

# 4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole을 기본으로 한 고분자의 합성 및 광전변환 특성

신 웅 · 유혜리 · 박정배 · 박상준 · 정미선 · 문명준\* · 김주현†

부경대학교 응용화학공학부 고분자공학전공, \*부경대학교 응용화학공학부 공업화학전공  
(2009년 1월 22일 접수, 2009년 7월 6일 채택)

## Synthesis and Photovoltaic Properties of Low Band Gap $\pi$ -Cojugated Polymer Based on 4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole

Woong Shin, Hyeri You, Jeong Bae Park, Sang Jun Park, Mi Seon Jeong, Myung-Jun Moon\*, and Joo Hyun Kim†

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

\*Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received January 22, 2009; accepted July 6, 2009)

4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole과 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene을 Heck coupling 중합법을 이용하여 poly[4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene (PPVTBT) 공중합체를 합성하였다. 합성한 PPVTBT의 최대흡수파장과 band gap은 각각 550 nm와 1.74 eV이고 HOMO와 LUMO energy level은 각각 -5.24 eV, -3.50 eV로 나타났다. 합성한 공중합체인 PPVTBT와 (6)-1-(3-(methoxycarbonyl)propyl)-{5}-1-phenyl[5,6]-C<sub>61</sub>(PCBM)을 1 : 6의 중량비로 blend하여 제작한 소자의 효율은 AM 1.5 G, 1 sun 조건(100 mA/cm<sup>2</sup>)에서 0.16%의 효율을 보였다. 그리고 소자의 Jsc (short circuit current), FF (fill factor)와 Voc (open circuit voltage)는 각각 0.74 mA/cm<sup>2</sup>, 31%, 0.71 V로 나타났다.

Poly [4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-*alt*-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene (PPVTBT) was synthesized by the Heck coupling reaction between 4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole and 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene. The maximum absorption and band gap of PPVTBT were 550 nm and 1.74 eV, respectively. The HOMO and LUMO energy level of PPVTBT were -5.24 eV and -3.50 eV, respectively. The photovoltaic device based on the blend of PPVTBT and (6)-1-(3-(methoxycarbonyl)propyl)-{5}-1-phenyl[5,6]-C<sub>61</sub>(PCBM) (1 : 6 by weight ratio) was fabricated. The efficiency of device was 0.16%. The short circuit current density (Jsc), fill factor (FF) and open-circuit voltage (Voc) of the device was 0.74 mA/cm<sup>2</sup>, 31% and 0.71 V, respectively, under AM 1.5 G and 1 sun condition (100 mA/cm<sup>2</sup>).

**Keywords:** organic photovoltaic cells, heck coupling, electron donor, low band gap

### 1. 서 론

태양에너지는 고대시대부터 지구의 생명체를 유지시켜 주었고 산업화 시대에는 태양광이 에너지의 원천으로 간주되어 왔다. 인류에게 화석연료는 인간생활을 편리하게 만들어 주어 완전한 에너지원으로 간주되어 왔지만 공해로 인한 오존층의 파괴, 자원의 고갈이라는 측면에서 대체에너지의 개발이 필수적인 요소로 부각되고 있다. 이러한 대체에너지 중 태양에너지를 전기에너지로 변환시켜 사용하는 태양 전지에 대한 연구가 관심을 받고 있다. 초기에는 실리콘을 기본으로 한 무기태양전지를 사용하여 왔으나 고가의 재료, 그로 인한 상용화의 어려움의 대안으로 저가의 재료를 사용하는 유기태양전지에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다. 유기태양전지의 연구에 대한 역사는

