



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.

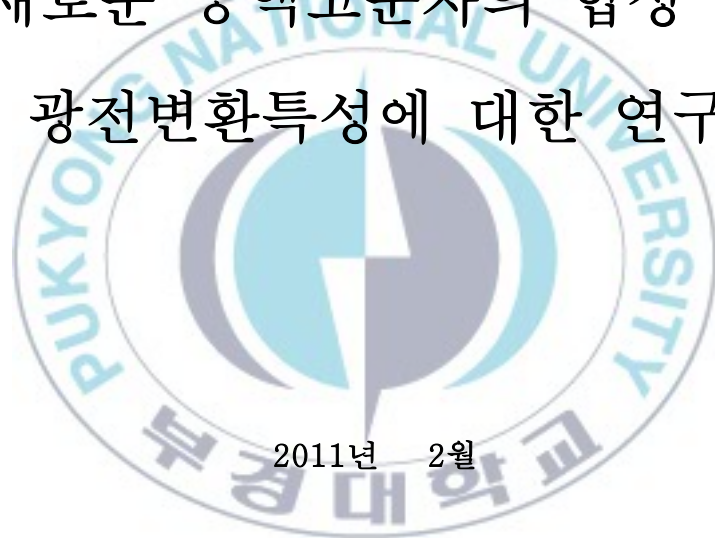
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

편편하고 강직한 구조를 기본으로 한
새로운 공액고분자의 합성 및
광전변환특성에 대한 연구



2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

박 정 배

공 학 석 사 학 위 논 문

편편하고 강직한 구조를 기본으로 한
새로운 공액고분자의 합성 및
광전변환특성에 대한 연구

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 정 배

박정배의 공학석사 학위논문을 인준함.

2011년 2월 25일



주	심	공학박사	이	원	기	인
위	원	공학박사	이	봉	인	
위	원	이학박사	김	주	현	인

Contents

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

Chapter I . 서론	1
----------------------	---

I -1. 태양전지의 이해	1
----------------------	---

I -2. 유기태양전지의 구조	4
------------------------	---

I -3. 유기 태양전지의 기본 이론	7
----------------------------	---

I -3-1. 전자주개(Electron donor)물질	7
--------------------------------------	---

I -3-2. 전자받개(Electron acceptor)물질	7
---	---

I -3-3. AM(Air mass) 1.5	8
--------------------------------	---

I -3-4. 빛 흡수(Light Absorption) & 엑시톤 생성(Exciton Generation)	7
--	---

I -3-5. 엑시톤 확산(Exciton Diffusion) & 분리(Dissociation)	12
--	----

I -3-6. Bilayer 형	15
-------------------------	----

I -3-7. Bulk heterojunction 형	15
-------------------------------------	----

I -3-8. 개방전압(Voc)	17
-------------------------	----

I -3-9. 단락전류(JSC)	17
-------------------------	----

I -3-10. 충전인자(FF)	17
-------------------------	----

I -3-11. 변환효율(PCE, η)	18
-----------------------------------	----

Chapter II. Synthesis and electro-optical properties of π -conjugated polymers based on 2-fluoren-9-ylidene-malononitrile	20
II-1. 서론	20
II-2. 실험	21
II-2-1. 측정	22
II-2-2. 단량체 및 고분자 합성	22
II-2-3. 2-(2,7-Dibromo-fluoren-9-ylidene)-malononitrile의 합성	22
II-2-4. 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene의 합성	23
II-2-5. 2,7-Bis-(3-hexyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-one의 합성....	23
II-2-6. 2,7-Bis-(5-bromo-3-hexyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-one 의 합성	24
II-2-7. 2-[2,7-Bis-(5-bromo-3-hexyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-ylidene]-malononitrile의 합성	24
II-2-8. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)-9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl의 합성	25
II-2-9. Poly{2-[2-(2,5-bis-dodecyloxy-4-propenyl-phenyl)-vinyl]-7-methyl-fluoren-9-one} (PFone)의 중합	28
II-2-10. Poly{2-[2-(2,5-bis-dodecyloxy-4-propenyl-phenyl)-vinyl]-7-methyl-fluoren-9-ylidene}-malononitrile (PF2CN)의 중합	28
II-2-11. Poly{2-[5-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-3-hexyl-thiophen-2-yl]-7-(3-hexyl-thiophen-2-yl)}-fluoren-9-one (PF-TFT)의 중합.	29
II-2-12. Poly{2-[2-[5-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-3-hexyl-thiophen-2-yl]-7-(3-hexyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-ylidene]-malononitrile (PF-TCNT)의 중합	29
II-3. 결과 및 고찰	31
II-4. 결론	41

Chapter III. Synthesis and Photovoltaic properties of copolymers based on 4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo[2,1,3]thiadiazole and 9,10-dialkoxyphenanthrene	42
III-1. 서론	42
III-2. 실험	43
III-2-1. 단량체 및 고분자 합성	43
III-2-2-1. 4,7-Dibromo-benzo(2,1,3)thiadiazole의 합성	43
III-2-2-2. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-thiophen-2-yl-[1,3,2]dioxaborolane	44
III-2-2-3. 4,7-Dithiophen-2-yl-benzo(2,1,3)thiadiazole의 합성	44
III-2-2-4. 4,7-Bis(5-bromo-thiophen-2-yl)-benzo(2,1,3)thiadiazole의 합성	45
III-2-2-5. Phenanthrene-9,10-dione의 합성	45
III-2-2-6. 2,7-Dibromo-phenanthrene-9,10-dione의 합성.....	46
III-2-2-7. 2,7-Dibromo-9,10-bis-decyloxy-phenanthrene의 합성	46
III-2-2-8. 2,7-Dibromo-9,10-bis-dodecyloxy-phenanthrene의 합성 ...	47
III-2-2-9. 2,7-(9,10-Bis-decyloxy-phenanthren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane의 합성	48
III-2-2-10. 2,7-(9,10-Bis-dodecyloxy-phenanthren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane의 합성	49
III-2-2-11. Poly[4,7-dithiophen-2yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-alt-9,10-bis-decyloxy-phenanthrene]의 중합(PN10TBT-co)	49
III-2-2-12. Poly[4,7-dithiophen-2yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-co-9,10-bis-decyloxy-phenanthrene]의 중합(PN10TBT-ter)	41
III-2-2-13. Poly[4,7-dithiophen-2yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-alt-9,10-bis-dodecyloxy-phenanthrene]의 중합(PN12TBT-co)	50
III-2-2-14. Poly[4,7-dithiophen-2yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-co-9,10-bis-dodecyloxy-phenanthrene]의 중합(PN12TBT-ter)	51

III-2-2-15. Poly 4-{5-[7-(9,10-bis-dodecyloxy-phenanthren-2-yl)-9,9-bis-decyl-9H-fluoren-2-yl]-co-thiophen-2-yl}-7-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole의 중합(PFTBTPN5)	51
III-3. 결과 및 고찰	54
III-3. 결론	69
References	70



List of Figures

- Figure I -1. 유기박막 태양전지의 용도.
- Figure I -2. 일반적인 유기/고분자 박막형 태양전지의 소자 구조와 대표적으로 사용되는 donor/acceptor 물질.
- Figure I -3. 다양한 전자주개 물질.
- Figure I -4. 다양한 전자받개 물질.
- Figure I -5. 태양의 위치에 따른 Air Mass의 변화.
- Figure I -6. 광 여기 전하이동 현상.
- Figure I -7. single layer, bilayer and BHJ 형의 소자구조.
- Figure I -8. 이상적인 태양전지의 I-V curve.
- Figure II -1. PFone 및 PF2CN의 흡수 스펙트럼.
- Figure II -2. 고분자 및 블렌드[with PCBM(1:1 by weight)]의 흡수 스펙트럼.
- Figure II -3. PFone 및 PF2CN의 형광 스펙트럼.
- Figure II -4. 고분자 및 블렌드[with PCBM(1:1 by weight)]의 형광 스펙트럼.
- Figure II -5. PFone 및 PF2CN의 CV 스펙트럼.
- Figure II -6. PF-TFT 및 PF-TCNT의 CV 스펙트럼.
- Figure III -1. 고분자 및 블렌드[with PCBM(1:1 by weight)]의 흡수 스펙트럼.
- Figure III -2. 고분자 및 블렌드[with PCBM(1:1 by weight)]의 흡수 스펙트럼.
- Figure III -3. PFTBTPN5의 흡수 스펙트럼.
- Figure III -4. PN10TBT-co, PN10TBT-ter 및 블렌드[with PCBM (1:1 by weight)]의 형광 스펙트럼.
- Figure III -5. PN12TBT-co, PN12TBT-ter 및 블렌드[with PCBM (1:1

by weight)]의 형광 스펙트럼.

Figure III-6. PFTBTPN5의 형광 스펙트럼.

Figure III-7. 고분자들의 CV 스펙트럼.

Figure III-8. PN10TBT-co, PN10TBT-ter의 I-V curves 특성.

Figure III-9. PN12TBT-co, PN12TBT-ter의 I-V curves 특성.

Figure III-10. PFTBTPN5의 I-V curves 특성.



List of Tables

Table II-1. 고분자들의 광전기적 특성.

Table III-1. 고분자들의 광전기적 특성.

Table III-2. 고분자들의 소자 특성.

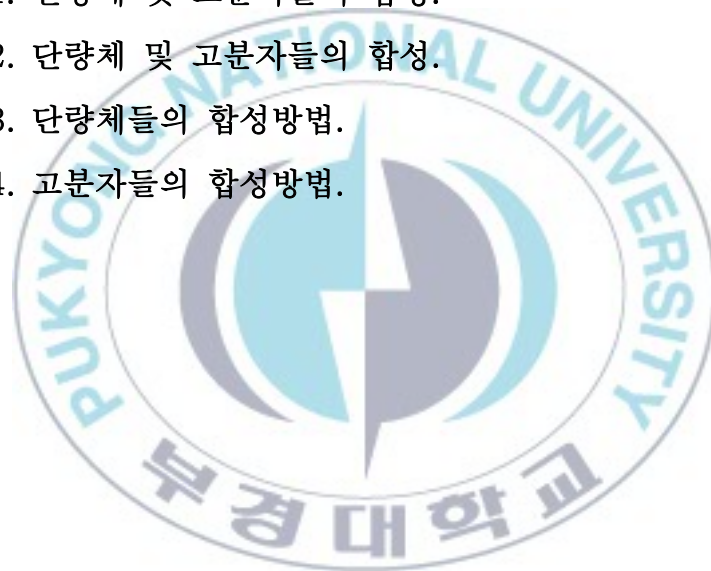
List of Schemes

Scheme II-1. 단량체 및 고분자들의 합성.

Scheme II-2. 단량체 및 고분자들의 합성.

Scheme III-3. 단량체들의 합성방법.

Scheme III-4. 고분자들의 합성방법.



Synthesis of flat and rigid structured polymers organic solar cells and their photovoltaic properties.

Jeong Bae Park

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

Abstract

Regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) has been proven to be one of the successful electron donors for polymer bulk heterojunction (BHJ) solar cells. The regioregularity of P3HT plays an important role in the performance of solar cells because the regularity strongly associate with the morphology of thin film. The spectral overlap of the polymer with solar spectrum is also important factor for solar cell performance. To better match the solar spectrum, low-band gap polymers have been synthesized for polymer solar cells; however very few of them give a power conversion efficiency (PCE) of more than 5%. The low efficiency is probably due to the nonplanar structure of the polymer, which is detrimental for the close packing of polymer chains in the solid state. Here, we demonstrate a strategy for designing planar polymers with better chain packing in film to facilitate charge carrier transport for photovoltaic application.

The π -conjugated polymers with low-band gap based on 2,7-dibromofluorenone and 2-(2,7-dibromo-fluoren-9-ylidene)-malononitrile were synthesized by the Heck coupling and Suzuki coupling reactions. Also, we synthesized a series of low band gap polymers with very planar geometry based dialkoxyphenanthrene, 2,1,3-benzothiadiazole and thiophene by the Suzuki coupling and Stille coupling reaction. All polymers were soluble in common organic solvents such as chloroform, chlorobenzene, dichlorobenzene and toluene. The band gap of polymers were estimated UV-Vis spectroscopy and cyclic voltammogram between 1.7 ~ 2.6 eV. The BHJ type photovoltaic cells were fabricated with polymer and PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric

acid methyl ester). The efficiency of solar cells based on the low band gap polymers are ca. 0.1 ~ 0.2%. In this thesis, we report the synthesis and characterization of new polymer.



Chapter I . Introduction

I -1. 태양전지의 이해

최근 들어 정보 전자산업의 급속한 발전과 함께 차세대 디스플레이로서 유연성(flexible) 디스플레이에 대한 관심이 증대하고 있다. 이 차세대 디스플레이는 마음대로 휘거나 접을 수 있고 가벼우며 곡면으로 제작이 가능하여 개인이 휴대하거나 차량으로 손쉽게 이동이 가능하며 주어진 환경에서의 설치나 철거가 용이하여 디스플레이로서의 영역을 크게 확장 할 것으로 기대되고 있다. 그러나 이러한 편리한 디스플레이를 만들기 위해서는 가볍고 깨지지 않으며 값이 싼 재료들이 사용되어야 하는데 이런 목적에 가장 적합한 재료가 플라스틱과 같은 유기물 재료이다. 유기물이면서도 전기를 잘 통하는 전도성 고분자나 반도체 소자를 구현할 수 있는 유기 반도체 재료들이 최근 들어 큰 관심을 끌고 있는 것도 이런 이유에서이다. 이런 재료들은 앞서의 유연성 디스플레이를 위한 유기 발광소자와 유기 전계 트랜지스터를 위시하여 유기 반도체 레이저, 유기박막 태양전지 등으로 그 활용성을 크게 확대해 나가고 있다. 유기 발광소자가 이미 PDP, LCD를 이을 차세대 디스플레이로서 실용화의 길에 접어들었다면 유기박막 태양전지는 이제야 그 기술적 가능성을 확인하고 실험실적으로 한창 연구가 진행 중에 있다. 사실 미래의 구부러지는 디스플레이도 그에 걸 맞는 전기에너지원이 없다면 그 편이성이 반으로 경감될 것이다. 기존의 무기재료를 활용하는 태양전지가 본격적인 대체에너지원으로서 화력발전을 대체할 태양광 발전소에서 그 주된 용도를 찾는다면 유기 태양전지는 건물의 창이나 벽, 발코니 등에 설치하여 수려한 외관을 창출하여 동시에 전기를 생산해내는 Figure I -1과 같은 소위 BIPV(Building-integrated photovoltaics) 용도에서 크게 쓰여 질 것이다. 물론 장래에는 유연성 디스플레이에도 가장 궁합이 맞는 파트너가 될 것이며 입는 옷이나 들고 다니는 가방을 장식하면서 사람의 건강과 일상을 책임지는 핵심 에너지원 역할을 톡톡히 할 것이다^[1].

이와 같은 유기박막 태양전지는 실험실적으로 새롭게 합성할 수 있는 다양한 유기반도체 재료를 소량으로 사용하므로 기존 무기계 태양전지에 비해 소재 비용의 대폭적인 절감이 가능하다. 또한 소자 제작공정에 있어서도 유기물 자체의 손쉬운 가공성으로 인해 스핀 코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯, 미세 점착 프린팅 법 등 저가의 박막 및 대면적 소자제작 방법을 응용할 수 있고 roll-to-roll 공정에 의한 유연성 소자의 제작이 가능하여 값싼 공정 단가를 실현할 수 있다. 이런 의미에서 그동안 무기계 실리콘 재료에 거의 전적으로 의지하였기 때문에 현재 원료 수급문제와 경제성 문제에 봉착해 있으며 저가 박막 소자에 대한 필요성이 커지고 있는 태양전지 분야에서도 장기적으로는 값싸고 다양한 응용성을 갖는 유기박막 태양전지의 도입이 하나의 대안이 될 수 있다^[2].





Figure I -1. 유기박막 태양전지의 용도.

I-2. 유기태양전지의 구조

유기태양전지의 경우 화석연료의 고갈에 따른 에너지 문제를 기본 전제로 하여, 1990년 초 대두되었던 이산화탄소에 의한 온실효과의 심각성과 1997년 일본 교토에서 지구 온실화 방지를 위한 이산화탄소 발생량의 규제를 위한 교토의정서(Kyoto protocol)는 그린에너지의 필요성과 함께 태양전지의 상용화를 가속화시키는 계기가 되었다. 미래 에너지원인 태양전지의 상용화가 가속화됨에 따라 저가격, 고효율 실용화가 가능한 염료감응 혹은 나노 결정 태양전지, 고분자 bulk heterojunction 및 유기적층 박막형의 태양전지 개발이 국내 나노기술 발전 및 대체에너지 산업 발전에 큰 보탬이 될 것이라 전망되고 있다^[3]. Figure I-2에는 일반적인 유기/고분자 박막형 태양전지의 소자 구조와 대표적으로 사용되는 물질들을 나타내었다. 앞서 기술한 바와 같이 유기 색소, 금속산화물 복합 태양전지는 Eastman Kodak사의 Tang 박사에 의한 copperphthalocyanine과 페릴렌(Perylene) 색소 혼합형 유기 박막 태양전지에서 시작되었다^[4]. 유기박막 태양전지의 구조를 살펴보면 금속/유기 반도체(광활성 층)/금속 구조로 간단히 표시 할 수 있는데 높은 일함수를 가진 Al이나 Ca 등을 음극 물질로 사용한다. 그리고 광활성 층은 100 nm 정도의 두께를 가지며 버퍼 층으로 양극과 광활성 층 사이에 정공 이송 층을, 음극과 광활성 층 사이에는 전자 이송 층을 끼워 넣기도 한다.

한편 광활성 층으로 사용되는 유기 반도체에는 유기 단분자와 고분자가 있는데, 유기 단분자의 경우는 진공에서 가열하여 도너 층과 억셉터 층을 연속으로 형성시키는 방법을 사용하고 유기 고분자의 경우는 도너(donor)와 억셉터(acceptor) 물질이 함께 녹아있는 용액을 스핀 코팅법이나 잉크젯법 또는 스크린 프린팅법과 같은 용액공정을 이용하여 박막을 형성시킨다.

이렇게 만들어진 유기박막 태양전지에 빛을 쬐어주면 주로 도너 물질에서 빛을 흡수하여 여기 상태의 에너지 덩어리인 전자-정공 쌍(exciton)을 형성한다. 이 exciton은 임의 방향으로 확산하다가 acceptor 물질과의 계면을 만나면 전자와 정공으로 분리된다. 즉, 전자 친화도가 큰 acceptor 물질은 전

자를 급속히 잡아당겨 전하분리를 유도하여 도너 층에 남아 있는 정공은 양 쪽 전극의 일함수 차이로 형성된 내부 전기장과 쌓여진 전하의 농도 차에 의해 양극으로 이동하고 전자는 역시 acceptor 층 내부를 따라 음극으로 이동하여 수집된다. 수집된 전하는 최종적으로 외부 회로를 통해 전류의 형태로 흐르게 된다. 이런 일련의 현상을 광기전력 효과라고 한다^[5].



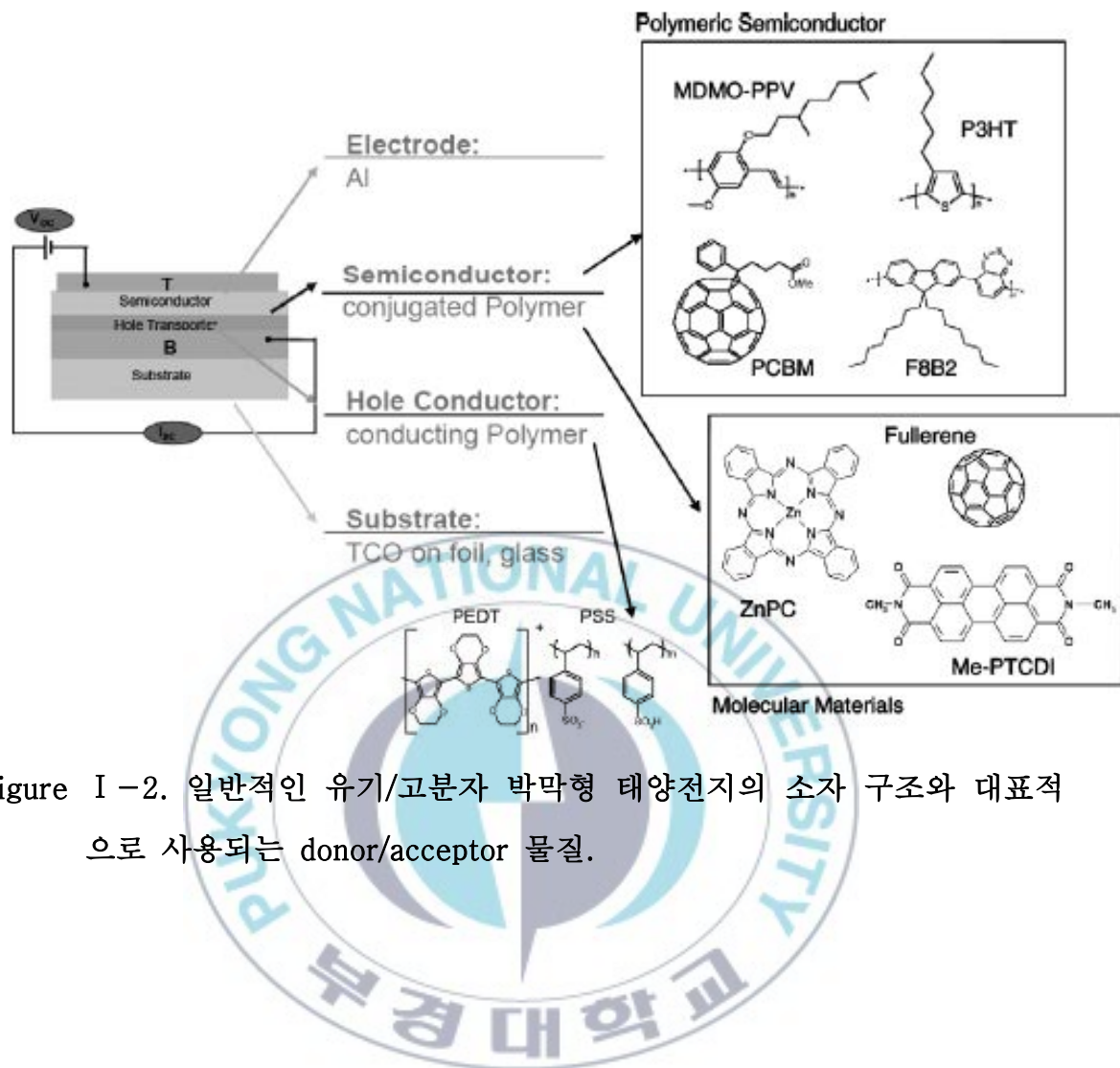


Figure I -2. 일반적인 유기/고분자 박막형 태양전지의 소자 구조와 대표적으로 사용되는 donor/acceptor 물질.

