



저작자표시-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.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

고분자 태양전지를 위한 새로운
공액 고분자의 합성 및
태양전지 특성평가



2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

박 상 준

공 학 석 사 학 위 논 문

고분자 태양전지를 위한 새로운
공액 고분자의 합성 및
태양전지 특성평가

지도교수 김 주 현

이 논문을 석 사 학위논문으로 제출함.

2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

박 상 준

박상준의 공학석사 학위논문을 인준함.

2011년 2월 25일



주	심	공학박사	이	봉	(인)
부	심	공학박사	이	원	기 (인)
부	심	이학박사	김	주	현 (인)

Contents

	Page
Contents	I
List of Figures	VI
List of Tables	VII
List of Schemes	VII
Abstract	VI



Chapter I . Introduction	1
I -1. 유기태양전지의 연구배경 및 소개.....	1
I -2. 유기태양전지의 기본 구조	4
I -3. 유기태양전지의 개발과정	8
I -4. 유기태양전지와 관련된 이론 및 설명.....	9
I -4-1. 전도성 고분자의 정의 및 특성.....	9
I -4-2. AM 1.5 (Air Mass 1.5).....	10
I -4-3. 밴드 갭.....	12
I -4-4. 개방 전압 (Open circuit voltage, V_{oc}).....	14
I -4-5. 단락 전류(Short circuit current, J_{sc}).....	14
I -4-6. Fill factor (FF).....	15
I -4-7. 변환 효율 (power conversion efficiency, PCE, η).....	15
I -4-8. 형광(photoluminescence)과 quenching 효과.....	18
I -5. 유기태양전지의 구동 원리	20
I -5-1. 빛의 흡수 (Light absorption)	20
I -5-2. 전자-정공의 분리 (charge separation)	21
I -5-3. 전하의 수집 (Collection of photo-charge carriers).....	22

Chapter II. Anthraquinone를 기본으로 하는 공액 이중결합 고분자들의 합성 및 전기 광학 특성 평가	24
II-1. 서 론	24
II-2. 실험	25
II-2-1. 단량체의 합성.....	25
II-2-1-1. 2,6-Diiodo-anthraquinone의 합성(1).....	25
II-2-1-2. 2-(10-Dicyanomethylene-2,6-diiodo-10 <i>H</i> -anthracen-9-ylidene)-malononitrile의 합성(2).....	26
II-2-1-3. 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene의 합성(3)....	26
II-2-2. 중합.....	27
II-2-2-1. PAQ (poly-2-[2-(2,5-bis-dodecyloxy-4-vinyl-phenyl)-vinyl]-anthraquinone)의 합성(4).....	27
II-2-2-2. PAN4CN(poly-2-{2-[2-(2,5-bis-dodecyloxy-4-vinyl-phenyl)-vinyl]-10-dicyanomethylene-10 <i>H</i> -anthracen-9-ylidene}-malononitrile)의 합성(5).....	28
II-2-3. 측정.....	29
II-3. 결과 및 고찰.....	29
II-4. 결 론.....	36

Chapter III. 유기태양전지에 적용 가능한 3,4-dialkoxythiophene, 2,1,3-benzothiadiazole, and 9,9-dialkylfluorene를 기본으로 하는 저 밴드 갭을 가지는 고분자들의 합성 및 전기 광학적 특성 평가.....	37
III-1. 서론.....	37
III-2. 실험.....	38
III-2-1. 단량체의 합성.....	38
III-2-1-1. Ethoxycarbonylmethylsulfanyl-acetic acid ethyl ester 의 합성 (1).....	39
III-2-1-2. 3,4-Dihydroxy-thiophene-2,5-dicarboxylic acid di- ethyl ester의 합성(2).....	39
III-2-1-3. 3, 4-Ethylenedioxythiophene(EDOT)의 합성(3).....	40
III-2-1-4. 2-Tributylstannyl-3,4-ethylenedioxythiophene의 합성(4)	41
III-2-1-5. 4,7-Dibromo-benzo[2,1,3]thiadiazole의 합성(5).....	41
III-2-1-6. 4-Bromo-7-(7-bromo-2,3-dihydro-thieno[3,4-b] [1,4]-dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole의 합성(6). 42	
III-2-1-7. 4,7-Bis-(7-bromo-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4] dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole의 합성(7).....	42
III-2-1-8. 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)-9,9 -dihexyl-9H-fluoren-2-yl(8)의 합성.....	43
III-2-2. 중합.....	44
III-2-2-1. poly[4-[7-(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,3-di- -hydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl]-7-(2,3-dihydro thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole] (PDHFTBT)의 중합.....	44
III-2-2-2. poly[4-(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-7-(2,3-di-	

-hydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]	
thiadiazole](PDHFBT)의 중합.....	44
Ⅲ-2-3. 측정.....	47
Ⅲ-2-4. 유기태양전지의 제작.....	48
Ⅲ-3. 결과 및 고찰.....	48
Ⅲ-4. 결 론.....	59
References	60



List of Figures

- Figure I –1. The variety of flexible polymer organic photovoltaics.
- Figure I –2. Schematic device of typical organic photovoltaic cells
(a) bi-layer structure, (b) bulk hetero-junction structure.
- Figure I –3. Typical semiconducting polymers and small molecules of
(a) donor and (b) acceptor
- Figure I –4. Examples of air mass conditions
- Figure I –5. Valence, Gap, Conduction Band or energy
- Figure I –6. Current–voltage characteristic of ideal diode in the light
and the dark (V_{oc} , J_{sc})
- Figure I –7. Current versus applied voltage of a solar cell.
- Figure I –8. Mechanism of photo–induced charge transfer (PICT).
- Figure I –9. photon to current specific conversion steps.
- Figure I –10. Energy level diagram representing the phenomena of
photo induced charge transfer (PICT)
- Figure II –1. UV–Visible and PL spectrum of PAQ and PAN4CN film.
- Figure II –2. UV–Visible and PL spectrum of PAQ and PAN4CN
solution.
- Figure II –3. Cyclic voltammogram of PAQ and PAN4CN.
- Figure III –1. UV–Vis and PL spectrums of polymers of solution[solid
line] and film[dashed line].
- Figure III –2. cyclic voltammograms of PDHFTBT and PDHFBT.
- Figure III –3. Energy diagrams of PDHFTBT and PDHFBT.
- Figure III –4. I–V curves of polymer solar cell under illumination
- Figure III –5. Morphology characterization of (a) PDHFTBT:PCBM and
(b) PDHFBT:PCBM blended film.

List of Tables

Table II –1. List of optical and electrochemical properties.

(PAQ and PAN4CN)

Table III –1. Optical and electrochemical properties of polymers.

(PDHFBT and PDHFTBT)

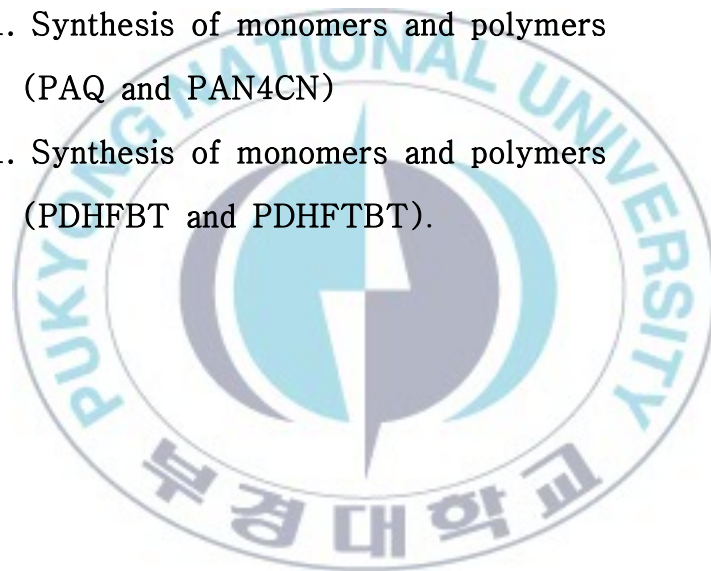
List of Schemes

Scheme II –1. Synthesis of monomers and polymers

(PAQ and PAN4CN)

Scheme III –1. Synthesis of monomers and polymers

(PDHFBT and PDHFTBT).



Synthesis and characterization of new π -conjugated polymers for polymer solar cells

Sang Jun Park

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

Abstract

Polymer solar cells have great potential for flexible polymeric electronic device because of their cost effective and light weight. The bulk heterojunction (BHJ) layers exhibit nanoscale mixing of the two components ensuring quantitative charge generation at the extended donor-acceptor interface whereas the bicontinuous nature allows effective charge collection. Low band gap energy is crucial factor for making efficient solar cell. To get low band gap polymer, we introduced electron deficient anthraquinone derivative and electron rich dialkoxy benzene derivatives. The polymers are synthesized by the well-known Heck coupling reaction. The polymers based on anthraquinone and dialkoxy benzene have low band gap, ca. 2.10 eV. However, the efficiency of solar cell based the polymers are extremely low because the carbonyl group in the back-bone seem to be act as an exciton quenching site. In addition, we synthesized a series of low band gap polymers based dihexylfluorene, 2,1,3-benzothiadiazole, and dialkoxythiophene by the Suzuki coupling reaction. The efficiency of solar cells based on the low band gap polymers are ca. 0.3%. In this thesis, we report the synthesis and characterization of new polymer. The electrochemical, optical, photovoltaic properties of new polymers as well.

Chapter I . 서론

I - 1. 유기태양전지의 연구배경 및 소개

최근 세계적으로 에너지 자원의 확보는 각국의 생존 전략과 직접 관련된 문제로 받아들여지고 있으며, 기존에 사용되어 왔던 화석연료외의 신재생 에너지에 관심이 모아지고 있다. 신재생 에너지 중에서도 태양전지는 가장 주목받는 기술 중에 하나이다. 현재 실리콘을 중심으로 한 무기물 태양전지는 기술적으로 발전을 이루어 많은 효율향상을 이루고 있다. 유기태양전지의 변환효율은 실리콘 등의 무기물을 기반으로 한 경우인 10%에 절대적으로 미치지 못하지만, 많은 장점으로 발전가능성을 인정받으면서 높은 관심을 모으고 있다. 유기태양전지는 제작공정의 비용이 낮고, 투명하고 다양한 색을 낼 수 있으며, 유연성을 띠는 장점으로 인하여 무기물 태양전지가 사용될 수 없는 시장을 중심으로 저비용 제품으로 사용될 가능성이 높아지고 있다. 유기태양전지의 연구개발 동향은 다음과 같다.

1986년 C. W. Tang에 의한 copper phthalocyanine(CuPc)과 perylene diimide(Per) 유도체를 이중접합 하여 유기태양전지를 제조하여 약 1%의 에너지 효율을 보이는 결과를 최초로 발표하였고^[1], 이를 시작으로 유기태양전지는 실리콘을 기초한 무기태양전지를 대체할 수 있는 대안으로서 지속적으로 발전되어 왔다. 이 후 1995년 A. J. Heeger 그룹에 의해 poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV)와 풀로렌(fullerene C₆₀) 혹은 풀로렌 유도체([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester PCBM)를 블렌드하여 제작한 유기태양 전지는 약 ~0.9%의 에너지 전환효율을 보여주었다^[2].

이 결과는 C. W. Tang이 발표한 결과에는 미치지 못했지만, 새로운 계면구조를 도입했다는 사실과 고분자 재료를 사용했다는 면에서, 유기태양전지 분야에 새로운 방향을 제시했다고 평가할 수 있다. 그 후 다양한 종류의 유기

태양전지가 발표되었는데 1990년대 중반 이후 유기용매에 용해가 가능하고 전하분리 및 전자 이동 성질이 탁월한 fullerene(C_{60})계 물질들이 개발되면서 이 분야의 기술 개발을 선도하였다. 초기 유기태양전지는 초기에는 1% 전후의 효율을 보였으나 최근 몇 년간의 집중적인 연구로 인해 현재 7% 정도의 에너지 전환 효율을 갖는 연구 결과들이 발표되고 있으며 앞으로도 지속적인 발전이 이루어질 것으로 예상되며 사용화가 가능하리라 예상된다^[3].





Figure I -1. flexible 고분자를 이용한 다양한 유기태양전지.

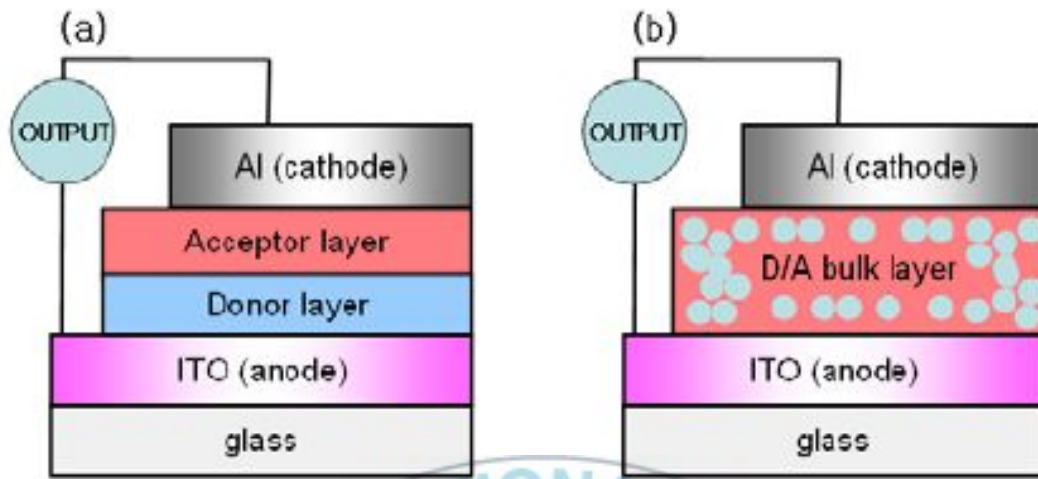
I - 2. 유기태양전지의 기본 구조

유기 태양전지는 투명 전극인 indium tin oxide (ITO)를 양극으로, 낮은 일함수를 갖는 Al 등의 금속 전극을 음극물질을 사용한다. 광활성층(active layer)은 100nm 정도의 두께로 전자주개 물질(electron donor)과 전자받개 물질(electron acceptor)의 블렌드로 구성되며, Figure I-2와 같이 2층 구조(bilayer structure, a)와 전체 이종접합 구조(bulk hetero-junction, b)의 형태로 이루어져 있다. 광활성층에서 빛을 받아 전하를 생성시키는 것은 공액 전도성 고분자(π -conjugated conductive polymer)이다. 이러한 공액 전도성 고분자는 탄소의 Pz 궤도 함수들의 전자들이 π -결합을 이루면서 사슬을 따라서 편재되어 있으며, π -전자 파동함수들의 중첩에 의해 이들은 각각 가전자대와 전도대를 이룬다. 그리고 가전자대와 전도대 사이의 에너지 간격은 1.5~3 eV 정도의 가시광 영역에서의 값을 가진다^[4]. 따라서 이 영역에서의 에너지를 가지는 빛을 쬌어주게 되면 π - π^* 전이 (π - π^* transition)가 일어나고 이를 통해서 전자-정공 쌍(electron-hole pair 혹은 excitation)이 형성된다^[2,4]. 형성된 전자-정공 쌍의 재결합으로 인해 빛을 내어 놓는 형광(photoluminescence)이 발생하면 소자의 광기전력에 기여를 할 수 없으므로 전자주개 물질과 전자받개 물질 사이에서 일어나는 전자와 정공의 재결합은 광여기 전하이동(photoinduced charge transfer, PICT) 현상으로 인해 극복한다^[2,4,5]. PICT 현상에 의해 electron donor와 electron acceptor로 분리된 전자와 정공은 각각의 전극으로 주입되어 수집된다. 또한 두 전극의 일함수 차이는 반도체 박막을 가로질러 내부 전기장을 형성하게 되는데, 생성된 전자와 정공은 이 내부전기장에 의해 각각 음극과 양극으로 쉽게 이동하여 광기전력을 일으키는 과정이 된다^[4].

유기태양전지 형성의 핵심인 광활성층의 대표적인 재료는 Figure I-3과 같이 전자주개 물질(electron donor)로는 저분자 재료 및 전도성 고분자 재료 등이 있으며 전자받개 물질(electron acceptor)로는 fullerene(C_{60})과 그 유도체등이 대표적이다. Electron donor 물질은 태양광의 광흡수도가 높으며,

정공의 이동도가 높은 물질이어야 하며, PPV(para-phenylene vinylene) 계열과 PT(polythiophene)의 유도체가 연구되었다. 최근에는 넓은 영역의 태양광을 이용해야 한다는 필요성에 기인하여 low band gap electron donor 물질 및 자외선 광안정성 물질로 PF(polyfourene)계 물질이 연구되고 있다. 반면에 acceptor 물질은 광흡수가 상대적으로 적어야 하며, electron donor와 비교하여 높은 전자친화도를 가진 물질이 적합하다^[4].