1985년대로 거슬러 올라가서 Eastman Kodak의 C. W. Tang이 개발한 copper phthalocyanine를 전자주게(electron donor) 물질로 사용하고 perylene diimide 유도체를 전자받게(electron acceptor) 물질로 이중층을 형성하여 AM 2 조건(75 mW/cm<sup>2</sup>)에서 약 1%의 에너지 효율을 보인 연구가 보인 C. W. Tang에 의한 연구가 최초 발표 되었다[1]. Poly (2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV)와 fullerene (C<sub>60</sub>)이나 그 유도체인 (6)-1-(3-(methoxycarbonyl)propyl)-{5}-1-phenyl[5,6]-fullerene (PCBM)를 blend시켜 제작한 유기태양 전지의 효율이 약 ~0.9%임을 1995년 A. J. Heeger 그룹에서 발표 하였다[2]. A. J. Heeger의 결과는 C. W. Tang이 발표한 결과에는 미치지 못했지만, 전자주게 물질과 전자받게 물질을 blend한 bulk hetero-junction (BHJ)형의 유기태양전지를 제작하였다는 점에서, 유기태양 전지 분야에 새로운 방향을 제시해 주었다고 할 수 있다. 그 이후 동종 계열의 다양한 그룹에서 활발한 연구가 진행되어 오고 있다. 최근 연

† 교신저자(e-mail: jkim@pknu.ac.kr)

구되고 있는 유기태양전지는 주로 BHJ 구조에 대한 물질의 연구와 전자의 이동에 관한 것이다. BHJ 구조에서 주로 사용되는 물질은 전자주게 물질로 넓은 흡수를 가지는 고분자와 전자받게 물질로 C<sub>60</sub> (fullerene)계와 적절한 LUMO energy level을 가지는 고분자 등이다. 전자주게 물질로는 태양전지에서 전자기동이 우수한 poly(phenylene vinylene) (PPV) 유도체 화합물에 대하여 주로 연구되고[3] 전자받게 물질로는 C<sub>60</sub> (fullerene) 유도체인 PCBM을 중심으로 적절한 LUMO energy level을 가지는 고분자를 연구하고 있으며 1995년에 A. J. Heeger 그룹에서는 cyano기를 가지는 CN-PPV를 발표하였다[4]. 2001년, Sariciftci 그룹에서는 MDMO-PPV와 PCBM을 blend하여 유기태양전지를 제작하여 2.5%의 효율을 발표하였고[5], 전자주게 물질로 MEH-PPV와 thiophene 유도체인 POPT[6]를 이용한 태양전지 연구가 보고되고 있으며, 2005년에는, UCLA의 Yang 그룹에 의해 ITO/PEDOT/ P3HT : PCBM/Al 구조의 유기태양전지에 대하여 4.4%의 효율이 발표되었다[7]. 국내에서는 이광희 교수팀이 Heeger 그룹과 공동으로 연구하여 MDMO-PPV/PCBM계의 유기태양전지에 대하여 세계적인 수준의 결과를 내고 있으며 6.6%의 높은 효율과 Voc = 1.24 V를 갖는 tandem 구조의 소자를 제작 발표하였다[8]. 이러한 연구 개발로 인해 최근 유기태양전지 분야는 눈부신 성장을 하고 있다.

본 논문에서는 4,7-bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-benzo[1,2,5]thiadiazole과 1,4-bis-dodecyloxy-2,5-divinyl-benzene 단량체를 이용하여 Heck coupling 중합법으로 새로운 공중합체를 합성하였다. 기존에 발표되었던 poly(2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4,7-di 2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole) (PFDTBT)[9], poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,7-di 2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole)] (PFO-DBT)[10]와 비교하여 vinyl기의 존재에 따른  $\pi$ -conjugation의 길이를 증가시켜 넓은 흡수 영역대를 가지고 우수한 전자기동을 갖는 새로운 전자주게 물질의 합성과 그 특성에 대해 소개하고자 한다. 새로운 전자주게 고분자 물질을 대표적인 전자받게 물질인 (6)-1-(3-(methoxycarbonyl) propyl)-{5}-1-phenyl[5,6]-C<sub>61</sub> (PCBM)과 blend한 BHJ 구조의 소자를 제작하여 고분자의 광학적, 전기 화학적, 광전변환특성에 대해 토의하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 측정 및 소자 제작

