스펙트럼으로 DPP가 들어간 고분자는 상대적으로 다른 고분자보다 ICP현상이 많이 발생해 흡수 영역대가 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 500 ~ 800 nm에서 나오는 peak옆에 “shoulder” 불리는 봉우리가 나타난 것이 보이는데 이것은 분자간 $\pi-\pi$ stacking으로 인해 발생된다. PN40DPP와 PCD20DPP의 광학적 band gap 에너지는 각각 1.64, 1.62 eV이며 위에 언급한 것과 동일한 방법으로 산출하였다.

네 개의 고분자의 발광은 각각 PN40TBT와 PCD20TBT가 715 nm와

685 nm, PN40DPP와 PCD20DPP가 435 nm와 430 nm에서 최대 발광을 보였고, PCBM과 블렌딩한 경우 완전한 형광 소멸 현상을 관찰하였다.

UV-Visible 과 PL 스펙트럼에서 나타난 것과 같이 4 개의 고분자 모두 300 ~ 800 nm 사이에 넓은 흡수 파장 영역대를 가져 엑시톤 형성이 유리하며, 이로 인해 고분자 태양전지에서 높은 광전변환 효율을 가질 것이라 예상된다.



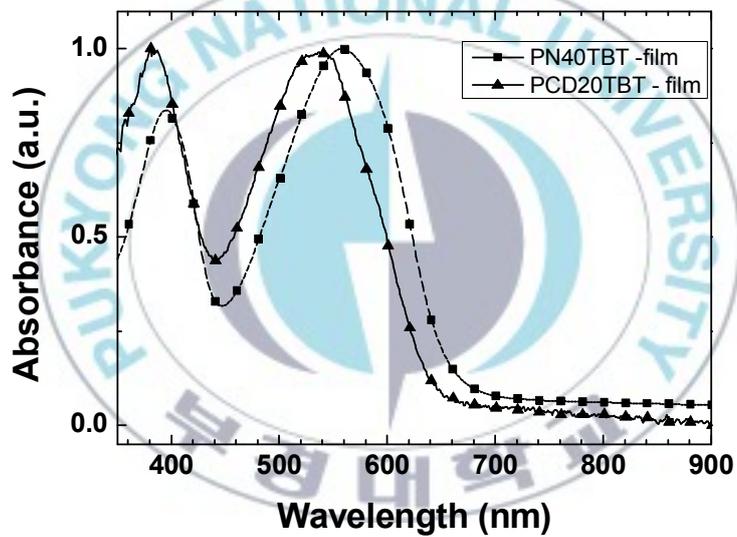


Figure II -1. PN40TBT와 PCD20TBT의 필름상태의 UV-Visible 스펙트럼

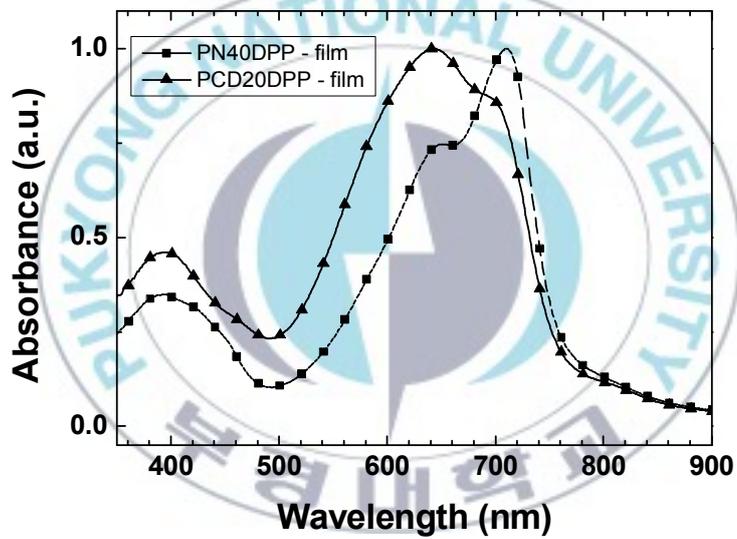


