

2,3-Dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline을 기본 골격으로 한 새로운 고분자 물질의 합성 및 광전변환특성

신 응 · 박정배 · 박상준 · 조미영 · 서흥석* · 김주현†

부경대학교 응용화학공학과 고분자공학과, *부산대학교 화학과
(2010년 7월 1일 접수, 2010년 8월 27일 채택)

Synthesis and Photovoltaic Properties of New π -conjugated Polymers Based on 2,3-dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline

Woong Shin, Jeong Bae Park, Sang Jun Park, Mi Young Jo, Hongsuk Suh*, and Joo Hyun Kim†

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

*Department of Chemistry and Chemistry Institute for Functional Materials, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received July 1, 2010; Accepted August 27, 2010)

2,3-Dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline을 기본 골격으로 한 poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophene-2-yl-quinoxaline-*alt*-9,9-dihexyl-9*H*-fluorene] (PFTQT)과 poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophene-2-yl-quinoxaline-*alt*-10-hexyl-10*H*-phenothiazine] (PPTTQT)을 Suzuki coupling법을 이용하여 중합 하였다. 합성된 고분자들은 chloroform, chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, tetrahydrofuran (THF), toluene과 같은 유기용매에 대한 용해도가 우수하였고, PFTQT의 최대흡수파장과 밴드 갭은 각각 440 nm와 2.30 eV이고, PPTTQT의 경우는 각각 445 nm와 2.23 eV이었다. PFTQT의 HOMO 및 LUMO 에너지준위는 -6.05와 -3.75 eV이고, PPTTQT의 경우는 각각 -5.89와 -3.66 eV이었다. 합성된 고분자들과 전자 받개 물질인 (6)-1-(3-(methoxycarbonyl)-{5}-1-phenyl[5,6]-fullerene (PCBM)을 1 : 2의 중량비로 블렌딩하여 제작한 태양전지의 효율은 AM (air mass) 1.5 G, 1 sun 조건(100 mA/cm²)에서 PFTQT는 0.24%, PPTTQT의 경우는 0.16%로 측정되었다. 그리고 소자의 단락전류 밀도(J_{sc}), FF (fill factor)와 개방전압(V_{oc})은 PFTQT의 경우 각각 0.97 mA/cm², 29%, 0.86 V이며, PPTTQT의 경우 각각 0.80 mA/cm², 28%, 0.71 V이었다.

Poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophene-2-yl-quinoxaline-*alt*-9,9-dihexyl-9*H*-fluorene] (PFTQT) and poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline-*alt*-10-hexyl-10*H*-phenothiazine] (PPTTQT) based on 2,3-dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline were synthesized by Suzuki coupling reaction. All polymers were soluble in common organic solvents such as chloroform, chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, tetrahydrofuran (THF) and toluene. The maximum absorption wavelength and band gap of PFTQT were 440 nm and 2.30 eV, and PPTTQT were 445 nm and 2.23 eV, respectively. The HOMO and LUMO energy level of PFTQT were -6.05 and -3.75 eV, and PPTTQT were -5.89 and -3.66 eV, respectively. The organic photovoltaic devices based on the blend of polymer and PCBM (1 : 2 by weight ratio) were fabricated. Efficiencies of devices were 0.24% (PFTQT) and 0.16% (PPTTQT), respectively. The short circuit current density (J_{sc}), fill factor (FF), and open circuit voltage (V_{oc}) of the device with PFTQT were 0.97 mA/cm², 29% and 0.86 V, and the device based on PPTTQT were 0.80 mA/cm², 28% and 0.71 V, 31% and 0.71 V, respectively, under air mass (AM) 1.5 G and 1 sun condition (100 mA/cm²).

Keywords: organic photovoltaic cells, Suzuki coupling, electron donor, quinoxaline

1. 서 론

공액 고분자들은 그들이 가지고 있는 고유한 광학적, 전기화학적 특성으로 인해 발광소자, 광전변환소자와 박막트랜지스터에 응용되어 왔다[1]. 방향족이나 고리형의 공액 고분자들의 π - π^* 전이는 일반적으로 200~600 nm 사이의 흡수를 보이고[2], 공액의 길이가 길어짐에 따라 밴드 갭이 작아져 흡수 영역대가 장파장으로 이동하는 red-shift

현상을 나타낸다[3]. 이러한 red-shift 현상을 이용하여 작은 밴드 갭을 가지는 유기태양전지의 전자 주개 고분자 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 최근 연구되고 있는 유기태양전지는 주로 bulk hetero-junction (BHJ)구조에 대한 물질의 연구와 전자 이동에 관한 것이다. BHJ 구조에서 주로 사용되는 전자 주개 물질은 넓은 흡수 영역대를 가져서 태양광에너지와의 중첩이 큰 고분자 물질이고 전자 받개 물질은 fullerene (C₆₀)계와 exciton이 cathode로의 이동이 쉽도록 우수한 전자전도도를 가지고 전자 주개 물질의 LUMO 에너지준위와 cathode의 일함수의 사이의 LUMO 에너지준위를 가지는 고분자들이다.