400 MHz <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼(JNM ECP-400, JEOL사)과 MALDI-TOF type Mass Spectrometry (Voyager-DE PRO, Perkin-Elmer)와 Macro and Micro Elemental Analyzer (Vario macro/micro, Elementar)를 사용하여 각각의 단량체 구조를 확인하였다. UV 분광광도계(CARY100CONC)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 510펄프, 컬럼 오븐, 410 RI 검출기를 이용하였다. 이동상은 chloroform을 사용하였으며, 컬럼은 polystyrene standard를 이용하여 calibration하였다. 순환 전압 전류법(potentiostat 362, EG & G)을 이용하여 LUMO energy level를 측정하였으며 기준 전극으로 Ag/Ag<sup>+</sup> (in 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in methylene chloride), 보조 전극으로 Pt coil을 각각 사용하고 지지전해질을 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> solution in methylene chloride를 사용하였다. 광전변환특성을 측정하기 위하여 광원은 150 W Xe lamp (Model LS-150-Xe, Abet technology)을 사용하였으며, AM 1.5 G Filter (Oriol Model 81088)을 이용하여 AM 1.5 G 조건을 만들어 주었다. Standard Silicon cell (Certified by

Table 1. Informations of Reagents and Solvents

Chemicals names	Company	Purity	Cat. No.	Remark
Water	DukSan	HPLC-grade	-	
Acetone	DukSan	HPLC-grade	-	
Methanol	DukSan	HPLC-grade	-	
Isopropyl alcohol	DukSan	HPLC-grade	-	
Chloroform	DukSan	Reagent-grade	-	
Methylene chloride	DukSan	Reagent-grade	-	
Tetrahydrofuran	DukSan	Reagent-grade	-	
Diethyl ether	DukSan	Reagent-grade	-	
Hexane	DukSan	Reagent-grade	-	
Toluene	DukSan	99.5%	-	
Magnesium sulfate	DukSan	99%	-	
Ethylenediamine tetraacetic acid	DukSan	99%	-	
Silica	Merck	-	-	
N <sub>2</sub> gas	-	99.999%	-	
Sodium	Aldrich	99%	282057	
n-Butyllithium	Aldrich	2.5 M in hexanes	230707	
Tetrakis(triphenylphosphine)-palladium (0)	Aldrich	99%	216666	
N,N'-Dimethylformamide	Aldrich	99.8%	227056	
N-Bromosuccinimide	Aldrich	99%	B81255	
Methyltriphenylphosphoniumbromide	Aldrich	98%	130079	
Tri(o-tolyl)phosphine	Aldrich	97%	287822	
Tributylamine	Aldrich	99.5%	90781	
Palladium acetate	Aldrich	98%	205869	
1-Bromo-4-tert-butylbenzene	Aldrich	98%	253928	
Chlorobenzene	Aldrich	99.9%	270644	HPLC
Dichlorobenzene	Aldrich	99%	270598	HPLC
Benzo[1,2,5]thiadiazole	Aldrich	98%	B10900	
Potassium carbonate	Junsei	99.5%	43250-1250	
HBr in Water	Junsei	47 ~ 49 wt%	36145-1250	
Bromine	Junsei	99.5%	37175-0301	
Benzene	Junsei	99.5%	68155-0380	
Potassium hydroxide	Junsei	85%	39040-0350	
Thiophene	Acros	99.5%	342595000	
Benzophenone	Acros	99%	A0228344	
Thiophene	Acros	99.5%	342595000	
C <sub>60</sub> -PCBM	Nano-C	99.5%	nano-cPCBM-BF	

National Institute of Advanced Industrial Scd Ice and Technology with liroective KG5 filter Model BS-520)을 이용하여 1 sun (100 mW/cm<sup>2</sup>) 조건을 맞추어 주었다. I-V 특성은 Source Measure Unit (KEITHLEY Model 2400)을 이용하여 측정하였다. 유기태양전지의 제작은 ITO가 코팅된 glass substrate를 water (DUKSAN화학, HPLC grade)-acetone (DUKSAN화학, HPLC grade)-methanol (DUKSAN 화학, HPLC grade)-isopropylalcohol (DUKSAN화학, HPLC grade) 순으로 초음파 세척을 하였다. PEDOT : PSS (Celvios Baytron P4038)를 2000 rpm (2 min)으로 스핀코팅하고 150 °C에서 5 min 동안 열처리하였다. PEDOT : PSS를 코팅하기 전에 세척한 ITO를 1 min 동안 UV/ozone 처리하였다. Active layer는 전자주게(polymer)와 전자받게(PCBM)를

1 : 6 (중량비)로 blend하여 chlorobenzene에 40 mg/mL로 용해시켜 600 rpm (2 min)에서 스프인코팅하고 2 h 동안 상온, 질소 분위기하에서 방치하였다. 그 다음 Al 전극을 진공 증착하여 유기태양전지를 제작하였다.