Figure II -2. PN40DPP와 PCD20DPP의 필름상태의 UV-Visible 스펙트럼

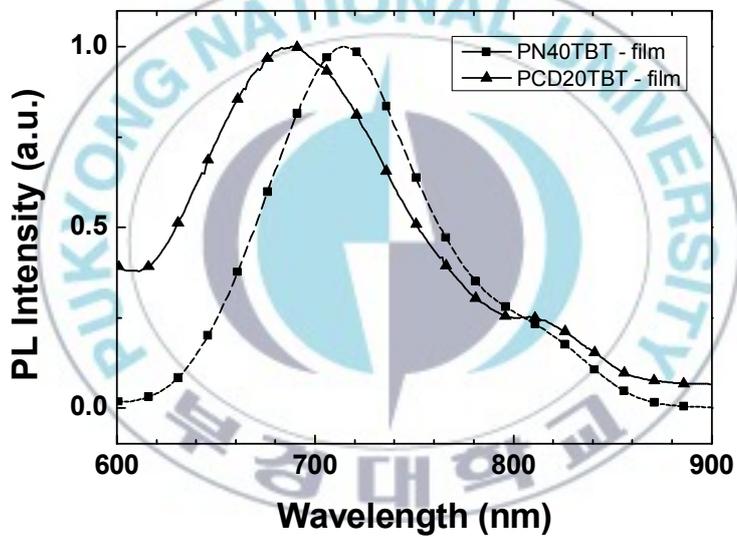


Figure II -3. PN40TBT와 PCD20TBT의 필름상태의 PL 스펙트럼

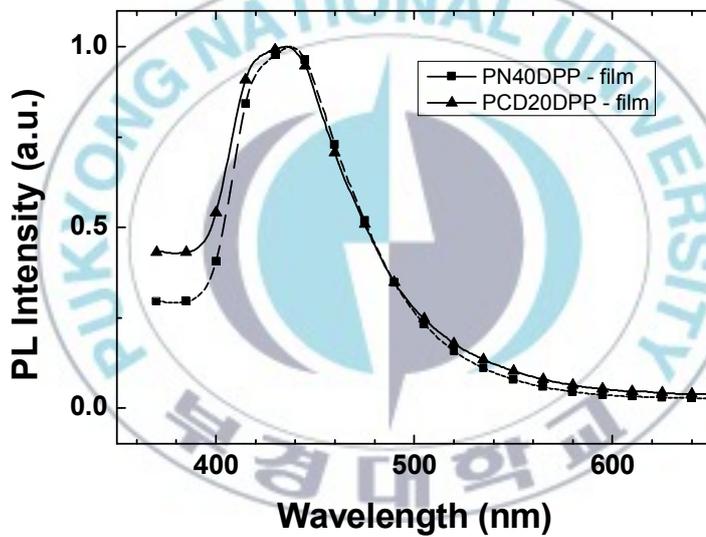


Figure II-4. PN40DPP와 PCD20DPP의 필름상태의 PL 스펙트럼

Cyclic voltammetry (CV)를 이용하여 측정한 순환 전압 전류 곡선을 Figure II-5, II-7에 나타내었으며, 이를 토대로 고분자 태양전지의 energy diagram을 Figure II-6, II-8에 나타내었다. 일함수가 - 4.8 eV로 잘 알려진 ferrocine을 먼저 측정하여 onset 전압 (E_{onset})을 기준으로 각 고분자의 HOMO 에너지 준위와 LUMO 에너지 준위를 산출하였다.^[42] 네 개의 고분자의 LUMO 에너지 준위는 - 3.06 ~ - 3.36 eV 사이로 PCBM의 LUMO 에너지 준위 - 3.88 eV 와 비슷한 에너지 준위를 가져 전자와 전공이 잘 분리 될 것이라 예상된다. HOMO 에너지 준위 역시 - 5.08 ~ - 5.31 eV 이며, 전공 수송 층인 PEDOT:PSS의 에너지 준위 - 5.0 eV와 근접하고, 낮은 에너지 준위로 높은 V_{oc} 가질 것이라 예상하였다.