I-3. 유기 태양전지의 기본 이론

I-3-1. 전자주개(Electron donor)물질

전자주개 물질로는 반도체 고분자의 경우 poly(para-phenylene vinylene)(PPV)계열의 물질과 polythiophene(PT)의 유도체(Figure I-3)들이 주로 연구되어 왔는데 최근에는 polyflourene(PF)계 물질 및 이들의 공중합체들도 low band gap 물질로 사용되고 있다. 유기 단분자 물질의 경우 CuPc, ZnPc 등 phthalocyanine계 물질이 많이 사용되고 있다. 전자주개 물질들은 일차적으로 광흡수 파장 범위가 태양광 스펙트럼과 잘 맞고 매우 강한 광 흡수도를 가지고 있어야 하며 전공(hole)의 이동도 등 전기적 물성이 우수하여야 한다.

I-3-2. 전자받개(Electron acceptor)물질

전자받개 물질로는 fullerene(C_{60}) 자체 혹은 C_{60} 이 유기 용매에 잘 용해될 수 있도록 설계된 PCBM([6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester) 등이 사용되고 있으며 그 외 단분자로 perylene, PTCBI(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole)등이 사용되고 있다. 이 중에서 C_{60} 의 유도체들은 대체로 반도체 고분자와 복합하여 BHJ(bulk heterojunction) 구조재로 많이 사용되고 있으나 진공 증착법을 이용하여 다층 구조의 소자에도 쓰이고 있다. Perylene, PTCBI등 단분자 물질(Figure I-4)은 다층 구조에 주로 사용된다. 전자받개 물질들은 가시광 영역에서 광 흡수가 적어야 하며 동시에 전자주개와 비교하여 전자 친화도가 커야 되는 조건을 만족해야 한다.

I-3-3. AM(Air mass) 1.5

AM은 지구면의 수직선과 태양의 위치간의 각도의 함수로서 결정되는데 AM 0는 지구의 대기권 전까지의 태양이 지구와 수직으로 위치한 경우로서 태양 상수인 $1,367 \text{ W/m}^2$ 의 세기를 거자며 AM 1.0은 대기권 내의 지구 표면까지의 세기로 약 969 W/m^2 의 세기를 가진다. 또한 AM 1.5와 AM 2.0의 경우는 각각 지구의 수직방향에서 약 48° 와 60.1° 의 위치에 태양이 있는 경우를 말하며 AM 1.5는 약 963 W/m^2 의 세기를 가진다. Figure I-5는 태양의 위치에 따른 빛의 세기를 AM 단위로 나타낸 그림이다.



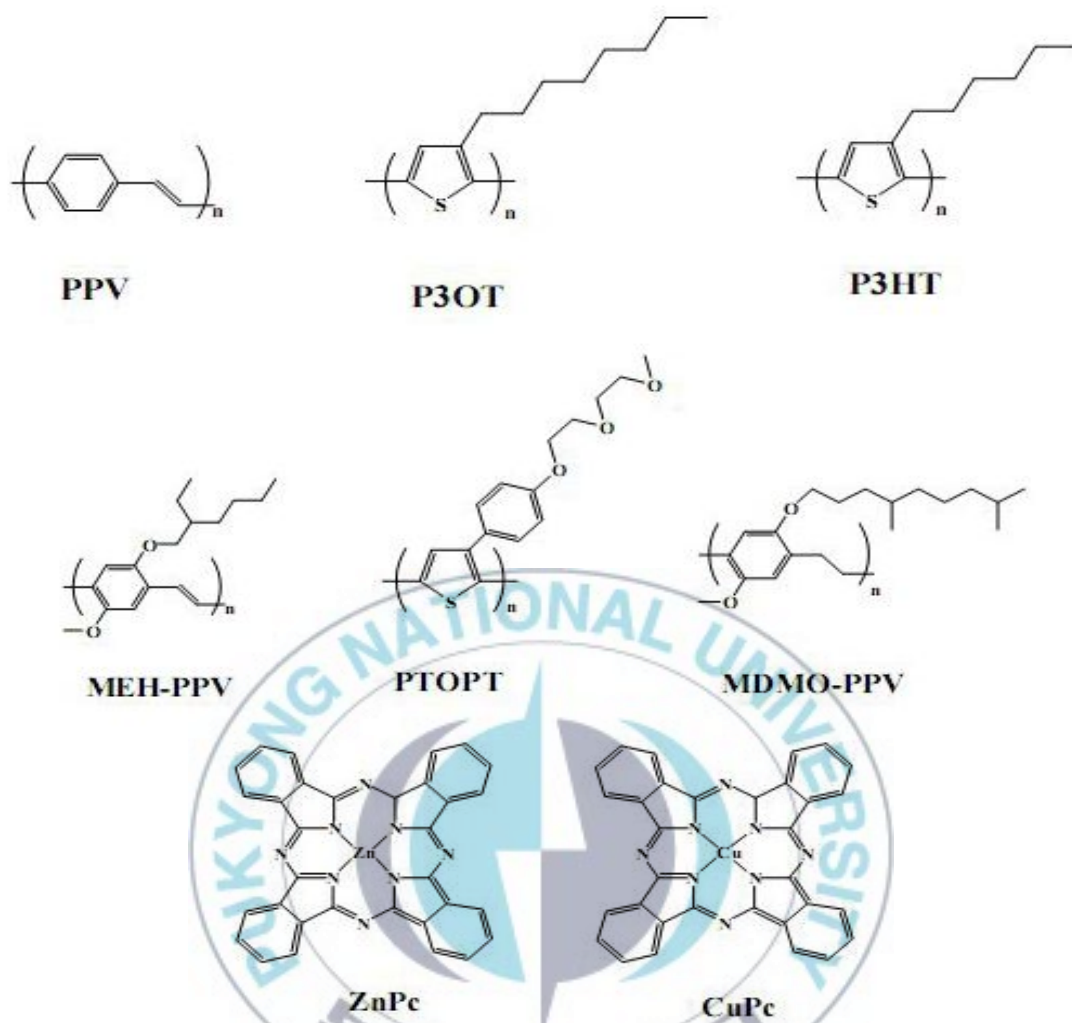
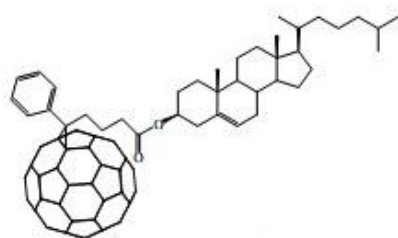
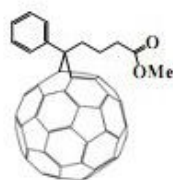


Figure I -3. 다양한 전자주개 물질.



[6,6]PCBCR



[5,6]PC₆₁BM



Buckminsterfullerene



perylene



3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic acid dimide

Figure I -4. 다양한 전자받개 물질.

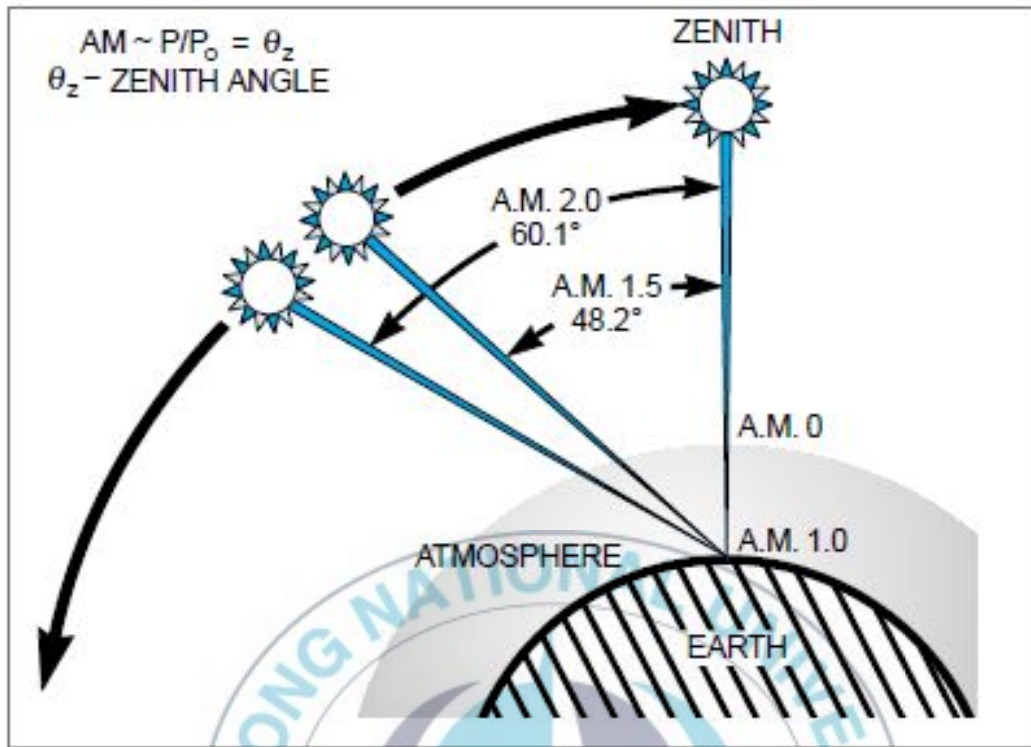


Figure I -5. 태양의 위치에 따른 Air Mass의 변화.

I-3-4. 빛 흡수 및 엑시톤 생성

광활성 층에 빛이 들어오면 반도체고분자는 빛을 받아들여 여기자(exciton)를 생성한다. 반도체 고분자에서는 주 사슬을 이루고 있는 탄소 원자의 최외각 전자 4개 중 3개만이 σ -결합을 이루고 있고 나머지 하나는 P_z 궤도함수를 차지하여 이웃하는 탄소의 P_z 궤도함수와 π 결합을 이루면서 사슬을 따라서 비국소화(delocalization)되어 있다. π 전자(π^* 전자) 파동함수들의 중첩에 의해 이들은 각각 가 전자띠(valence band)와 전도띠(conduction band)를 이룬다. 그리고 가 전자띠와 전도띠 사이의 에너지 간격(E_g)은 무기 반도체의 에너지 간격과 비슷한 1.5~3 eV 정도의 가시광 영역에서의 값을 가진다. 따라서 이 영역에서의 에너지를 가지는 빛을 쬔어주게 되면 π - π^* 전이(π - π^* transition)가 일어나고 이를 통해서 여기자가 생성된다.

I-3-5. 엑시톤의 확산과 분리

일반적으로 유기계 전자주개 물질 내에서의 여기자 확산 거리는 10~30 nm이하로, 필요한 광흡수 층의 두께에 비해 매우 작기 때문에 유기계 태양 전지의 효율을 제한하는 근본적인 요인이 되고 있으며 bulk-heterojunction 구조는 이 한계를 극복하는 하나의 좋은 수단이 되고 있다. 생성된 여기자는 임의의 방향으로 확산하다가 전자받개 물질과의 계면(interface)을 만나면 각각 전자와 정공으로 분리되고 그렇지 못하면 매우 빠른 시간 내에 재결합하여 그 에너지 차이를 빛으로 내어 놓게 된다. 이것이 형광(photoluminescence, PL)이다. 이러한 점에서 전자주개와 전자받개 사이에서 일어나는 매우 빠른 광 여기 전하 이동현상은(Figure I-6) 전자와 정공의 재결합을 극복할 수 있는 큰 수단이 된다. 반도체 고분자가 빛을 흡수하

여 전자-정공 쌍을 생성시켰을 때, 이웃에 전자 친화도가 매우 큰 전자받개 물질이 위치하고 있다면 일부 전자-정공 쌍의 재결합에도 불구하고 전자받개 물질이 전자를 강하게 잡아당겨 효과적으로 전자-정공의 분리가 일어나게 된다. 이때, 발생하는 전자의 이동은 매우 빠르며 실험적으로 45 femto초 이내에 일어나는 것으로 확인되었다. 이동한 전자는 전자받개 내에서 격자 이완으로 인하여 오랫동안 머물러 있다가 반도체 고분자로 되돌아가는데, 그 시간은 수 mili초 정도 걸린다. 따라서 정량적으로 광 여기 전하 이동현상 현상은 전자 이동과 이동한 전자가 되돌아오는데 걸리는 시간의 큰 차이에 기인하며, 결과적으로 생성된 전자는 전자받개의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위로 이동하게 되고 정공은 고분자 사슬에 남게 된다. 따라서 D/A(donor/acceptor) 복합재에서 전하 분리와 재결합에 걸리는 비대칭적인 시간차는 반도체 고분자 내의 빠른 전자-정공 재결합을 극복하는 수단이며, 거의 100%에 이르는 광 여기 전하 이동현상 효율과 함께 효과적인 광 전하 생성 방법이 되고 있다.

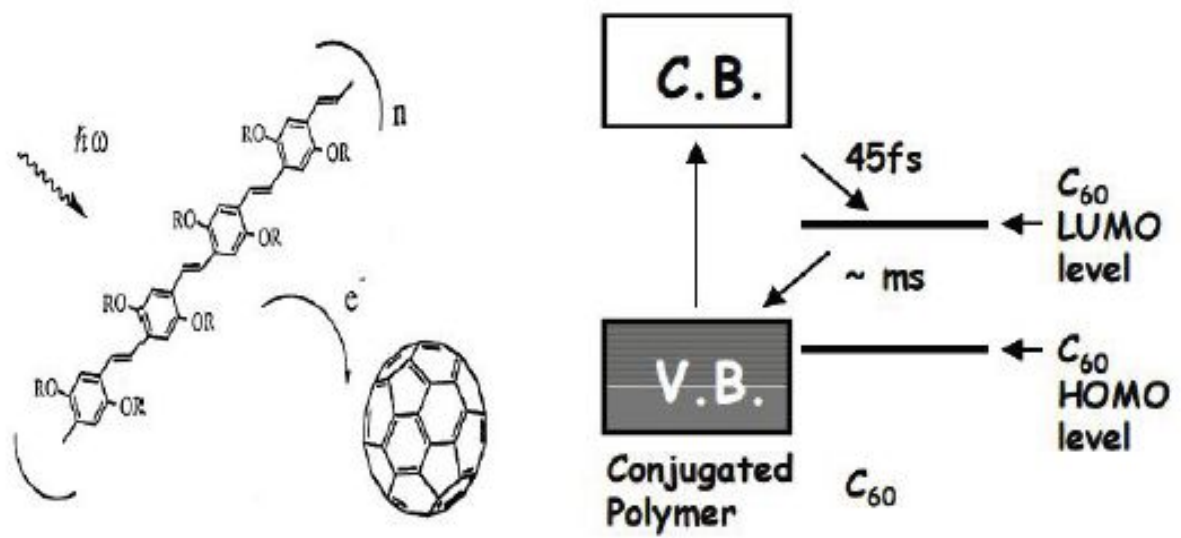


Figure I -6. 광 여기 전하이동 현상.



I-3-6. Bilayer 형

일반적인 유기태양전지의 소자 구조는 무기계 태양전지와 유사한 구조로 되어 있으며, 반도체 고분자인 MEH-PPV나 PPV의 박막위에 C₆₀을 증착시킨 구조를 사용하였다. 초기 효율은 단색광에서 0.1 ~ 0.5% 정도로 매우 낮은 효율을 나타내었다. 이와 비슷한 구조로 높은 전자 친화도를 가진 반도체 고분자를 전자받개로 이용한 고분자/고분자 다층구조 역시 가능하다. 그러나 고분자는 유기 용매에 용해하기 때문에 spin casting시 문제점이 발생하는 단점이 있다.

I-3-7. Bulk heterojunction 형

Figure I-7에 나타낸 것과 같이 bulk hetero-junction 형 구조는 electron donor 인 고분자와 C₆₀이 서로 혼합된 단일층 구조로 되어있으며, 고분자에서 생성된 전자가 electron acceptor 인 C₆₀으로 광 여기 이동을 일으킬 확률이 거의 100% 인 것으로 알려져 있다. 이 현상을 효율적으로 이용하여 태양전지를 제작하려면 전자 주개 물질과 전자 받개 물질 사이의 접촉면적을 최대화 하면서 분리된 두 전하가 trap 없이 전극으로 이동해야 한다.

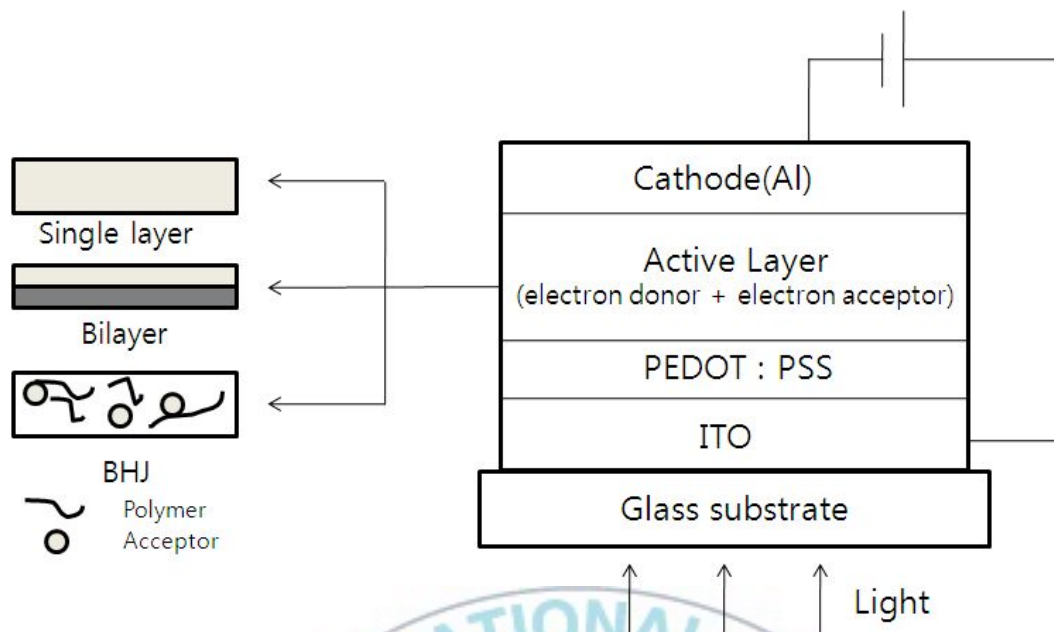


Figure I -7. single layer, bilayer and BHJ 형의 소자구조.



I-3-8. 개방전압(Voc)

개방 전압(open circuit voltage, Voc)은 회로가 개방된 상태 즉 전류가 0 일 때 태양전지의 출력 전압으로 태양전지로부터 얻을 수 있는 최대 출력전압을 의미한다.

$$V_{oc} \leq |LUMO_A - HOMO_D| + \Delta LUMO + \Delta HOMO \text{ ----- (1)}$$

개방 전압(Voc)은 전자 주개 물질과 전자 받개 물질의 에너지 준위와 관계 있는 값으로 다음의 식을 통해 예측 할 수 있다.

I-3-9. 단락전류(Jsc)

Short-circuit current(Jsc)는 회로가 단락된 상태, 즉 외부저항이 없는 상태에서 빛을 받았을 때 나타나는 전류밀도이다. 이 값은 우선적으로 입사광의 세기와 파장분포에 따라 달라지지만, 이러한 조건이 결정된 상태에서는 광흡수에 의해 여기된 전자와 정공이 재결합(recombination)하여 손실되지 않고 얼마나 효과적으로 전지 내부에서 외부회로 쪽으로 보내어지는가에 의존한다. 이 때 재결합에 의한 손실은 재료의 내부 혹은 계면에서 일어날 수 있다. 또한 Jsc를 크게 하기 위해선 태양전지 표면에서의 태양 빛의 반사를 최대한으로 감소시켜야한다. 가능한 모든 파장의 빛을 흡수하기 위해선 반도체의 band gap 에너지가 작을수록 유리하지만 그렇게 되면 Voc도 감소하게 되므로 적절한 band gap을 가진 재료가 필요하다.

I-3-10. 충전인자(FF)

Fill factor(FF)는 주어진 Figure I-8과 같이 최대 전력 점에서의 전류밀도와 전압 값의 곱을 Voc와 Jsc의 곱으로 나눈 값이다. 따라서 fill factor는

빛이 가해진 상태에서 J-V곡선의 모양이 사각형에 얼마나 가까운가를 나타내는 지표이다. 태양전지의 효율 η 은 전지에 의해 생산된 최대 전력과 입사광 에너지 (P_{in})사이의 비율로 나타내어진다. 이상적인 I-V curve에 대하여 태양전지의 I-V curve가 얼마나 가까운 모습인지를 나타내는 척도로 출력 = 전류 $\cdot$ 전압을 이용하여 곡선 내의 가장 큰 면적($I_p \cdot V_p$)의 넓이를 이상적인 면적($V_{oc} \cdot I_{sc}$)으로 나누어 준 값이다.

$$FF = \frac{(I_p \cdot V_p)}{(I_{sc} \cdot V_{oc})} = \frac{P_{max}}{(I_{sc} \cdot V_{oc})} \text{ ----- (2)}$$

I-3-11. 변환효율(PCE, η)

태양 전지의 변환 효율(power conversion efficiency, PCE)은 태양전지의 성능을 나타내는 가장 중요한 인자로 입사된 태양에너지에 대한 태양전지에서 출력된 에너지의 비로 정한다. Figure I-8에서 이상적인 I-V curve를 나타내고 있다.

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

P_{in} 은 입사된 태양광에너지로 AM 1.5조건 일 때는 100 mW/cm^2 이고 $FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}$ ($= I_{max} \cdot V_{max} = P_{max}$)의 값은 태양전지의 출력 전력이다.