(a) bi-layer 구조,

(b) bulk hetero-junction 구조.

Figure 1-2. 유기태양전지의 기본 구조.

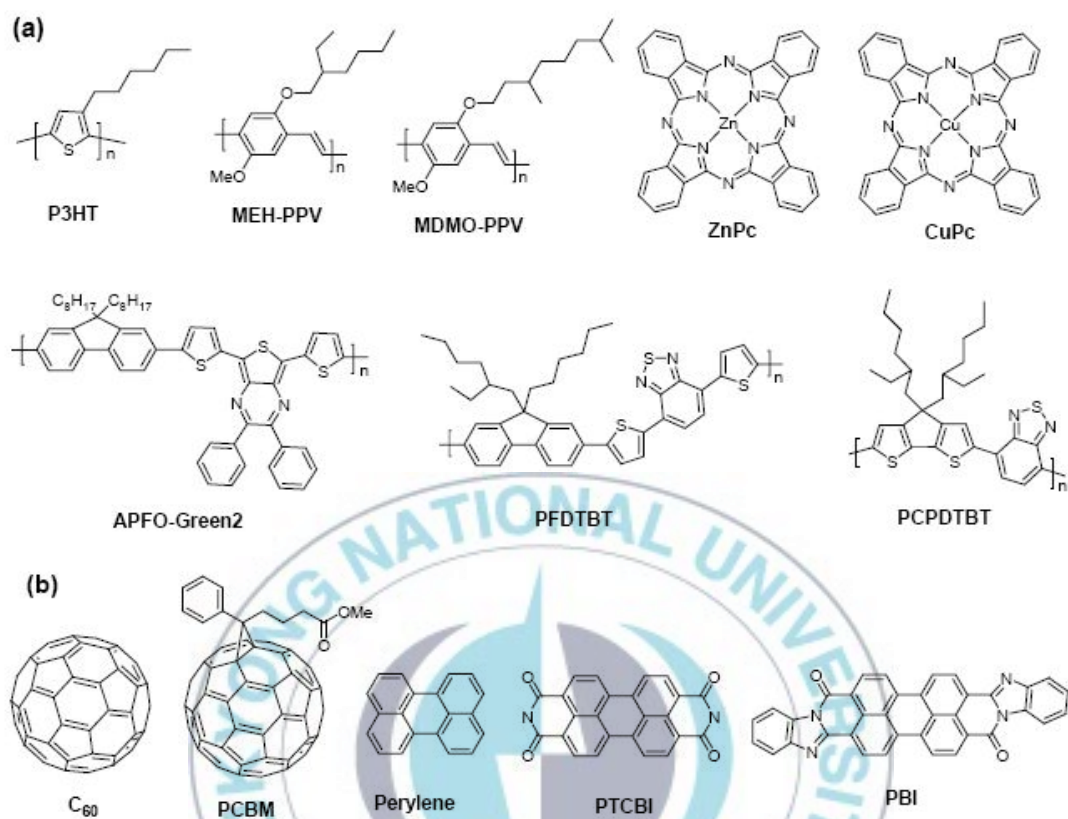


Figure I -3. 대표적인 전도성 고분자 및 단량체.

(a) 전자 주개 물질 (b) 전자 받개 물질.

I - 3. 유기태양전지의 개발과정

최초의 유기 태양전지는 1986년 미국 Eastman Kodak사의 C. W. Tang의 연구 결과로 발표되었는데, 전자주개 물질(electron donor)로는 phthalocyanine(CuPc)를 사용하고 전자받개 물질(electron acceptor)로는 perylene tetracarboxylic 유도체를 사용하여 발표하였다. 최초의 유기 태양전지의 효율은 1%미만으로 매우 낮은 값을 보였으나, 유기 태양전지의 가능성을 확인하였다^[1]. 그 후 1995년 A.J Heeger 그룹에서 PPV계열의 전도성 고분자와 electron acceptor로서 C₆₀와 유기물과 잘 섞이는 C₆₀ 유도체인 PCBM을 섞어 한 층으로 태양전지를 구현하였다. 이렇게 만들어진 유기태양전지의 효율은 약 3%에 근접하는 값으로 기존의 유기 태양전지에 비하여 높은 효율을 나타내었다^[6]. 이후 유기태양전지는 꾸준한 발전을 이루었고 2004년에는 미국 Princeton 대학교의 S. R. Forrest교수팀에 의해 D/A mixed layer를 electron donor와 electron acceptor 사이에 도입한 단분자 hetero junction bi-layer를 형성하여 넓은 파장 영역의 햇빛을 전환하여 5%이상의 태양광 에너지 전환효율을 보였다^[7-9]. 최근 유기태양전지는 새로운 소자 구성 및 제조 공정조건의 변화 등으로 효율이 두드러지게 향상되고 있다. 유기태양전지는 단분자 물질의 증착을 통해서 활성층을 도입하는 단분자 유기태양전지와 고분자를 스핀코팅, 스크린 프린팅, roll-to-roll printing과 같은 상대적으로 간단한 공정으로 활성층을 도입할 수 있는 고분자 태양전지로 구분되나, 최근에는 전도성 고분자를 전자주개 물질(electron donor)로 사용하고, 전자주개 물질에 비해 전자친화도가 큰 C₆₀유도체를 전자받개 물질(electron acceptor)로 사용하고 있다.

I - 4. 유기태양전지와 관련된 이론 및 설명

I-4-1. 전도성 고분자의 정의 및 특성

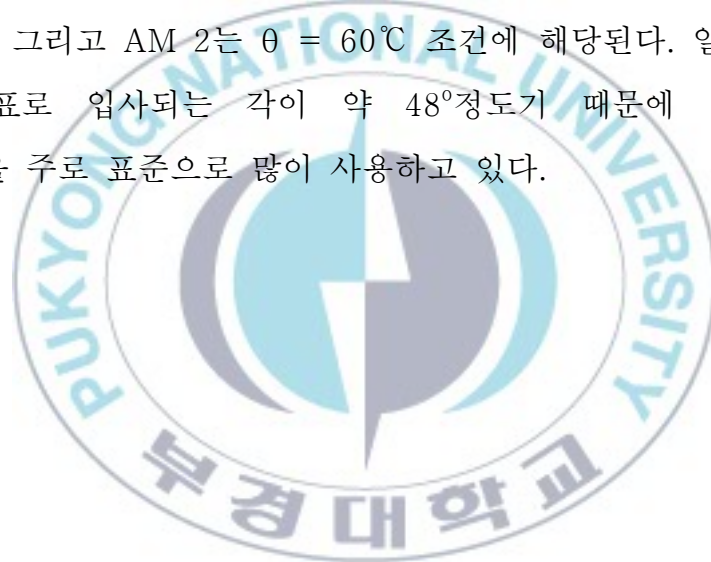
전도성 고분자란 금속처럼 전기전도성을 갖는 고분자를 의미한다. 일반적으로 고분자는 전도성을 갖기 보다는 절연체적인 성질을 가지고 있기 때문에 전선의 피복과 같은 용도로 많이 사용돼 왔다. 전도성 고분자 화합물에 대한 관심은 1964년 Stanford대학의 Little이 conjugated backbone 구조를 가진 고분자는 상온에서 초전도체가 될 수 있다는 발표 후로 organic conductor에 대한 연구가 시작되었으며 본질적인 전도성을 가진 고분자는 1973년 Walatka에 의해 발견된 polymeric sulfur nitride, (SN)_x로서 현재까지 유일하게 발견된 본질적 전도성 고분자이다. 1970년대에 일본에서 폴리아세틸렌 필름이 합성되고 그것이 어떤 방식에 의해 가공됐을 때, 금속에 필적하는 전기전도도를 나타낸다는 사실이 발견됐다. 그 이후 여러 가지 방식에 의한 연구가 진행돼 왔다.

고분자는 낮은 밀도를 갖기 때문에 specific conductivity(전기전도도를 질량으로 나눈 값)가 금속보다 높고 금속에 비해 가공성이 월등히 뛰어나며 대량생산이 가능하다. 함량에 따라 전기전도도의 크기를 바꿀 수 있는 장점이 있기 때문에 전기전도성 재료로서 강점을 가지고 있다. 그러나 내식성이 항상 좋은 것은 아니며 아직은 필름에 의한 생산에 의존하고 있는 단점이 있다.

전도성 고분자의 응용기술 중에서 가장 널리 사용되는 분야는 전극용 재료이다. 전도성 고분자의 일종인 폴리 아닐린(polyaniline)은 전지의 전극으로 사용되고 있으며 탄소나 금속재료로 이루어진 전극보다 전지의 특성을 향상시키는 이점이 있다. 전도성 고분자의 사용으로 인해 전지의 경량화, 대용량화가 점점 전진되고 있다.

I-4-2. AM 1.5 (Air Mass 1.5)^[10]

태양에너지가 지구표면에 도달할 때 대기권에 의해 흡수, 반사 및 굴절 과정을 거쳐 세기가 감소되는데 이와 같이 감소되는 정도를 Air Mass (AM)로 정의한다. Figure I-4에 나타낸 것과 같이 대기권 밖에 도달하는 태양에너지는 AM 0로 정의 될 수 있으며 1367 W/m^2 의 에너지를 가진다. 태양이 대기권을 통과하여 지구표면에 수직으로 도달할 때를 AM 1로 정의 한다. 태양이 정점으로부터 지평선으로 기울어지는 각을 θ 로 주어질 때 $AM \propto (1/\cos\theta)$ 로 정의된다. 따라서 $\theta = 0^\circ$ 일 때 AM 1이 되며 AM 1.5는 $\theta = 48.19^\circ$ 일 때 그리고 AM 2는 $\theta = 60^\circ$ 조건에 해당된다. 일반적으로 태양에너지가 지표로 입사되는 각이 약 48° 정도기 때문에 태양광에너지는 AM1.5 조건을 주로 표준으로 많이 사용하고 있다.



Designation of Solar Air Masses

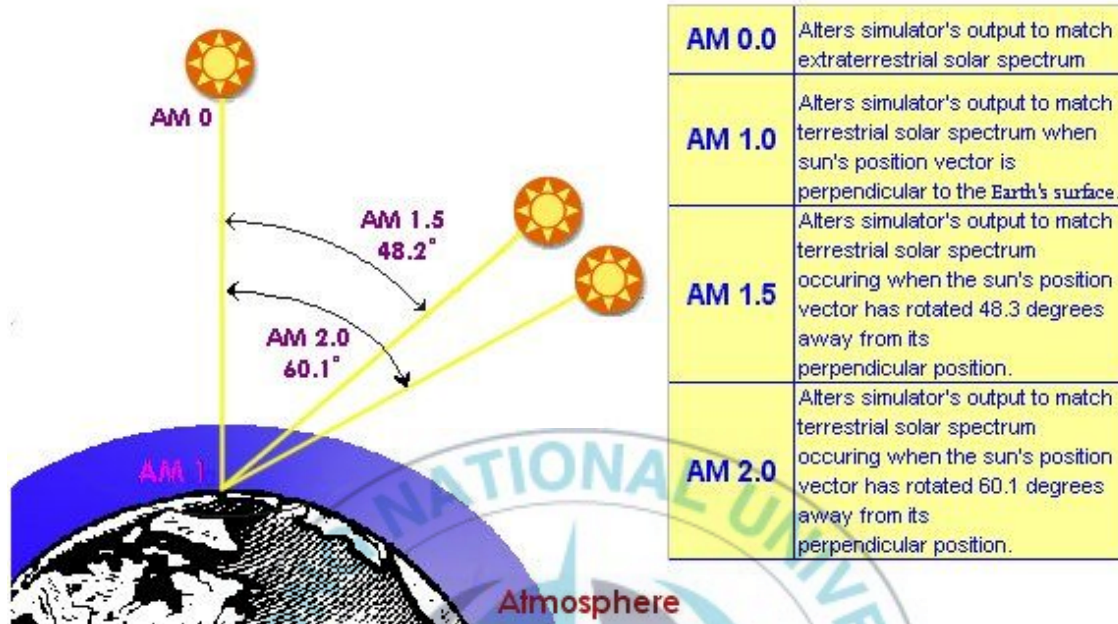


Figure I -4. Air mass 조건들의 예.

I-4-3. 밴드 갭

태양전지는 태양으로부터 오는 빛의 에너지를 바로 전기에너지로 변환하는 장치이다. 광다이오드와 마찬가지로 p-n접합으로 이루어지는데, 빛을 흡수함으로써 전자와 정공이 생기고, 이들이 각각 n형과 p형 쪽으로 이동하여 전류를 발생시키는 것은 광다이오드와 동일하다. 그러나 태양전지에서는 전력을 얻는 것이 주목적이므로 빛을 쏘았을 때 발생하는 전류와 두 전극 사이의 전위차(전압)의 곱이 최대가 되는 조건으로 최적화해야 한다. 유기태양전지의 설계에서 중요한 요소는 사용하는 전도성 고분자의 밴드갭 에너지이다. 밴드갭 에너지는 가전자대와 전도대 사이의 에너지를 의미하는데, 전자가 결합에 참여할 수 있는 영역에서 가장 에너지가 높은 영역에 있는 분자궤도함수(HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital)부터 전자가 비결합 영역에서 가장 에너지가 낮은 영역에 있는 분자궤도함수(LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)까지의 에너지 준위나 그 에너지 차이를 말한다. 이 에너지보다 낮은 에너지를 갖는 빛은 흡수되지 않는다. 이는 마치 금속에서의 일함수와 유사하다. 밴드 갭 에너지 보다 큰 에너지를 갖는 빛이 흡수되면, 밴드 갭 에너지만큼의 에너지 이외에는 전력으로 변환되지 않으므로 에너지의 낭비가 있게 되어 효율이 떨어지게 된다. 따라서 태양에서 오는 빛의 에너지에 따른 세기 분포를 고려하여 가장 적절한 밴드 갭 에너지를 갖는 전도성 고분자를 선택하여야 한다. 그러나 한 종류의 고분자만으로는 최적화에 한계가 있으므로, 높은 에너지 변환 효율을 얻기 위해서는 서로 다른 고분자를 적층하여 작은 밴드 갭 에너지를 갖는 고분자 층에서는 에너지가 작은 빛을 흡수하고 큰 밴드 갭 에너지를 갖는 고분자 층에서는 에너지가 큰 빛을 흡수하도록 하여 효율을 높이는 적층형 태양전지를 사용하기도 한다.

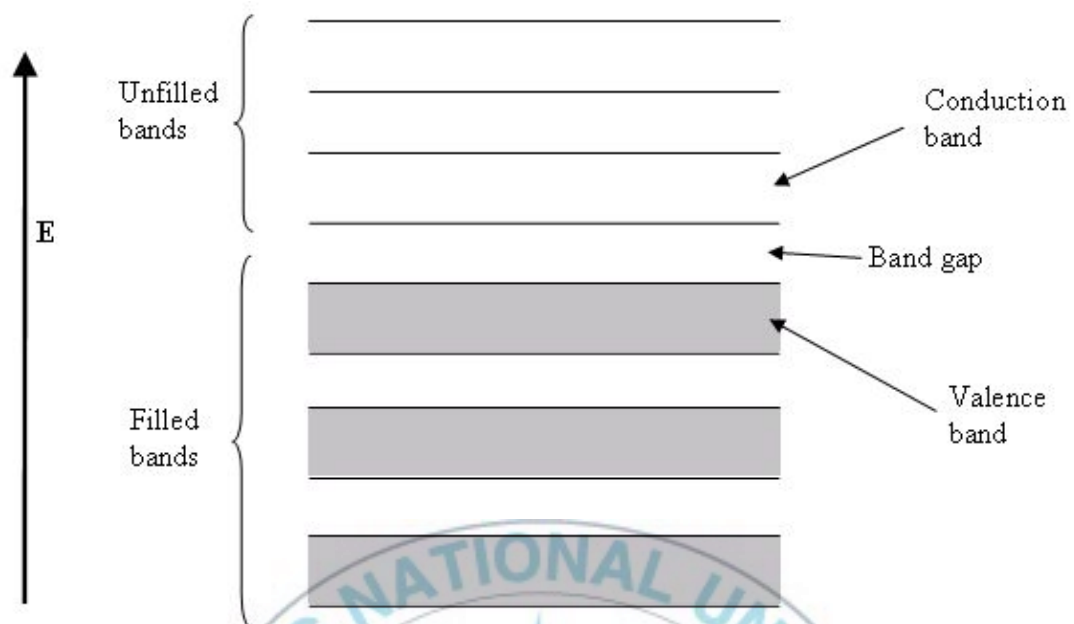


Figure I -5. 전도대 및 가전도대의 에너지 준위.