† 교신저자(e-mail: jkim@pknu.ac.kr)

전자 주개 물질로는 정공의 이동도가 우수한 poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) 유도체[5]와 전자 받게 물질인 C₆₀ 유도체인 PC₆₁BM 또는 C₇₀ 유도체인 PC₇₁BM [(6,6)-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester]를 이용한 연구 결과가 발표되었다. 1995년에 A. J. Heeger 그룹에서는 cyano기를 가진 CN-PPV를 이용한 태양전지 연구결과를 발표하기도 하였다[6]. Sariciftci 그룹에서는 poly[2-methyl-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-*p*-phenylenevinylene] (MDMO-PPV)와 PCBM을 블렌딩한 유기태양전지를 제작하여 2.5%의 효율을 2001년에 발표 하였고[7], 전자 주개 물질로 MEH-PPV와 thiophene을 기본으로 하는 유도체인 poly[3-(4-octylphenyl)-thiophene] (POPT)[8]을 이용한 태양전지에 대한 연구가 보고되고 있으며, 2005년에는 UCLA의 Yang 그룹에 의해 BHJ 구조(ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al)의 유기태양전지에 대하여 4.4%의 효율을 발표하였다. 국내에서는 이광희 교수팀이 A. J. Heeger 그룹과 공동하여 tandem 형태를 갖는 태양전지의 효율과 V_{oc}는 각각 6.6%, 1.24 V에 달하는 세계적 수준의 연구 결과를 발표하였다[9]. 그리고 2009년에는 UCLA의 Yang 그룹과 Solarmer Energy사가 공동으로 연구하여 1-(4,6-dibromothieno[3,4-b]thiophen-2-yl)-2-ethylhexan-1-one과 2,6-bis(trimethyltin)-4,8-didodecyloxy-benzo[1,2-b;3,4-b;4-b]dithiophene을 교대 공중합 시킨 PBDTTT-C를 전자 주개 물질로 사용하고 PC₇₁BM을 전자 받게 물질로 블렌딩하여 제작한 BHJ형 구조(ITO/PEDOT:PSS/PBDTTT-C:PC₇₁BM/Ca/Al)의 tandem 구조가 아닌 single cell 구조임에도 불구하고 6.58%의 높은 효율을 갖는 연구결과를 발표하였다[10]. 이러한 연구 개발로 인해 최근 유기태양전지 분야는 눈부신 성장을 하고 있으며 유기태양전지가 목표로 하는 10%의 시대가 가까워지고 있음을 알 수 있다. 본 연구 논문에서는 우수한 전자 받게 특성을 갖고 있는 2,3-dimethyl-quinoxaline의 양 말단에 전자 주개 특성이 우수한 thiophene을 도입하여 장파장의 빛을 흡수할 수 있는 단량체를 합성하였다. 그리고 보다 넓은 흡수 영역대를 갖는 고분자를 합성하기 위해 전자가 풍부하고 이온화 포텐셜이 비교적 낮은 phenothiazine 유도체[11]를 고분자 주쇄에 도입한 poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline-*alt*-10-hexyl-10*H*-phenothiazine] (PPTTQT)을 합성하였다. 그리고 PPTTQT와 광학적, 전기화학적 및 광전변환특성을 비교하기 위하여, fluorene 유도체를 고분자 주쇄에 도입한 poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline-*alt*-9,9-dihexyl-9*H*-fluorene] (PFTQT)를 합성하였다. 본 연구에서는 새로운 고분자들의 합성, 광학적 및 전기화학적 특성들에 대하여 소개하고, 합성한 고분자 물질들과 전자 받게 물질인 PCBM과의 BHJ 형태를 갖는 소자의 광전변환특성에 대하여 논의 하고자 한다.