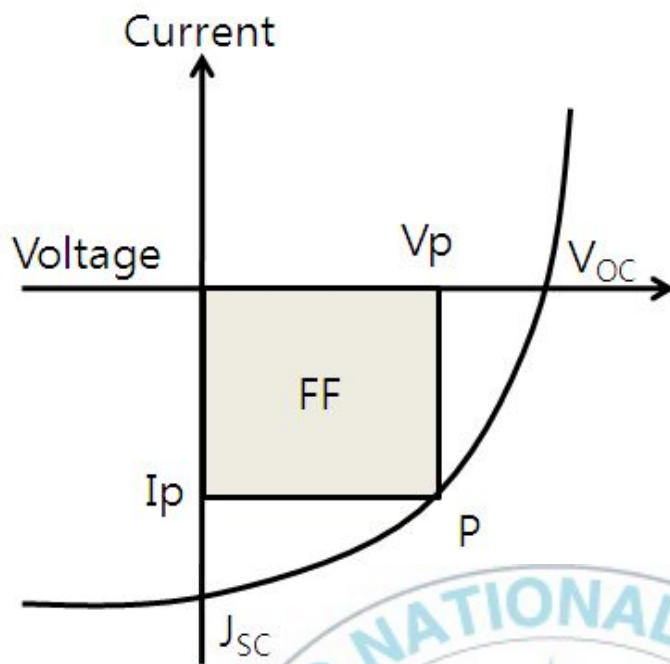
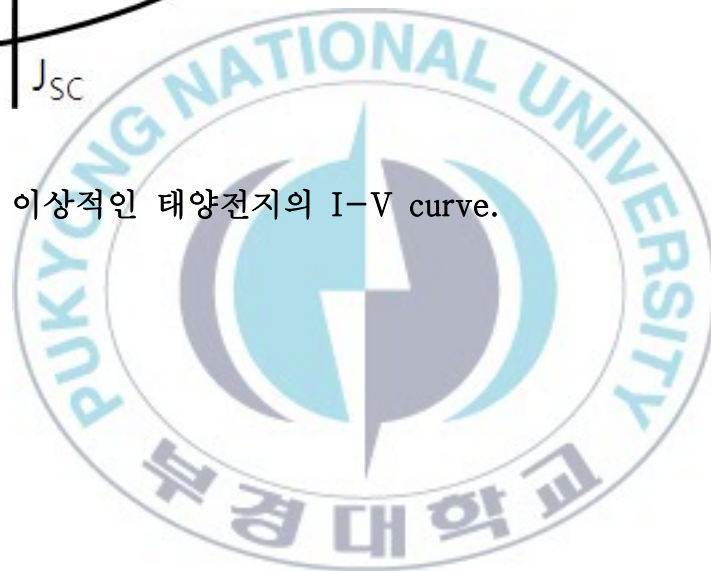


Figure I -8. 이상적인 태양전지의 I-V curve.



Chapter II. Synthesis and electro-optical properties of π -conjugated polymers based on 2-fluorene-9-ylidene-malononitrile

II-1. 서론

지난 40여 년간 고분자 화학은 인간 생활의 실용적인 면에 지대한 영향을 끼쳐 왔다. 고분자를 연구하는 데는 화학, 공업화학, 물리학, 기계공학, 재료공학, 섬유공학 등 많은 분야의 연구자들이 관여하며 연구개발에 노력해 왔다, 특히 고분자는 가공이 쉽고, 금속에 비해 가벼우며 원료가 상업적으로 저렴하여 많은 종류의 고분자들이 만들어지고 있는 반면, 강도가 약하고 전기 전도도와 열전도도가 낮은 부도체의 성질을 보인다. 1970년 후반 미국 펜실베이니아 대학의 A. J. Heeger 교수와 A. G. MacDiarmid 교수연구팀에서 일본의 H. Shirakawa 교수가 합성한 polyacetylene, $(CH)_x$ 필름에 할로젠 원소들을 도핑(dopping)하여 전기전도도(electro conductivity)가 급격히 증가하는 부도체-금속 상전이 현상이 발견한 이 후 전도성 고분자(conducting polymer)가 본격적으로 학문과 연구 대상으로 관심을 끌게 되었다^[6]. 1990년 들어서 poly(p-phenylenevinylene) (PPV) 막막을 이용한 고분자 전기발광소자(polymer light emitting diode, PLED)를 개발한 후에는 π -공액 고분자의 우수한 반도체적 특성을 이용한 다양한 광전자 소재를 개발하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이는 액정디스플레이 (LCD)를 대체할 수 있는 새로운 평판 디스플레이 기술로 큰 관심을 끌고 있다. 뿐만 아니라 도핑된 polyaniline을 투명 금속 전극으로 사용하고, poly(2-methoxy-5-2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene(MEH-PPV)를 발광 층으로 이용한 플라스틱 LED를 개발하여 새로운 용도의 광원으로 관심을 끌고 있다. P-형 고분자(MEH-PPV)^[7]에 n-형 고분자(CN-PPV)^[8]을 블렌딩 하거나 C_{60} 을 도핑 하여 광다이오드(photodiode) 및 태양전지(organic photovoltaics,

OPVs)를 개발하였다. 이와 같이 만든 태양전지의 에너지 변환 효율은 약 3%로써 아직 비정질 실리콘을 사용한 태양전지의 최고 성능에는 미치지 못하지만 대형 박막 구조의 태양전지를 낮은 가격으로 쉽게 만들 수 있다는 점에서 큰 주목을 받고 있다^[9]. 청색 발광 고분자로 잘 알려진 polyfluorene(PF)은 그 단위체인 fluorene이 산화에 의하여 fluorenone으로 변화되어 PF의 발광 영역이 녹색영역으로 이동 한다는 연구 보고가 있다^[10].

본 연구에서는 이러한 현상을 이용하여 장파장 영역의 빛을 흡수하는 fluorenone을 기본으로 하는 공액결합 고분자인 PFone와 PF2CN를 합성하였다 (Scheme 1). Nitrile이 치환된 공액이중결합 고분자의 흡수 및 발광 영역은 nitrile이 치환되지 않은 고분자에 비하여 더욱 장파장으로 이동하는 것으로 알려져 있다^{[8],[11]}. 따라서, fluorene의 carbonyl을 malononitrile로 치환시킨 PF2CN의 흡수 및 발광 영역은 두 개의 nitrile group 의하며 PFone보다 장파장으로 이동될 것이 예상된다. 이러한 고분자는 PLED 및 OPVs에 응용이 가능할 것이다^[12]. 본 연구에서는 위와 같은 이론들을 근거로 하여 공액 결합 (π -conjugation)의 길이를 증가 시켜 넓은 흡수영역을 갖는 새로운 고분자들의 합성과 광학적, 전기화학적 특성에 대하여도 논의하였다.

II-2. 실험

II-2-1. 측정

400 MHz ¹H-NMR 스펙트럼(JNM ECP-400, JEOL사)과 Liquid Chromatography type Mass Spectrometry (Applied Bio systems)과 Macro and Micro Elemental Analyzer (Vario macro/micro, Elementar)를 사용하여 각각의 단량체 구조를 확인하였다. UV-Vis 분광광도계(CARY 100 CONC)와 HITACHI사의 F-4500를 사용하여 중합체의 흡수 및 발광 스펙트럼을 측정하였다. 단량체의 녹는점은 Stanford Research Systems사의

Stanford Mode MPA-100을 사용하여 측정하였다. 분자량 측정은 Waters사의 510펌프, 컬럼 오븐, 410 RI 검출기를 이용하였다. 이동상은 chloroform을 사용하였으며, 컬럼은 polystyrene standard를 이용하여 calibration하였다. 순환 전압 전류법(potentiostat 362, EG & G)은 기준 전극으로 Ag/Ag⁺ (0.1M Bu₄NPF₆ in MC), 보조 전극으로 Pt coil을 각각 사용하고 지지전해질은 Bu₄NPF₆ (0.1 M)이 용해된 MC 용액을 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 mW/cm²)조건을 맞추어 주었다. I-V 특성은 Source Measure Unit (KEITHLEY Model 2400)을 이용하여 측정하였다.

II-2-2. 단량체 및 고분자 합성

모든 시약은 Aldrich 사 또는 TCI 사의 제품을 사용하였다.

1,4-Bis-dodecyloxy-2,5-divinyl-benzene은 문헌에 따라 정제하여 사용하였다^[11].

II-2-3. 2-(2,7-Dibromo-fluoren-9-ylidene)-malononitrile의 합성 (1)^[13-15]

2,7-Dibromofluorenone 1.50 g(4.44 mmol)과 malononitrile 1.02 g(15.4 mmol)을 넣어 N₂ 분위기하에서 정제된 methylene chloride(MC)를 100 mL 넣어 상온에서 1 시간 교반하여 용해시켰다. 단량체들이 용해된 후 titanium tetrachloride(TiCl₄)를 7.77 mL(55.9 mmol)를 천천히 주입시키고 pyridine

2.11 mL(26.6 mmol)를 천천히 주입시킨 다음 24 시간 교반시켰다. 반응 후 vacuum rotary를 사용하여 용매 제거 후 1.0 N의 HCl(100 mL) 첨가하여 여과시킨 methanol로 재결정하여 빨간색의 생성물을 얻었다. (수율: 70.2%), mp: 213–214 °C. MS [M+, m/z]: 386 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.45 (s, 2H), 7.70–7.68 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.46–7.44 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), Anal. Calcd for C₁₆H₆Br₂N₂: C, 49.78; H, 1.57; N, 7.26. Found: C, 42.47; H, 1.88; N, 5.90.

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

화합물 benzene-1,4-dicarbaldehyde의 합성은 참고문헌 11의 방법에 의하여 합성하였다. 0 °C에서 정제된 50 mL THF에 methyl triphenyl phosphoniumbromide (7.89 g, 22.0 mmol)를 넣어준다. n-BuLi (17.5 mL, 21.0 mmol, 1.2 M in hexane)을 천천히 적가한 후 상온에서 30 분 교반한다. Anhydrous THF를 50 mL 더 가한 후 2,5-bisdodecyloxy-benzene-1,4-dicarbaldehyde (5.03 g, 10.0 mmol)를 넣어주고 4 시간 동안 환류 시킨다. 반응혼합물을 diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 methanol로 재결정하여 백색의 고체 화합물을 얻었다. 4.02 g (80.6%), mp: 62.5 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 7.05 (dd, *J*₁=11.1 and *J*₂=6.7 Hz, 2H), 6.99 (s, 2H), 5.73 (dd, *J*₁=16.3 and *J*₂=1.4 Hz, 2H), 5.26 (dd, *J*₁=9.8 and *J*₂=1.4 Hz, 2H), 3.96 (t, *J*=6.5 Hz, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 1.31 (m, 32H), 0.88 (t, *J*=6.8 Hz, 6H) 6.73 (s, 2H): MS (M+, m/z); 498 Anal. Calcd for C₃₄H₅₈O₂ C, 81.87; H, 11.72; O, 6.41 Found C, 81.85; H, 11.77.

II-2-5. 2,7-Bis-(3-hexyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-one의 합성(3)

2,7-Dibromofluorenone 1.50 g(4.44 mmol)과 2-(3-hexyl-thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane 3.23 g(10.9 mmol)을 넣어 tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (5.54 mg, 5.0 μ mol)을 toluene (15 ml)에 용해 시켜 10 분간 환류 시키고 tetraethylammonium hydroxide solution (5.5 ml, 20 wt.% in water)을 넣어주고 다시 12 시간 동안 환류 시킨다. 반응 후 혼합물을 ethyl acetate로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 methanol로 재결정하여 백색의 주황색 화합물을 얻었다. 1.7 g(75%). mp: 160.5 $^{\circ}\text{C}$. MS [M^+ , m/z]: 512.00 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.89 (s, 2H), 7.70 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=7.7$ Hz, 2H) 2.62 (t, $J_1=7.3$, $J_2=8.1$ Hz, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.31 (m, 12H), 2.62 (m, 6H), Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{OS}_2$: C, 77.30; H, 7.08; S, 12.51 Found: C, 77.22; H, 7.09; S, 12.46

II-2-6. 2,7-Bis-(5-bromo-3-hexyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-one의 합성(4)

화합물(3) (0.5 g, 0.97 mmol)을 무수 DMF, 20 ml에 용해시킨다. N-bromosuccinimide(NBS) (0.39 g, 2.24 mmol)를 one-portion으로 넣고, 상온에서 6 시간 동안 교반 시켰다. 증류수를 넣어 고체화합물을 필터한 후 고체 화합물을 DMF로 재결정하여 주황색 고체 화합물을 얻었다 0.6 g(91%) mp: 168.5 $^{\circ}\text{C}$, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 8.11 (s, 2H), 7.13 (d, $J=4.2$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J=4.0$ Hz, 2H) 2.75 (s, 6H) : MS (M^+ , m/z,); 670.00, Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{OS}_2$: C, 59.11; H, 5.11; S, 9.564 Found: C, 58.82; H, 5.09; S, 9.51

II-2-7. 2-[2,7-Bis-(5-bromo-3-hexyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-

ylidene]-malononitrile의 합성(5)

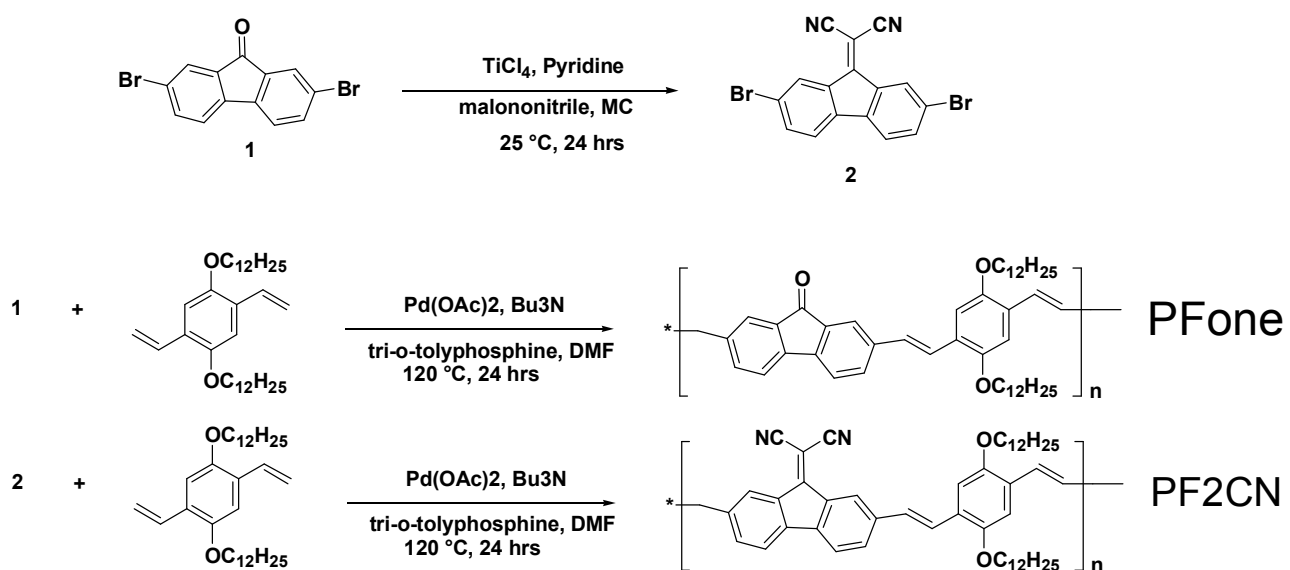
화합물(4) 1.0 g(1.49 mmol)과 malononitrile 0.59 g(8.94 mmol)을 넣어 N₂ 분위기하에서 정제된 methylene chloride(MC) 70 mL를 넣어 상온에서 1 시간 교반하여 용해시켰다. 단량체들이 용해된 후 TiCl₄를 6 mL(54.5 mmol)를 천천히 주입시키고 pyridine 2.11 mL(26.6 mmol)를 천천히 주입시킨 다음 24 시간 교반시켰다. 반응 후 vacuum rotary를 사용하여 용매 제거 후 1.0 N의 HCl(100 mL) 첨가하여 여과시킨 methanol로 재결정하여 빨간색의 생성물을 얻었다. (수율: 70.2%). mp: 172.5 °C. MS [M⁺, m/z]: 718.00 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 7.81 (s, 2H), 7.61(d, *J*=5.9 Hz, 2H), 7.49 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 2.56 (t, *J*₁=7.3, *J*₂=8.1 Hz, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.33 (m, 12H), 0.90 (m, 6H) Anal. Calcd for C₁₆H₆Br₂N₂: C, 49.78; H, 1.57; N, 7.26. Found: C, 42.47; H, 1.88; N, 5.90.

II-2-8. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)-9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl의 합성(6)

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 (dry ice/acetone bath)로 냉각한 후, n-butyllithium(n-BuLi) (4.44 ml, 11.0 mmol, 2.48 M in hexane)을 서서히 적가 하였다. 적가 후 1 시간 동안 상온에서 교반 시켜 주고 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.81 ml, 12.0 mmol)을 넣었다. 상온에서 12 시간 교반 후, diethyl ether로 추출한 다음 증류수로 세척하였다. 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 silica/hexane 계 column에서 정제하였고 hexane으로 재결정하여, 백색 고체 화합물 6을 얻었다. 1.99 g (66%), mp 118 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 7.80 (d, *J*=7.0 Hz, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.71 (d, *J*=7.5

Hz, 2H) 2.05 (t, $J=16.1$, 4H), 1.39 (s, 24H), 1.05 (m, 6H) 0.74 (t, $J=7.16$ Hz, 6H), ^{13}C -NMR (100 MHz, 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 MS (M^+ , m/z); 586.45, 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.





Scheme II-1. 단량체 및 고분자들의 합성.



II-2-9. Poly{2-[2-(2,5-bis-dodecyloxy-4-propenyl-phenyl)-vinyl]-7-methyl-fluoren-9-one} (PFone)의 중합

PFone은 전형적인 Heck coupling 방법에 의하여 중합하였다.^[16] N₂ 분위기 하에서 2,7-Dibromofluorenone (0.17 g, 0.50 mmol)에 정제한 1,4-Bis-dodecyloxy-2,5-divinyl-benzene (0.25 g, 0.50 mmol)을 넣고 3.0 mol%의 palladium acetate[Pd(OAc)₂], tri-*o*-tolylphosphine (0.2 mmol), tributylamine (2.6 mmol)을 각각 넣고 5 mL의 무수 N,N-dimethyl formamide (DMF)에 용해한 후 120 °C의 반응온도 하에서 24시간 교반하여 중합하였다. 반응 혼합물에 1-bromo-4-tert-butyl-benzene (21.3 mg, 0.1 mmol)을 넣어준 후 5 시간 동안 교반하였다. 얻어진 중합용액을 methanol에 뿌려주고 여과시킨 다음 chloroform에 용해시킨 후 10 wt% ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) 수용액으로 처리한다. Chloroform층을 분리한 후 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 다음 vacuum rotary를 사용하여 용매 제거 후 다시 methanol에 재침전한 후 여과하여 짙은 검 붉은색의 중합체를 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 7.83 (br, 2H), 7.63 (br, 2H), 7.55 (br, 2H), 7.20 (br, 2H) 4.07 (br, 4H), 1.90 (m, 45H).

II-2-10. Poly{2-[2-(2,5-bis-dodecyloxy-4-propenyl-phenyl)-vinyl]-7-methyl-fluoren-9-ylidene}-malononitrile (PF2CN)의 중합

화합물 (2) (0.19 g, 0.5 mmol) 과 화합물 (3) (0.25 g, 0.5 mmol)을 사용하여 PFone의 중합방법과 같은 방법으로 중합 및 정제하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 7.75 (br, 2H), 7.65 (br, 2H), 7.36 (br, 2H), 7.35 (br, 2H) 4.09(br, 4H), 1.92 (m, 45H).

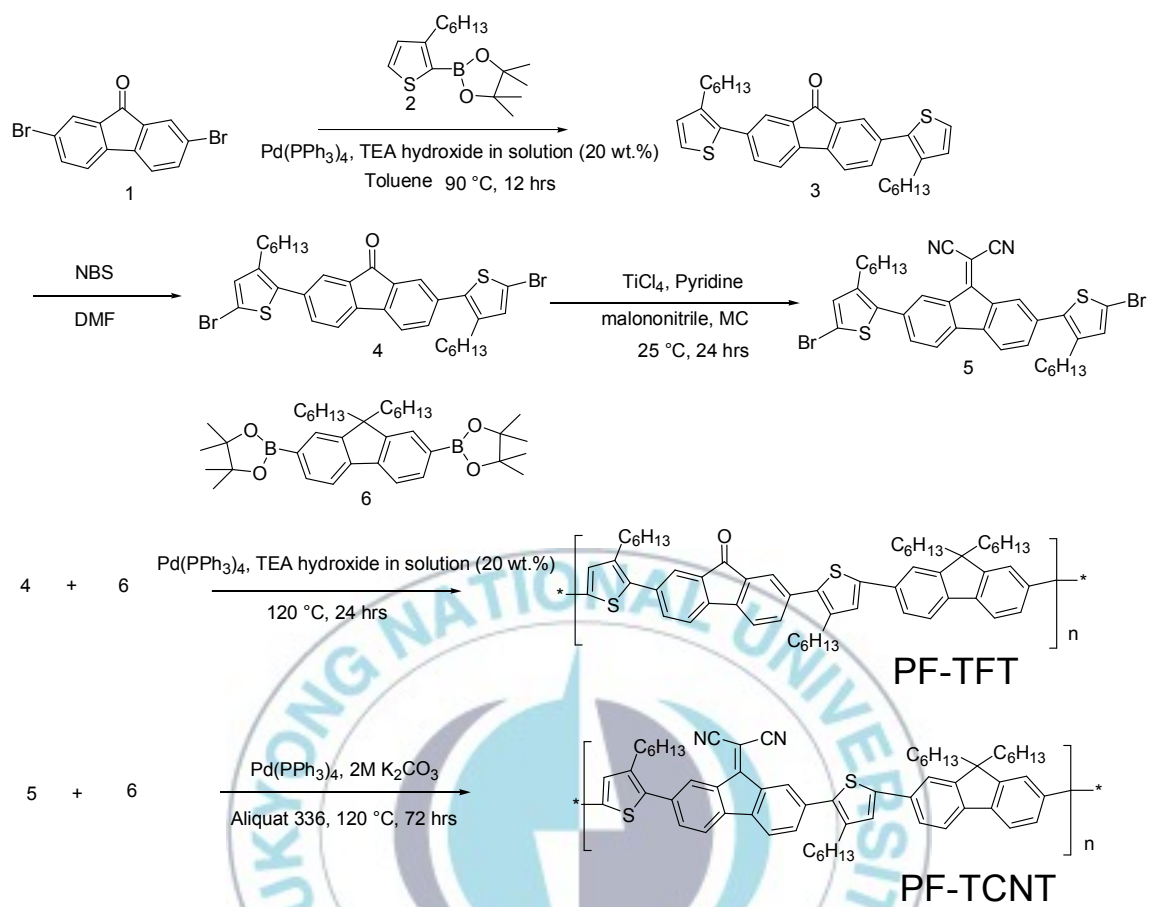
II-2-11. Poly{2-[5-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-3-hexyl-thiophen-2-yl]-7-(3-hexyl-thiophen-2-yl)}-fluoren-9-one (PF-TFT)의 중합

화합물(4) (0.26 g, 0.4 mmol)와 화합물(6) (0.23g, 0.4 mmol)과 tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (5.54 mg, 5.0 μ mol)을 toluene (10 ml)에 용해 시켜 10 분간 환류 시키고 tetraethylammonium hydroxide solution (1.5 ml, 20 wt.% in water)을 넣어주고 다시 3 시간 동안 환류 시킨다. Bromobenzene(0.078 g, 0.05 mmol)을 넣어주고 1 시간 동안 환류 시켜 주고 phenylboronic acid(0.06 g, 0.5 mmol)을 넣어주어 1 시간 동안 환류 시켜 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후 여과하여 chloroform에 용해시켜 palladium제거를 위해 ammonia solution을 첨가하여 교반 한다. Chloroform으로 추출한 다음 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 다시 methanol에 재침전한 후 여과하여 주홍색 고분자를 얻었다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 7.98 (br, 2H), 7.82 (br, 2H), 7.77 (br, 2H), 7.62 (br, 6H), 7.32 (br, 2H), 2.71 (br, 4H), 2.59 (br, 4H), 1.72 ~ 0.76 (m, 52H).