I-4-4. 개방 전압 (Open circuit voltage, Voc)

개방 전압 (open-circuit voltage, Voc)는 회로가 개방된 상태, 즉 무한대의 임피던스가 걸린 상태에서 빛을 받았을 때 태양전지의 양단에 형성되는 전위차이다. 동종접합(homojunction)의 경우를 예로서 설명하자면, 얻을 수 있는 최대한의 Voc값은 p-type 반도체와 n-type 반도체 사이의 일함수 값 (work function)의 차이로 주어지며, 이 값은 반도체의 밴드 갭에 의해 결정되므로 밴드 갭이 큰 재료를 사용하면 대체로 높은 Voc값이 얻어진다.

$$Voc \leq |LUMO_A - HOMO_D| + \Delta LUMO + \Delta HOMO$$

Voc는 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 에너지 준위와 관계 있는 값으로 위의 식을 통해 예측 할 수 있다. (Figure I-6,7)

I-4-5. 단락 전류(Short circuit current, Jsc)

단락 전류 (short-circuit current, Jsc)는 회로가 단락된 상태로 외부저항이 없는 상태에서 빛을 받았을 때 나타나는 역방향(음의 값)의 전류밀도이다. 이 값은 우선적으로 입사광의 세기와 파장분포(spectral distribution)에 따라 달라지지만, 이러한 조건이 결정된 상태에서는 광흡수에 의해 여기된 전자와 정공이 재결합(recombination)하여 손실되지 않고 얼마나 효과적으로 전지 내부에서 외부회로 쪽으로 보내어지는가에 의존된다. 이 때 재결합에 의한 손실은 재료의 내부에서나 계면에서 일어날 수 있다. 또한 Jsc를 크게 하기 위해선 태양전지 표면에서의 태양 빛의 반사를 최대한으로 감소시켜야 한다. 이를 위해 anti reflection coating을 해주거나 metal contact을 만들 때 태양 빛을 가리는 면적을 최소화 해주어야 한다. 가능한 모든 파장의 빛을 흡수하기 위해선 반도체의 밴드 갭 에너지가 작을수록 유리하지만 그렇게 되면 Voc도 감소하게 되므로 적절한 밴드갭을 가진 재료가 필요하다. (Figure I-6,7)

I-4-6. Fill factor (FF)

Fill factor(FF)는 최대 전력점에서의 전류밀도와 전압값의 곱($V_{mp} \times J_{mp}$)을 V_{oc} 와 J_{sc} 의 곱으로 나눈 값이다. 따라서 fill factor는 빛이 가해진 상태에서 J-V곡선의 모양이 사각형에 얼마나 가까운가를 나타내는 지표이다. (Figure I-7)

$$FF = \frac{(I_p V_p)}{(I_{sc} V_{oc})} = \frac{P_{max}}{(I_{sc} V_{oc})}$$

I-4-7. 변환 효율 (power conversion efficiency, PCE, η)

태양 전지의 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)은 태양전지의 성능을 나타내는 가장 중요한 인자로 입사된 태양에너지에 대한 태양전지에서 출력된 에너지의 비로 정의한다.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

여기서 P_{in} 은 입사된 태양광에너지로 AM 1.5조건 일 때는 100mW/cm^2 이고

$FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}$ ($= I_{max} \cdot V_{max} = P_{max}$)의 값은 태양전지의 출력 전력이다.

효율은 입사되는 태양광 스펙트럼의 세기와 전지의 온도에 많은 영향을 받기 때문에 일정한 조건에서 측정하여야 하므로 일반적으로 AM 1.5, 25°C 조건을 많이 사용한다. (Figure I-7)

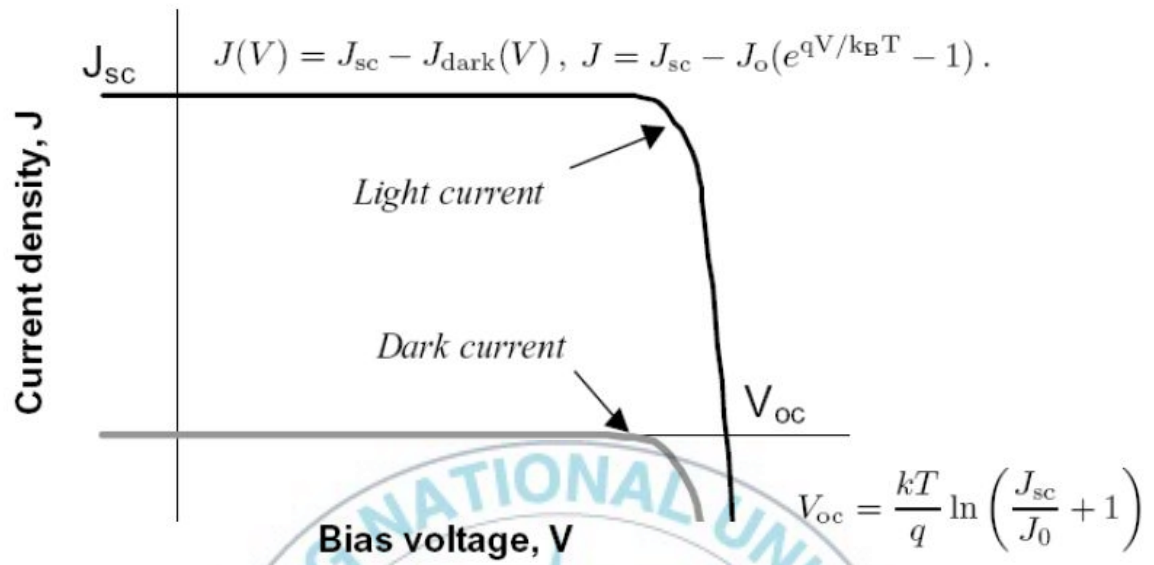


Figure I-6. 빛이 차단되지 않은 상태와 차단된 상태에서의 이상적인 diode의 전류-전압 특성 (V_{oc} , J_{sc})

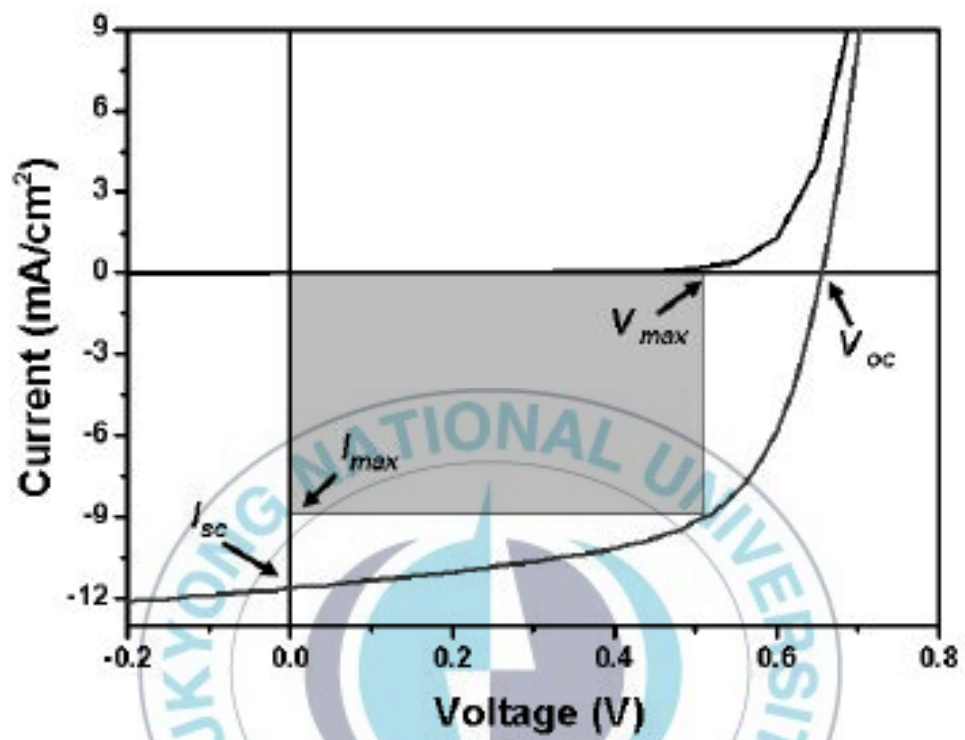


Figure I -7. 태양전지의 전류 대 전압.

I-4-8. 형광(photoluminescence)과 quenching 효과^[11]

일반적으로 π -conjugated polymer들은 외부 에너지를 받아서 HOMO 에너지 준위의 electron이 LUMO 에너지 준위로 여기가 되고 다시 HOMO 에너지 준위로 떨어지게 되는 재결합 과정을 거치게 되는데 이때 band gap만큼의 에너지를 방출하게 된다. 밴드갭이 가시광영역대에 존재할 때 빛을 발하는 형광(photoluminescence)현상이 일어난다. 하지만 electron affinity가 우수한 electron acceptor 물질이 존재하면 PICT 현상에 의한 electron의 이동으로 형광이 없어지는 형광소멸(photoluminescence quenching)현상이 일어난다.



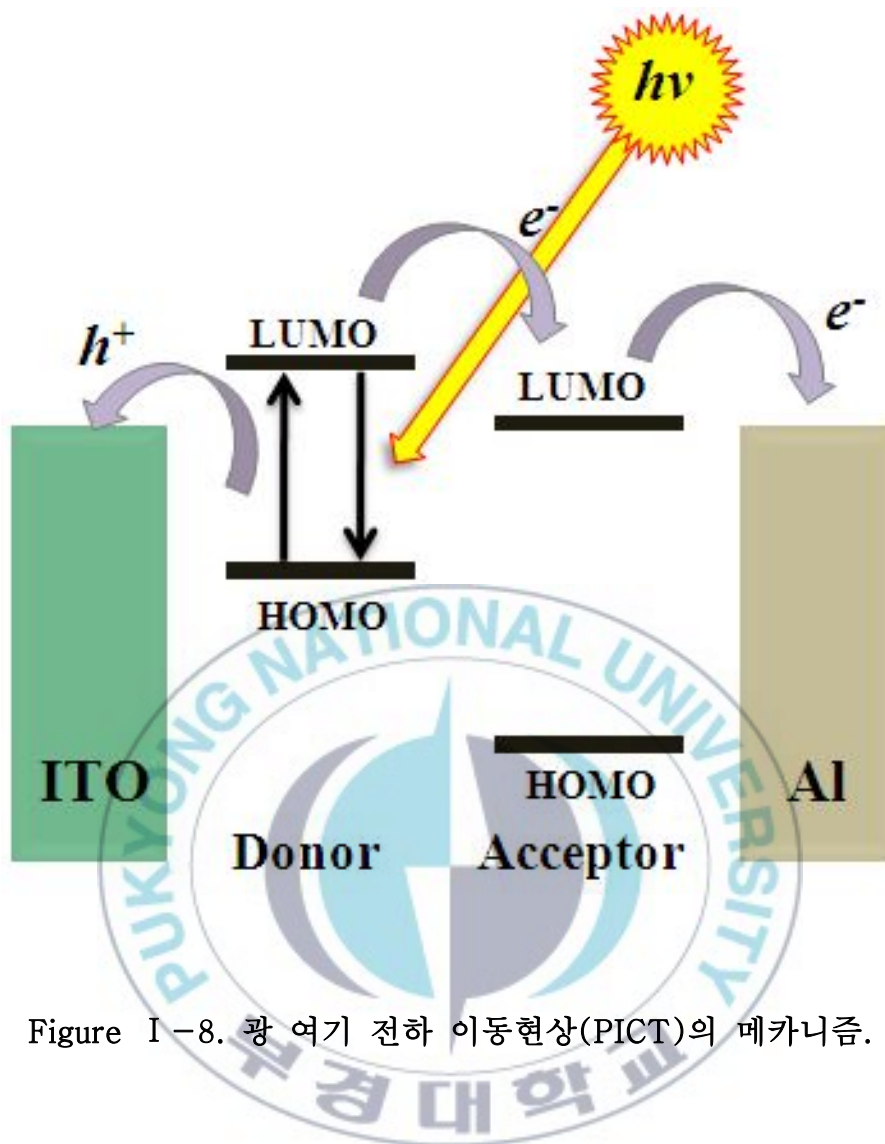


Figure I -8. 광 여기 전하 이동현상(PICT)의 메카니즘.

I - 5. 유기태양전지의 구동 원리

유기태양전지에서의 광기전력 효과의 기본 원리는 무기물 태양전지와 다르게 설명된다. 무기물 태양전지는 p-n 접합 구조로 이루어져 있고, 접합부에서 생성된 공핍층(depletion layer)이 전하가 생성되는 영역이 된다. 그리고 빛을 쬔 때 생성된 전자-정공 쌍은 내부에서 형성된 전기장(built-in-potential)에 의해 분리되고 서로 반대 방향으로 흐르게 된다. 이와 다르게 유기태양전지는 electron donor와 electron acceptor 물질의 접합 구조로 이루어져 있고, 빛을 쬔 때, electron donor에서 전자-정공쌍이 생성되고 electron acceptor로 전자가 이동함으로써 전자-정공의 분리가 이루어진다. 즉, 무기 태양전지에서는 내부 접합에 의해 형성된 전기장에 의해서 전자와 정공의 분리가 이루어지지만, 유기 태양전지에서는 소위 "광여기 전하 이동현상(photo induced charge transfer, PICT)"이라 불리는 electron donor와 electron acceptor 물질 사이의 매우 빠른 전하 이동현상이 광기전력 효과의 주원인으로 설명된다.

I-5-1. 빛의 흡수 (Light absorption)

유기전도성고분자/C₆₀ 복합체에서 빛을 받아 전하를 생성시키는 것은 유기전도성 고분자(electron donor)이다. 즉, 공액성 유기전도성고분자에서는 주사슬을 이루고 있는 탄소 원자의 최외각 전자 4개중 3개만이 결합을 이루고 있고, 나머지 하나는 Pz궤도 함수 (molecular orbital)를 이루어 이웃하는 탄소의 Pz궤도 함수와 π -전자 파동함수들의 중첩에 의해 이들은 각각 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band)를 이룬다. 그리고 가전자대와 전도대 사이의 에너지 간격은 무기반도체의 에너지 간격과 비슷한 1.5~3eV 정도의 가시광 영역에서의 값을 가진다. 따라서 이영역에서의 에너지를 가지

는 빛을 쬐어주게 되면 π - π 전이가 일어나고 이를 통해서 전자-정공 쌍 (electron-hole pair 혹은 exciton)이 형성된다.

I-5-2. 전자-정공의 분리 (charge separation)^[12]

일반적으로 유기전도성고분자 내에 형성된 전자-정공 쌍은 매우 빠른 시간 내에 재결합 하여 그 에너지 차이를 빛으로 내어 놓게 된다. 이것이 형광 (photoluminescence, PL)이다. 이러한 전자-정공 쌍의 재결합은 실제 소자 구조에서 광기전력에 큰 기여를 할 수 없다. 이러한 점에서 electron donor(D)와 electron acceptor (A)사이에서 일어나는 매우 빠른 PICT현상은 전자와 정공의 재결합을 극복할 수 있는 큰 수단이 된다. 유기전도성고분자가 빛을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성시켰을 때(exciton) 이웃에 전자 친화도가 매우 큰 electron acceptor물질(C_{60})이 위치하여 있다면 일부 전자-정공 쌍의 재결합에도 불구하고 electron acceptor 물질이 전자를 강하게 잡아당겨 효과적으로 전자-정공의 분리가 일어나게 된다. 이 때, 발생하는 전자의 이동은 매우 빠르며 실험적으로 45femto초 이내에 일어나는 것으로 확인되었다. 반면 이동한 전자는 C_{60} 내에서 격자 이완으로 인하여 오랫동안 머물러 있다가 전도성고분자로 되돌아가는데, 그 시간은 수 mili초 정도 걸린다. 따라서 정량적으로 PICT 현상은 전자 이동과 이동한 전자가 되돌아오는 데 걸리는 시간의 큰 차이에 기인하며, 결과적으로 생성된 전자는 C_{60} 의 LUMO준위로 이동하게 되고 정공은 고분자 사슬에 남게 된다. 따라서 D/A 복합체에서 전하 분리와 재결합에 걸리는 비대칭적인 시간차는 유기반도체 고분자 내의 빠른 전자-정공 재결합을 극복하는 수단이 되며, 거의 100%에 이르는 PICT 효율과 함께 효과적인 광 전하 생성 방법이 되고 있다.