## 2.2. 단량체 및 고분자의 합성

본 합성 및 소자 제작시 사용한 화학약품들의 종류, catalog number 들은 Table 1과 같다. Tetrahydrofuran (THF)와 diethyl ether는 sodium/benzophenone을 이용하여 증류시켜 사용하였다[11].

### 2.2.1. 4,7-Dibromo-benzo[1,2,5]thiadiazole (1)의 합성[12]

Benzo[1,2,5]thiadiazole (3.0 g, 22 mmol)을 110~120 °C로 가열하여 47 wt% hydrobromic acid (5 mL)에 완전히 용해시켜 교반한다. Bromine (3.38 mL, 66 mmol)을 dropping funnel을 이용하여 천천히 적하한다. 반응 혼합물을 12 h 환류시키고, 반응 후 미 반응된 bromine을 제거하기 위해 반응 혼합물에 20 wt%의 KOH 수용액으로 중화를 시켜주고 백색침전물을 필터한다. 백색 침전물을 benzene으로 재결정하여 백색 needle 모양의 고체 화합물인 4,7-dibromo-benzo[1,2,5]thiadiazole을 얻었다. 5.18 g (80%), mp: 190.3 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (ppm) : 7.71 (s, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (ppm) : 113.8, 132.3, 152.9. : MS (M<sup>+</sup>, m/z); 293.90, Anal. Calcd for C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>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.

### 2.2.2. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-thiophen-2-yl-[1,3,2]dioxaborolane (2)의 합성

Thiophene (6.66 mL, 83 mmol)을 정제한 THF (150 mL)에 용해시키고, -70 °C (dryIce/acetone bath)로 냉각한 후, n-butyllithium (n-BuLi) (40 mL, 99.6 mmol, 2.5 M in hexane)을 서서히 적하한다. 30 min간 교반 후 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (22 mL, 108 mmol)을 -70 °C에서 넣어 준다. 상온에서 12 h 교반 후, diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>)를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 silica/hexane계 컬럼에서 정제하여, 백색 고체 화합물인 4,4,5,5-tetramethyl-2-thiophen-2-yl-[1,3,2] dioxaborolane을 얻었다. 10.50 g (60%) mp : 60.7 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (ppm) : 7.65 (dd, J<sub>1</sub> = 3.7 and J<sub>2</sub> = 1.1 Hz, 1H), 7.63 (dd, J<sub>1</sub> = 4.7 and J<sub>2</sub> = 0.7 Hz, 1H), 7.19 (t, J = 4.05 Hz 1H), 1.35 (s, 12H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (ppm) : 137.1, 132.3, 128.1, 83.9, 24.6.: MS (M<sup>+</sup>, m/z); 210.05, Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BO<sub>2</sub>S, 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.

### 2.2.3. 4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole (3)의 합성

화합물(1) (2.5 g, 8.5 mmol)과 화합물(2) (3.93 g, 18.7 mmol)와 tetrakis(triphenylphosphine)-palladium (0) (0.47 g, 0.43 mmol)을 계면활성제인 aliquat 336을 소량 첨가한 2 M의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액 14 mL와 toluene 30 mL의 용액에 용해시킨다. 100~110 °C에서 하루 동안 환류시켜주고 반응혼합물을 diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO<sub>4</sub>를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 silica/hexane계 컬럼에서 정제하고 hexane으로 다시 재결정하여 needle 모양의 orange색의 고체 화합물인 4,7-di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole을 얻었다. 1.15 g (45%) mp : 120.1 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (ppm) : 8.12 (dd, J<sub>1</sub> = 3.3 and J<sub>2</sub> = 1.1 Hz 2H), 7.89 (s, 2H), 7.46 (dd, J<sub>1</sub> = 5.1 and

J<sub>2</sub> = 1.1 Hz 2H), 7.22 (dd, J<sub>1</sub> = 4.8 and J<sub>2</sub> = 4 Hz 2H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (ppm): 152.7, 139.4, 128.1, 127.6, 126.9, 126.1, 125.9. : MS (M<sup>+</sup>, m/z); 300.05 Anal. Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 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.