II-2-12. Poly{2-[2-[5-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-3-hexyl-thiophen-2-yl]-7-(3-hexyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-ylidene]-malonitrile (PF-TCNT)의 중합

화합물(5) (0.28 g, 0.4 mmol)와 화합물(6) (0.23g, 0.4 mmol)을 사용하여 PF-TFT의 중합방법과 같은 방법으로 중합 및 정제하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.64 (br, 2H), 7.83 (br, 2H), 7.73 (br, 2H), 7.52 (br, 6H), 7.48 (br, 2H), 2.72 (br, 4H), 2.57 (br, 4H), 1.67 ~ 0.76 (m, 52H).



Scheme II-2. 단량체 및 고분자들의 합성.

II-3. 결과 및 고찰

본 연구에서의 단량체 및 고분자들은 Scheme II-1 및 Scheme II-2의 합성방법에 따라 약 50~90%의 수율을 얻었다. 이렇게 중합한 고분자들의 수 평균 분자량과 중량 평균 분자량은 PFone의 경우 각각 4000과 7000이고 PF2CN은 각각 5000과 8000이며 PF-TFT와 PF-TCNT는 각각 12000과 30000, 6000과 20000이었으며 toluene, chloroform 및 chlorobenzene과 같은 유기용매에 잘 용해되었다. Cyano (-CN)기가 치환되어 있는 공액 이중결합 고분자는 -CN의 삼중 결합으로 인해 흡수 및 발광 영역이 장파장으로 많이 이동함이 보고되어 왔다^[16].

본 연구에서 합성한 PF2CN, PF-TCNT는 두 개의 -CN 기가 치환되어 있어, -CN기가 없는 PFone과 PF-TFT에 비하여 흡수 및 발광 영역이 장파장으로 이동할 것으로 예상했다. 하지만 흡수 특성 측정결과, PFone과 PF2CN의 필름 상에서의 최대 흡수 파장 (Figure II-1)은 410 nm, 410.5 nm이고 PF-TFT, PF-TCNT(Figure II-2)은 406 nm, 408 nm로 최대 흡수 파장이 거의 유사하였으며, 또한 흡수스펙트럼의 edge로부터 산출한 PF2CN의 밴드갭 에너지는 2.36 eV로, PFone의 밴드갭인 2.06 eV보다 오히려 크다. 마찬가지로 PF-TCNT의 밴드갭 에너지는 2.66 eV로, PF-TFT의 밴드갭인 2.06 eV보다 크게 측정되었다. Figure II-3의 발광 스펙트럼에서 나타난 것과 같이 PFone과 PF2CN의 최대 발광 피크는 633 nm, 635 nm로 관측되었고 PF-TFT와 PF-TCNT의 최대 발광피크는 각각 584 nm, 610 nm를 나타내었다(Figure II-4). 흡수 영역에서와 같이 발광 영역에서도 두 가지의 고분자는 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 -CN기의 위치와 고분자 사슬의 연결 위치에 의한 영향이라 사료된다. 고분자 사슬은 2-fluoren-9-ylidene-malononitrile의 2, 7번 위치로 연결되어 있으므로 공액 이중 결합이 -CN기 까지 공명을 하지 못하기 때문이라 사료된다. 만약 3, 6번 위치로 연결되어 있다면 -CN기 까지 공명을 할 수 있으므로 더

욱 긴 공액이중결합을 할 수 있으리라 판단된다.^[17]



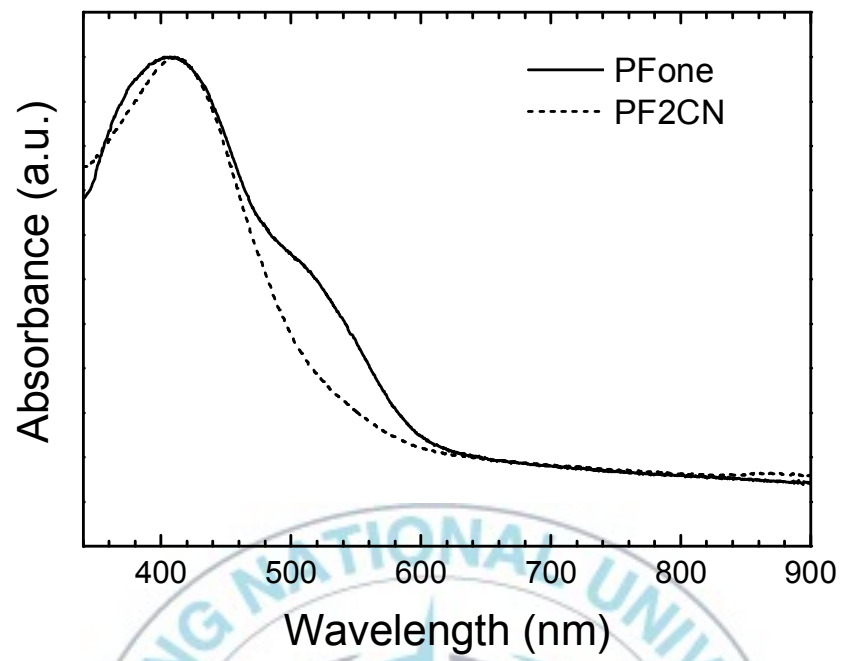


Figure II-1. PFone과 PF2CN의 흡수 스펙트럼.

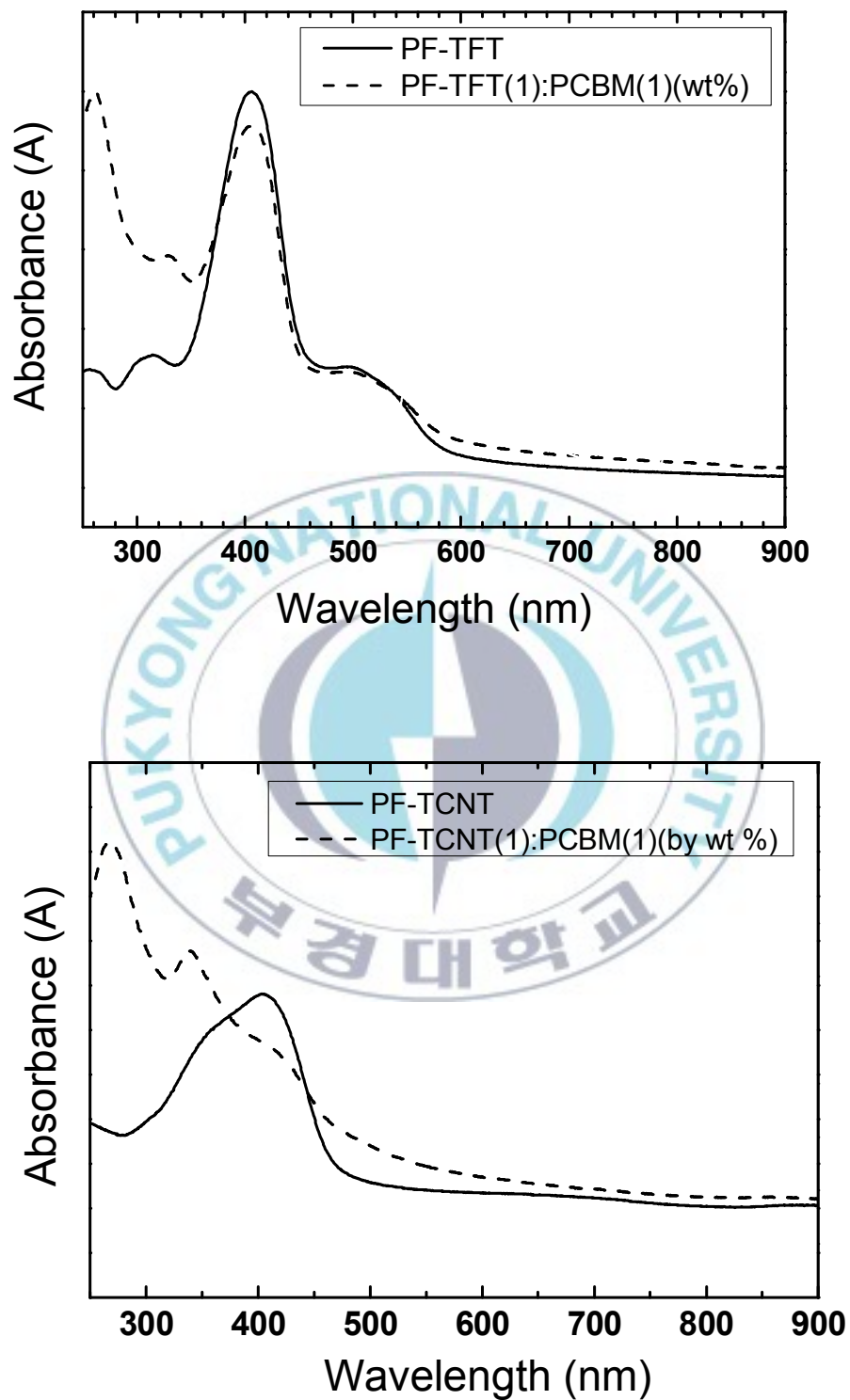


Figure II-2. 고분자 및 블렌드[with PCBM(1:1 by weight)]의 흡수 스펙트럼.

Figure II-5, II-6에서는 고분자들의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 알기 위해서 순환전압전류법(Cyclic voltammogram, CV)을 이용하여 측정하였다. HOMO 및 LUMO 에너지 준위는 전공 속 자유 전자의 에너지 준위를 기준(0 eV)으로 나타낸다.^[18] 따라서 CV법으로 측정한 산화 환원 전위를 전공 에너지 준위를 기준으로 하는 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위로의 환산이 필요하기 때문에 ferrocene의 redox potential을 실험하여 전위를 확인하였다.^[19] PFone의 경우 환원에 대한 onset potential은 ferrocene에 대하여 -1.45 V, -1.71 V이고 PF2CN은 -1.34 V, -1.71 V로 나타내었고 PF-TFT의 환원에 대한 onset potential -1.34 V, -1.56 V 이고 PF-TCNT는 -1.34 V, -1.56 V로 나타내었다. 환원 onset전압에 의하여 계산한 PFone과 PF2CN의 LUMO energy level은 각각 -3.35 eV, -3.46 eV이고 PF-TFT, PF-TCNT는 각각 -3.46 eV, -3.80 eV로 관측되었다. HOMO 에너지 준위를 알기 위해 전극 전위를 (+) 방향으로 계속 증가시켰지만 산화가 일어나지 않아 LUMO energy level과 흡수스펙트럼의 흡수 edge로부터 계산 하여 HOMO energy level을 알 수 있었다. PFone과 PF2CN의 HOMO energy level은 -5.41 eV, -5.82 eV로 관측되었고 PF-TFT, PF-TCNT는 각각 -5.52 eV, -6.46 eV로 나타내었다. 일반적으로 LUMO energy level은 전자 받개의 세기에 따라 영향을 미치게 된다. 강한 전자 받개를 가지면 높은 전자친화도를 가지기 때문에 LUMO energy level은 낮은 값을 나타낸다. 각 고분자들의 LUMO energy level을 비교한 결과, PFone과 PF-TFT보다는 PF2CN과 PF-TCNT가 낮은 값을 나타냈다. 이는 PFone과 PF-TFT에 있는 carbonyl기 보다 PF2CN과 PF-TCNT에 있는 Cyano (-CN)기가 강한 전자 받개이기 때문이라 사료된다.

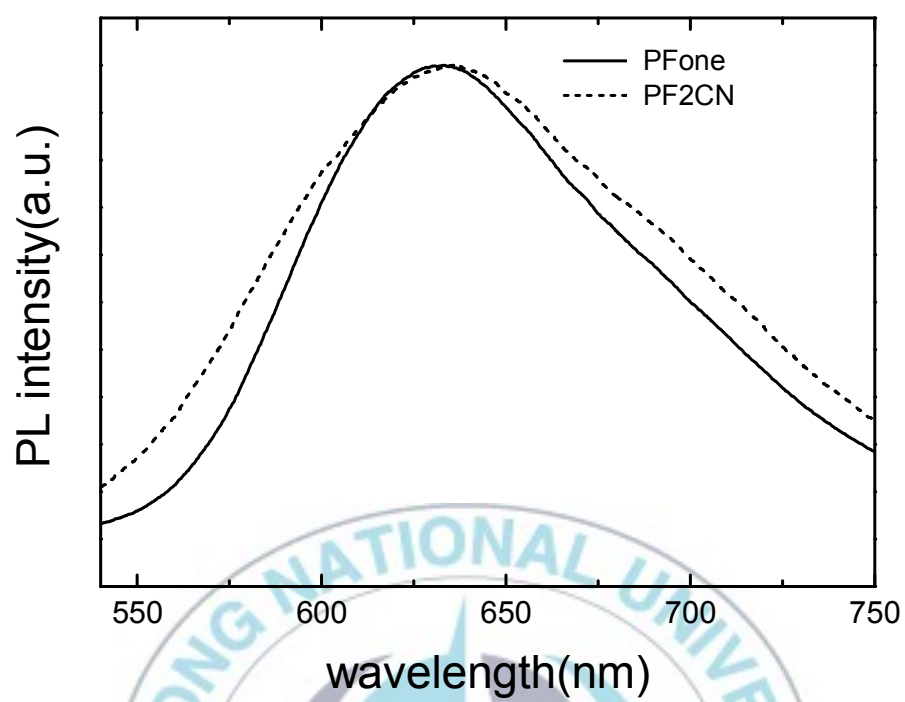


Figure II-3. PFone과 PF2CN의 형광 스펙트럼.

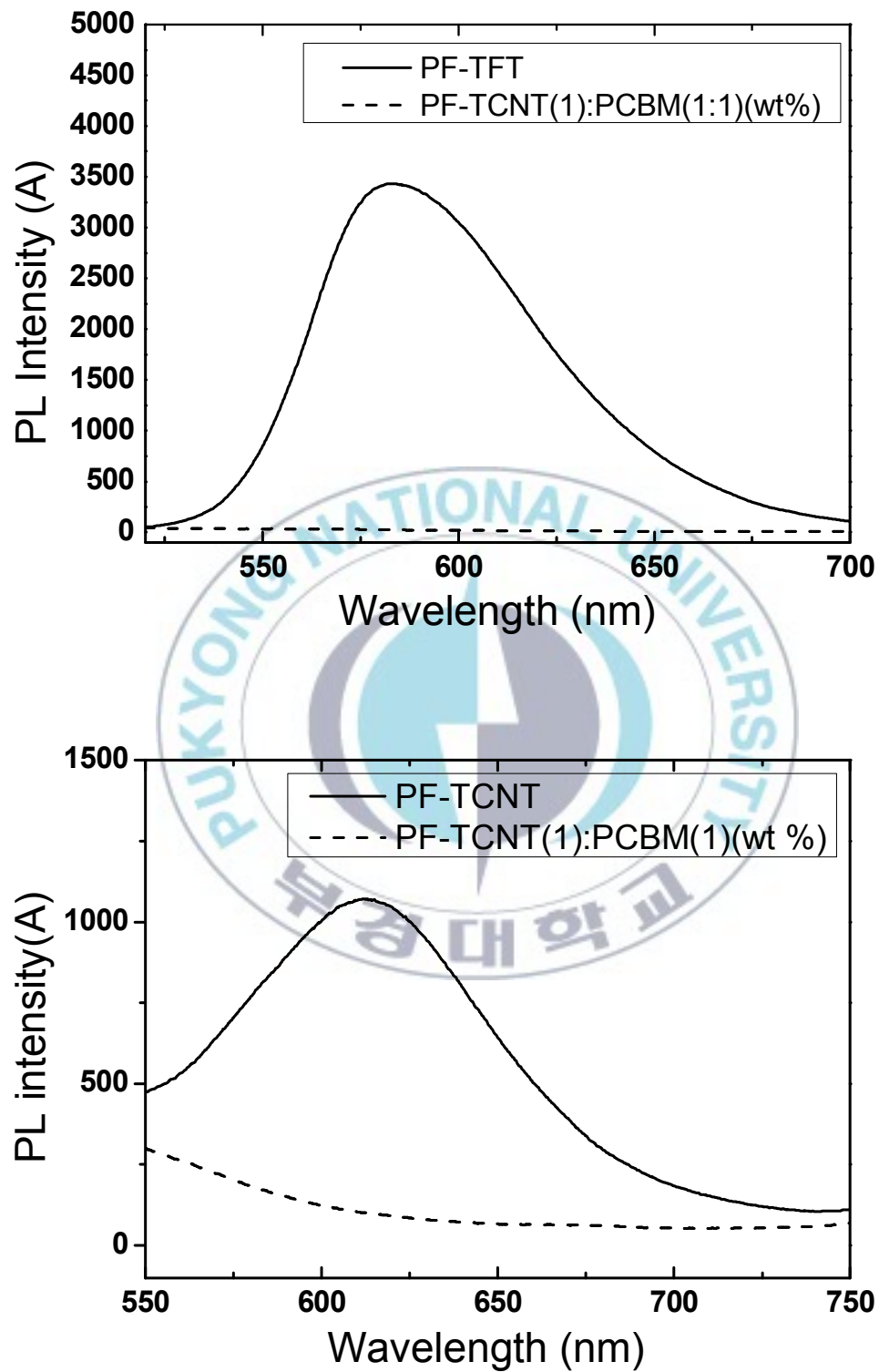


Figure II-4. 고분자 및 블렌드[with PCBM(1:1 by weight)]의 형광스펙트럼.

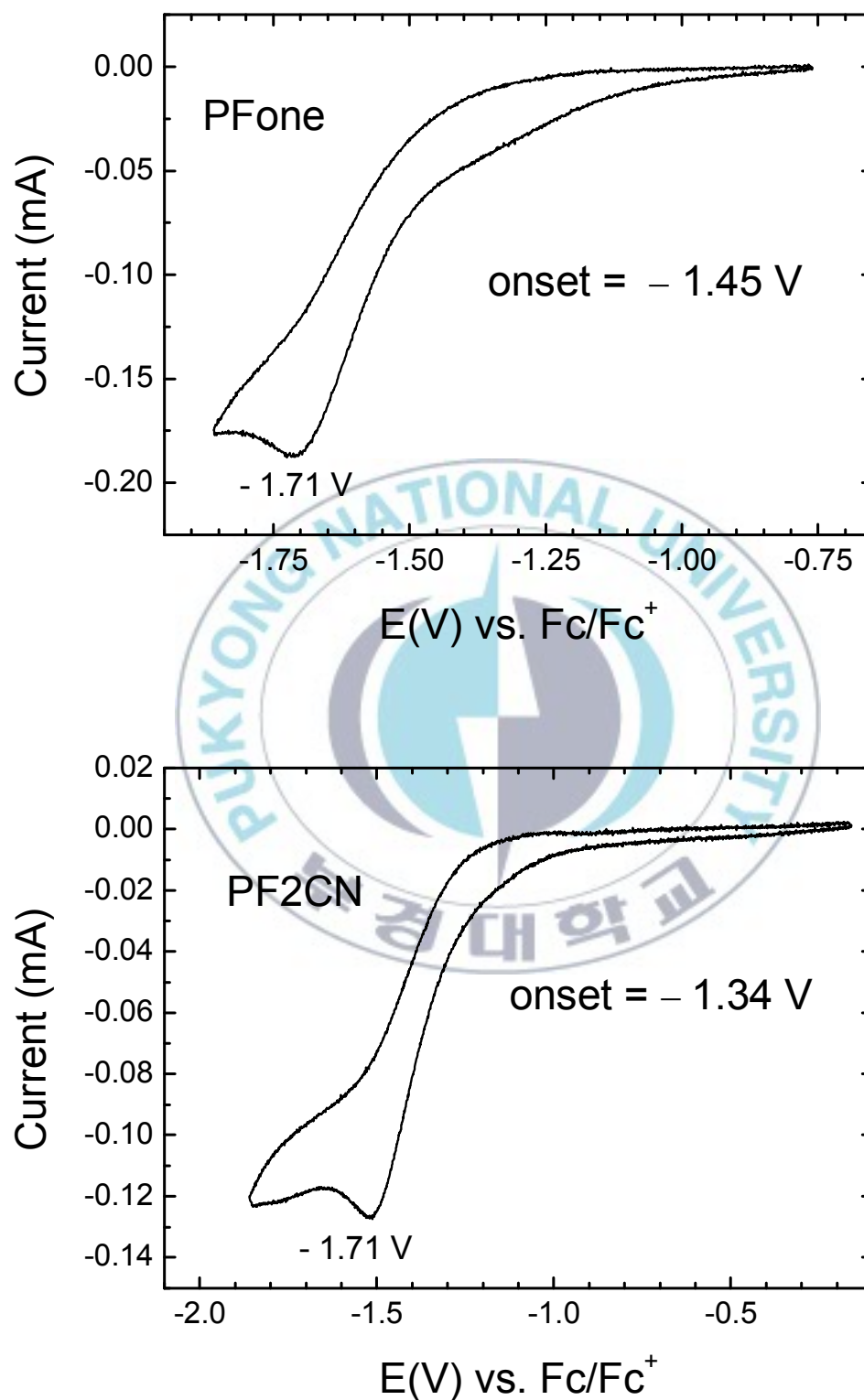


Figure II-5. PFone과 PF2CN의 CV 스펙트럼.