I-5-3. 전하의 수집 (Collection of photo-charge carriers)

PICT 현상에 의해 electron donor 와 electron acceptor로 분리된 전자와 정공은 각각의 전극으로 주입되어 수집된다. 일반적으로 유기전도성고분자는 진성 반도체(intrinsic semiconductor)이므로 두개의 전극 사이에서 고분자 층 자체가 공핍영역(depletion region)을 형성하게 된다. 또한 두 전극의 비대칭적인 일함수 차이는 반도체 박막을 가로질러 내부 전기장을 형성하게 되는데 생성된 전자와 정공은 이 내부 전기장에 의해 각각 음극과 양극으로 쉽게 이동하여 광기전력을 일으키는 과정이 된다. 유기태양전지의 경우, 일반적으로 금속 전극들의 비대칭적인 일함수의 차이가 개방전압(V_{oc})을 결정한다고 알려져 있는데 다른 한편의 결과보고로는 전도성고분자의 HOMO준위와 LUMO의 차이가 이 값을 결정한다고 보고하였다.



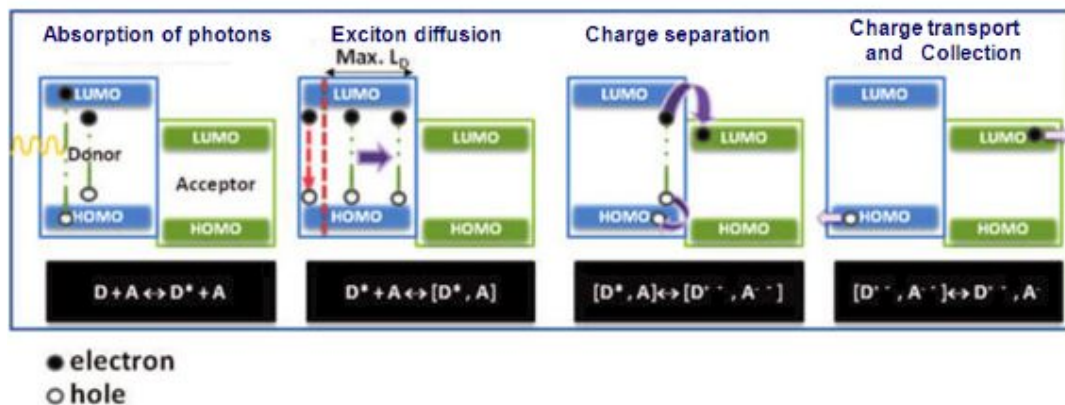


Figure I -9. 광전 변환 단계

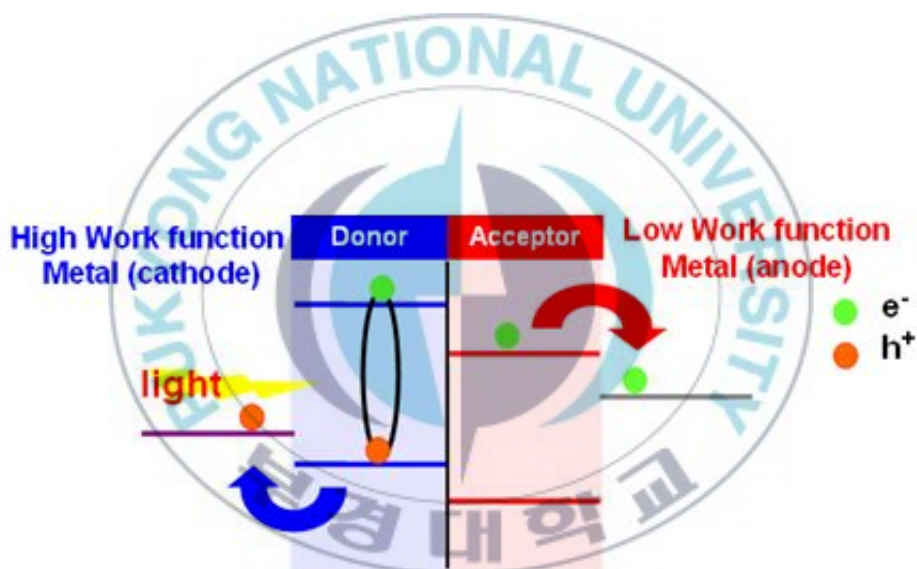


Figure I -10. 광 여기 전하 이동현상의 에너지 준위 도표

Chapter II. Anthraquinone를 기본으로 하는 공액 이중결합 고분자들의 합성 및 전기 광학 특성 평가

II - 1. 서 론

벤젠고리가 세 개 결합된 여러 고리의 방향족 탄화수소인 anthracene은 오래전부터 그 구조의 특이성과 물리화학적, 생화학적 특성 때문에 많은 연구가 이루어져 온 유기화합물이다. 특히 최근 들어 대체에너지에 대한 관심이 늘어나면서 그에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데, 광조사시 나타나는 anthracene의 특성을 여러 고분자에 도입시켜 새로운 소재의 물질을 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 최근에는 anthracene의 2 와 6 자리에 donor-acceptor기가 치환된 안트라센의 유도체들을 만들어, 원래의 발광영역인 350-400 nm 보다 red-shift된다는 결과가 보고되었다.^[13,14] Anthracene의 중요성은 여러 분야에서 커져가고 있는 실정이지만, 이들의 다양하고도 효과적인 유기 합성법의 개발에 대한 연구는 상대적으로 그리 많이 이루어지고 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 2,6-diiodo-anthraquinone과 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene을 골격으로 하는 PAQ를 Heck coupling 중합법으로 합성하였고, 2,6-diiodo-anthraquinone에 C-N기를 도입2-(10-dicyanomethylene-2,6-diiodo-10H-anthracen-9-ylidene)-malononitrile와 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene를 골격으로 하는 고분자를 역시 Heck coupling 중합법으로 합성하였다. C-N기의 도입에 따른 π -conjugation의 길이를 증가 시켜 넓은 흡수 영역대를 가지고 우수한 전자이동을 갖는 새로운 donor 물질의 합성에 대해 소개하고자 한다^[15]. 이렇게 합성된 고분자들의 광학적, 전기 화학적 특성 등에 대해 토의 하고자 한다.

II - 2. 실험

II-2-1. 단량체의 합성

2,6-Diamino-anthraquinone은 TCI사의 제품을 사용하였고, NaNO_2 는 Hayashi사, KI는 SCI사, pyridine은 Junsei사를 사용하고, 그 외에 반응에 쓰인 시료와 용매는 Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였다. Tetrahydrofuran(THF)는 sodium/benzophenone을 이용하여 증류시켜 사용하였고^[16], methylene chloride (MC)는 calcium hydride를 이용하여 증류시켜 사용하였다. Dimethylformamide (DMF)는 질소가스를 불어 넣어줘 bubbling 하여 사용하였다. 1,4-bis-dodecyloxy-2,5-divinyl-benzene은 문헌의 절차에 따라 합성하였다.

II-2-1-1. 2,6-Diiodo-anthraquinone의 합성(1)

2,6-Diaminoanthraquinone(5.00 g, 21.0 mmol)을 둥근바닥플라스크에 넣고 ice bath 에서 35% 염산 수용액을 20 ml 적가한 다음, NaNO_2 (4.03 g, 3.0 mmol)수용액을 적가하였다. 여기에 KI (potassium iodide)(34.9 g, 210 mmol)수용액을 천천히 가하여 실온에서 24시간 교반하였다. 반응 종료 후, 10% NaOH수용액과 물을 이용하여 필터하여 고체 생성물을 80.8% (7.13 g)의 수율로 얻었다^[17]. MS [M^+]: 460 mp: 252-253 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.64 (s 2H), 8.17-8.15(J=10, d 2H), 7.98-7.96(J=8.5, d 2H), ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 181.66 , 143.45 , 136.42 , 133.97 , 132.16 , 128.82 , 102.8. Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{I}_2\text{O}_2$, C, 36.55; H, 1.31; I, 55.18; O, 6.96 Found: C, 53.49; H, 2.16; N, 3.52; S, 0.702

II-2-1-2. 2-(10-Dicyanomethylene-2,6-diiodo-10*H*-anthracen-9-ylidene)-malononitrile의 합성(2)

2,6-Diiodo-anthraquinone(2.00 g, 4.35 mmol)과 malononitrile(1.02 g, 15.3 mmol)을 측량하여 둥근바닥플라스크에 넣어 1시간 정도 진공상태를 유지시켜 주었고, 그 다음 정제된 methylene chloride (MC)를 시료가 녹을 정도로 가한 후 교반시켜 주었다. 시료가 다 녹은 후 TiCl_4 (15.3ml), pyridine (2.41 g, 30.5 mmol)을 순서대로 적가하고 48시간 동안 교반하였다. 반응 후 300 ml의 물을 가하고 증류농축장치를 이용해 MC를 제거한 후 10%의 염산 수용액으로 가했다. 고체 생성물을 여과한 후 methanol을 이용하여 재결정을 하여 고체 생성물을 73.2% (1.83 g)수율로 얻었다. MS [M^+]: 556 mp: 244–245 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.54 (s 2H), 8.11–8.08($J=11.5$, d 2H), 7.92–7.90($J=10$, d 2H), ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 157.89 , 141.63 , 136.39 , 131.39 , 128.94 , 128.45 , 112.65 , 99.75 , 84.15. Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{I}_2\text{N}_4$, C, 43.20; H, 1.09; I, 45.64; N, 10.07 Found: C, 44.45; H, 1.77; N, 11.37; S, 0.899.

II-2-1-3. 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene의 합성(3)

0°C에서 정제된 50mL THF에 methyltriphenylphosphonium bromide 7.895 g (22.0mmol)를 용해시킨 뒤 $n\text{-BuLi}$ (21.0 mmol)을 천천히 적가한 후 상온에서 30분 교반한다. 정제된 THF를 50mL 더 가한 후 2,5-bisdodecyloxy-benzene- 1,4-dicarbaldehyde 5.028 g (10.0 mmol)를 넣어주고 4시간 동안 환류 시킨다. 반응 후, 물100 mL를 반응 혼합물에 가한 후 diethyl ether 200 ml로 반응물을 추출하고 유기층은 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거한 뒤 용매를 제거한다. 얻어진 화합물은 THF와

methanol에 재결정하여 4.02 g (80.6%)의 수율로 얻었다.^[19] mp: 62–63 °C. MS [M^+]: 498. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.07–7.02 (dd, J1) 11.1 and J2) 6.7, 2H), 6.99 (s, 2H), 5.75–5.71 (dd, J1) 16.3 and J2) 1.4, 2H), 5.27–5.24 (dd, J1) 9.8 and J2) 1.4, 2H), 3.98–3.95 (t, J) 6.5, 4H), 1.81–1.77 (m, 4H), 1.49–1.45 (m, 4H), 1.36–1.27 (m, 32H), 0.90–0.87 (t, J) 6.8, 6H) 6.73 (s, 2H). Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_2$: C, 81.87; H, 11.72. Found: C, 81.85; H, 11.77. Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_2$: C, 81.87; H, 11.72. Found: C, 81.85; H, 11.77.

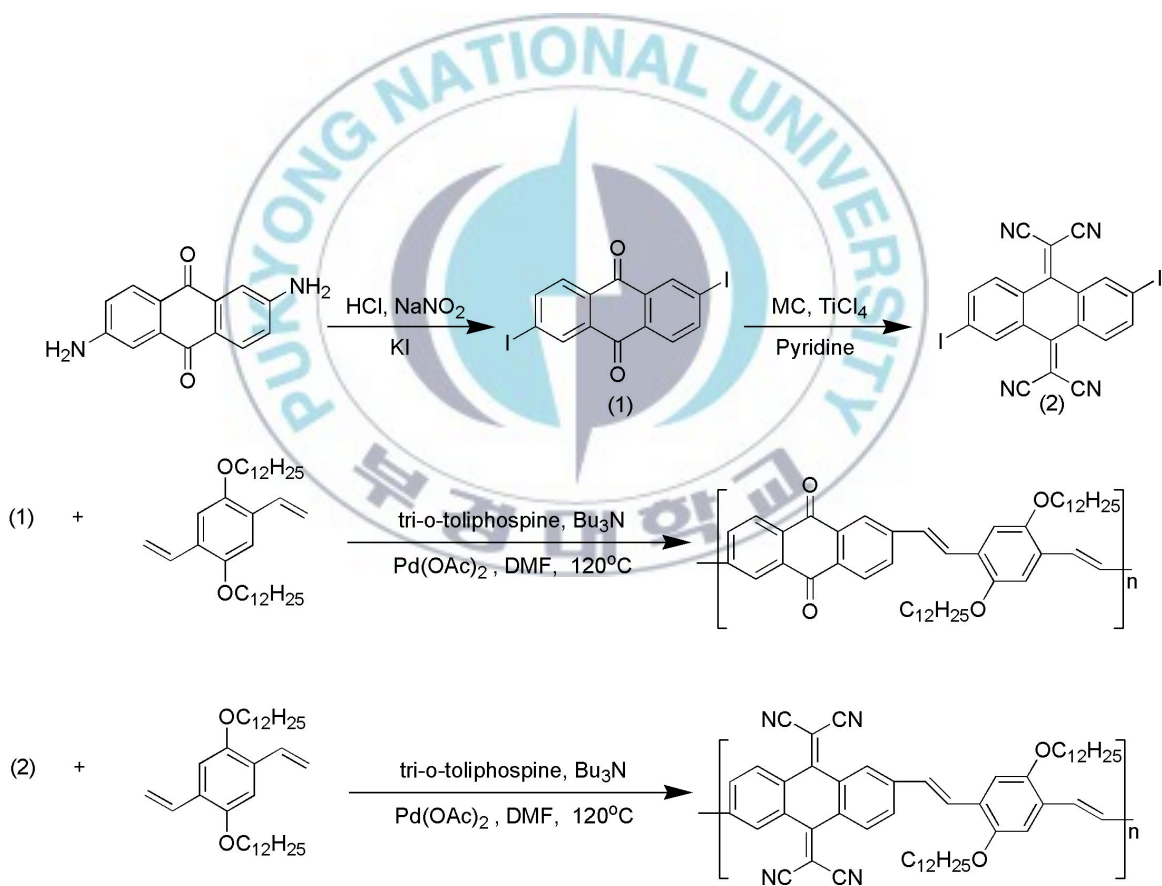
II-2-2. 중합

II-2-2-1. PAQ (poly-2-[2-(2,5-Bis-dodecyloxy-4-vinyl-phenyl)-vinyl]-anthraquinone)의 합성(4)

중합관에 화합물(1) 0.230 g (0.50 mmol), 화합물(3) 0.249 g (0.50 mmol)에 tri-*o*-tolylphosphine 0.0304 g (0.100 mmol), tributylamine 0.3114 mL (1.3 mmol)와 3 mol %의 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 를 첨가하여 무수 DMF 5 mL에 용해한 후, 110 ~ 130°C에서 24시간 교반하여 중합하였다. 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후, 여과시켜 붉은색 고형물을 얻었다^[18]. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.43(br, Ar-H, 2H), 7.92(br, Ar-H, 2H), 7.68(br, Ar-H, 2H), 7.09 (br, Ar-H, 2H), 4.02–4.10(br, $-\text{OCH}_2-$), 2.01–0.84 (m, H)

II-2-2-2. PAN4CN(poly-2-{2-[2-(2,5-Bis-dodecyloxy-4-vinyl-phenyl)-vinyl]-10-dicyanomethylene-10H-anthracen-9-ylidene}-malononitrile)의 합성(5)

화합물(2) 0.278 g (0.500 mmol) 과 화합물(3) 0.249 g (0.500 mmol)을 PAQ의 중합과 동일한 방법으로 합성하였다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.37(br, Ar-H 2H), 7.72(br, Ar-H, 2H), 7.20 (br, Ar-H, 2H), 4.04(s, $-\text{OCH}_2-$), 1.85-0.84 (m, H)



Scheme II-1. 단량체와 고분자의 합성.

II-2-3. 측정

400 MHz ^1H -NMR, ^{13}C -NMR 스펙트럼(JNM ECP-400 JEOL사(Japan))을 이용하여 각 단량체의 구조를 확인하였다. UV-Visible 분광 광도계(CARY100 CONC)를 이용하여 각 중합체의 흡수 특성을 측정하였고, fluorescence spectrophotometer(HITACHI F-4500)을 이용하여 필름과 용액의 발광특성을 조사하였다. 단량체의 녹는점은 Stanford Research Systems사의 Stanford Mode MPA-100을 이용하여 측정하였다. 분자량 측정은 Waters사의 510펌프, 컬럼(column) oven, 410 RI 검출기를 이용하였다. 이동상은 chloroform을 사용하였으며, column은 poly(styrene) standard를 이용하여 calibration하였다. 순환 전압전류법은 (Potentiostat 362 (EG & G)) 작업전극으로 Pt wire, 기준전극으로 Ag/Ag^+ (saturated AgNO_3 in MC), 보조전극으로 Pt coil을 각각 사용하였다. 그리고 지지전해질은 tetrabutylammonium hexafluorophosphate을 사용하였다.