순환 전압 전류 곡선으로 전기화학적 band gap을 계산 한 결과 PN40TBT는 1.97 eV으로 PCD20TBT의 1.75 eV보다 크지만, 반대로 PN40DPP는 1.80 eV으로 PCD20TBT의 2.02 eV보다 작았다. 각 고분자들의 광학적, 전기화학적 특징은 Table II-1로 정리하였다.

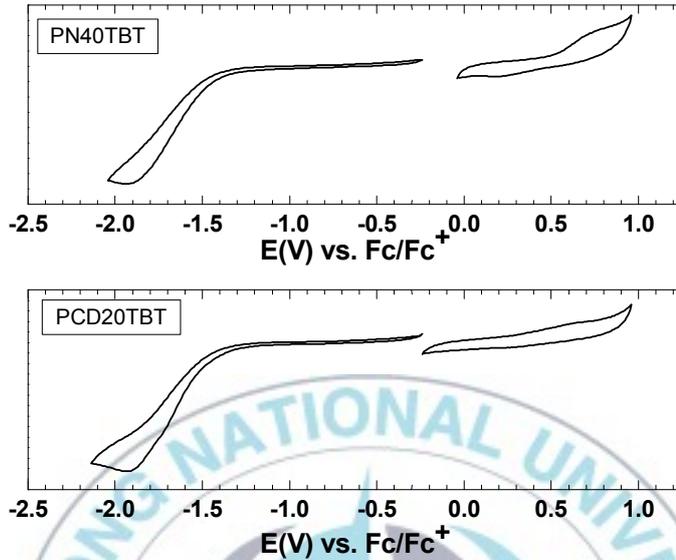


Figure II-5. PN40TBT 와 PCD20TBT 의 순환 전압전류 곡선

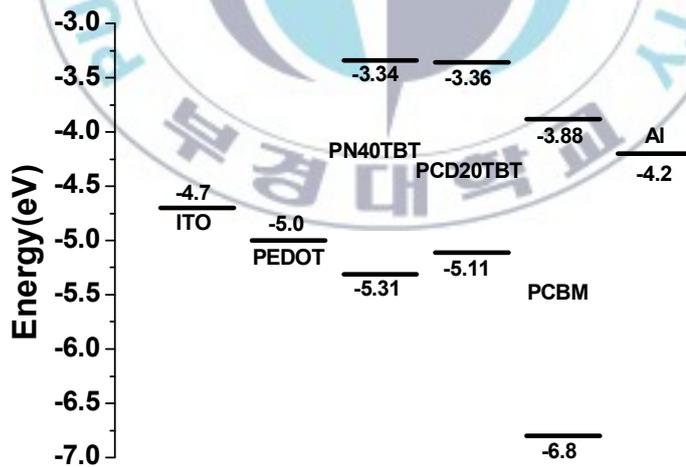


Figure II-6. PN40TBT 와 PCD20TBT 의 Energy Diagram

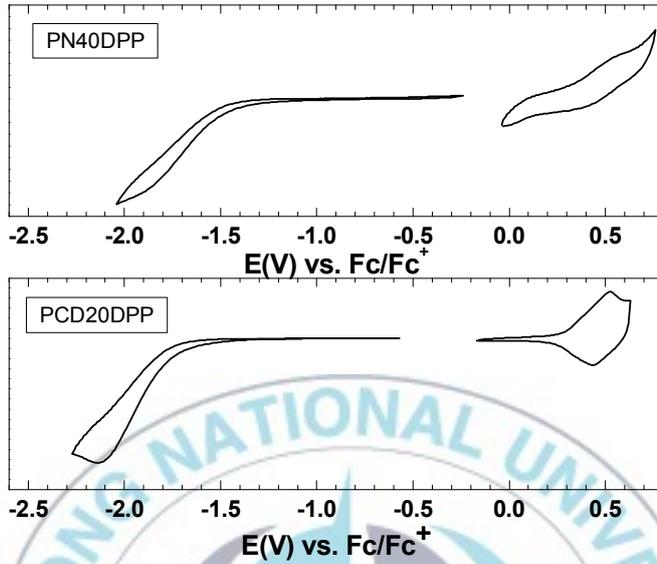


Figure II-7. PN40DPP와 PCD20DPP의 순환 전압전류 곡선

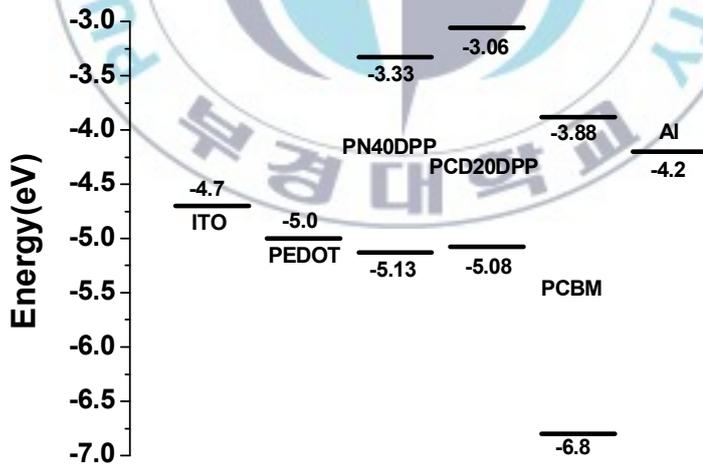


Figure II-8. PN40DPP와 PCD20DPP의 Energy Diagram

Table II-1. 고분자들의 광전기적 특성

	HOMO (eV) ^a	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c	E _{gap} (eV) ^d	UV _{max} (nm)	PL _{max} (nm)	E _{gap} (eV) ^e
PN40TBT	-5.31	-5.22	-3.34	1.97	560	715	1.88