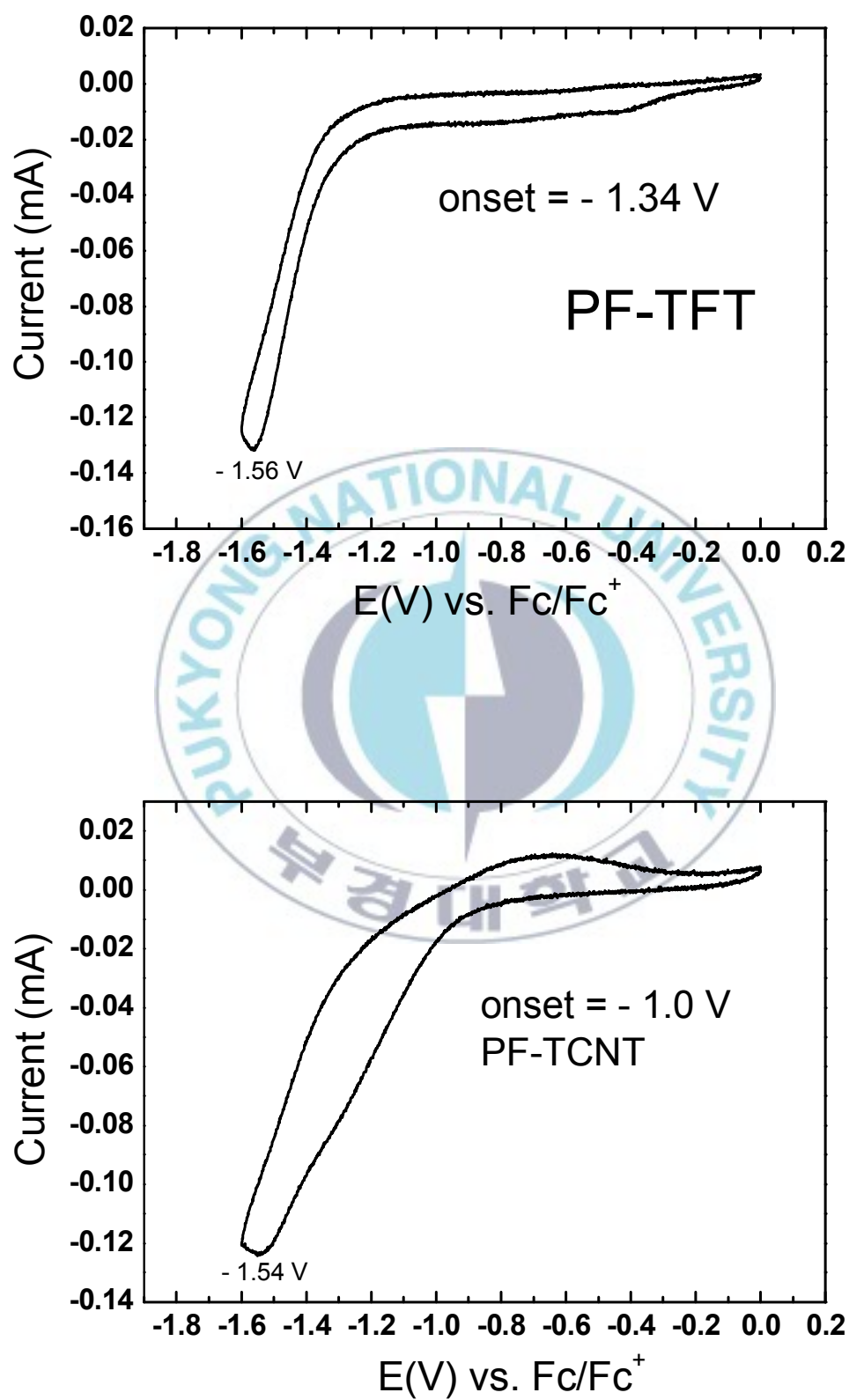


Figure II-6. PF-TFT과 PF-TCNT의 CV 스펙트럼.

Table II-1. 고분자들의 광전기적 특성.

	UV _{max} (nm)	PL _{max} (nm)	HOMO (eV) ^a	LUMO (eV) ^b	E _{gap} (eV) ^c	E _{red, onset} (V) ^d E _{red, peak} (V)
PFone	410	633	-5.41	-3.35	2.06	-1.45
PF2CN	410.5	635	-5.82	-3.46	2.36	-1.34
PF-TFT	406	584	-5.52	-3.46	2.06	-1.34
PF-TCNT	408	610	-6.46	-3.80	2.66	-1.01

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. Fc/Fc⁺



II-4. 결론

Fluorne 및 2-fluoren-9-ylidene-malononitrile과 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene을 기본으로 한 새로운 공액 이중결합고분자인 PFone과 PF2CN을 Heck coupling 방법을 이용하여 중합하였고, PF-TFT과 PF-TCNT는 Suzuki coupling 방법을 이용하여 중합하였다. PFone과 PF2CN의 HOMO energy level은 각각 -5.41 eV, -5.82 eV이고 LUMO energy level은 각각 -3.35 eV, -3.46 eV로 나타내었다. PF-TFT, PF-TCNT의 HOMO energy level은 각각 -5.52 eV, -6.46 eV이고 LUMO energy level은 각각 -3.46 eV, -3.80 eV로 관측되었다. PFone과 PF2CN의 밴드 갭 에너지는 각각 2.06 eV, 2.36 eV로 나타내었고, PF-TFT, PF-TCNT의 밴드 갭 에너지는 각각 2.06 eV, 2.66 eV로 관측되었다. 따라서 PFone과 PF2CN, PF-TFT와 PF-TCNT는 유기 태양전지의 전자 주개 재료로 사용될 수 있으리라 사료되어 ITO가 코팅된 유리판에 BHJ형의 소자들을 각각 제작[ITO/PEDOT:PSS/polymer(1):PCBM(2)/Al]하여 광전변환 특성을 측정하였으나 예상만큼 저효율이 관측되었다. 이는 각 고분자들의 흡수영역대가 단파장영역에서 많은 흡수를 하기 때문에 장파장 영역대가 많은 태양광 스펙트럼과의 겹침이 적어 저효율을 가지리라 사료된다.

Chapter III. Synthesis and Photovoltaic properties of copolymers based on 4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo[2,1,3]thiadiazole and 9,10-dialkoxyphenanthrene

III-1. 서론

태양전지는 태양광을 전기에너지로 직접 전환하는 발전소자로서 미래 청정 재생에너지원이다. 인류는 지금까지 석유를 주 에너지원으로 사용하고 있으며 배럴당 30불 정도로 저가였던 원유가는 2004년을 마지막으로 시작하여 70불 수준으로 상승하고 있으며 앞으로 계속 오를 전망이다. 유가 상승의 원인으로 매장량의 한계를 들 수 있다. 석유는 10 ~ 20년 안에 지속적인 생산량이 감소하여 약 40 ~ 50년 후가 되면 고갈이 될 것이며 유가는 최대 200불까지 오를 것이라는 전망이 나오고 있다. 이와 더불어 석유, 석탄과 같은 화석연료는 연소할 때 생성되는 온실가스로 인하여 많은 공해를 발생시키고 온실효과에 의한 지구 온난화를 초래하여 평균 온도 상승, 해수면의 상승 등 자연 재앙을 야기하고 있기 때문에 대체에너지에 대한 필요성이 증가되고 있다. 이러한 대체에너지 중 태양에너지는 가장 깨끗하고 오랜 기간 사용할 수 있는 에너지 부족 사태를 방지할 수 있는 하나의 해결책이 될 것이다. 청정대체에너지인 태양энер지를 전기에너지로 변환시켜 주는 태양전지의 효율 향상을 위해 많은 과학자들이 연구와 노력을 기울이고 있다.

본 연구에서는 4,7-dithiophen-2-yl-benzo(2,1,3)thiadiazole을 기본(key monomer)으로 하여 9,10 alkoxy-phenanthrene 유도체와 Stille coupling^[20] 중합법과 Suzuki coupling^[21] 중합법을 이용하여 새로운 공중합체를 합성하였다. 우수한 electron accepting 특성을 가지고 있는 4,7-dithiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole에 편편한 구조와 electron donating 특성이 있는 alkoxy-phenanthrene 유도체를 공중합 함으로써 분자간의 π -stacking을 향상시켜 charge transfer 및 morphology를 개선하고자

하였다. 새로운 electron donor 고분자 물질들은 대표적인 electron acceptor 물질인 PCBM과 블렌딩하여 BHJ 구조의 소자를 제작하여 고분자의 광학적, 전기 화학적, 광전변환 특성에 대해 조사, 검토하였다.

III-2-1. 실험

III-2-1. 단량체 및 고분자 합성

Benzo(2,1,3)thiadiazole과 tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) 시약은 TCI사의 제품을 사용하였고, hydrobromic acid (47 wt% in water)와 bromine 시약은 Junsei사의 제품을 사용하였고, thiophene 시약은 Acros사의 제품을 사용하였다. 그 외의 모든 시약은 Aldrich, Alfa Aesar사의 제품을 사용하였다. 특별한 언급이 없는 한 구입한 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다. THF와 diethyl ether는 sodium/benzophenone을 이용하여 증류시켜 사용하였고^[22], toluene과 tetraethylammonium hydroxide solution (20 wt.% in water), 2M K₂CO₃ 수용액은 질소가스를 불어넣어 주어 bubbling 하여 산소를 제거 한 후 사용하였다.

III-2-2-1. 4,7-Dibromo-benzo(2,1,3)thiadiazole의 합성(1)^[23]

Benzo(1,2,5)thiadiazole (3.0 g, 22 mmol)을 47 wt% hydrobromic acid (5 ml)에 완전히 용해시켜 110 ~ 120 °C에서 교반한다. Bromine (3.38 ml, 66 mmol)을 dropping funnel을 이용하여 천천히 적가 하였다. 반응 혼합물을 12 시간 동안 환류 시키고, 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 고체 화합물 1을 얻었다. 5.18 g (80%), mp: 190.3 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 7.71 (s, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz,

CDCl₃), (ppm): 113.8, 132.3, 152.9 : MS (M⁺, m/z,); 293.90, Anal. Calcd for C₆H₂Br₂N₂S, 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-2-2-2. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-thiophen-2-yl-[1,3,2]di-oxaborolane(2)^[24]

Thiophene (6.66 ml, 83 mmol)을 정제한 THF (150 ml)에 용해시키고, -70 °C (dry ice/acetone bath)로 냉각한 후, n-butyllithium (n-BuLi) (40 ml, 99.6 mmol, 2.5 M in hexane)을 서서히 적가 하였다. 30 분간 교반 시킨 후 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (22 ml, 108 mmol)을 투입 하였다. 상온에서 12 시간 교반 시켜주고, diethyl ether로 추출한 다음 증류수로 세척 하였다. 무수 magnesium sulfate (MgSO₄)를 첨가하여 수분을 제거시킨 후, silica/hexane계 column에서 정제 하여, 백색 고체 화합물을 얻었다. 10.50 g (60%), mp: 60.7 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 7.65 (dd, J₁=3.7 and J₂=1.1 Hz, 1H), 7.63 (dd, J₁=4.7 and J₂=0.7 Hz, 1H), 7.19 (t, J=4.05 Hz 1H), 1.35 (s, 12H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃), (ppm): 137.1, 132.3, 128.1, 83.9, 24.6 : MS (M⁺, m/z,); 210.05, Anal. Calcd for C₁₀H₁₅BO₂S, C, 57.17; H, 7.20; B, 5.15; O, 15.23; S, 15.26 Found C, 57.86; H, 7.786; S, 14.66.

III-2-2-3. 4,7-Dithiophen-2-yl-benzo(2,1,3)thiadiazole의 합성(3)

화합물(1) (2.5 g, 8.5 mmol)과 화합물(2) (3.93 g, 18.7 mmol)와 tetraakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (0.47 g, 0.43 mmol)을 계면활성제인 aliquat 336 을 소량 첨가한 K₂CO₃(2M) 수용액 30 ml와 toluene 30 ml의 용액에 용해시켰다. 100 ~ 110 °C에서 24시간 동안 환류 시켜주고 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 고체 화합물을 얻었다. 1.15 g (45%), mp: 120.1 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 8.12 (dd, $J_1=3.3$ 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, $J_1=4.8$ 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. MS (M^+ , m/z); 300.05 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.

III-2-2-4. 4,7-Bis(5-bromo-thiophen-2-yl)-benzo(2,1,3)thiadiazole의 합성(4)

화합물(3) (1 g, 3.33 mmol)을 무수 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 필터 한 후 DMF로 재결정하여 짙은 붉은색의 고체 화합물을 얻었다. 1.10 g (72%) 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) : MS (M^+ , m/z); 457.95 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.

III-2-2-5. Phenanthrene-9,10-dione의 합성(5)

Phenanthrene (20 g, 0.112 mol)을 물 (200 ml)에 용해시키고 chromiu m trioxide (CrO_3) (42 g, 0.420 mol)을 넣었다. 상온에서 30 분 교반시키고 ice bath로 냉각한 후, sulfuric acid (H_2SO_4) (90 ml)을 dropping funnel

을 이용하여 천천히 적가 하였다. 다시 상온에서 30 분 교반 시키고 물 (100 ml)과 chromium trioxide (42 g, 0.420 mol)을 첨가시킨 후 12 시간 동안 환류 시킨다. 반응 후 중화시키기 위해 50 wt% K_2CO_3 수용액을 반응 혼합물에 첨가시키고 침전물을 필터 하였다. 침전물을 hexane으로 재결정하여 노란색 고체 화합물을 얻었다. 15 g (72%), mp: 192.5 °C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), (ppm): 8.18 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.72 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), (ppm): 180.5, 136.5, 131.1, 130.6, 129.7, 126.1, 124.1, MS (M^+ , m/z); 208.05, Anal. Calcd for $C_{14}H_8O_2$ C, 80.76; H, 3.87; O, 15.37, Found C, 79.46; H, 3.40

III-2-2-6. 2,7-Dibromo-phenanthrene-9,10-dione의 합성(6)

화합물(5) (7 g, 33.6 mmol)을 47 wt% hydrobromic acid (100 ml)에 용해시켜 140 °C에서 교반한다. Bromine (4.3 ml, 84 mmol)을 dropping funnel을 이용하여 천천히 적가 한 후, 반응 혼합물을 72 시간 동안 환류 시키고 반응 후 미 반응된 bromine을 제거하기 위해 반응 혼합물에 20 wt%의 potassium hydroxide (KOH) 수용액으로 중화시켜 침전물을 필터 한 후 silica/hexane계 column을 통해 정제하여 노란색 고체 화합물을 얻었다. 5 g (42%), mp: 268.5 °C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), (ppm): 8.12 (s, Hz, 2H), 8.07 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), (ppm): 178.9, 136.2, 133.5, 132.2, 129.9, 127.5, MS (M^+ , m/z); 366.06, Anal. Calcd for $C_{14}H_8Br_2O_2$ C, 45.94; H, 1.65; Br, 43.66; O, 8.74, Found C, 45.42; H, 1.01

III-2-2-7. 2,7-Dibromo-9,10-bis-decyloxy-phenanthrene의 합성(7)

화합물(6) (2 g, 5.46 mmol)을 정제한 THF (70 ml)에 용해시키고, tetrabutylammonium bromide (Bu_4NBr) (0.53 g, 1.64 mmol)을 첨가 한 후 30 분 동안 교반시킨다. Sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (7.6 g, 44 mmol)을 수용액 (100 ml)으로 만든 후 30 분 정도 N_2 가스로 bubbling 하여 반응혼합물에 넣고 6 시간 동안 교반시킨다. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (3.8 g, 22 mmol)을 수용액 (50 ml)으로 만든 후 30 분 정도 N_2 가스로 bubbling 하여 넣고 20 분 동안 교반시킨 후 20 wt% NaOH 수용액을 반응혼합물에 넣는다. p-toluenesulfonic acid decyl ester (3.92 ml, 12.5 mmol)을 넣고 6 시간 동안 환류시킨다. 반응 후 혼합물을 ethyl acetate로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO_4 를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 silica/hexane계 column을 통해 연노란색 고체 화합물을 얻었다. 2.5 g(70%), mp: 70.5 °C. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 8.63 (s, Hz, 2H), 8.08 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 4.16 (t, $J=6.7$ Hz, 4H), 1.87 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.26 (m, 24H), 0.87 (t, $J=6.6$ Hz 6H), ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3), (ppm): 143.2, 130.5, 128.9, 128.8, 125.4, 124.3, 120.4, 73.8, 31.9, 30.5, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 22.7, 14.2, MS (M^+ , m/z,); 648.54, Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_2$ C, 62.97; H, 7.46; Br, 24.64; O, 4.93, Found C, 65.01; H, 7.26

III-2-2-8. 2,7-Dibromo-9,10-bis-dodecyloxy- phenanthrene의 합성(8)

화합물(6) (2 g, 5.46 mmol)을 정제한 THF (70 ml)에 용해시키고, tetrabutylammonium bromide (Bu_4NBr) (0.53 g, 1.64 mmol)을 첨가 한 후 30 분 동안 교반시킨다. Sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (7.6 g, 44 mmol)을 수용액 (100 ml)으로 만든 후 30 분 정도 N_2 가스로 bubbling 하여 반응혼합물에 넣고 6 시간 동안 교반시킨다. Sodium hydrosulfite

(Na₂S₂O₄) (3.8 g, 22 mmol)을 수용액 (50 ml)으로 만든 후 30 분 정도 N₂가스로 bubbling 하여 넣고 20 분 동안 교반시킨 후 20 wt.% NaOH 수용액을 반응혼합물에 넣는다. p-toluenesulfonic acid dodecyl ester (2.96 ml, 12.5 mmol)을 넣고 6 시간 동안 환류시킨다. 반응 후 화합물 (7)과 같은 방법으로 정제하여 연노란색 고체 화합물을 얻었다. 2.5 g(70%), mp: 72.5 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 8.63 (s, Hz, 2H), 8.08 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.69 (d, J=8.8 Hz, 2H), 4.16 (t, J=6.7 Hz, 4H), 1.87 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.26 (m, 32H), 0.87 (t, J=6.7 6H), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃), (ppm): 143.3, 130.4, 128.9, 128.8, 125.4, 124.2, 120.3, 73.7, 31.9, 30.4, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.2, 22.7, 14.1, MS (M⁺, m/z,); 704.66, Anal. Calcd for C₃₈H₅₆Br₂O₂ C, 64.77; H, 8.01; Br, 22.68; O, 4.54, Found C, 67.66; H, 7.79

III-2-2-9. 2,7-(9,10-Bis-decyloxy-phenanthren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane의 합성(9)

화합물(7) (2 g, 3.08 mmol)을 정제한 THF (30 ml)에 용해시키고, -70 °C (dry ice/acetone bath)로 냉각한 후, n-BuLi (2.83 ml, 30.7 mmol, 2.5 M in hexane)을 천천히 적가한 후 2 시간 동안 교반 시켰다. 상온에서 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.57 ml, 7.7 mmol)을 넣고 3 시간 동안 교반 후 화합물 (10)과 같은 방법으로 정제하여 연노란색 액체 화합물을 얻었다. 1.3 g(47%), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 8.64 (s, Hz, 2H), 8.26 (d, J=2.4 Hz, 2H), 7.61 (d, J=5.6 Hz, 2H), 4.21 (t, J=6.2 Hz, 4H), 1.92 (m, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.29 (m, 42H), 0.89 (t, 6H), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃), (ppm): 143.3, 129.7, 128.7, 125.7, 122.6, 122.4, 73.7, 32.1, 30.6, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 22.8, 14.2, MS (M⁺, m/z,); 742.65, Anal. Calcd

for $C_{46}H_{72}B_2O_6$ C, 74.39; H, 9.77; B, 2.91; O, 12.93, Found C, 82.49; H, 9.78

III-2-2-10. 2,7-(9,10-Bis-dodecyloxy-phenanthren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane의 합성(10)

화합물(8) (2 g, 2.84 mmol)을 정제한 THF (30 ml)에 용해시키고, -70°C (dry ice/acetone bath)로 냉각한 후, $n\text{-BuLi}$ (2.62 ml, 28.2 mmol, 2.5 M in hexane)을 천천히 적가한 후 2 시간 동안 교반 시켰다. 상온에서 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.45 ml, 7.1 mmol)을 넣고 3 시간 동안 교반 후 화합물 (10)과 같은 방법으로 정제하여 연노란색 액체 화합물을 얻었다. 1.3 g(45%), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 8.64 (s, Hz, 2H), 8.25 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 4.22 (t, $J=3.3$ Hz, 4H), 1.93 (m, 4H), 1.58 (m, 4H), 1.29 (m, 6H), 1.38 (m, 10H), 0.89 (t, 6H), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), (ppm): 143.3, 130.1, 128.9, 125.9, 122.6, 122.4, 73.7, 32.1, 30.6, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 22.8, 14.2, MS (M^+ , m/z); 798.79, Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{O}_2$ C, 75.18; H, 10.09; B, 2.71; O, 12.02, Found C, 83.95; H, 10.28

III-2-2-11. Poly[4,7-dithiophen-2yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-*alt*-9,10-bis-decyloxy-phenanthrene]의 중합(PN10TBT-co)

화합물(4) (91.6 mg, 0.2 mmol)와 화합물(8) (0.148 g, 0.2 mmol)과 tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (11.08 mg, 10.0 μmol)을 toluene (2 ml)에 용해 시켜 질소 분위기 하에서 10 분간 환류 시키고 tetraethylammonium hydroxide solution (2 ml, 20 wt.% in water)을 넣어 주고 다시 48 시간 동안 120°C 로 환류 시키는, 전형적인 Suzuki coupling

방법에 의해 중합하였다. Bromobenzene (0.078 g, 0.05 mmol)을 넣어주고 1 시간 동안 환류 시켜 주고 phenylboronic acid (0.06 g, 0.5 mmol)을 넣어주어 1 시간 동안 환류 시켜 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후 여과하여 chloroform에 용해시켜 palladium제거를 위해 ammonia solution을 첨가하여 교반 한다. Chloroform을 추출한 다음 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 다시 methanol에 재침전한 후 여과하여 연보라색의 고분자 화합물을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 8.63 (br, 2H), 8.23 (br, 2H), 7.70–7.59 (br, 4H), 7.38–7.25 (br, 4H), 4.19 (br, 4H), 1.90–0.85(m, 38H).