2. 실험

2.1. 측정 및 소자 제작

400 MHz ¹H-NMR, 100 MHz ¹³C-NMR 스펙트럼(JNM ECP-400, JEOL사), MALDI-TOF type Mass Spectrometry (Voyager-DE PRO, Perkin-Elmer)와 Macro and Micro Elemental Analyzer (Vario macro/micro Elementar)를 사용하여 각각의 단량체 구조를 확인하였다. UV-Vis 분광광도계(CARY 100CONC)와 HITACHI사의 F-4500를 사용하여 중합체의 흡수 및 발광스펙트럼을 측정하였다. 단량체의 녹는 점은 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 전류

법(potentiostat 362, EG & G)을 이용하여 LUMO 에너지준위를 측정하였으며 기준 전극으로 Ag/Ag⁺ (0.10 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate [Bu₄NPF₆] in methylene chloride), 보조 전극으로 Pt coil을 각각 사용하고 지지전해질을 0.1 M Bu₄NPF₆ 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 (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 KG5 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. 유기태양전지의 제작은 ITO가 코팅된 유리 기판을 deionized water-acetone-methanol-isopropyl alcohol 순으로 초음파세척을 하였다. PEDOT:PSS (Celvios Baytron P4038)를 4000 rpm (60 s)으로 스핀 코팅하고 150 °C에서 1 min 동안 열처리하였다. PEDOT:PSS를 코팅하기 전에 세척한 ITO를 1 min 동안 UV/ozone 처리하였다. 광 활성 층은 각각의 전자 주개 고분자와 전자 받게 물질(PCBM)을 1 : 2의 중량비로 블렌딩한 후 *o*-dichlorobenzene에 40 mg/mL의 농도의 용액을 만들어 600 rpm (120 s)에서 스핀 코팅하고 2 h 동안 상온, 질소 분위기하에서 방치하였다. 그 다음 금속 전극인 Al을 진공 증착하여 유기태양전지를 제작하였다.

2.2. 단량체 및 고분자의 합성

Benzo[1,2,5]thiadiazole, 2,3-butanedione과 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) [Pd(PPh₃)₄]은 TCI사의 제품을 사용하였고, hydrobromic acid (47 wt% in water)와 bromine은 Junsei사의 제품을 사용하였고, thiophene은 Acros사의 제품을 사용하였고, 그 외의 모든 시약은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 특별한 언급이 없는 한 구입한 시약을 정제 없이 사용하였다. THF와 diethyl ether는 sodium/benzophenone을 이용하여 증류시켜 사용하였고, toluene과 tetraethylammonium (TEA) hydroxide solution (20 wt% in water)은 질소 가스를 불어넣어 주어 bubbling 시켜 산소를 제거 한 후 사용하였다[12].

2.2.1. 4,7-Dibromo-benzo(2,1,3)thiadiazole (1)의 합성

Benzo(2,1,3)thiadiazole (3.0 g, 22 mmol)을 hydrobromic acid (47 wt% in water) (5 mL)에 완전히 용해시켜 110~120 °C에서 교반한다. Bromine (3.38 mL, 66 mmol)을 dropping funnel을 이용하여 천천히 적가 한다. 반응 혼합물을 12 h 동안 환류 시키고, 반응 후 미 반응된 bromine을 제거하기 위해 반응 혼합물에 20 wt%의 potassium hydroxide (KOH) 수용액으로 중화시켜 침전물 필터 한다. 백색 침전물을 benzene으로 재결정하여 백색 needle 모양의 고체 화합물(1)을 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.

2.2.2. 3,6-Dibromo-1,2-phenylenediamine (2)의 합성[13]

화합물(1) (4.00 g, 13.60 mmol)을 150 mL의 ethanol에 넣은 혼합액에 0 °C에서 sodium borohydride (10.29 g, 0.27 mmol)를 천천히 넣어 주고 상온에서 12 h 동안 교반한다. 교반 시킨 후, diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 magnesium sulfate (MgSO₄)를 첨가하여

수분을 제거시킨 후 hexane으로 재결정하여, 백색 고체 화합물(2)을 얻었다. 2.71 g (75%) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm): 6.84 (s, 1H), 3.89 (s, 2H) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃), (ppm): 132.4, 123.0, 110.8 : MS (M⁺, m/z); 265.75, Anal. Calcd for C₆H₆Br₂N₂, C, 27.10; H, 2.27; Br, 60.09; N, 10.53 Found C, 27.58; H, 2.20; N, 11.99.

2.2.3. 5,8-Dibromo-2,3-dimethyl-quinoxaline (3)의 합성[14]

화합물(2) (2.00 g, 7.52 mmol)을 acetic acid (100 mL)에 용해시키고 2,3-butandione (0.99 mL, 11.28 mmol)을 넣어주어 3 h 동안 환류 시킨다. 반응 후, diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 hexane으로 재결정하여 needle 모양의 밝은 노란색 고체 화합물(3)을 얻었다. 1.90 g (80%) mp : 114.6 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm) : 7.83 (s, 2H), 2.82 (s, 6H), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃), (ppm) : 155.5, 140.1, 132.4, 123.0, 23.1 : MS (M⁺, m/z); 315.85 Anal. Calcd for C₁₀H₈Br₂N₂, C, 38.01; H, 2.55; Br, 50.57; N, 8.87 Found C, 38.79; H, 2.74; N, 10.09.