II - 3. 결과 및 고찰

새로운 고분자 PAQ와 PAN4CN은 전형적인 Heck coupling 중합법을 이용하여 중합하였다. 중합한 고분자들의 수 평균과 중량 평균 분자량은 PAQ는 각각 4100과 7300이며 PAN4CN은 각각 7700과 22000이며 toluene, chloroform, chlorobenzene과 같은 유기용매에 매우 잘 용해된다. 2,6-Diiodo-anthraquinone 또는 2-(10-dicyanomethylene-2,6-diiodo-10H-anthracen-9-ylidene)-malononitrile과 dodecyloxy-divinyl benzene을 골격으로 하는 PAQ와 PAN4CN의 광학적 특성을 UV-Visible spectrometer, fluorometer를 살펴보았다.

Figure II-1은 PAQ와 PAN4CN의 UV-vis 스펙트럼을 나타낸다. PAQ

필름의 흡수 극대치는 334 nm에서 나타나며, PAN4CN 필름의 흡수 극대치 역시 334 nm에서 나타났다. PAQ 용액의 흡수 극대치는 338 nm에서 나타났고 PAN4CN 용액의 흡수 극대치는 336 nm에서 나타났다. PAN4CN의 경우 PAQ와 흡수 극대치가 매우 비슷한 결과가 얻어 졌으며 -CN기의 도입으로 인한 $\pi-\pi^*$ 전이가 장파장으로 이동은 관측 되지 않았다. 이 결과는 -CN기의 도입으로 인해 π -conjugation의 길이를 증가가 일어나지 않은 것으로 사료된다.

Figure II-2는 PAQ와 PAN4CN 필름 및 용액의 발광 스펙트럼이다. PAQ 필름은 420nm에서, 용액은 416nm에서 발광 극대치를 나타내었다. PAN4CN의 경우 필름은 395nm에서, 용액은 550nm에서 발광 극대치를 나타내었다.



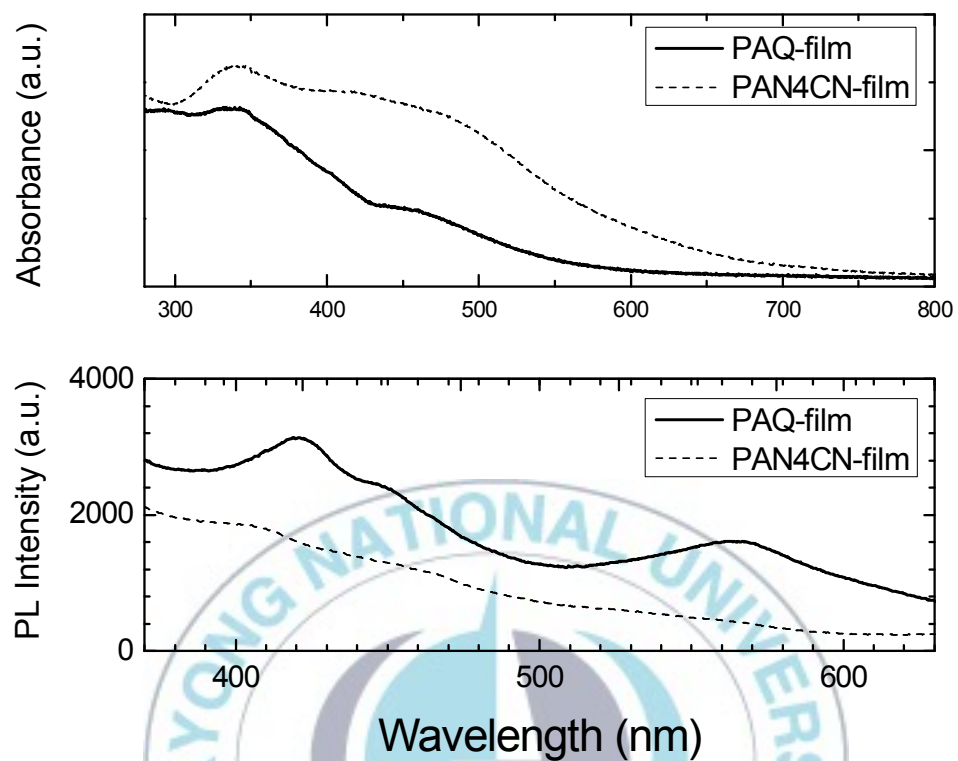


Figure II -1. PAQ 와 PAN4CN의 필름상태의 UV-Visible 및 PL 스펙트럼.

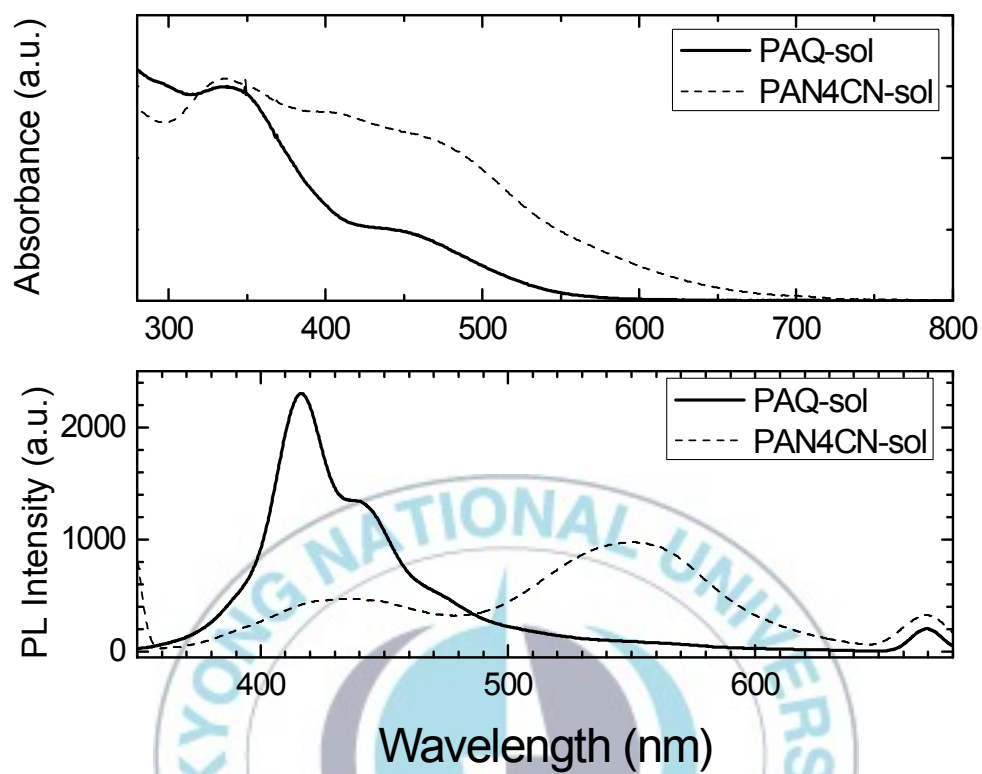


Figure II-2. PAQ 와 PAN4CN의 용액상태의 UV-Visible 및 PL 스펙트럼.

Cyclic voltammetry(CV)를 이용하여 HOMO에너지 준위와 LUMO에너지 준위를 계산하였다. 순환 전압전류 곡선을 Figure II-3에 나타냈었다. 각 중합체의 환원에 대한 onset 전압 (E_{onset})으로 부터 LUMO준위를 구하였고, 흡수 스펙트럼의 흡수 문턱 파장으로부터 구한 밴드갭 (E_g)을 이용하여 LUMO준위를 구하였다^[20]. PAN4CN의 HOMO준위(-5.56eV)는 PAQ의 HOMO 준위(-5.80eV)보다 비해 높아 ITO 전극의 일함수인 -4.8eV 에 가깝다. 그리고 PAQ의 LUMO준위 (-3.64eV)는 PAN4CN의 LUMO 준위 (-3.52eV)에 비해 낮아 금속전극인 Al (-4.2 eV)과 같은 금속 전극의 일함수에 가깝다. 새로운 고분자인 PAQ, PAN4CN의 광학적, 전기화학적 특성을 Table II-1에 나타내었다.



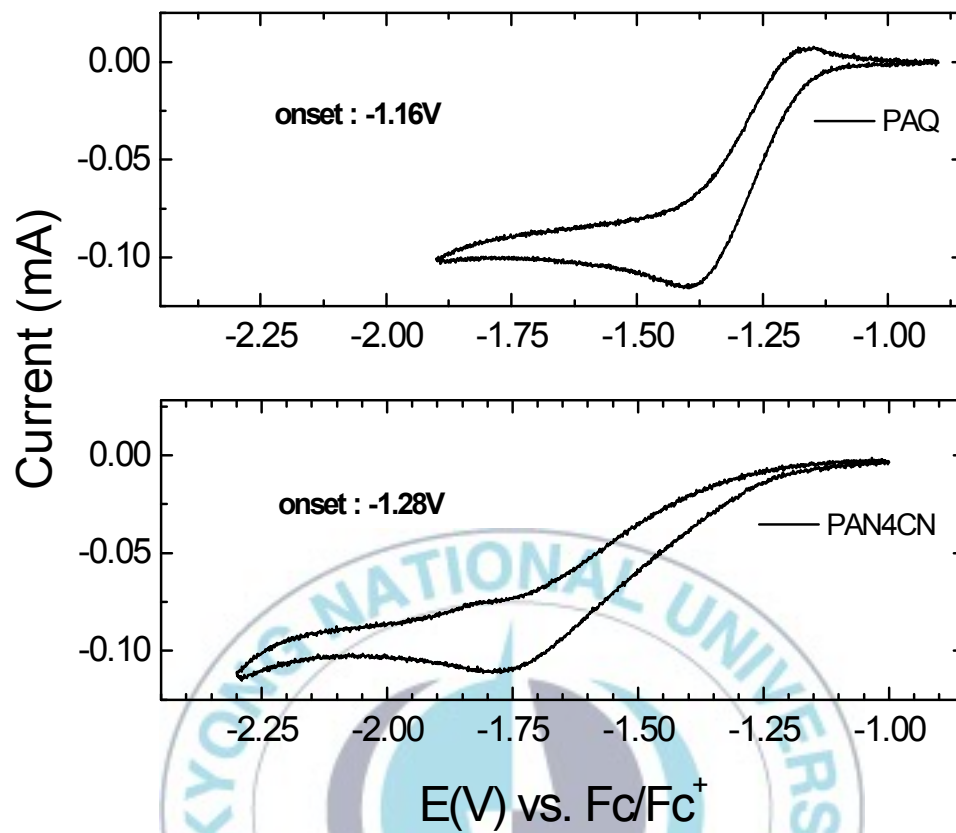


Figure II-3. PAQ 와 PAN4CN의 순환 전압전류 곡선.

Table II –1. PAQ 와 PAN4CN의 전기 광학적 특성.

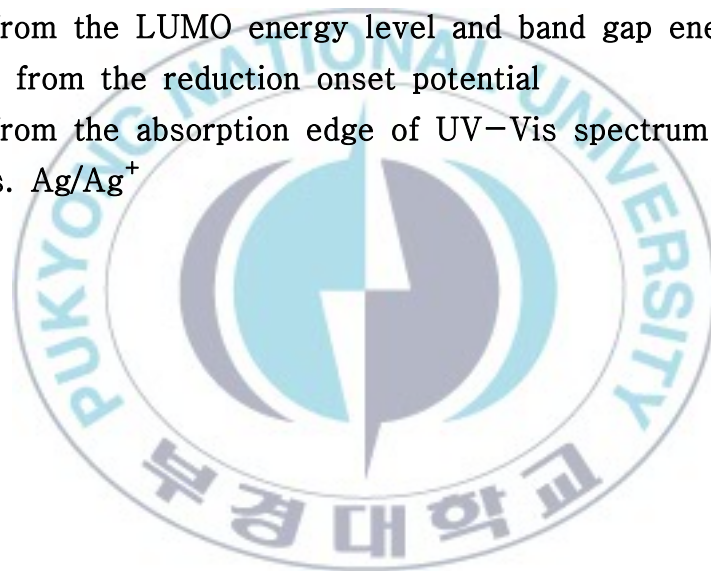
	HOMO (eV) ^a	LUMO (eV) ^b	E _{gap} (eV) ^c	UV _{max} (nm)	PL _{max} (nm)	E _{red, onset} (V) ^d
PAQ Film	−5.80	−3.64	2.16	340	420	−1.16
PAN4CN Film	−5.56	−3.52	2.04	340	403	−1.28
PAQ Sol	−	−	2.28	337	415	−
PAN4CN Sol	−	−	1.93	336	550	−

^a Estimated from the LUMO energy level and band gap energy

^b Figured out from the reduction onset potential

^c Estimated from the absorption edge of UV–Vis spectrum

^d Potential vs. Ag/Ag⁺



II - 4. 결 론

본 연구에서는 anthracene 유도체들을 이용하여 새로운 공액고분자인 PAQ와 PAN4CN을 Heck coupling 방법에 의해 합성하였다. -CN 이 도입된 PAN4CN의 광학적 성질은 PAQ와 매우 유사하였다. 그리고 PAN4CN의 HOMO와 LUMO준위는 PAQ보다 높다. 그리고 PAQ 및 PAN4CN은 적당한 에너지 준위를 가지기에 전기발광 다이오드 및 유기 태양전지 등에 적용이 가능할 것으로 사료된다.



Chapter III. 유기태양전지에 적용 가능한 3,4-dialkoxythiophene, 2,1,3-benzothiadiazole, and 9,9-dialkylfluorene를 기본으로 하는 저 밴드 갭을 가지는 고분자들의 합성 및 전기 광학적 특성 평가.

III - 1. 서 론

최근 지구온난화 등의 환경문제로 청정 대체에너지의 필요성이 높아질 뿐만 아니라, 좀 더 나은 삶을 누리기 위해 신흥개발국을 중심으로 에너지의 소비가 급속히 늘어나고 있다. 현재 인류가 사용하고 있는 주 에너지원들의 가채년수는 석유 41년, 천연가스 63년, 석탄 218년, 우라늄 63년으로, 전체 에너지의 35% 이상을 차지하는 석유 고갈이 예상되는 향후 41년 이후에는 타 에너지원의 고갈 속도가 더욱 가속화되리라고 예상된다^[21]. 따라서 인류의 공통 관심사는 기존에 사용되어 왔던 화석연료외의 신재생 에너지에 관심이 모아지고 있다. 신재생 에너지 중에서도 태양전지는 가장 주목받는 기술 중에 하나이다. 그중 유기태양전지는 제작공정의 비용이 낮고, 투명하고 다양한 색을 낼 수 있으며, 유연성을 띠는 장점으로 인하여 무기물 태양전지가 사용될 수 없는 시장을 중심으로 저비용 제품으로 사용될 가능성이 높아지고 있다.

유기박막 태양전지는 1986년 Eastman Kodak의 C. W. Tang이 단분자인 CuPc와 perylene 유도체를 이용한 이중접합 구조로 태양전지를 시작으로 2000년대 들어 보다 집중적인 연구들이 진행되면서 현재 최고 7% 정도의 에너지 전환효율이 발표되고 있다^[22]. 이렇듯 청정대체에너지인 태양에너지를 전기에너지로 변환시켜 주는 태양전지의 효율 향상을 위해 많은 과학자들이 연구와 노력을 기울이고 있다.

본 연구에서는 우수한 electron donating 특성을 나타내는 thiophene 유도체인 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)을 합성하고 electron withdrawing 특성이 우수한 2,1,3-benzothiadiazole (BT)의 양 말단 및 한

쪽 말단에 치환시켜 donor-acceptor-donor 형태의 화합물과 donor-acceptor 형태의 화합물을 합성하여 fluorene 유도체와 Suzuki coupling 중합법을 이용하여 저 밴드 갭을 가지는 electron donor 새로운 고분자인 poly[4-[7-(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-7-(2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole](PDHFTBT) 와 poly[4-(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-7-(2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole] (PDHFBT) 를 합성하였다. 그리고 합성된 electron donor 고분자 물질들을 대표적인 electron acceptor 물질인 PCBM과 블렌딩한 BHJ구조의 소자를 제작하여 고분자의 광학적, 전기 화학적, 광전변환 특성에 대해 소개 하고자 한다.

III - 2. 실 험

III-2-1. 단량체의 합성

Thiodiglycolic acid, diethyl oxalate, 1,2-dibromomethane, Sodium, tritributyl chloride 및 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)은 Alfa aesar사의 제품을 사용하였고, 그 외에 반응에 쓰인 시료와 용매는 Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF)는 sodium/benzophenone을 이용하여 하였으며, dimethylformamide (DMF)와 toluene 및 tetraethylammonium hydroxide solution (20 wt.% in water)는 질소가스로 bubbling 하여 사용하였다. 4,7-dibromo-benzo[2,1,3]thiadiazole, 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)-9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl, 2-tributylstannyl-3,4-ethylenedioxythiophene은 문헌

의 절차에 따라 합성하였다.