III-2-2-12. Poly[4,7-dithiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-co-9,10-bis-decyloxy-phenanthrene]의 중합(PN10TBT-ter)

화합물(1) (58.8 mg, 0.2 mmol)와 화합물(7) (0.13 g, 0.2 mmol)과 2,5-bis-tributylstannanyl-thiophene (0.26 g, 0.4 mmol)을 toluene (2 ml)에 질소 분위기 하에서 용해 한 후 120 °C에서 72 시간 동안 환류 시켜 Stille coupling 방법에 의해 중합하였다. 반응 후 PN10TBT-co와 같은 방법으로 정제하여 짙은 보라색의 고분자를 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 8.76 (br, 2H), 8.29 (br, 2H), 8.10–7.73 (br, 6H), 4.20 (br, 4H), 1.90–0.88(m, 38H).

III-2-2-13. Poly[4,7-dithiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-alt-9,10-bis-dodecyloxy-phenanthrene]의 중합(PN12TBT-co)

화합물(4) (91.6 mg, 0.2 mmol)와 화합물(9) (0.16 g, 0.2 mmol)과 tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (11.08 mg, 10.0 μmol)을 toluene (2 ml)에 질소 분위기 하에서 용해 시켜 10 분간 환류 시키고 PN10TBT-co와 같은 방법으로 중합 및 정제하여 연보라색의 고분자를 얻

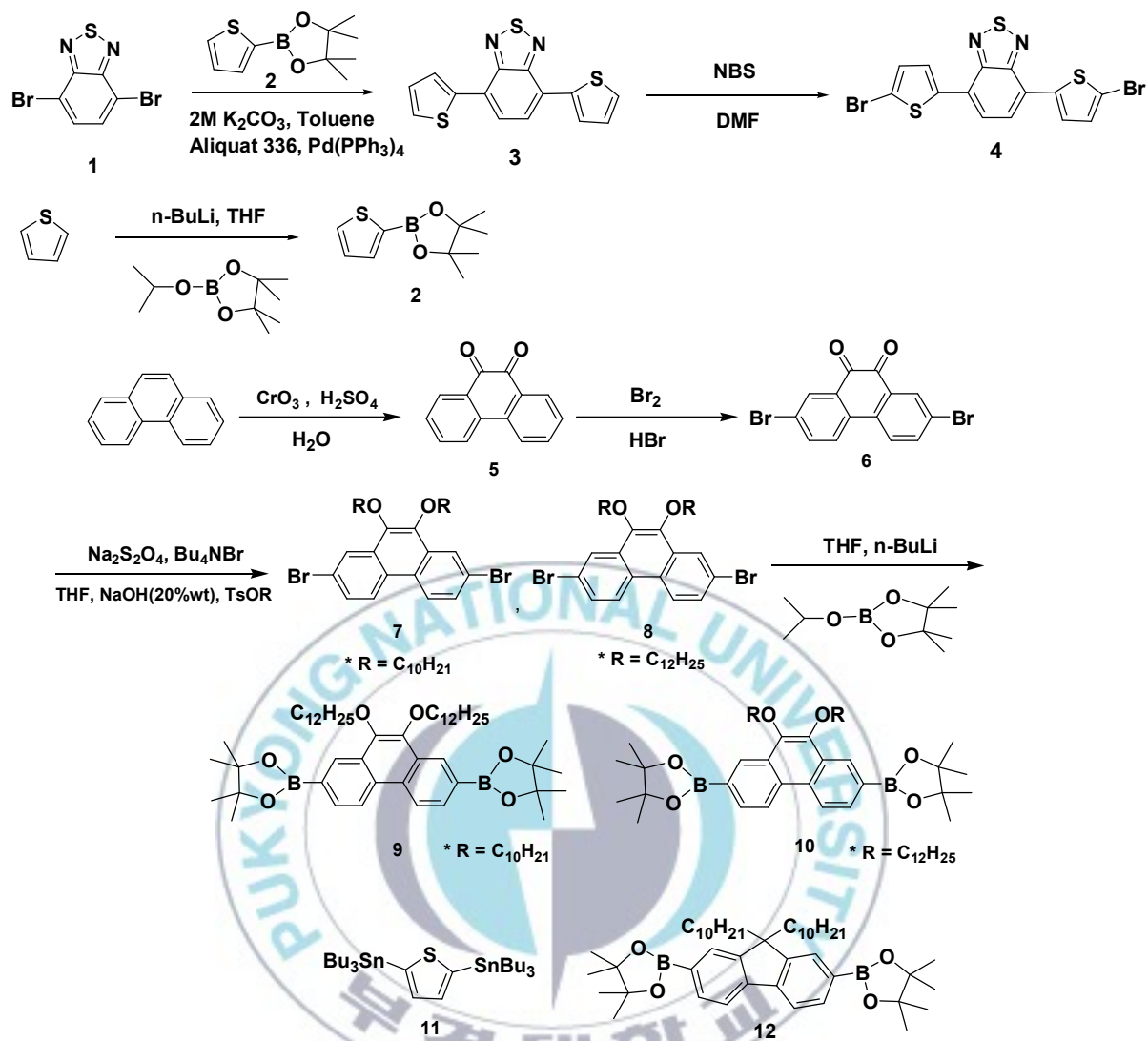
었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 8.63 (br, 2H), 8.23 (br, 2H), 7.79–7.59 (br, 4H), 7.38–7.18 (br, 4H), 4.21 (br, 4H), 1.90–0.88(m, 46H).

III-2-2-14. Poly[4,7-dithiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-co-9,10-bis-dodecyloxy-phenanthrene]의 중합(PN12TBT-ter)

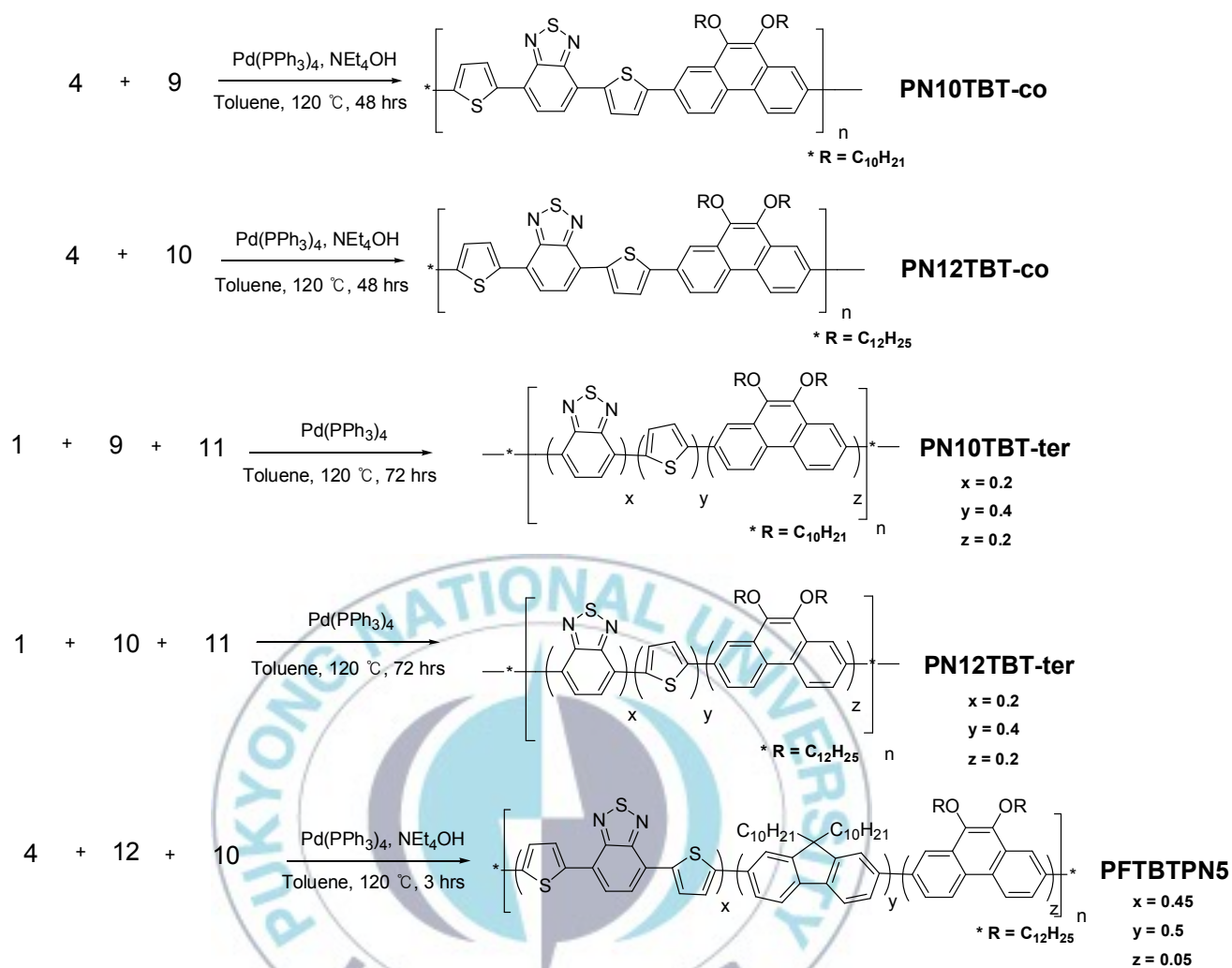
화합물(1) (58.8 mg, 0.2 mmol)와 화합물(7) (0.14 g, 0.2 mmol)과 2,5-bis-tributylstannanyl-thiophene (0.26 g, 0.4 mmol)을 toluene (2 ml)에 질소 분위기 하에서 용해 시켜 PN10TBT-ter와 같은 방법으로 중합 및 정제하여 짙은 보라색의 고분자를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 8.86 (br, 2H), 8.29 (br, 2H), 8.10–7.73 (br, 6H), 4.22 (br, 4H), 1.90–0.88(m, 46H).

III-2-2-15. Poly 4-{5-[7-(9,10-bis-dodecyloxy-phenanthren-2-yl)-9,9-bis-decyl-9H-fluoren-2-yl]-co-thiophen-2-yl}-7-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole의 중합(PFTBTPN5)

화합물(4) (0.206 g, 0.45 mmol)와 화합물(12) (0.035 g, 0.05 mmol)과 2,7-(9,9-bis-decyl-9H-fluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane (0.349 g, 0.50 mmol)을 toluene (3 ml)에 질소 분위기 하에서 용해 시켜 PN10TBT-co와 같은 방법으로 중합 및 정제하여 짙은 갈색의 고분자를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), (ppm): 8.12 (b, 2H), 7.87 (m, 2H), 7.70 (m, 6H), 7.47 (m, 2H), 2.07 (b, 4H), 1.10 (m, 12H), 0.75 (m, 15H).



Scheme III-1. 단량체들의 합성방법.



Scheme III-2. 고분자들의 합성방법.

III-3. 결과 및 고찰

주어진 scheme III-1, 2에 나와 있는 실험방법에 따라 약 40 ~ 80%의 수율을 얻을 수 있었다. 합성된 고분자는 중합을 완료하기 직전에 말단의 boronic ester기와 bromide기를 제거하기 위해 bromobenzene과 phenylboronic acid를 넣어주고 각각 1 시간씩 환류 시켰다. 이렇게 중합한 고분자들은 long alkoxy chain을 가지고 있기 때문에 toluene, chloroform, chlorobenzene, dichlorobenzene과 같은 유기용매에 대한 용해도가 우수함을 확인 하였고 중합된 고분자의 수 평균 분자량과 중량 평균 분자량은 PN10TBT-co는 각각 6500과 20000이고, PN10TBT-ter는 각각 8000과 35000, PN12TBT-co는 4000과 15000이고, PN12TBT-ter는 각각 5500과 26000, PFTBTPN5는 각각 12000과 14000으로 측정되었다. 중합된 고분자의 광학적 특성을 조사하기 위해 UV-Vis와 PL 스펙트럼을 측정하였고 같은 방법으로 각 고분자들과 PCBM을 1:1의 중량 비로 블렌딩하여 측정한 스펙트럼을 Figure III-1, 2, 3에 나타내었다. 각 고분자들은 300 ~ 600 nm사이의 흡수를 보였고, PN10TBT-co와 PN10TBT-ter는 최대 흡수 파장이 500 nm, 538 nm를 나타내었고, PN12TBT-co와 PN12TBT-ter는 518 nm와 541 nm로 각각 관측되었고, PFTBTPN5는 559 nm를 나타내었다. PN10TBT-co와 PN10TBT-ter에 비해 같은 중합 조건과 비슷한 구조를 가지는 PN12TBT-co와 PN12TBT-ter가 흡수 영역에서 red shift를 나타내었는데, 이는 phenanthrene 유도체에 있는 9, 10번 위치의 alkoxy chain의 길이가 길어짐에 따라 π -conjugation의 길이가 증가^[25]하여 보다 더 넓은 흡수영역을 가지기 때문이라 판단된다. PN10TBT-co, PN12TBT-co에 비해 PN10TBT-ter, PN12TBT-ter가 장파장의 영역을 나타내었다. 중합 조건에서 PN10TBT-co, PN12TBT-co와 같은 교대공중합체로 중합되는 copolymer보다 PN10TBT-ter, PN12TBT-ter와 같은 랜덤공중합체로 중합되는 terpolymer가 UV-Visible 영역에서 넓은 흡수 영역을 나타내었다.

이는 중합되는 과정에서 장파장의 흡수 영역을 가지는 benzo[1,2,5]thiadiazole와 thiophene의 배열 구조가 copolymer는 Th-BT-Th형태로 배열이 되는 반면 terpolymer는 BT-Th-BT형태로 배열되기 때문에 red-shift현상이 일어날 것이라 판단된다^[26]. Figure III-4, 5, 6에서 나타낸 것과 같이 고분자들의 최대 발광은 PN10TBT-co가 625 nm, PN10TBT-ter가 725 nm이고 PN12TBT-co와 PN12TBT-ter는 630 nm, 725 nm로 나타내었고 PFTBTPN5는 677 nm로 관측되었으며 각 고분자들을 PCBM과 블렌딩 하였을때 완전히 형광 소멸 현상(PL quenching effect)을 관찰 할 수 있었다.

고분자들의 에너지 준위를 조사하기 위해 순환 전압 전류법을 이용하였고, 측정된 각 고분자들의 cyclic voltammogram (Figure III-7)을 보면 환원의 피크 전위는 ferrocene에 대하여 PN10TBT-co는 -1.17 V, PN12TBT-co는 -1.34 V, PN10TBT-ter는 -1.14 V, PN12TBT-ter는 -1.24 V로 관측되었다. 환원 onset전압에 의하여 계산한 각 고분자들의 LUMO 에너지 준위는 PN10TBT-co는 -3.63 eV, PN12TBT-co는 -3.64 eV, PN10TBT-ter는 -3.66 eV, PN12TBT-ter는 -3.56 eV이며 PFTBTPN5는 -3.73 eV으로 측정되었다. HOMO 에너지 준위를 알기 위해 전극 전위를 (+) 방향으로 계속 증가시켰지만 산화가 일어나지 않아 LUMO energy level과 흡수스펙트럼의 흡수 edge로부터 계산하여 HOMO energy level을 알 수 있었다. 각 고분자들에 대한 HOMO 에너지 준위는 PN10TBT-co는 -5.58 eV, PN12TBT-co는 -5.69 eV로 나타내었고, PN10TBT-ter는 -5.46 eV, PN12TBT-ter는 -5.33 eV로 관찰되었고, PFTBTPN5는 -5.63 eV로 관측되었다. 각 고분자들의 HOMO energy level을 비교한 결과, PN10TBT-ter와 PN12TBT-ter보다는 PN10TBT-co, PN12TBT-co, PFTBTPN5가 낮은 값을 나타냈다. 이는 중합과정에서 분자들의 배열구조가 교대공중합체로 되는 copolymer형태가 terpolymer보다 intermolecular $\pi-\pi$ interactions이 잘 일어나기 때문에 안정화 상태를 유지하여 HOMO 값이 낮

게 측정된 것이라 사료된다. 새롭게 합성된 고분자를 이용하여 ITO가 코팅된 유리판에 BHJ형의 소자들을 각각 제작 [ITO/PEDOT:PSS/polymer(1):PCBM(3)/Al]하여 광전변환 특성을 측정하였다. AM 1.5 G 조건에서 각 소자들의 광전변환 특성은 Figure III-8, 9, 10에서와 같이 J_{sc} 는 PN10TBT-co의 경우 0.23 mA/cm^2 , PN10TBT-ter의 경우 0.52 mA/cm^2 이고 V_{oc} 의 경우 PN10TBT-co는 0.46 V , PN10TBT-ter의 경우 0.62 V 이고 FF는 PN10TBT-co의 경우 37%, PN10TBT-ter의 경우 37%이고 소자들의 효율은 PN10TBT-co의 경우 0.04%, PN10TBT-ter의 경우 0.12%로 나타내었다. PN12TBT-co의 경우 J_{sc} 는 0.09 mA/cm^2 , PN12TBT-ter의 경우 0.18 mA/cm^2 이고 V_{oc} 의 경우 PN12TBT-co는 0.29 V , PN10TBT-ter의 경우 0.59 V 이고 FF는 PN12TBT-co의 경우 38%, PN10TBT-ter의 경우 21%이고 소자들의 효율은 PN12TBT-co의 경우 0.01%, PN10TBT-ter의 경우 0.02%로 나타내었다. PFTBTPN5의 경우 J_{sc} 는 5.03 mA/cm^2 , V_{oc} 의 경우 0.97 V , FF는 41%, 효율은 2.05%로 관측 되었다. PFTBTPN5를 제외한 고분자들이 낮은 효율을 나타내었다. 특히 낮은 J_{sc} 의 값을 나타내는 것으로 보아 소자 내에서의 electron과 hole의 mobility가 좋지 않기 때문이라 사료된다. 보고된 PF10TBT^[27]의 효율보다 5 mol%의 phenanthrene 유도체를, 앞서의 중합비에 의해 중합시킨 PFTBTPN5가 높은 효율을 나타내었다. 이는 편편한 구조를 가지는 phenanthrene 유도체에 의해 분자간의 phase separation이 잘 일어나 morphology가 향상되어 charge mobility의 증가 때문이라 예상된다. 각 고분자들의 광학적, 전기화학적 특성은 Table III-1에 나타내었다. 각 고분자들의 소자 특성을 열처리 전과 열처리 후[150 °C/ 20 min]를 비교한 결과를 Table III-2에 나타내었다. 특성 결과, 열처리를 하지 않았을때가 높은 소자 효율이 관측되었다. 이는 강직하고 편편한 구조를 가지는 phenanthrene 유도체에 의해 분자간의 높은 결정화도를 가지기 때문에, 열처리를 해서 분자간의 결정화도를 증가시킬 필요가 없을 것이라 예상된다.

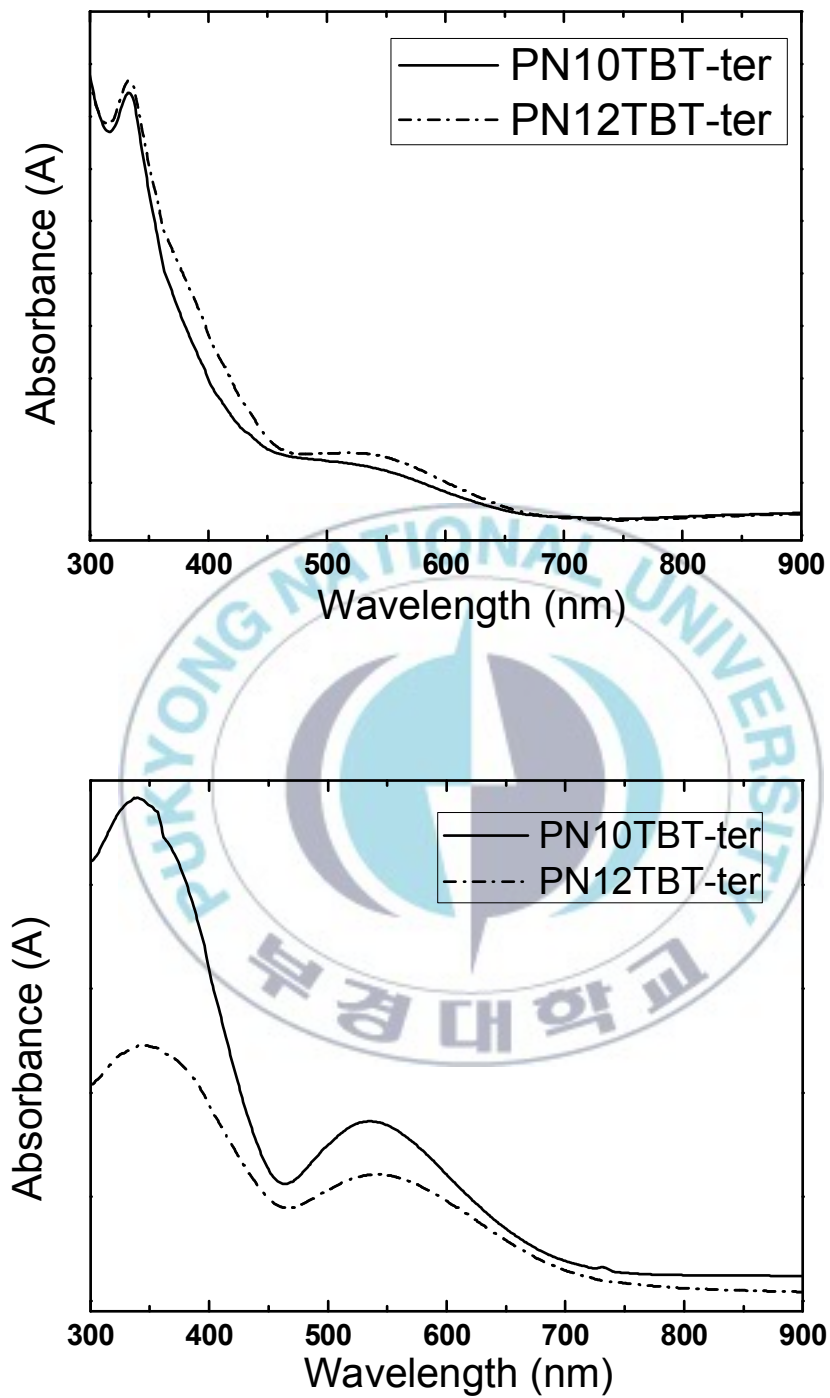


Figure III-1. 고분자 및 블렌드[with PCBM(1:1 by weight)]의 흡수 스펙트럼.