2.2.4. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-thiophen-2-yl-[1,3,2]dioxaborolane (4)의 합성

Thiophene (6.66 mL, 83.00 mmol)을 정제한 THF (150 mL)에 용해시키고, -70 °C (dry ice/acetone bath)로 냉각한 후, n-butyllithium (n-BuLi, 40 mL, 99.60 mmol, 2.50 M in hexane)을 서서히 적가 한다. 30 min 동안 교반 시켜 준 후 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (22.00 mL, 108.00 mmol)을 넣어 준다. 상온에서 12 h 동안 교반 시킨 후, diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 silica/hexane계 컬럼에서 정제하여, 백색 고체 화합물(4)을 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.

2.2.5. 2,3-Dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline (5)의 합성

화합물(3) (2.00 g, 6.33 mmol), 화합물(4) (2.92 g, 13.92 mmol)과 Pd(PPh₃)₄ (0.073 g, 63.30 μmol)을 toluene (180 mL)에 용해 시켜 30 동안 환류 시켜 주고 TEA hydroxide solution (5.37 mL, 20 wt% in water)을 넣어준다. 5 h 동안 환류 시키고 diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 silica/hexane계 컬럼에서 정제하여 노란색 고체 화합물(5)를 얻었다. 1.43 g (70%) mp : 114.5 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm) : 8.05 (s, 2H), 7.85 (dd, J₁ = 3.6 and J₂ = 1.1 Hz, 2H), 7.48 (dd, J₁ = 5.5 and J₂ = 1.1 Hz, 2H), 7.17 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 2.82 (s, 6H), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃), (ppm) : 152.2, 139.1, 130.8, 128.3, 126.6, 126.4, 126.2, 117.4, 22.7 : MS (M⁺, m/z); 322.00, Anal. Calcd for C₁₈H₁₄N₂S₂, C, 67.05; H, 4.38; N, 8.69; S, 19.89 Found C, 72.30; H, 4.26; N, 9.39; S, 21.09.

2.2.6. 5,8-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-2,3-dimethyl-quinoxaline (6)의 합성

화합물(5) (0.50 g, 1.55 mmol)을 무수 N,N'-dimethylformamide

(DMF, 20 mL)에 용해시킨다. N-bromosuccinimide (NBS, 0.83 g, 4.65 mmol)를 one-portion으로 넣어 주고, 상온에서 3 h 동안 교반 시켜 준다. 물을 넣어 고체 화합물을 필터 한 후 고체 화합물을 DMF로 재결정하여 연한 노란색 고체 화합물(6)을 얻었다. 0.69 g (93%) mp : 121.5 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (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); 477.95, Anal. Calcd for C₁₈H₁₂Br₂N₂S₂, C, 45.02; H, 2.52; Br, 33.28; N, 5.83; S, 13.35 Found C, 43.12; H, 2.29; N, 5.98; S, 12.76.

2.2.7. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)-9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl (7)의 합성

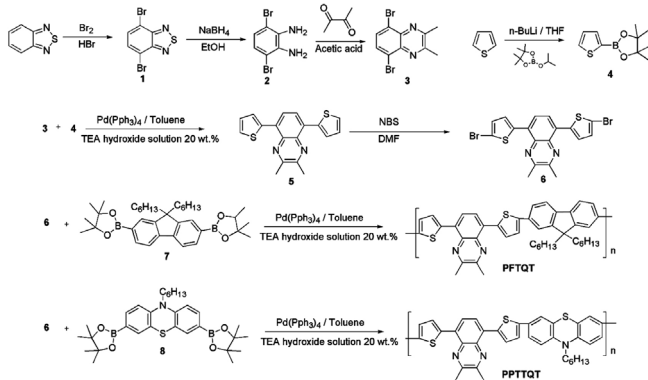
2,7-Dibromo-9,9-dihexyl-9H-fluorene[15] (2.46 g, 5.00 mmol)을 정제된 THF (50 mL)에 용해시킨 후 30 min 동안 교반 시킨다. -70 °C (dry ice/acetone bath)로 냉각한 후, n-BuLi (4.44 mL, 11.00 mmol, 2.48 M in hexane)을 서서히 적가 한 후 1 h 동안 상온에서 교반 시키고 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.81 mL, 12.00 mmol)을 넣어 준다. 상온에서 12 h 교반 시킨 후, diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 hexane으로 재결정하여, 백색 고체 화합물(7)을 얻었다. 1.99 g (66%), mp 118.0 °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), ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃), (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 C₃₇H₅₆B₂O₄ C, 75.78; H, 9.62; B, 3.69; O, 10.91 Found C, 76.33; H, 9.56.