PCD20TBT	-5.11	-5.29	-3.36	1.75	535	685	1.93
PN40DPP	-5.13	-4.97	-3.33	1.80	710	435	1.65
PCD20DPP	-5.08	-4.68	-3.06	2.02	685	430	1.62

^a Figured out from the oxidation onset potential

^b Estimated from the HOMO energy level and optical band gap energy

^c Figured out from the reduction onset potential

^d Estimated from the oxidation onset potential by the energy level of ferrocene as -4.8eV

^e Absorption edge of UV-Vis spectrum

중합 한 고분자를 가지고 유기태양전지 소자 [ITO / PEDOT:PSS / polymer : PCBM / Al]를 로 제작하였을 경우 PCE는 각각 PN40TBT가 0.60%, PCD20TBT는 0.52%, PN40DPP는 1.19%로 나왔으며, PCD20DPP의 경우는 0.39%로 측정되어다.



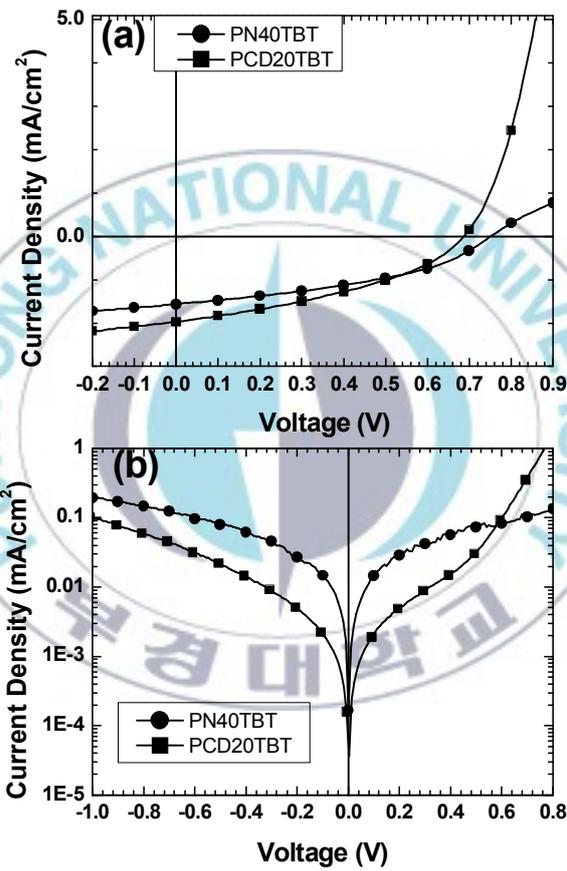


Figure II-9. 고분자 태양전지의 I-V 곡선(PN40TBT, PCD20TBT)