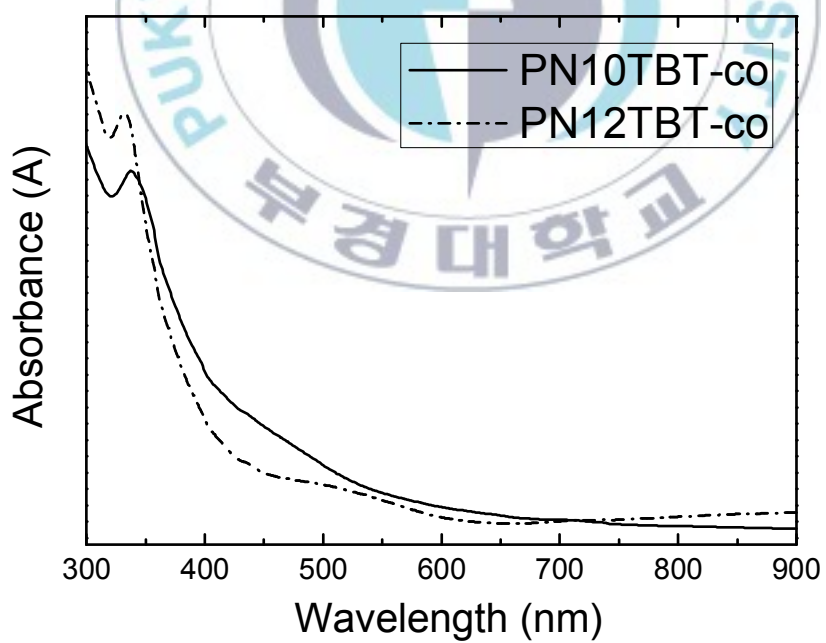
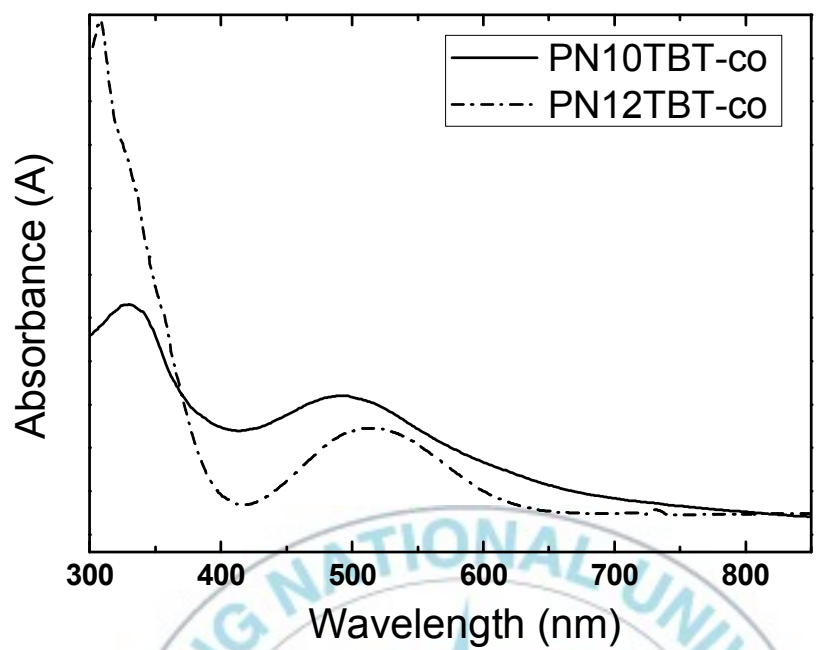


Figure III-2. 고분자 및 블렌드[with PCBM(1:1 by weight)]의 흡수 스펙트럼.

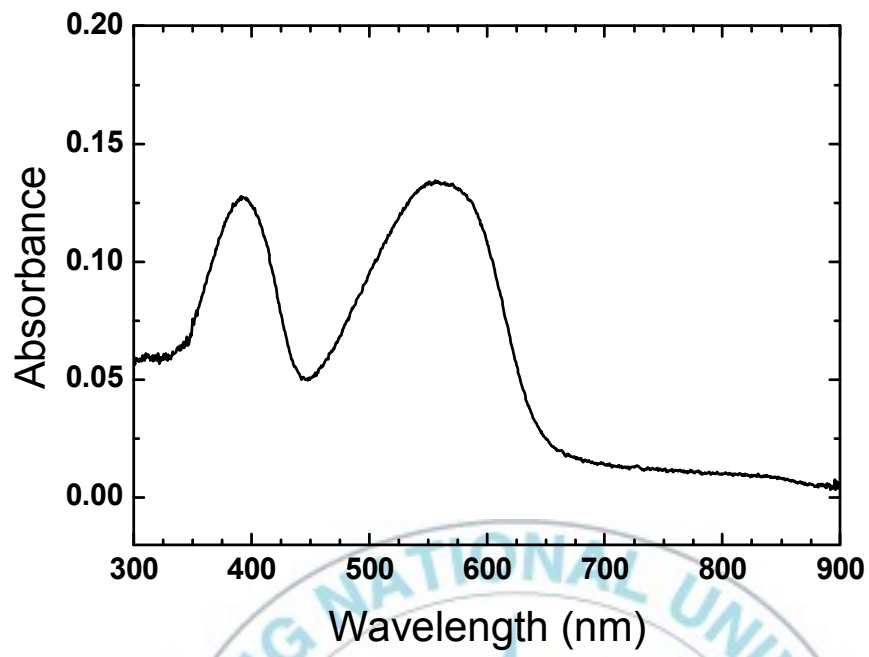


Figure III-3. PFTBTPN5의 흡수 스펙트럼.

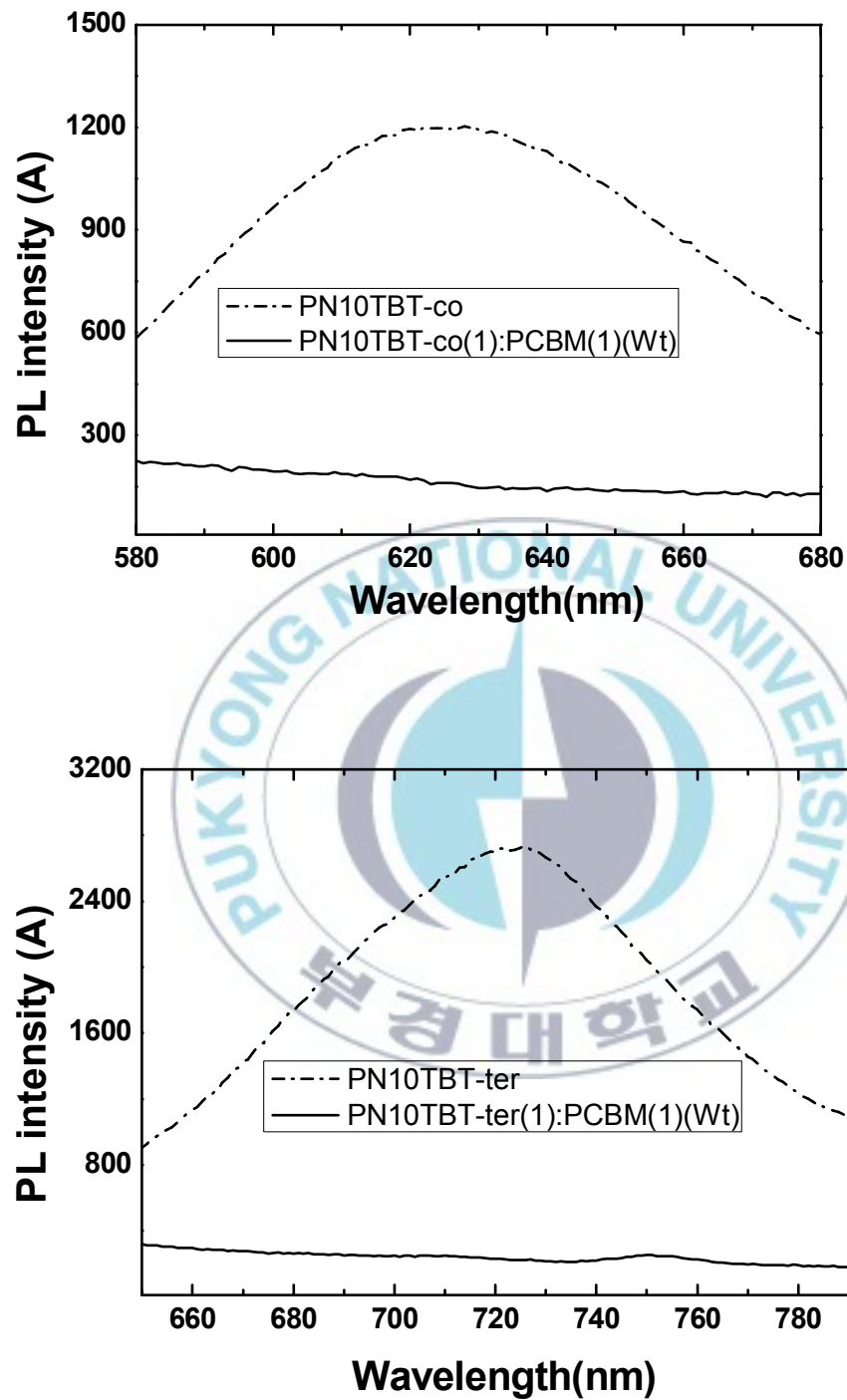


Figure III-4. PN10TBT-co, PN10TBT-ter 및 블렌드[with PCBM (1:1 by weight)]의 형광 스펙트럼.

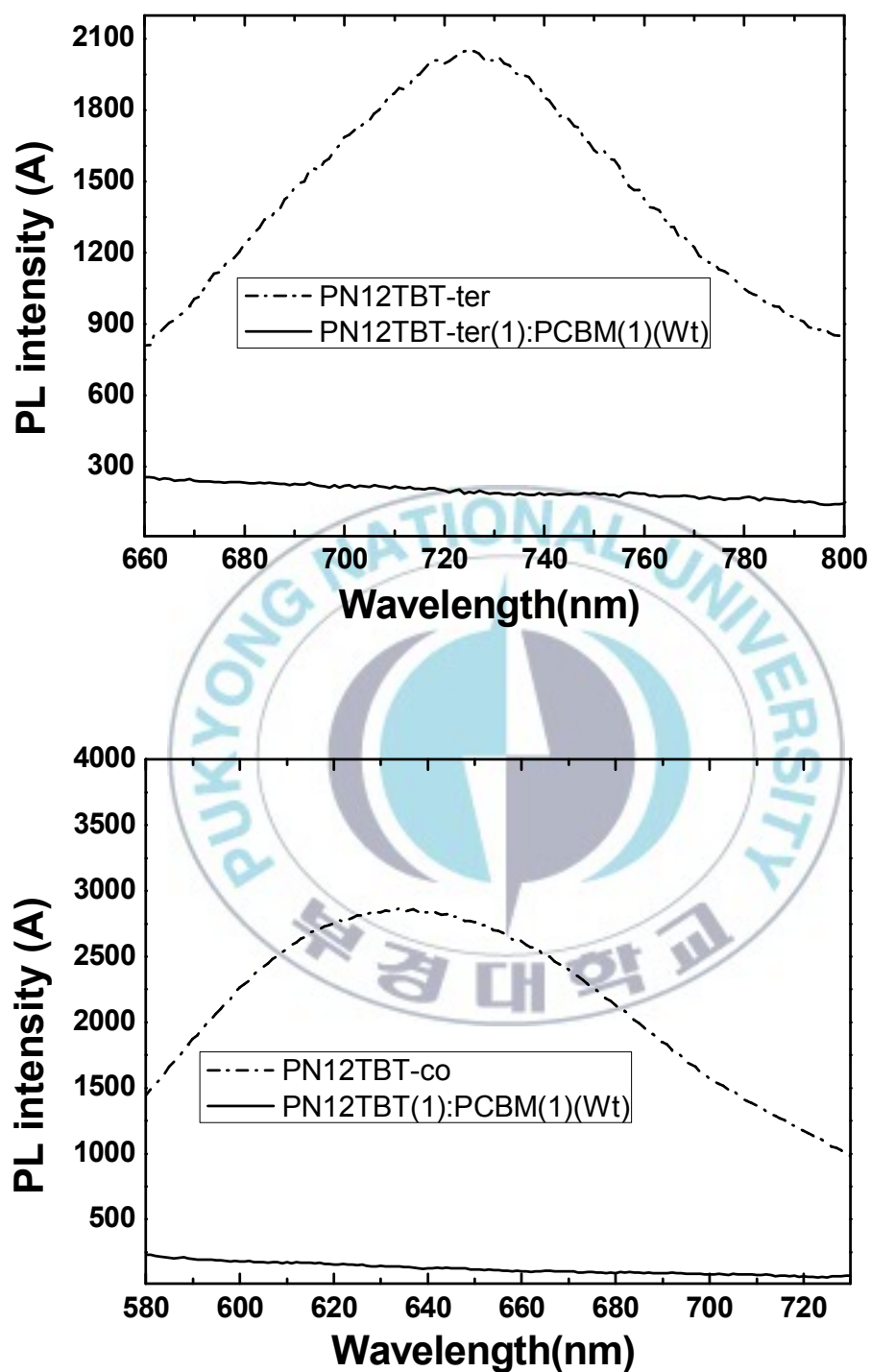


Figure III-5. PN12TBT-co, PN12TBT-ter 및 블렌드[with PCBM (1:1 by weight)]의 형광 스펙트럼.

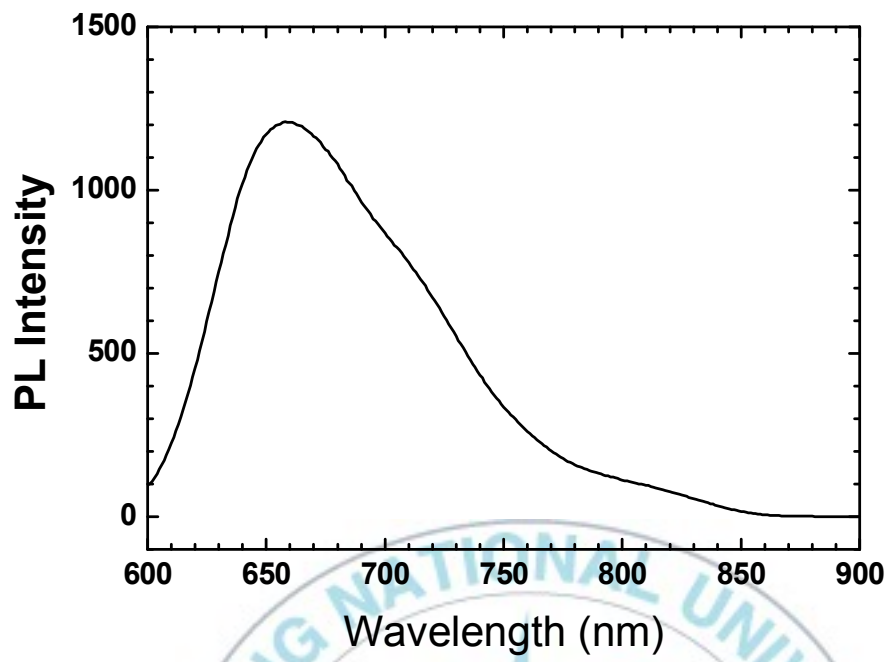


Figure III-6. PFTBTPN5의 형광 스펙트럼.

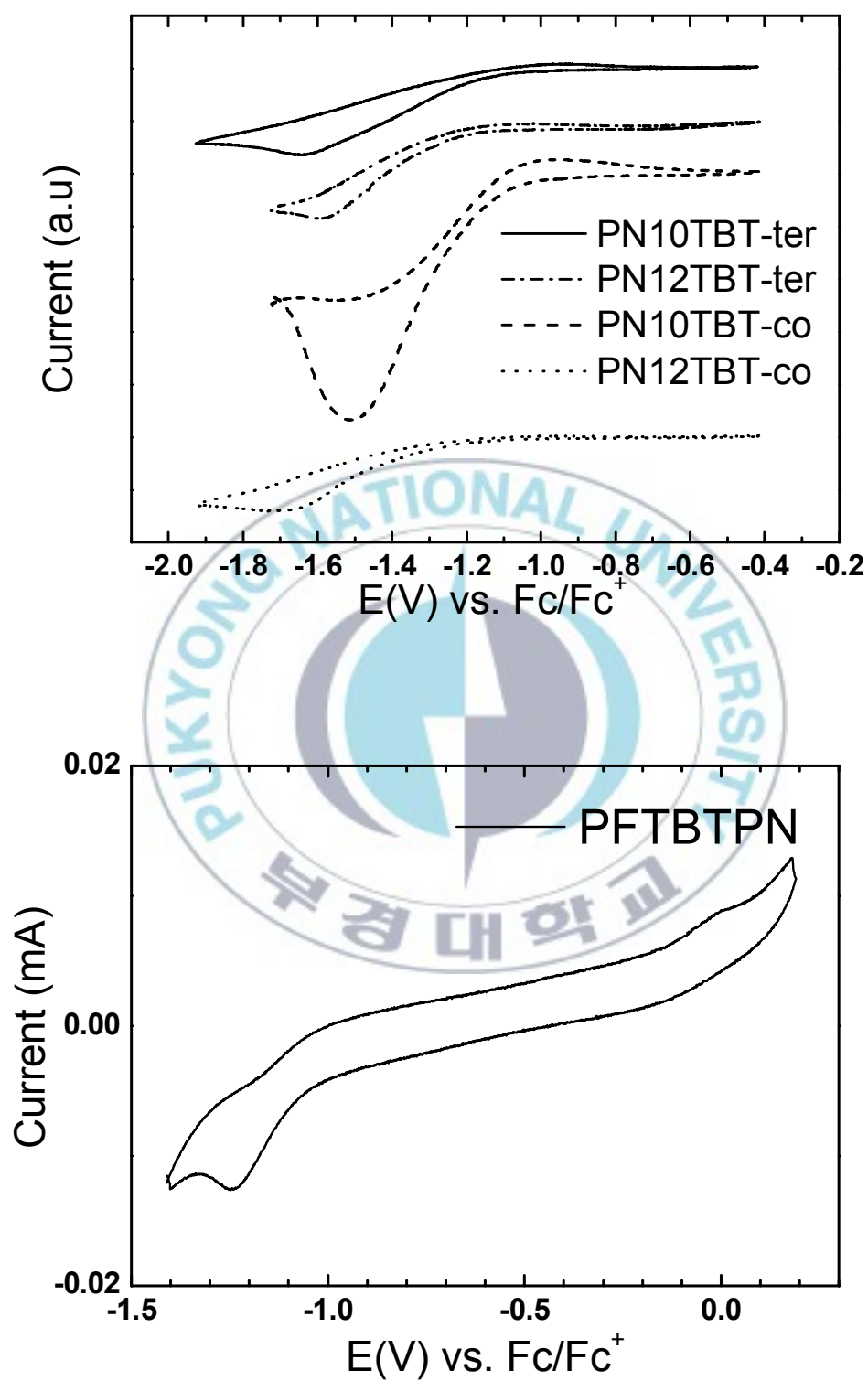


Figure III-7. 고분자들의 CV 스펙트럼.

Table III-1. 고분자들의 광전기적 특성.

	UV _{max} (nm)	PL _{max} (nm)	HOMO (eV) _a	LUMO (eV) _b	E _{gap} (eV) _c	E _{red,peak} (V) _d
PN10TFT-co	500	625	-5.58	-3.63	1.95	-1.17
PN12TFT-co	518	630	-5.69	-3.64	1.95	-1.34
PN10TFT-ter	538	725	-5.46	-3.66	1.80	-1.14
PN12TFT-ter	541	725	-5.33	-3.56	1.77	-1.24
PFTBTPN5	559	667	-5.63	-3.73	1.90	-1.07

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. Fc/Fc⁺



Table III-2. 고분자들의 소자 특성.