### 2.2.4. 4,7-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-benzo[1,2,5]thiadiazole (4)의 합성

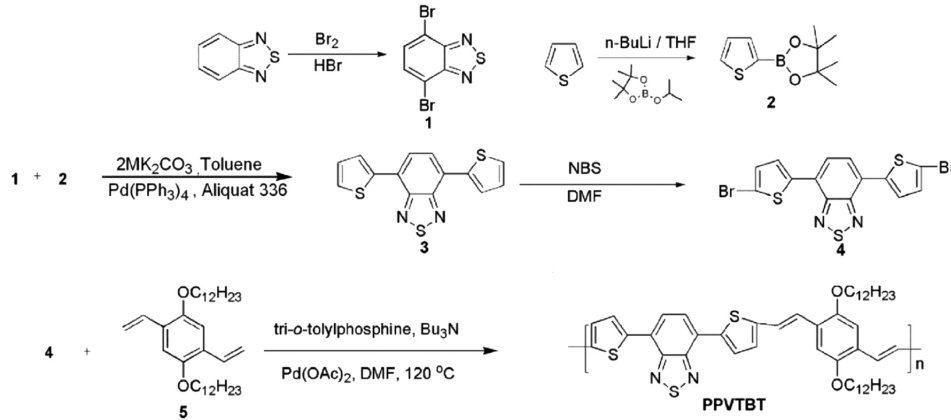
화합물(3) (1 g, 3.33 mmol)을 무수 N,N'-dimethylformamide (DMF) 50 mL에 용해시킨다. N-bromosuccinimide (NBS, 0.18 g, 10.0 mmol)을 one-portion으로 넣어 준다. 상온에서 12 h 동안 교반시켜주고 반응 혼합물을 필터한 후 고체화합물을 DMF로 재결정하여 짙은 붉은색의 고체 화합물인 4,7-bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-benzo[1,2,5]thiadiazole을 얻었다. 1.10 g (72%) mp : 233.0 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (ppm) : 7.81 (d, J = 4.1 Hz 2H), 7.79 (s, 2H) 7.16 (d J = 4.0 Hz, 2H).: MS (M<sup>+</sup>, m/z); 457.95 Anal. Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 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, 21.322.

### 2.2.5. 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene (5)의 합성[13]

화합물 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-dicarbaldehyde의 합성은 참고문헌 13의 방법에 의하여 합성하였다. 0 °C에서 정제된 50 mL THF에 methyltriphenylphosphoniumbromide (7.89 g, 22.0 mmol)를 넣어준다. n-BuLi (17.5 mL, 21.0 mmol, 1.2 M in hexane)을 천천히 적하한 후 상온에서 30 min간 교반한다. 정제된 THF를 50 mL 더 가한 후 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-dicarbaldehyde (5.03 g, 10.0 mmol)를 넣어주고 4 h 동안 환류시킨다. 반응혼합물을 diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO<sub>4</sub>를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 methanol로 재결정하여 백색의 고체 화합물인 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene을 얻었다. 4.02 g (80.6%), mp: 62.5 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (ppm): 7.05 (dd, J<sub>1</sub> = 11.1 and J<sub>2</sub> = 6.7 Hz, 2H), 6.99 (s, 2H), 5.73 (dd, J<sub>1</sub> = 16.3 and J<sub>2</sub> = 1.4 Hz, 2H), 5.26 (dd, J<sub>1</sub> = 9.8 and J<sub>2</sub> = 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<sup>+</sup>, m/z); 498 Anal. Calcd for C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>, C, 81.87; H, 11.72; O, 6.41 Found C, 81.85; H, 11.77.