(a) AM 1.5 G 100 mW/cm², (b) dark condition

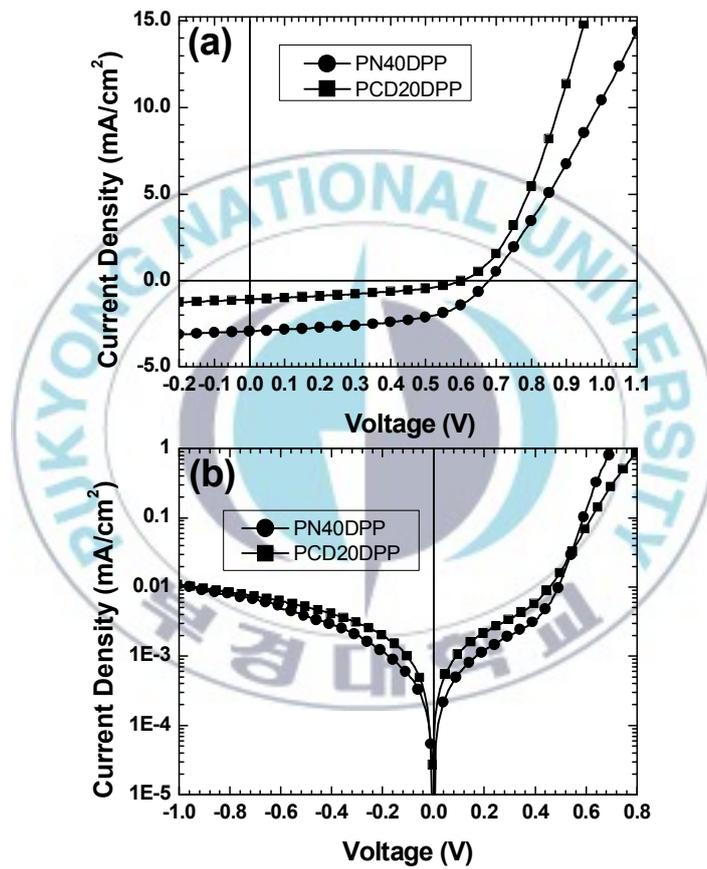


Figure II-10. 고분자 태양전지의 I-V 곡선(PN40DPP, PCD20DPP)
 (a) AM 1.5 G 100 mW/cm², (b) dark condition

Table II-2. 고분자 태양전지의 광전변환 특성

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ^a	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ^b	n ^c	J_s (mA/cm ²) ^d
PN40TBT	-1.771 (-1.65±0.10)	0.79 (0.78±0.01)	42.9 (42.71±0.83)	0.60 (0.55±0.05)	196.62	12.708	8.50	2.96
PCD20TBT	-1.971 (-2.16±0.30)	0.69 (0.69±0.01)	38.2 (41.6±4.36)	0.52 (0.63±0.16)	4.22	10.5	3.79	0.38
PN40DPP	-3.079 (-2.90±0.09)	0.69 (0.68±0.004)	56.0 (55.09±1.51)	1.19 (1.09±0.06)	11.82	58.82	2.52	0.027
PCD20DPP	-1.606 (-1.33±0.12)	0.61 (0.60±0.01)	40.4 (39.63±0.80)	0.39 (0.32±0.04)	9.62	103.31	2.98	0.058

a: series resistance (estimated from the devices with best PCE value).

b: parallel resistance (estimated from the devices with best PCE value).

c: ideality factor.

d: saturation current density.