	PN10TBT-co		PN10TBT-ter	
Annealing	not	post	not	post
Metal (thickness)	Al(130 nm)		Al(130 nm)	
Active layer (thickness)	130 nm		130 nm	
Jsc(mA/cm ²)	0.233	0.112	0.521	0.240
Voc(V)	0.464	0.224	0.624	0.406
FF	0.374	0.383	0.372	0.291
PCE(%)	0.040	0.009	0.121	0.028

	PN12TBT-co		PN12TBT-ter		PFTBT-PN5	
Annealing	not	post	not	post	not	post
Metal (thickness)	Al(130 nm)		Al(130 nm)		Al(100nm)	
Active layer (thickness)	100 nm		130 nm		200 nm	
Jsc(mA/cm ²)	0.089	0.012	0.182	0.053	5.036	2.550
Voc(V)	0.292	0.005	0.594	0.320	0.973	0.795
FF	0.387	0	0.213	0.234	0.417	0.345
PCE(%)	0.010	0	0.023	0.004	2.048	0.700

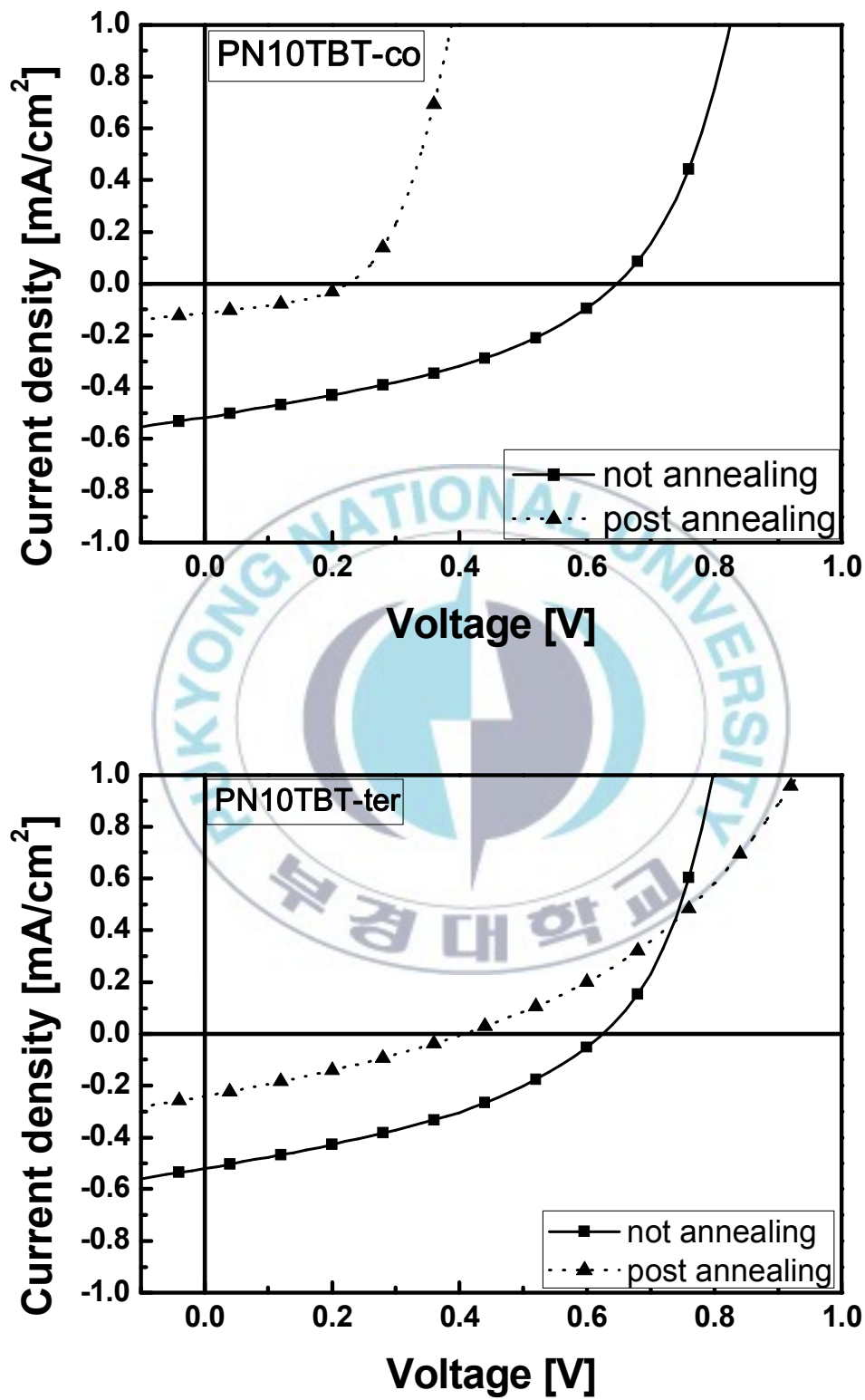


Figure III-8. PN10TBT-co, PN10TBT-ter의 I-V curves 특성.

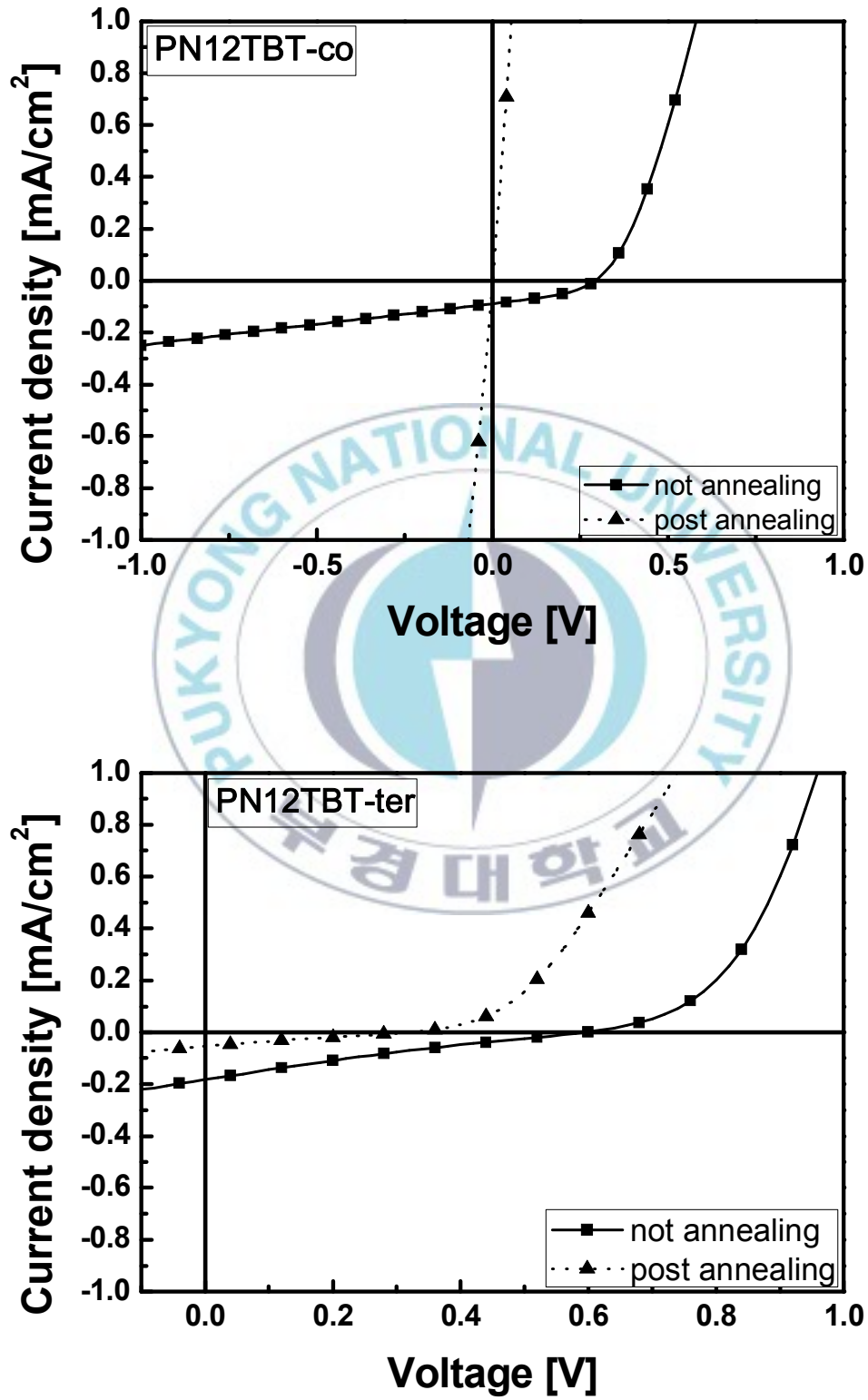


Figure III-9. PN12TBT-co, PN12TBT-ter의 I-V curves 특성.

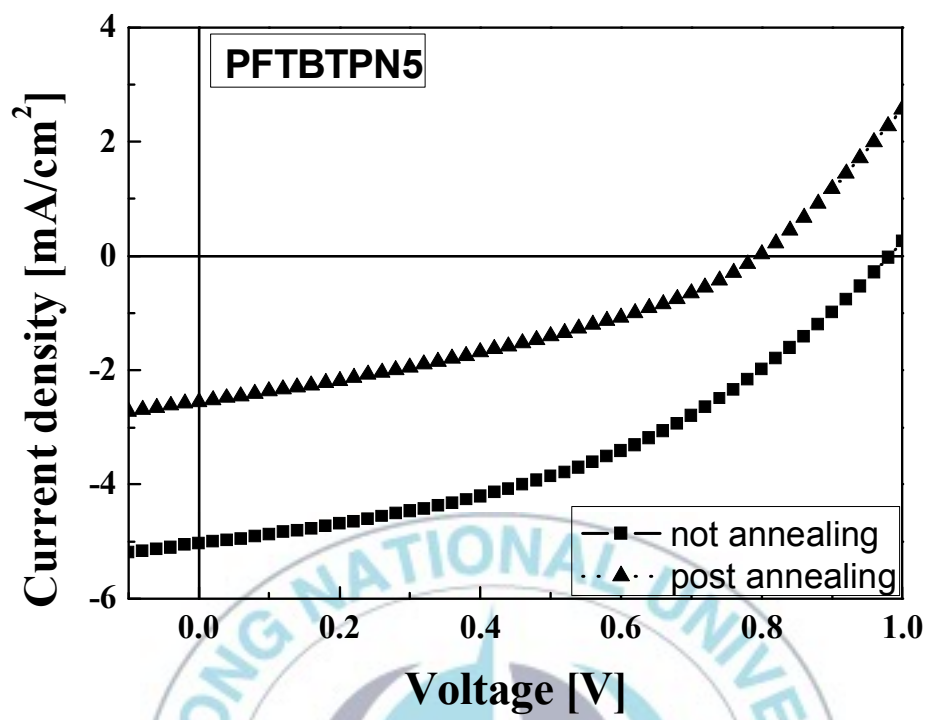


Figure III-10. PFTBTPN5의 I-V curves 특성.

III-4. 결론

4,7-dithiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole과 9,10alkoxy-phenanthrene을 기본으로 한 새로운 공액 이중결합 고분자인 PN10TBT-co, PN10TBT-ter, PN12TBT-co, PN12TBT-ter 그리고 PFTBTPN5를 Stille coupling 중합법과 Suzuki coupling 중합법을 이용하여 새로운 공중합체를 합성하였다. 각 고분자의 LUMO energy level은 각각 PN10TBT-co는 -3.63 eV, PN12TBT-co는 -3.64 eV, PN10TBT-ter는 -3.66 eV, PN12TBT-ter는 -3.56 eV이며 PFTBTPN5는 -3.73 eV으로 측정되었고, HOMO energy level은 PN10TBT-co는 -5.58 eV, PN12TBT-co는 -5.69 eV로 나타내었고, PN10TBT-ter는 -5.46 eV, PN12TBT-ter는 -5.33 eV로 나타내었고, PFTBTPN5는 -5.63 eV로 관측되었다. 합성된 고분자를 이용하여 ITO가 코팅된 유리판에 BHJ형의 소자들을 각각 제작 [ITO/PEDOT:PSS/polymer(1):PCBM(3)/Al]하여 광전변환 특성을 측정하였다. J_{sc} 는 PN10TBT-co의 경우 0.23 mA/cm^2 , PN10TBT-ter의 경우 0.52 mA/cm^2 이고 V_{oc} 의 경우 PN10TBT-co는 0.46 V, PN10TBT-ter의 경우 0.62 V이고 FF는 PN10TBT-co의 경우 37%, PN10TBT-ter의 경우 37%이고 소자들의 효율은 PN10TBT-co의 경우 0.04%, PN10TBT-ter의 경우 0.12%로 나타내었다. PN12TBT-co의 경우 J_{sc} 는 0.09 mA/cm^2 , PN12TBT-ter의 경우 0.18 mA/cm^2 이고 V_{oc} 의 경우 PN12TBT-co는 0.29 V, PN10TBT-ter의 경우 0.59 V이고 FF는 PN12TBT-co의 경우 38%, PN10TBT-ter의 경우 21%이고 소자들의 효율은 PN12TBT-co의 경우 0.01%, PN10TBT-ter의 경우 0.02%로 나타내었다. PFTBTPN5의 경우 J_{sc} 는 5.03 mA/cm^2 , V_{oc} 의 경우 0.97 V, FF는 41%, 효율은 2.05%로 관측되었다. 따라서 PN10TBT-co, PN12TBT-co와 PN10TBT-ter, PN12TBT-ter와 PFTBTPN5는 유기 태양전지의 전자 주개 재료로 사용될 수 있으리라 사료된다.

References

- [1] Semiconducting Polymer: Chemistry, Physics and Engineering, ed. G.Hadziioannou, P. F. van Hutten, WILEY–VCH Verlag GmbH (2000).
- [2] L. Stamenic, E. Smiley, K. Karim, *Solar–Energy*, **77**, 37 (2004).
- [3] S. S. Sun and N. S. Saricftic, Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices, Taylor and Francis, Boca Raton, FL (2005).
- [4] C. W. Tang, Appl. *Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
- [5] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelene, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- [6] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
- [7] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, Exciton diffusion and dissociation in a poly(p–phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3120 (1996).
- [8] G. Yu, A. J. Heeger, Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor– acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
- [9] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y. Y. Lin, A. Dodabalapur, A soluble and air–stable organic semiconductor with high electron mobility, *Nature*, **404**, 478 (2000).
- [10] A. P. Kulkarni, X. Kong, S. A. Jenekhe, Polyfluorene Terpolymers Containing Phenothiazine and Fluorenone: Effects of Donor and Acceptor Moieties on Energy and Intrachain Charge Transfer Processes in the Photoluminescence and Electroluminescence of Multichromophore Copolymers, *Macromolecules*, **39**, 8699 (2006).
- [11] J. H. Kim, H. Lee, Synthesis, Electrochemistry, and Electroluminescence of Novel Red–Emitting Poly(p–phenylenevinylene) Derivative with

- 2-Pyran-4-ylidene-Malononitrile Obtained by the Heck Reaction, *Chem. Mater.* **14**, 2270 (2002).
- [12] A. P. Kulkarni, X. Kong, S. Jenekhe, Fluorenone-Containing Polyfluorenes and Oligofluorenes: Photophysics, Origin of the Green Emission and Efficient Green Electroluminescence, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8689 (2004).
- [13] E. Barranco, N. Martin, J. L. Segura, C. Seoane, P. Cruz, F. Langa, A. Gonzalez, J. M. Pingarron Syntheses, electrochemistry and molecular modeling of N,N'-dicyanoquinonediimine (DCNQI) derivatives of substituted 1,4-anthracenediones: precursors for organic metals, *Tetrahedron*, **49**, 4881 (1993).
- [14] P. de la Cruz, N. Martin, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert and F. H. Cano, A. Gonzalez and J. M. Pingarron, Novel pi.-extended thiophene-fused electron acceptors for organic metals, *J. Org. Chem.*, **57**, 6192 (1992).
- [15] N. Martin, P. de Miguel, C. Seoane, A. Albert and F. H. Cano, Tetrafluoro and dichloro derivatives of thiophene-fused DCNQI- and TCNQ-type acceptors: a synthetic, electrochemical and crystallographic study, *J. Mater. Chem.*, **7**, 25 (1997).
- [16] J. H. Kim, H. Lee, Synthesis, Electrochemistry, and Electroluminescence of Novel Red-Emitting Poly(p-phenylenevinylene) Derivative with 2-Pyran-4-ylidene-Malononitrile Obtained by the Heck Reaction, *Chem. Mater.* **14**, 2270 (2002).
- [17] A. L. Thompson, T. S. Ahn, K. R. J. Thomas, S. Thayumanavan, T. J. Martinez, and Christopher J. Bardeen, Using Meta Conjugation To Enhance Charge Separation versus Charge Recombination in Phenylacetylene Donor-Bridge-Acceptor Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16348 (2005).
- [18] J. S. Yang, K. L. Liao, C. W. Tu, and C. Y. Hwang, Excited-State Behavior of N-Phenyl-Substituted trans-3-Aminostilbenes: Where the "m-Amino Effect" Meets the "Amino-Conjugation Effect", *J. phys.*

- Chem.*, **109**, 6450 (2005).
- [19] J. H. Kim, H. Lee, Efficient poly(p-phenylenevinylene) derivative with 1,2-diphenyl-2'-cyanoethene for single layer light-emitting diodes, *Synth. Met.*, **14**, 2270 (2002).
- [20] R. Qin, W. Li, C. Li, C. Du, C. Veit, H. Schleiermacher, M. Andersson, Z. Bo, Z. Liu, O. Ingans, U. Wuerfel, F. Zhang, A Planar Copolymer for High Efficiency Polymer Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14612 (2009).
- [21] C. Yu, C. Chen, S. Chan, G. Hwang, C. Ting, R. C. Lin, B. Ko, Thiophene/Phenylene/Thiophene-Based Low-Bandgap Conjugated Polymers for Efficient Near-Infrared Photovoltaic Applications, *Chem. Mater.*, **21**, 3269 (2009).
- [22] J. H. Kim and H. Lee, *Synth. Met.*, **157**, 1040 (2007).
- [23] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, and F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **60**, 532 (1995).
- [24] Q. Hou, Y. Xu, W. Yang, M. Yuan, J. Peng and Y. Cao, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2887 (2002).
- [25] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S. T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7792 (2009).
- [26] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, Panchromatic Conjugated Polymers Containing Alternating Donor/Acceptor Units for Photovoltaic Applications, *Macromolecules*, **40**, 1981 (2009).
- [27] L. H. Slooff, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, D. J. D. Moet, J. Sweelssen, M. M. Koetse, Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 143506 (2007)

감사의 글

"무한한 열정은 무한한 가능성을 지닌다."

[jay-b]

철없던 대학교 1학년 시절을 지나 군 제대 후 다시 학교로 복학....
그 저 열심히 학교생활을 하자는 다짐은 작심삼일이 되어가고....학점의
노예로 지내는 대학생활에 새로운 인생에 시발점이 되어주신... 공부는
주입식으로 하는 것이 아니라 이해를 해야 한다고 가르침을 주신... 스
트레스에 술을 마셔 힘들어 할 때 말없이 다음날 해장국을 사 주신....
말벌에 쏘여 당황하는 저를 데리고 병원에 가주신.... 제게 도움이 되는
일이면 주저 없이 나서는..... 제 인생의 열정에 불을 붙여주신 "김주현
교수님" 존경하고 사랑합니다.

풍부한 지식과 수많은 경험을 통해 제게 가르침을 주신 민성기 교수
님, 지식뿐만 아니라 인생이 무엇인지 가르쳐 주신 이봉 교수님, 고분
자 물성의 1인자답게 많은 것을 가르쳐 주신 박상보 교수님, 지식의
위트를 가르쳐 주신 박찬영 교수님, 창의적인 생각이 무엇인지 일깨워
주신 이원기 교수님, 등 우리 고분자 공학과 교수님들께 진심으로 감
사드립니다.

저를 위해 일심양면으로 챙겨 주신 박성수 교수님, 항상 저를 보면 안
부를 물으시는 자상한 문명준 교수님, 인자한 미소로 항상 저를 반기
시는 이근대 교수님, 제 걱정 많이 해주시는 유머러스한 궤삼탁 교수
님, 질문하면 항상 이해하기 쉽게 잘 가르쳐 주신 진영읍 교수님, 등
우리 공업화학과 교수님들께 진심으로 감사드립니다.

사랑하는 우주 최고의 실험실... 우리 "유기광전자재료" 연구원들.....

앞으로 웅진 케미칼을 이끌어 갈 차세대 대표주자이자 바로 상무진급이 되는 술상무 "박상준"!! 너 때문에 정말 재미있고 행복하게 식사생활을 한 것 같다. 사랑한다 상준아! 친구이자 나에게 정말 많은 도움을 준 "신 웅"!! 니 뺨에 물보다 술을 더 많이 먹게 된 것 같다. 앞으로 일본가서 잘 되길 바란다. 사회생활을 먼저 하고 무엇인지 잘 가르쳐준 "혜리, 선영아" 맛있는 거 사줘서 고맙고 조만간 내가 쏜다!! 앞으로 유기광전자재료를 이끌어 갈 쪼쪼쪼쪼 "조미영"!! 니가 있어 든든하다! 오탁구Ⅰ "유대성"! 살빠라! 스티커 그만 모으고... 오탁구Ⅱ "홍순욱" 야동 끊고 열심히 공부해라!

고등학교 직속 선배이신 "박영수" 쌤!! 여러 가지로 많이 챙겨주고 가르쳐 줘서 감사합니다. 그리고 광기능성재료연구실의 후배들아! 짓꾸는 장난에도 잘 따라줘서 고맙다!! 같은 식사 생활을 하고 있는 친구들!! 힘들때 마다 소주 들고 찾아가면 언제나 웃으며 반기는 "상근, 송혁" 보고 싶을 거야!! 그리고 내가 아는 모든 후배들아! 그동안 고맙고 앞으로 good luck!

내게 힘이 되어주는 죽마고우 삼성전자 태식-여자 좀 생겨라!! kt 동곤-조카 언제 보노?? 센세이 병철-국수 콜? LG 디스플레이 동욱-grip ghetto 정모 몇시? 대선주조 동규-시원소주 많이 묵고 있다! 오공돼지 은준- 언제 사람 될래? 투수동호- 윤준이 언제 인간 만들래?? 안산정희-수영복 사줄게!! 평택수웅-돼지사건..잘못했제?? 김해기영-맞을래? 안맞을래?? 남천재선-루나...18만원?? 하단덕민-나이트 끊어!

가난한 대학원생인 저를 위해 스폰서 역할을 한 사촌정훈햄-빨리 건강해서 한잔해야지? 인생에 대해 조언을 많이 해준 연산승훈햄-형수님 좀 봅시다!! 장차 같은식구가 될 형수현미누나-빨리 결혼하이소! 누

구보다 생각이 깊은 동생 뽀질석이-맨날 술이야??

힘들때 마다 항상 웃게 만드는 우리 소녀시대, 에프터스쿨, 카라, 동생들! 특히 윤아, 유리, 승연아! 고맙다 조만간 술한잔 하자! 창의적 영감을 주시는 tiger jk행님, 이외수 선생님 폭트윗 합시다!

항상 저의 스트레스와 건강을 책임져주는 40년 역사와 전통을 가진 사회인 야구팀! 최강 도르마!! 저를 많이 챙겨주고 아껴주신 주장 박한행님! 형편없는 실력을, 발전상을 받을 만큼 잘 가르쳐주신 상봉행님! 이하 모든 도르마 형제님들! 정말 감사합니다! 내년에 꼭 우승합시다!!

끝으로 이렇게 무탈하게 졸업을 할 수 있게 힘이 되어준 저의 가족에게 감사의 마음을 전하고 하찮은 저를 위해.... 아낌없이 주는 나무와 같은 무조건적인 사랑이 무엇인지 가르쳐 주신 분! 우주에서 가장 사랑하는.... 지금은 하늘나라에 계신 할머니께 이 모든 영광을 드립니다.