III-2-1-1. Ethoxycarbonylmethylsulfanyl-acetic acid ethyl ester의 합성 (1).

질소분위기의 둥근바닥플라스크에 carboxymethylsulfanyl acetic acid(20.0 g 133.4 mmol)을 넣고 용매로 ethanol (600.0 mmol 이상)을 가하여 교반시킨 후, 반응물이 들어있는 용기에 sulfuric acid (H_2SO_4 0.6 g 6.6 mmol)을 가하여 24시간 환류 교반하였다. 환류교반 후, 과량의 ethanol을 제거한 다음 증류수와 0.1N의 NaOH로 세척하고 diethyl ether로 추출하였다. Magnesium sulfate anhydrous (무수 MgSO_4)를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 silica/hexane계 column에서 정제하여, 무색의 액체화합물(1)을 27.80g (80%) 얻었다. MS [M^+]: 206 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 4.23-4.17 (J=3, q 4H), 3.39(s 4H), 1.31-1.28(J=1.5, t 6H), ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 169.87, 61.56, 136.39, 33.69, 14.20 Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ C, 46.58; H, 6.84; O, 31.03; S, 15.55 Found: C, 44.23; H, 7.89; O, 31.03; S, 17.05

III-2-1-2. 3,4-Dihydroxy-thiophene-2,5-dicarboxylic acid diethyl ester의 합성(2).

질소분위기의 둥근바닥플라스크에 sodium (6.8 g 291.0 mmol)을 넣은 후, 무수 ethanol (86.0 ml 1.46 mol)을 0℃에서 적가하고 sodium이 다 녹을 때까지 교반시켰다. Sodium이 ethanol에 다 녹은 후 ethoxycarbonylmethyl-sulfanylacetic acid ethyl ester (20.0 g 97.0 mmol)과 diethyl oxalate (21.2 g 145.4 mmol)의 혼합액을 상온에서 sodium이 녹아있는 ethanol에 적가하였다. 혼합액 적가 후, 반응물을 1시간 정도 가열시켰고 1시간 후 상온에서 반응물을 냉각시키고 감압장치에 의해 필터를 하고 걸러진 고체를

고온 진공장치에서 24시간 건조하여 노란색의 고체를 얻었다. 진공장치에 넣어 두었던 sodium염 물에 녹인 뒤 산을 첨가시켰고 그 후 감압필터를 통해 흰색 고체화합물(2)을 16.40g (65%) 얻었다. MS [M^+]: 260 mp: 134 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 9.36 (s 2H), 4.42–4.37(J=2.5, q 4H), 1.41–1.37(J=2, t 4H), ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 165.80 , 151.88 , 136.42 , 107.32 , 61.91 , 14.25 Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$, C, 46.15; H, 4.65; O, 36.88; S, 12.32 Found: C, 47.19; H, 4.25; N, 0.29; S, 12.27

III-2-1-3. 3, 4-Ethylenedioxythiophene(EDOT)의 합성(3)

질소분위기의 둥근바닥플라스크에 무수의 N,N-dimethylformamid(DMF)을 넣은 다음 dihydroxy-thiophene-2,5-dicarboxylic acid diethyl ester(16.0 g 61.4 mmol)와 무수 K_2CO_3 (34.0 g 246.0 mmol)를 넣고 상온에서 교반하였다. 교반 30분 후, 1,2-dibromoethane (14.0 g 74.6 mmol)을 넣고 150°C로 24시간 환류 교반시켰다. 교반 후, 반응물에 10% NaOH methanol용액을 첨가하여 고체를 얻은 다음 그 고체를 물에 녹여 산을 가하여 흰색의 침전물을 얻었다. 생성된 침전물을 필터한 후, diethyl ether로 용해시키고, 물로 세척하고 물을 제거한 다음 무수 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거시키고 증류농축장치를 이용하여 흰색 고체를 얻었다. 얻은 고체를 copper (Cu 12.0 g 189.0 mmol)와 함께 둥근바닥플라스크에 넣고 180°C로 24시간 환류 교반시킨 후 상온에서 냉각 시키고, 필터를 통해 Cu를 제거하고 얻은 물질을 silica/hexane계 column에서 정제하여, 무색의 액체화합물(3)을 5.94g (68%) 얻었다. MS [M^+]: 142 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.31(s 2H), 4.18(s 4H) ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 141.88 , 99.73 , 64.76 Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, C, 50.69; H, 4.25; O, 22.51; S, 22.55 Found: C, 51.46; H, 4.02; N, 0.41; S, 20.92

III-2-1-4. 2-Tributylstannyl-3,4-ethylenedioxythiophene의 합성(4)^[23]

-78℃의 질소분위기의 둥근바닥플라스크에 정제된 tetrahydrofuran (THF) 50mL 넣은 다음 ethylenedioxythiophene (EDOT 5.0 g 35.2mmol)를 용해시킨 후 n-butyl lithium (17 ml 2.5M)을 천천히 적가한 다음 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 교반 후 chloro (tri-n-butyl)stannane(12.6 ml 46.5 mmol)을 반응기에 넣어주고 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 24시간이 지난 후, 물 200ml 반응 혼합물에 가하고 diethyl ether 200 ml로 반응물을 추출하고 유기층은 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거한 뒤 증류농축장치를 이용하여 용매를 제거하였고 10% triethylamin이 섞인 silica/hexane계 column에서 정제하여, 무색의 액체화합물(4)을 7.60g (50%) 얻었다.

MS [M⁺]: 431 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 6.57(s 1H), 4.15-1.14(J=0.5, d 4H), 1.58-1.53(J=2.5, t 6H), 1.36-1.28(J=4, m 6H), 1.12-1.06(J=3, m 6H), 0.91-0.87(J=2, t 9H) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): 148.39 , 147.78 , 142.55 , 105.90 , 64.77 , 64.69 , 29.37 , 29.11 , 29.05 , 27.50 , 27.30 , 27.27 , 13.80 , 13.77 , 13.76 , 10.60 , 10.58 , 8.84 Anal. Calcd for C₁₈H₃₂O₂SSn, C, 50.14; H, 7.48; O, 7.42; S, 7.44; Sn, 27.53 Found: C, 53.86; H, 8.05; N, 0.68; S, 5.03

III-2-1-5. 4,7-Dibromo-benzo[2,1,3]thiadiazole의 합성(5)^[24]

Benzo[2,1,3]thiadiazole (3.0 g, 22 mmol)을 47 wt% hydrobromic acid (HBr 5 ml)에 완전히 용해시켜 110 ~ 120℃ 에서 교반한다. Bromine (Br₂ 3.38ml, 66 mmol)을 dropping funnel을 이용하여 천천히 적가 하였다. 반응 혼합물을 12 시간 동안 환류 교반시키고, 반응 후 미 반응된 bromine을 제거하기 위해 반응 혼합물에 20 wt.%의 potassium hydroxide(KOH) 수용액으로 중화시켜 침전물 필터 하였다. 백색 침전물을 benzene으로 재결정하여

백색 needle 모양의 고체화합물(5)을 5.18 g (80%) 얻었다. MS [M^+]: 293.90, mp: 190.3 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 7.71 (s, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3), (ppm): 113.8, 132.3, 152.9 Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$, C, 24.51; H, 0.69; Br, 54.36; N, 9.53; S, 10.91 Found: C, 24.25; H, 0.68; N, 9.65; S, 10.01

III-2-1-6. 4-Bromo-7-(7-bromo-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]- -dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole의 합성(6)

화합물(4) (2.0 g, 4.6 mmol)과 화합물(5) (1.23 g, 4.1 mmol)와 bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (0.20 g, 0.21 mmol)을 toluene 30 ml의 용액에 용해시켰다. 100 ~ 110 °C에서 하루 동안 환류 교반시켜주고 반응 혼합물을 diethyl ether로 추출한 다음 증류수로 세척하였다. 무수 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 silica/hexane계 column에서 정제하고 hexane으로 다시 재결정하여 orange색 needle모양의 고체화합물을 얻은 다음 무수 N,N'-dimethylformamide (DMF) 50 ml에 용해시킨 후, N-bromosuccinimide (NBS, 0.18 g, 10.0 mmol)을 넣었다. 상온에서 3 시간 동안 교반시키고 반응혼합물에 증류수를 첨가하여 고체화합물을 필터한 후 DMF로 재결정하여 짙은 붉은색의 고체화합물(6)을 1.0 g (50%) 얻었다. MS [M^+]: 434 mp: 229 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.22-8.20(J=1, d 1H), 7.84-7.82(J=1, d 1H), 4.43-4.41(J=1, d 2H), 4.40-4.37(J=1.5, d 2H) Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$, C, 33.20; H, 1.39; Br, 36.81; N, 6.45; O, 7.37; S, 14.77 Found: C, 50.78; H, 5.13; N, 4.59; S, 9.80

III-2-1-7. 4,7-Bis-(7-bromo-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin -5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole의 합성(7)

화합물(4) (3.0 g, 7.0 mmol) 와 화합물(5) (0.82 g, 2.7 mmol), N-bromosuccinimide (NBS, 0.27 g, 20.0 mmol)을 이용하여 (6)과 같은 방법을 이용하여 짙은 보라색의 고체화합물(7)을 1.2 g (30%) 얻었다. MS [M^+]: 574 mp: 251 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.36(s 1H), 4.41–4.39(J=1, d 4H) Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ C, 37.65; H, 1.76; Br, 27.83; N, 4.88; O, 11.14; S, 16.75 Found: C, 31.53; H, 1.63; N, 4.64; S, 12.48

III-2-1-8. 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)-9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl(8)의 합성^[25]

2,7-Dibromo-9,9-dihexyl-9H-fluorene (2.46 g, 5 mmol)을 정제된 THF (50 ml)에 용해시킨 후 30분 교반 시켰다. -70°C 로 냉각한 후, n-BuLi (4.4 ml, 11.0 mmol, 2.50 M in hexane)을 서서히 적가 한 후 1 시간동안 상온에서 교반 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 MgSO_4 를 첨가 하여 수분을 제거시킨 후 silica/hexane계 column에서 정제하였고 hexane으로 재결정하여, 백색 고체화합물(8)을 1.99 g (66%) 얻었다. MS [M^+]: 586.45, mp 118 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), (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), ^{13}C -NMR (100MHz, CDCl_3), (ppm): 150.7, 144.5, 133.8, 129.2, 126.6, 119.8, 66.1, 40.5, 31.8, 29.8, 23.9, 22.7, 14.2, Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{O}_4$ C, 75.78; H, 9.62; B, 3.69; O, 10.91 Found C, 76.33; H, 9.56.

III-2-2. 중합

III-2-2-1. poly[4-[7-(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl]-7-(2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole](PDHFTBT)의 중합.

화합물(6) (0.29 g, 0.5 mmol)와 화합물(8) (0.32g, 0.55mmol)과 tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (5.54 mg, 5.0 μ mol)을 toluene(10 ml)에 용해 시켜 10분간 환류 교반시키고 tetraethylammonium hydroxide solution (1.5 ml, 20 wt.% in water)을 넣어주고 다시 3시간 동안 환류 교반하였다. Bromobenzene(0.078 g, 0.05 mmol)을 넣어주고 1시간 동안 환류 교반시켜주고 phenylboronic acid (0.06 g, 0.5 mmol)을 넣어 주어 1시간 동안 환류 교반시켜 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후 여과하여 chloroform에 용해시켜 palladium제거를 위해 ammonia solution을 첨가하여 교반 한다. Chloroform을 추출한 다음 무수 $MgSO_4$ 를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 다시 methanol에 재침전한 후 여과하여 짙은 보라색의 고분자를 얻었다.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): 8.49(br, Ar-H, 2H), 7.93-7.375(br, Ar-H, 6H), 4.53(br, $-OCH_2-$ 4H), 2.11(br, alkyl 4H), 1.25-0.73 (m, alkyl H)

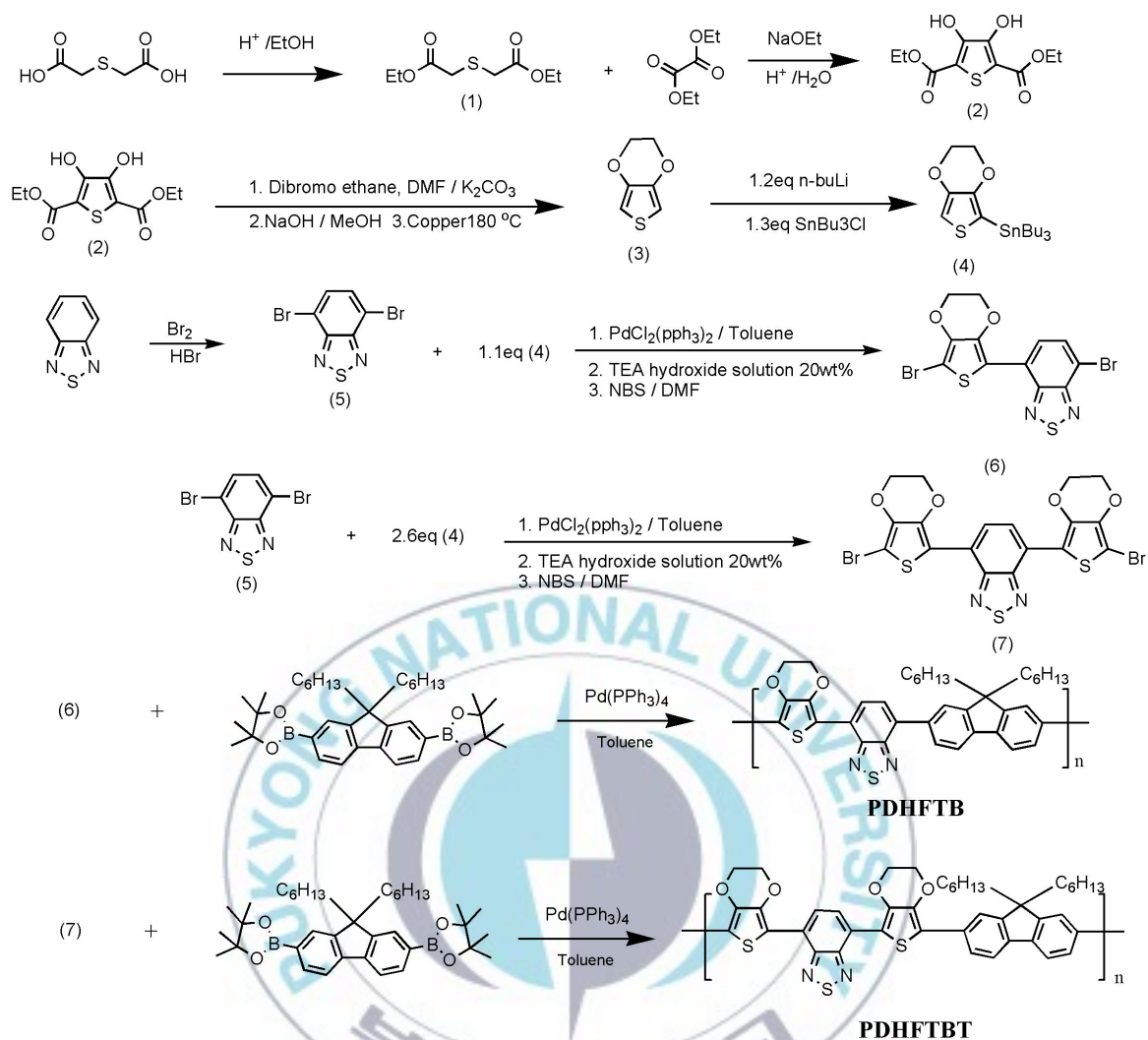
III-2-2-2. poly[4-(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-7-(2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole](PDHFBT)의 중합.

화합물(6) (0.21 g, 0.5 mmol)와 화합물(8) (0.32g, 0.55mmol)과 tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (5.54 mg, 5.0 μ mol)을

PDHFTBT와 같은 방법으로 중합하여 짙은 보라색의 고분자를 얻었다.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.55(br, Ar-H, 2H), 8.03–7.45(br, Ar-H, 6H), 4.51–4.49(br, $-\text{OCH}_2-$ 8H), 2.07(br, alkyl 4H), 1.56–0.75 (m, alkyl H)





Scheme III-1. 단량체와 고분자의 합성.
(PDHFBT 와 PDHFTBT).