II-5. 결론

본 연구에서는 유기 태양전지의 전자 주개 물질로 사용되는 PN40TBT, PCD20TBT와 PN40DPP, PCD20DPP 공중합체들을 Suzuki coupling 중합법을 이용하여 각각 중합하였다. 각 polymers들의 HOMO 에너지 준위는 - 5.08 eV에서 - 5.31 eV이며, LUMO 에너지 준위는 - 3.06 eV에서 - 3.36 eV로 에너지 band gap이 작아 유기태양전지의 활성층에서 전자 주개 물질로 사용하기 적합한 것으로 사료된다. 합성한 고분자를 이용해서 Bulk hetero-junction형 태양전지 소자 [ITO / PEDOT:PSS / polymer : PCBM / Al]를 제작하여 측정한 광전 변환특성은 V_{oc} , J_{sc} , FF, PCE 순서대로 PN40TBT가 0.79 V, -1.77 mA/cm^2 , 42.9%, 0.60% 이고, PCD20TBT는 0.69 V, -1.97 mA/cm^2 , 38.2%, 0.52%로 측정되었다. 다른 고분자인 PN40DPP는 0.69 V, -3.07 mA/cm^2 , 56.0%, 1.19%로 나왔으며, 마지막 PCD20DPP의 경우는 0.61 V, -1.60 mA/cm^2 , 40.4%, 0.40%로 측정되었다.

References

- [1] T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal and H. M. Upadhyaya, *Sol. Energy*, **85**, 1580 (2011).
- [2] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **15**, 35 (2007).
- [3] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, and N.H. Karam, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183416 (2007).
- [4] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
- [5] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **17**, 66, (2005).
- [6] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *J. Adv. Mater.*, **18**, 789 (2006).
- [7] R. Hulstrom, R. Bird, and C. Riordan, "Spectral Solar Irradiance Data Set for Selected Terrestrial Conditions," *Solar Cells*, **15**, 365 (1985).
- [8] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang and C.-S. Hsu, *Chem. Rev.*, (Washington, DC, U. S.) **109**, 5868 (2009).
- [9] J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1709 (2009).
- [10] A. Facchetti, *Chem. Mater.*, **23**, 733 (2010).
- [11] G. Dennler, M. C. Scharber and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **21**, 1323 (2009).

- [12] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
- [13] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha and M. Ree, *Nature Mater.*, **5**, **197** (2006).
- [14] E. E. Havinga, W. T. Hovee and H. Wynberg, *Synth. Met.*, **55**, 299 (1993).
- [15] A. Ajayaghosh, *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 181 (2003).
- [16] J. Roncali, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **97**, 173 (1997).
- [17] Q. T. Zhang and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5355 (1998).
- [18] S. C. Price, A. C. Stuart, L. Yang, H. Zhou and W. You, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4625 (2011).
- [19] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupre, Y. Zhang, J.-R. m. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding and Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4250 (2011).
- [20] H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu and W. You, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2995 (2011).
- [21] C. M. Amb, S. Chen, K. R. Graham, J. Small, C. E. Subbiah, F. So and J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10062 (2011).
- [22] M.-S. Su, C.-Y. Kuo, M.-C. Yuan, U. S. Jeng, C.-J. Su and K.-H. Wei, *Adv.*

- Mater.*, **23**, 3315 (2011).
- [23] F. Wudl, M. Kobayashi and A. J. Heeger, *J. Org. Chem.*, **49**, 3382 (1984).
- [24] M. Pomerantz, B. Chaloner-gill, L. O. Harding, J. J. Tseng and W. J. J. Pomerantz, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **22**, 1672 (1992).
- [25] G. A. Sotzing and K. H. Lee, *Macromolecules*, **35**, 7281 (2002).
- [26] S. Y. Hong and D. S. Marynick, *Macromolecules*, **25**, 4652 (1992).
- [27] W. A. Little. *Phys. Rev.*, **134**, A1416 (1964).
- [28] C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
- [29] W. M. Zhang, J. Smith, S. E. Watkins, R. Gysel, M. McGehee, A. Salleo, J. Kirkpatrick, S. Ashraf, T. Anthopoulos, M. Heeney and I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11437 (2010).
- [30] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang and C.-S. Hsu, *Chem. Rev.*, **109**, 5868 (2009).
- [31] J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw and R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16616 (2009).
- [32] M. M. Wienk, , M. TurbiezGilot and R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **20**, 2556 (2008).