### 2.2.6. PPVTBT의 중합[14,15]

화합물(4) (0.21 g, 0.45 mmol)와 화합물(5) (0.25 g, 0.5 mmol)에 tri(o-tolyl)phosphine (30.5 mg, 0.1 mmol), tributylamine (0.28 mL, 1.17 mmol)과 palladium acetate (Pd(OAc)<sub>2</sub>, 4.5 mg, 0.02 mol)를 무수 DMF 5 mL에 용해한 후, 120 °C, 질소 하에서 24 h 교반하여 중합한다. 반응 혼합물에 1-bromo-4-tert-butyl-benzene (mg, mg, 0.1 mmol)을 넣어준 후 5 h 동안 교반하였다. 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후 여과하여 chloroform에 용해시켜 palladium 제거를 위해 10 wt% ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) 수용액을 첨가하여 교반한다. Chloroform을 추출한 다음 무수 MgSO<sub>4</sub>를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 다시 methanol에 재침전한 후 여과하여 짙은 갈색의 중합체를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (ppm): 8.10 (b, 2H), 7.87 (b, 2H), 7.46 (b, 2H), 7.34 (b, 2H), 7.10 (b, 3H), 4.5 (b, 6H), 1.26 (m, 45H).



Scheme 1. Synthesis of monomer and polymer.

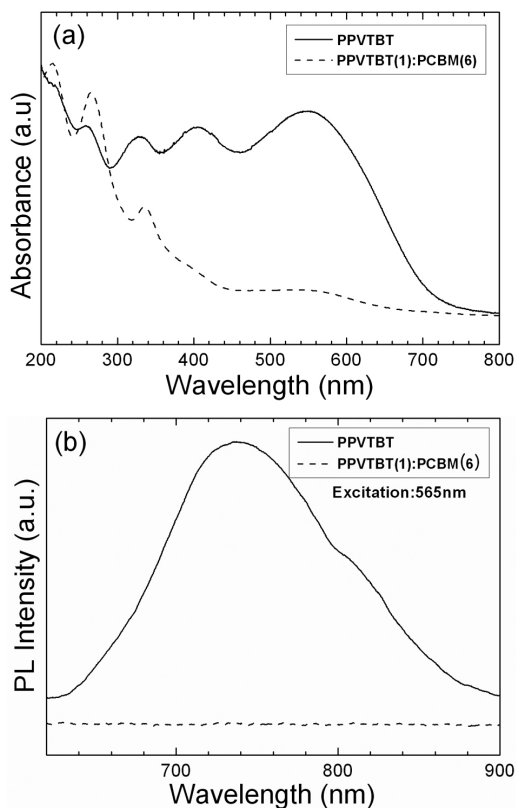


Figure 1. (a) UV-Vis and (b) PL spectrum of PPVTBT (solid line) and PPVTBT(1) : PCBM(6) (dashed line).

### 3. 결과 및 고찰

각각의 단량체들을 실험방법에 따라 45~80%의 수율로 얻을 수 있었다. 그리고 그 합성 과정은 Scheme 1과 같다. 단량체들의 몰비율 1 : 1로 하여 중합하였을 경우 구조적으로 rigid한 4,7-di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole에 의하여 toluene, chloroform, chlorobenzene, dichlorobenzene과 같은 유기용매에 대한 용해도가 좋지 않았다. 이러한 점을 보완하기 위하여 단량체인 4,7-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-benzo[1,2,5]thiadiazole (화합물 4)와 1,4-Bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene (화합물 5)를 1 : 1.1 (몰 비)로 중합하여 중합도를 인위적