III-2-3. 측정

400 MHz ^1H -NMR, ^{13}C -NMR 스펙트럼(JNM ECP-400 JEOL사 (Japan)), Liquid Chromatography type Mass Spectrometry (Applied Bio Systems)와 Macro and Micro Elemental Analyzer (Vario macro/micro, Elementar)을 이용하여 각 단량체의 구조를 확인하였다. UV-Visible 분광광도계(Jasco)를 이용하여 각 중합체의 흡수 특성을 측정하였고, fluorescence spectrophotometer(HITACHI F-4500)을 이용하여 필름과 용액의 발광특성을 조사하였다. 단량체의 녹는점은 Stanford Research Systems사의 Stanford Mode MPA-100을 이용하여 측정하였다. 분자량 측정은 Waters사의 510 펌프, 컬럼(column) oven, 410 RI 검출기를 이용하였다. 이동상은 chloroform을 사용하였으며, column은 poly(styrene) standard를 이용하여 calibration하였다. 순환 전압전류법은 (Potentiostat 362 (EG & G)) 작업 전극으로 Pt wire, 기준전극으로 Ag/Ag^+ (saturated AgNO_3 in MC), 보조 전극으로 Pt coil을 각각 사용하였다. 그리고 지지 전해질은 tetrabutylammonium hexafluorophosphate을 사용하였다.

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 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)조건을 맞추어 주었다. I-V 특성은 Source Measure Unit (KEITHLEY Model 2400)을 이용하여 측정하였다. 각 고분자와 PCBM을 블렌딩한 소자의 morphology와 rms(root mean square)는 MultiModeTM SPM(Digital Instruments(U.S.A))을 이용하여 평가하였다.

III-2-4. 유기태양전지 소자의 제작

유기태양전지의 소자의 제작은 ITO가 코팅된 glass substrate를 초순수-methanol-isopropyl alcohol 순으로 초음파 세척한 후, PEDOT:PSS (Celvios Baytron P4038)를 4000 rpm (1분)으로 스핀 코팅하고 150℃에서 5분 동안 열처리하였다. PEDOT:PSS를 코팅하기 전에 세척한 ITO를 1 분 동안 UV/Ozone 처리하였다. Active layer는 electron donor (polymer)와 electron acceptor (PCBM)을 1:1의 중량 비로 블렌딩하여 dichlorobenzene에 40 mg/ml로 용해시켜 600 rpm (1 분)에서 스핀 코팅하고 2 시간 동안 상온, 질소 분위기하에서 방치하였다. 그 다음 Al 전극을 진공 증착하여 유기태양전지 소자를 제작하였다.

III - 3. 결과 및 고찰

저 밴드 갭을 가지는 electron donor 고분자들인 PDHFTBT와 PDHFBT를 Suzuki coupling 중합법을 이용하여 중합하였다. 중합한 고분자들의 수 평균과 중량 평균 분자량은 PDHFTBT의 경우 3800과 6000이며 PDHFBT는 4000과 6800이었다.

중합된 고분자의 광학적 특성을 조사하기 위해 UV-Vis와 PL 스펙트럼을 측정하였고 Figure III-1에 나타내었다. 각 고분자들은 200 nm ~ 700 nm 사이의 흡수를 보였고 PDHFTBT 필름의 흡수 극대치는 589 nm에서 나타나며, PDHFBT 필름의 흡수 극대치는 542 nm에서 나타났다. PDHFTBT 용액의 흡수 극대치는 580 nm에서 나타났고 PDHFBT 용액의 흡수 극대치는 529 nm에서 나타났다. PDHFTBT의 경우 PDHFBT보다 흡수 영역 대가 장파장으로 이동하는 현상인 red-shift 현상을 보였다. 이는 electron accepting

능력이 좋은 benzo[2,1,3]thiadiazole의 말단에 electron donating 능력이 있는 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT)의 치환된 수의 증가로 인해 red-shift 현상이 일어난 것으로 사료 된다.

각 고분자들은 최대 발광은 PDHFTBT의 경우 용액에서는 699 nm, 필름상에서는 726 nm 이었고 PDHFBT는 용액에서는 626 nm, 필름상에서는 659 nm 이었다. 고분자들의 에너지 준위를 조사하기 위해 순환 전압 전류법을 이용하였고, 측정된 각 고분자들의 cyclic voltammogram (Figure III-2)을 보면 환원의 onset 전위와 피크 전위는 ferrocene에 대하여 PDHFTBT는 -1.38 V, PDHFBT는 -1.35 V로 나타났다.



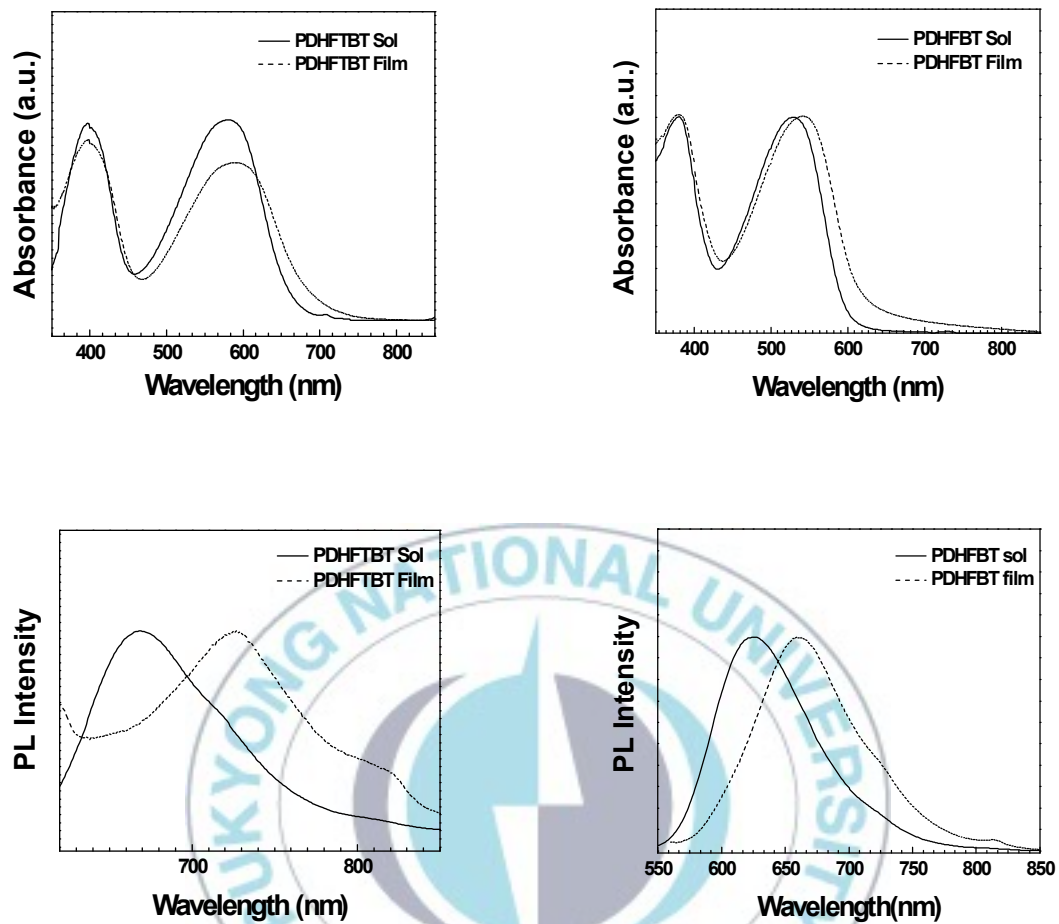


Figure III-1. 용액상태[선]와 필름상태[점선]에서의 고분자들의 UV-Vis 와 PL 스펙트럼

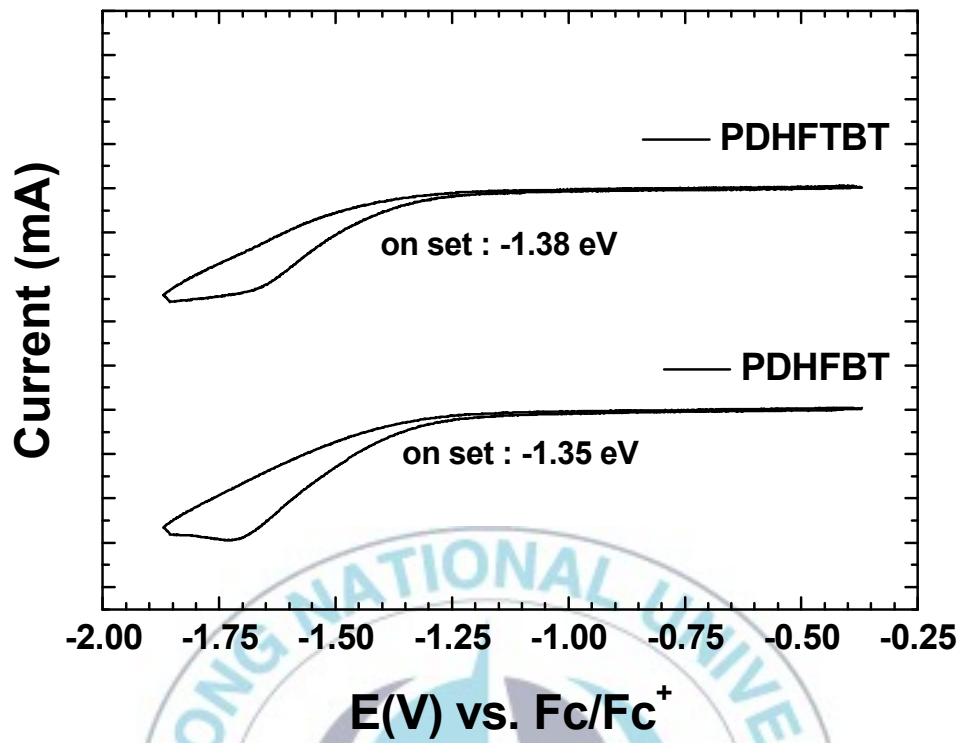


Figure III-2. PDHFTBT 와 PDHFBT의 순환 전압전류 곡선.

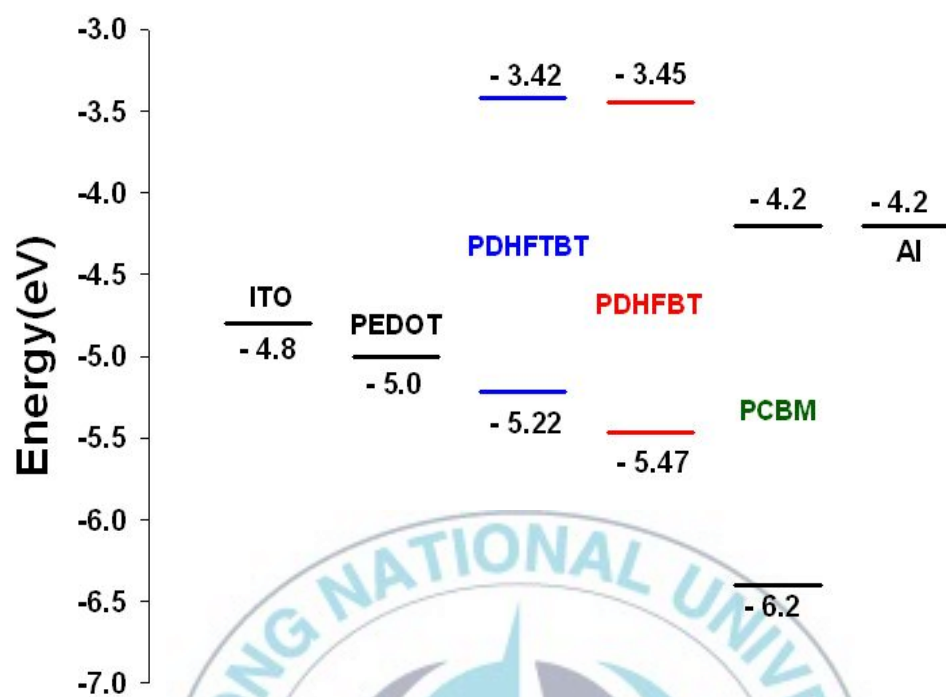


Figure III-3. PDHFTBT 와 PDHFBT의 에너지 도표.

Table III-1. 고분자들의 전기 광학적 특성

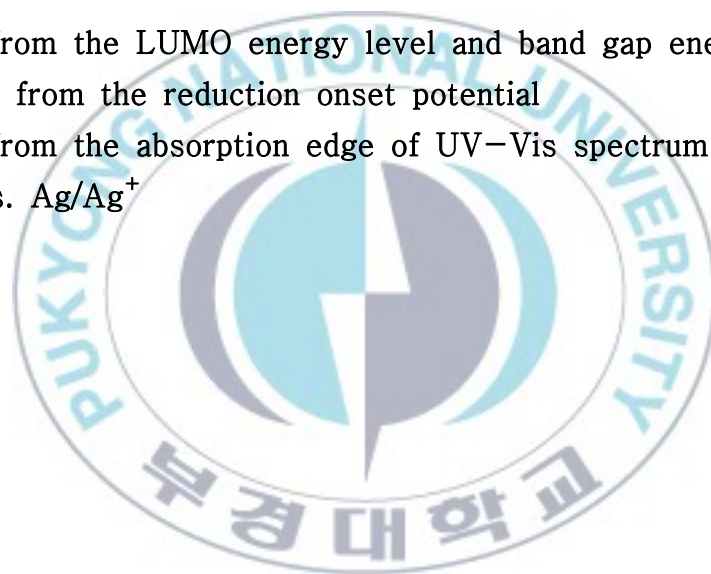
	HOMO (eV) ^a	LUMO (eV) ^b	E _{gap} (eV) ^c	UV _{max} (nm)	PL _{max} (nm)	E _{red, onset} (V) ^d
PDHFTBT Film	-5.22	-3.42	-1.80	589	726	-1.38
PDHFBT Film	-5.47	-3.45	-2.02	542	659	-1.35
PDHFTBT Sol	-	-	-	580	699	-
PDHFBT Sol	-	-	-	529	626	-

^a Estimated from the LUMO energy level and band gap energy

^b Figured out from the reduction onset potential

^c Estimated from the absorption edge of UV-Vis spectrum

^d Potential vs. Ag/Ag⁺



환원 onset 전압에 의하여 계산한 각 고분자들의 LUMO 에너지 준위는 PDHFTBT는 -3.42 eV, PDHFBT는 -3.45 eV이며 LUMO 에너지 준위와 optical band gap으로 부터 계산 할 수 있는 HOMO 에너지 준위는 PDHFTBT는 -5.22 eV, PDHFBT는 -5.47 eV로 관측되었고, 각 고분자들의 광학적, 전기화학적 특성을 Table III-1에 나타내었다. 각 고분자들의 LUMO 에너지 준위와 PCBM의 LUMO 에너지 준위(-4.2 eV)의 차이는 Figure III-3에 나타낸 energy diagram에서와 같이 $0.75 \sim 0.78$ eV 정도로 빛에 의하여 분리된 electron이 PCBM의 LUMO 에너지 준위로 원활히 전달 되리라 예상되고, PEDOT:PSS의 HOMO 에너지 준위(-5.0 eV)와 각 고분자들의 HOMO 에너지 준위의 차이는 $0.22 \sim 0.47$ eV로 역시 빛에 의하여 분리된 hole이 ITO전극 쪽으로 원활히 전달되리라 예측되었다. 합성된 고분자를 이용하여 ITO가 코팅된 유리판에 BHJ형의 소자들을 각각 제작 [ITO/PEDOT:PSS/polymer(1)/PCBM(1)/Al]하여 광전변환 특성을 측정하였다. AM 1.5 G 조건에서 각 소자들의 광전변환 특성은 Figure III-4에서와 같이 J_{sc} 는 PDHFTBT의 경우 1.85 mA/cm^2 , PDHFBT의 경우 1.66 mA/cm^2 이고 V_{oc} 의 경우 PDHFTBT는 0.40 V, PDHFBT의 경우 0.71 V이고 FF는 PDHFTBT의 경우 30% , PDHFBT의 경우 29% 이고 소자들의 효율은 PDHFTBT의 경우 0.22% , PDHFBT의 경우 0.34% 로 나타났다. 합성된 고분자들은 광학적, 전기화학적 특성으로 미루어 보아 유기태양전지에서 우수한 electron donor 물질일 것 이라 사료 된다^[26]. 하지만 BHJ형 소자를 제작하여 광전변환 특성을 측정해 본 결과 낮은 효율을 나타내었다. 특히 낮은 J_{sc} 의 값을 나타내는 것으로 보아 소자 내에서의 electron과 hole의 mobility가 좋지 않음을 알 수 있었고, 따라서 mobility에 영향을 받는 photo current의 값이 적게 나타났다. 그리고 PDHFBT의 경우, 잘 알려진 BHJ형의 소자인 P3HT(poly[3-hexylthiophene])/PCBM와 비교하여 높은 V_{oc} (P3HT/PCBM의 $V_{oc} = 0.63$ V) 와 유사한 band gap(P3HT band gap = 1.90 eV)^[27] 저 높은 광전변환 효율을 기대했으나 기대치 보다 낮은 값을 얻었다.