- [33] Y. P. Zou, D. Gendron, R. Badrou-Aich, A. Najari, Y. Tao and M. Leclerc, *Macromolecules*, **42**, 2891 (2009).
- [34] C. H. Woo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee and J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15547 (2010).
- [35] A. B. Tamayo, M. Tantiwiwat, B. Walker and T. Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 15543 (2008).
- [36] J. F. Morin, M. Leclerc, D. Ades and A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 761 (2005).
- [37] N. Berton, I. Fabre-Francke, D. Bourrat, F. Chandezon and S. Sadki, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 14087 (2009).
- [38] N. Leclerc, A. Michaud, K. Sirois, J. F. Morin and M. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1694 (2006).
- [39] N. Blouin, A. Michaud and M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **19**, 2995 (2007).
- [40] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 732 (2008).
- [41] R. Qin, W. Li, C. Li, C. Du, C. Veit, H. F. Schleiermacher, M. Andersson, Z. Bo, Z. Liu, O. Inganas, U. Wuerfel and Z. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**,

14612 (2009).

[42] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, and F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **60**,
532 (1995).



감사의 글

어느덧 2년의 시간이 흐르고 졸업을 하는 2013년이 왔습니다. 많은 고심 끝에 학부를 졸업하고 대학원이란 진학을 선택하게 되었습니다.. 모든 것이 서툰고 어설펠던 저에게 석사를 하는 동안 많은 어려움과 사고를 칠 때마다 '내가 이 일을 끝까지 할 수 있을까'라는 상실감을 느끼기도 했습니다. 그 때마다 교수님은 항상 친절히 가르쳐 주시고 할수 있다는 믿음과 격려를 해주셨습니다. 이러한 많은 도움 덕분에 2년 동안의 석사 공부를 마치고 무사히 졸업할 수 있었습니다. 하지만 무엇보다도 교수님의 옛 이야기를 통하여 많은 생각과 자기반성을 통하여 더욱 성숙해 질 수 있었습니다. 그리고 전공지식에 많은 도움을 주신 고분자공학과 민성기 교수님, 박찬영 교수님, 박상보 교수님, 이봉 교수님, 유성일 교수님께 많은 감사의 마음을 전달합니다.

그리고 저희 방 유기광전자재료연구실 식구들에게 감사의 마음을 전합니다. 먼저 대학원 선배 중 대선배이신 웅 선배~ 선배가 일본가기 전에 볼 수 있어 정말 다행이었습니다. 모든 일에 항상 까칠하게 말하셨지만 어려운 일이 있을 때마다 먼저 도와 주시는 모습에 많은 배려를 느낄 수 있었습니다. 정말 감사합니다. 그리고 상준 선배 선배는 항상 말하는 것처럼 졸업 후에 애들한테 많은 선물(술 제공)을 하겠습니다~. 정배 선배, 해리 선배 많이 못 봐서 아쉽습니다. 앞으로는 M.T 대 자주 같이 가서 많이 친해져요. 방장 미영이 너에게도 고맙다는 말을 제일 먼저 해야 할 것 같아. 앞으로도 잘 부탁해~ my friend Trang first thank

you for always cheer me and I hope you have a good memory in our lap. 창원에
서 고생한 대성아~ 학교에 없었지만 자주 lap에도 오고 행사 있으면 밤
늦게라도 와서 정말 고마웠다. 좋은데 취직하길 바래. 그리고 굿은 일
을 먼저 하는 희섭이 다른 사람을 챙기는 건 정말 좋은 일이야 하지만
자신을 먼저 챙겼으면 한다. (건강도 챙기고) 어리지만 어른스런 예은이
어려운 일이 많아도 힘내~ 힘들었던 일들이 나중에는 다 복이 되어 돌
아 올거야 그러니 파이팅~~ 연상킬러 종현이 앞으로 열심히 배우고 실
험해서 나중에 내가 왔을 때 너의 노하우를 보여주길 바래. 우리 막내
경은이 내 졸업논문 소자 만든다고 고생 많았지 내가 고맙다고 말 한
마디 제대로 안 해서 많이 서운했지 경은아 정말 고마워 그리고 마지
막으로 준환아~~ 실험실 들어와서 정말 환영해~~ 앞으로도 계속 있을
거지 ㅋㅋ 다른 실험실인 덕권 선배, 의습와 대학원 동기생 모두에게도
감사합니다.

언제나 저를 응원해 주시고 아껴주시고 걱정해 주시는 모든 분들께 감
사의 말을 전합니다.

2012 년 2 월
배 준 휘 올림