으로 낮추어 용해도 향상을 꾀하였다. 1 : 1로 중합할 경우 분자량 증가에 따른 용해도가 현저히 감소한다. 중합을 완료하기 직전 과량의 단량체 5에 의한 말단의 vinyl기를 제거하기 위하여 1-bromo-4-tert-butylbenzene을 넣어주어 5 h 중합반응을 더 진행 하였다. 이렇게 중합한 고분자의 수 평균 분자량과 중량평균 분자량은 각각 4000과 8000이었으며, toluene, chloroform, chlorobenzene, dichlorobenzene과 같은 용매에 매우 잘 용해되었다. 중합된 고분자의 광학적 특성을 측정하기 위해 UV-Vis와 PL 스펙트럼을 측정하였고 같은 방법으로 PPVTBT와 PCBM을 1 : 6의 중량비로 blend하여 측정한 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. PPVTBT는 200~700 nm사이의 넓은 흡수를 보였다. 최대흡수파장은 550 nm로 나타났다. Svensson 등과 Zhou 등에 의해 발표된 4,7-di-thiophen-2-yl-benzo[1,2,5]thiadiazole과 alkylfluorene 유도체와의 교대 공중합체인 poly(2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole) (PFDTBT,  $UV_{max} = 545 \text{ nm}$ )[9]와 poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole)] (PFO-DBT,  $UV_{max} = 540 \text{ nm}$ )[10]보다 흡수 영역대가 장파장으로 이동하였음을 알 수 있다. 이는 PPVTBT의 경우 vinylene 그룹의 존재에 따라 PFDTBT와 PFO-DBT 보다 흡수영역이 장파장으로 이동하기 때문이라 생각된다[16,17]. 따라서 태양광스펙트럼과의 중첩이 커서 많은 양의 태양에너지를 흡수하여 보다 향상된 전자이동현상이 일어 날 것으로 예상된다[18]. PPVTBT의 발광은 735 nm에서 최대 발광을 보였고 PCBM과의 blend의 경우 완전한 형광 소멸 현상을 관찰하였다. PPVTBT의 순환전압전류 곡선에(Figure 2)의 하면 환원의 onset 전위와 피크 전위는 ferrocene에 대하여 각각 -1.30 V, -1.68 V로 나타났다. 환원 onset전압에 의하여 계산한 PPVTBT의 LUMO energy level은 -3.50 eV이며 LUMO energy level과 band gap 으로부터 계산할 수 있는 HOMO energy level은 -5.24 eV로 관측되었다[19]. PPVTBT의 LUMO energy level (-3.5 eV)과 PCBM의 LUMO energy level (-4.2 eV) 차이는 0.7 eV 정도로 빛에 의하여 분리된 전자가 PCBM으로 원활히 전달되리라 예상된다[20,21]. 또한 PDEOT : PSS의 HOMO 에너지준위(-5.0 eV)와 PPVTBT의 HOMO energy level의 차이는 0.24 eV로 역시 빛에 의하여 분리된 정공이 ITO전극쪽으로 원활히 전달되리라 예측할 수 있다[22]. ITO가 코팅된 유리판에 ITO/PEDOT : PSS/PPVTBT(1) : PCBM(6)/Al 구조의 bulk heterojunction형의 소자를 제작하여 광전변환특성을 측정하였다[23]. AM 1.5 G 조건에서 소자의 광전변환특성을 Figure 3에 나타내었다. 소자의  $J_{sc}$ 는  $0.74 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}$ 는 0.71 V, FF는 31%, 효율은 0.16%로 나타났다.

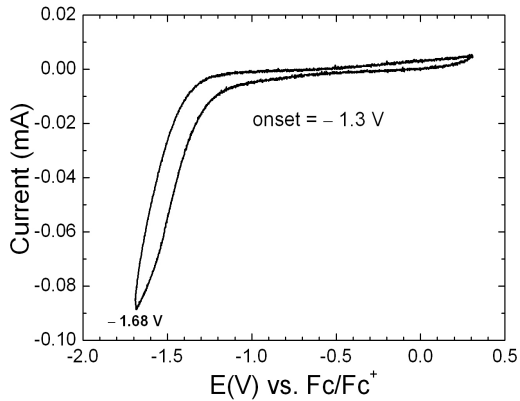


Figure 2. Cyclic voltammogram of PPVTBT.