그 이유는 유기태양전지 소자의 최적화된 active layer의 두께는 100nm정도이지만 그 보다 두꺼워 특성이 잘 나오지 않았다고 사려 된다^[28]. 또한 중합한 고분자들의 분자량들이 크지 않아 electron acceptor인 PCBM과 active layer을 잘 형성하지 못하여 광전효율이 낮은 것으로 예상된다. 그리고 PDHFBT의 효율이 PDHFTBT의 효율 보다 높게 나온 이유는 active layer의 morphology 차이라 예상 된다. PDHFTBT의 경우 PDHFBT보다 dipole-dipole interaction에 의해 morphology의 형성이 좋지 않아 효율이 낮게 나온 것으로 예상된다. PDHFTBT와 PDHFBT의 morphology특성을 Figure III-5의 (a)와 (b)에 나타내었다. 각각의 고분자와 PCBM을 블렌딩한 소자들의 rms의 값은 3.20nm 와 0.76nm로 나왔다. PDHFTBT의 경우 PDHFBT보다 분자사슬간 dipole-dipole interaction이 상쇄되어 morphology 특성 및 rms 값이 작게 나오는 것으로 사료된다.



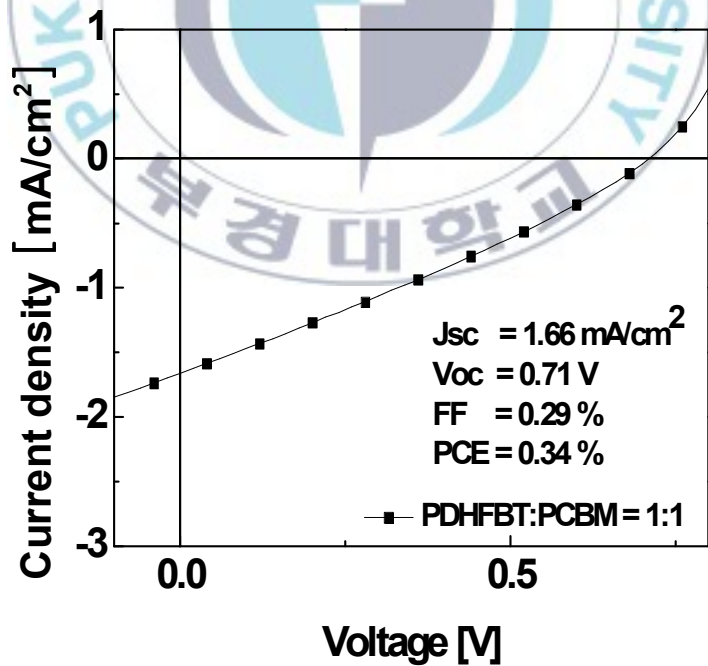
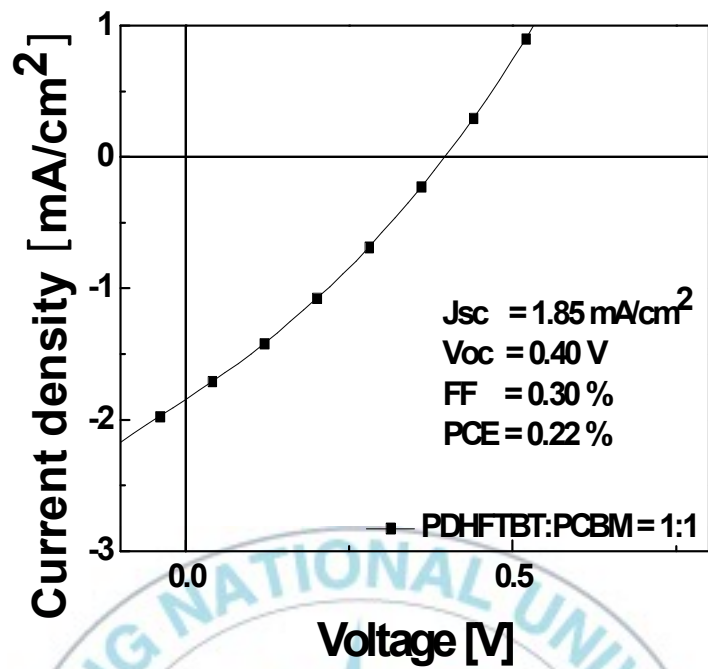


Figure III-4. 고분자 태양전지의 I-V 곡선
(AM 1.5 G $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)

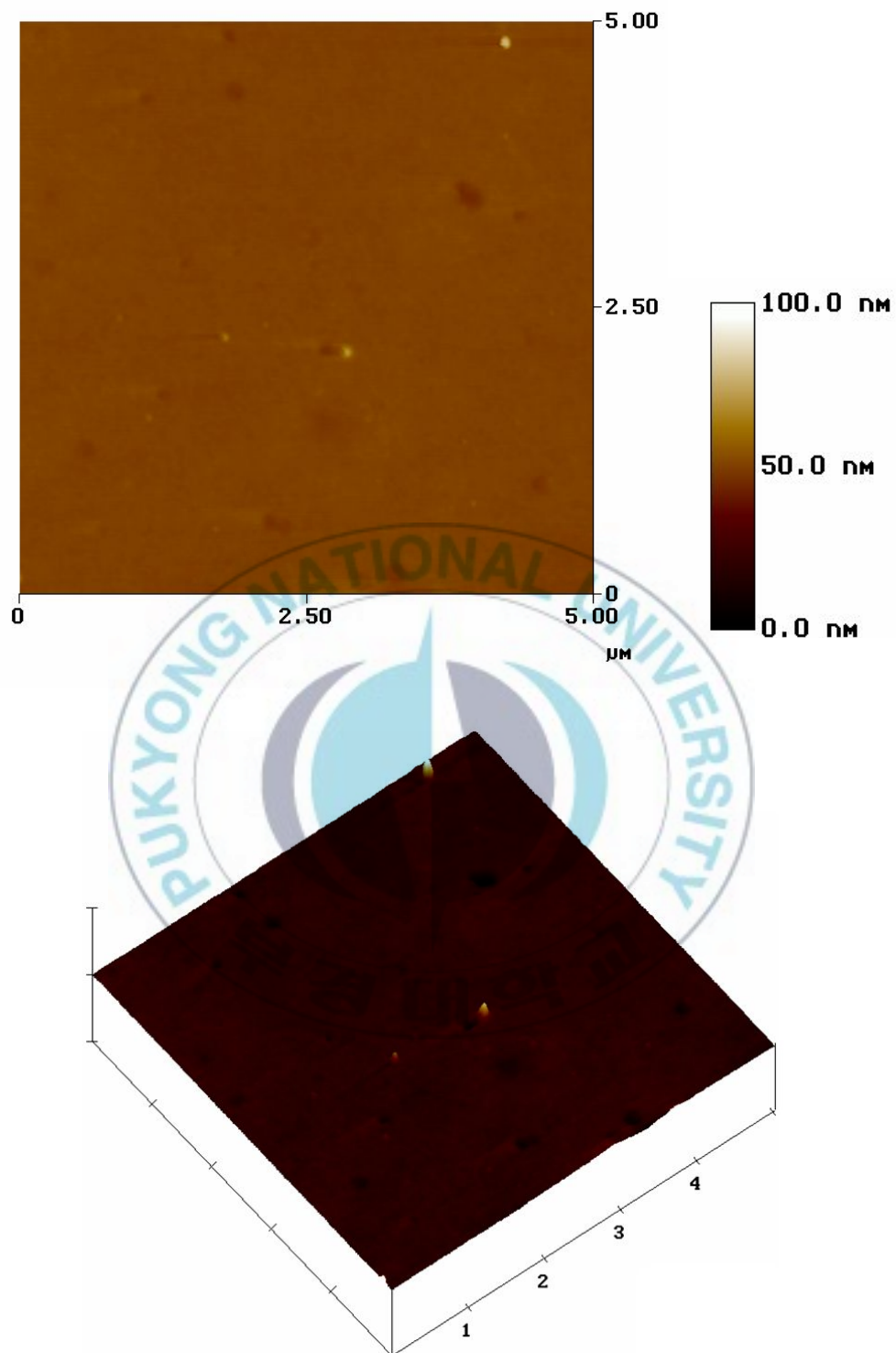


Figure III-5. (a)PDHFTBT와 PCBM을 블렌딩하여 코팅한 소자의 morphology 평가

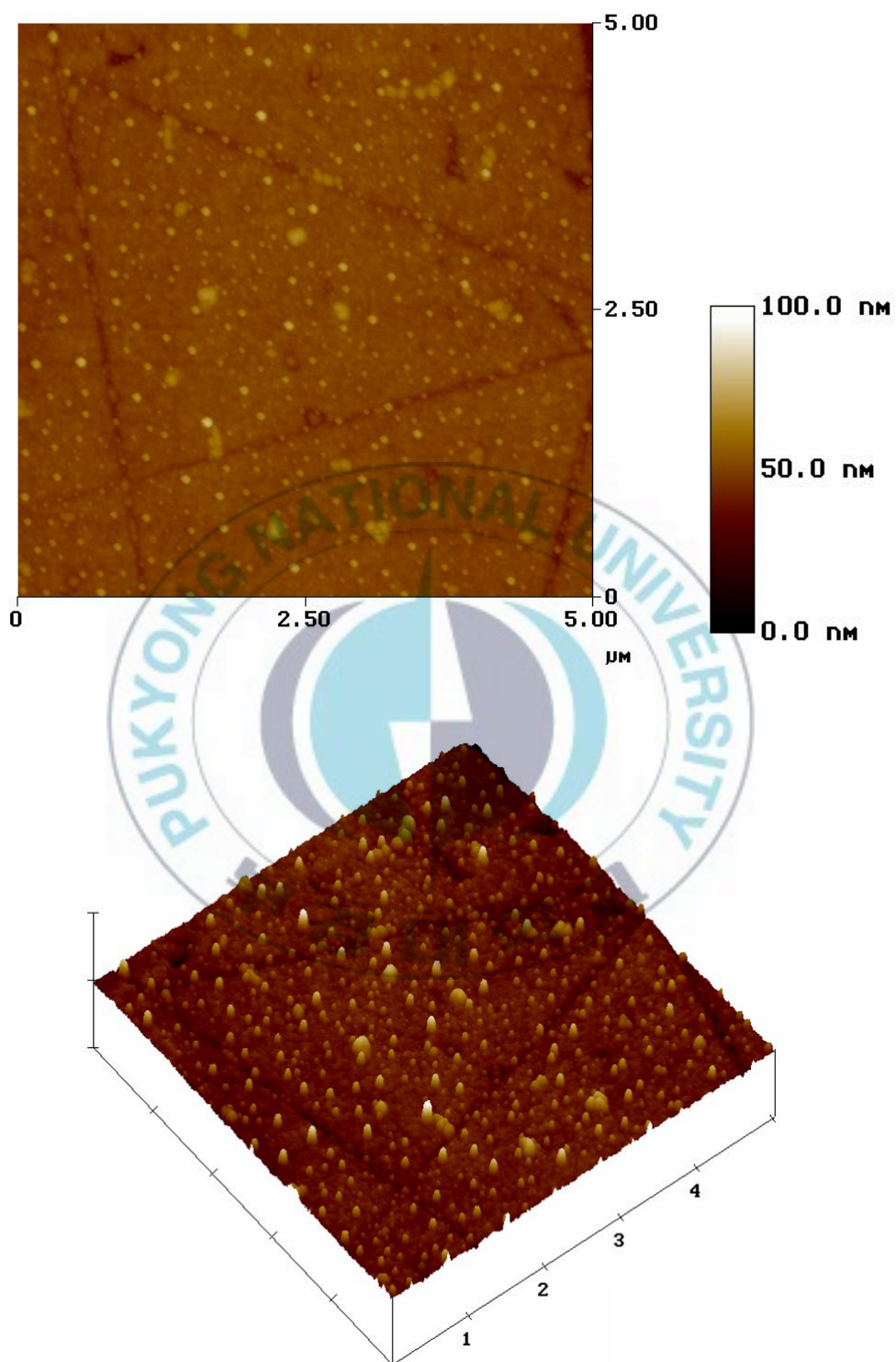


Figure III-5. (b)PDHFBT와 PCBM을 블렌딩하여 코팅한 소자의 morphology 평가

III - 4. 결 론

2,1,3-Benzothiadiazole, EDOT 그리고 dihexylfluorene으로 구성된 π -conjugated 고분자인 poly[4-[7-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl]-7-(2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole] (PDHFTBT) 와 poly[4-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-7-(2,3-dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-benzo[2,1,3]thiadiazole] (PDHFBT)의 합성은 성공적이었다. 각 고분자들의 HOMO 에너지 준위와 LUMO 에너지 준위는 PDHFTBT의 경우 -5.22 eV와 -3.42 eV이고 PDHFBT의 경우 -5.47 eV와 -3.45 eV로 각각의 에너지 준위는 PCBM의 LUMO 에너지 준위와 PEDOT:PSS의 HOMO 에너지 준위와 큰 차이가 없어 유기태양전지에 응용이 가능한 electron donor 물질이라 사료된다. 중합한 고분자들을 이용하여 bulk hetero-junction의 유기태양전지를 제작하고 AM 1.5조건하에서 유기태양전지의 광전변환특성을 측정하였다. J_{sc} , V_{oc} 와 FF의 값은 PDHFTBT 경우 1.85 mA/cm, 0.40 V, 30%로 측정되었고, PDHFBT는 1.66 mA/cm, 0.71 V, 29%로 측정되었다. 소자들의 효율은 PDHFTBT는 0.22%, PDHFBT는 0.34%로 각각 측정되었다.

References

- [1] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986)
- [2] G. Yu, J. Gao, J. C. hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995)
- [3] C. J. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, **83**, 273 (2004)
- [4] S. J. Moon , H. J. Kim, *Polymer Science and Technology*, **17**, 409 (2006).
- [5] X. Wang, E. Perzon, J.L. Delgado, P. de la Cruz,F. Zhang, F. Langa, M. R. Andersson, and O.Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5081 (2004).
- [6] G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
- [7] P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*,**79**, 126 (2001).
- [8] S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4218 (2004).
- [9] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **17**, 66 (2005).
- [10] Hulstrom, R., R. Bird, and C. Riordan, *Solar Cells*, **15**, pp. 365 (1985)
- [11] J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. Lo´pez–Arza and F. Langa, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 1651 (2004).
- [12] J. L. Delgado, P. de la Cruz, V. Lo´pez–Arza F. Langa, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 1651 (2004)
- [13] Hans–Dleter Becker., *Chem Rev.*, **93**, 145 (1993)
- [14] Rafael G3mez, Ra3l Blanco, Dirk Veldman, Jos3 L. Segura, and Ren3 A. J. Janssen *J. Phys. Chem. B*, 112 (**16**), 4953 (2008)
- [15] Gerald Zerza, Markus C. Scharber, Christoph J. Brabec, and N. Serdar SariciftciRafael G3mez, Jos3 L. Segura, and Nazario Mart3nVojislav I. Srdanov *J. Phys. Chem. A*, 104 (**35**), 8315 (2000)
- [16] J. H. Kim, H. Lee, *Synth. Met.*, **157**, 1040 (2007)
- [17] H. Heaney, I. T. Millar, *Organic Syntheses*. **5**, 1120 (1973); **40**, 105 (1960).

- [18] J. H. Kim, H. Lee, *Chem. Mater.* **14** 2270 (2002)
- [19] (a) R.F. Heck, *Org. React.* **27** 345 (1982)
(b) I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **100**, 3009 (2000)
(c) Z. Bao, Y. Chen, R. Cai, L. Yu, *Macromolecules* **26**, 5281 (1993)
- [20] Wu, C. Strum, J. C. Register, R. A. Tian, J.; Dana, E. P. Thompson, M. E. *IEEE Trans. Electron Devices*, **44**, 1269 (1997)
- [21] W. S. Shin, S. C. Yoon, S. J. Moon *Polymer Science and Technology* **19**, 212 (2008)
- [22] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. -Q. Nguyen, M. Dante, and A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
- [23] Yufeng Wei, Qing Zhang, Yadong Jiang, Junsheng Yu *Macromol. Chem. Phys.* **210**, 769 (2009)
- [24] K. Pilgram, M. Zupan and R. Skile, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 629 (1970).
- [25] SHOU-PING LIU, HARDY S. O. CHAN, SIU-CHOON NG. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **42**, 4792 (2004)
- [26] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **40**, 1981 (2007)
- [27] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617 (2005)
- [28] Martijn M. Wienk, Martin P. Struijk, Rene´ A.J. Janssen *Chemical Physics Letters* **422**, 488 (2006)