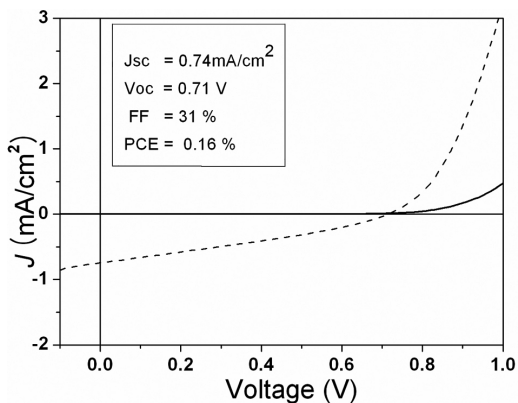


Figure 3. I-V characteristics of polymer solar cell in the dark (solid line) and under illumination (AM 1.5 G., 100 mW/cm<sup>2</sup>) (dashed line).

새로운 고분자는 광학적, 전기화학적 및 형광 소멸 특성으로 미루어 보아 유기태양전지에서 좋은 전자주개 물질로 판단되었다. 하지만 소자의 특성에 중요한 영향을 미치는 parallel과 series resistance 특성이 좋지 않아 작은 FF 값을 나타냈으며, 빛에 의해 분리된 전자와 정공의 이동도가 낮아 저조한 광전변환효율을 보인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

4,7-Di-thiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole과 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene을 Heck coupling 중합법을 이용하여 작은 band gap과 넓은 흡수 영역대를 가지는 poly[4,7-di-thiophen-2-yl-benzo(1,2,5)thiadiazole]-alt-1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-divinylbenzene (PPVTBT)를 합성하였다. PPVTBT의 HOMO energy level은 -5.24 eV, LUMO energy level은 -3.50 eV로 PCBM의 LUMO 준위와 큰 차이가 없어(차이: 0.7 eV) 유기태양전지에 응용이 가능한 전자주개 물질이라 사료된다. ITO/PEDOT : PSS/PPVTBT : PCBM/Al구조의 bulk hetero-junction형 태양전지 소자를 제작하여 측정된 광전변환특성은 Voc는 0.71 V, Jsc는 0.71 V, FF는 31%, 효율은 0.16%로 나타났다.

#### 감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2009-0087143). 그리고 신용은 한국과학재단의 이공계 연구 장학생 사업(S2-2008-000-00391-1)을 지원받았다.

#### 참 고 문 헌

1. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
2. G. Yu, J. Cao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
3. J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3120 (1996).
4. G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
5. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Func. Mater.*, **11**, 15 (2001).
6. M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, *Nature*, **397**, 257 (1998).
7. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nature Materials*, **4**, 864 (2005).
8. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Fun. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
9. M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs, and M. R. Andersson, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **15**, 988 (2003).
10. Q. Zhou, Q. Hou, L. Zheng, X. Deng, G. Yu, and Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1653 (2004).
11. J. H. Kim and H. Lee, *Synth. Met.*, **157**, 1040 (2007).
12. K. Pilgram, M. Zupan, and R. Skile, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 629 (1970).
13. J. H. Kim and H. Lee, *Chem. Mater.*, **14**, 2270 (2002).
14. R. F. Heck, *Org. React.*, **27**, 345 (1982).
15. I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **100**, 3009 (2000).
16. R. Grisorio, P. Mastrolilli, C. F. Nobile, G. Romanazzi, G. P. Suranna, G. Gigli, C. Piliago, O. G. Ciccarella, P. Cosma, D. Acierno, and E. Amendola, *Macromolecules*, **40**, 4865 (2007).
17. C. G. Bangcuyo, U. Evans, M. L. Myrick, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, **34**, 7592 (2001).
18. J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees, and J. C. Hummelen, *Thin Solid Films*, **403**, 223 (2002).
19. C. Wu, Strum, J. C. Register, R. A. Tian, J. Dana, and E. P. Thompson, *M. E. IEEE Trans. Electron Devices*, **44**, 1269 (1997).
20. C. Shi, Y. Yao, Y. Yang, and Q. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8980 (2006).
21. C. P. Chen, S. H. Chan, T. C. Chao, C. Ting, and B. T. Ko, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12828 (2008).
22. O. Inganäs, L. S. Roman, F. L. Zhang, D. M. Johansson, M. R. Andersson, and J. C. Hummelen, *Synth. Met.*, **121**, 1525 (2001).
23. S. Chan, C. Chen, T. Cao, T. C. Ting, and B. Ko, *Macromolecules*, **41**, 5519 (2008).