2.2.8. 3,7-Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10-hexyl-10H-phenothiazine (8)의 합성

3,7-Dibromo-10-hexyl-10H-phenothiazine[15] (2.20 g, 5.00 mmol)을 정제된 THF (50 mL)에 용해시킨 후 30 min 동안 교반 시킨다. -70 °C (dry ice/acetone bath)로 냉각한 후, n-BuLi (4.78 mL, 11.00 mmol, 2.30 M in hexane)을 서서히 적가 한 후 1 h 동안 상온에서 교반 시킨 후 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.81 mL, 12.00 mmol)을 넣어 준다. 상온에서 12 h 동안 교반 시킨 후, diethyl ether로 추출한 다음 물로 세척한다. 무수 MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후 hexane으로 재결정하여, 백색 고체 화합물(8)을 얻었다. 1.98 g (74%) mp : 177.0 °C, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (ppm) : 7.54 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.80 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 3.84 (t, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.40 (m, 2H), 1.31 (s, 24H), 1.26 (m, 4H), 0.85 (t, 3H) ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃), 133.9, 114.6, 83.7, 50.3, 31.3, 26.4, 24.7, 22.4, 13.83 : MS (M⁺, m/z); 535.00, Anal. Calcd for C₃₀H₄₃B₂NOS₄, C, 67.31; H, 8.10; B, 4.04; N, 2.62; O, 11.95; S, 5.99 Found C, 67.20; H, 8.15; N, 2.73; S, 5.87.

2.2.9. Poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophene-2-yl-quinoxaline-alt-9,9-dihexyl-9H-fluorene] (PFTQT)의 중합[16,17]

화합물(5) (0.24 g, 0.50 mmol), 화합물(7) (0.32 g, 0.55 mmol)과 Pd(PPh₃)₄ (5.54 mg, 5.00 μmol)을 toluene (10 mL)에 용해 시켜 10 min 간 환류 시켜 주고 TEA hydroxide solution (1.50 mL, 20 wt% in water)을 넣어주고 다시 3 h 동안 환류 시켜 준다. Bromobenzene (0.078 g, 0.05 mmol)을 넣어 1 h 동안 환류 시켜 주고 phenylboronic acid (0.06 g,



Scheme 1. Synthesis of monomers and polymers.

0.50 mmol)를 넣어 1 h 동안 환류 시켜 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후 여과하여 chloroform에 용해시켜 palladium 제거를 위해 암모니아 수용액을 첨가하여 교반 한다. Chloroform으로 추출한 다음 무수 $MgSO_4$ 로 수분을 제거한 후 methanol에 재침전한 후 여과하여 주황색의 고분자를 얻었다. 0.21 g (64%) 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), (ppm) : 7.98 (m, 4H), 7.86 (b, 1H), 7.74 (b, 2H), 7.49 (b, 2H), 2.80 (b, 6H), 1.84~0.68 (m, 26H)

2.2.10. Poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophene-2-yl-quinoxaline-*alt*-10-hexyl-10H-phenothiazine] (PPTTQT)의 중합

화합물(5) (0.24 g, 0.50 mmol), 화합물(8)과 $Pd(PPh_3)_4$ (5.54 mg, 5.00 μ mol)을 toluene (10 mL)에 용해 시켜 PFTQT와 같은 방법으로 중합하여 짙은 주황색의 고분자를 얻었다. 0.20 g (67%) 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), (ppm) : 7.50 (m, 7H), 6.90 (b, 6H), 2.54 (b, 6H), 1.90~0.41 (m, 13H)

3. 결과 및 고찰

각 단량체들을 실험방법에 따라 60~93%의 수율로 얻을 수 있었고, 단량체와 고분자의 합성 과정은 Scheme 1에 나타내었다. 합성된 고분자들은 주쇄에 긴 알킬 체인을 갖고 있어 chloroform, chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, THF, toluene과 같은 일반적인 유기용매에 대한 용해도가 우수함을 확인하였다. 중합된 고분자의 수 평균 분자량과 중량 평균 분자량은 PFTQT는 각각 13725과 81592 g/mol이었고, PPTTQT는 각각 12218과 60100 g/mol이었다. 중합된 고분자의 광학적 특성을 조사하기 위해 UV-Vis와 PL 스펙트럼을 측정하였고 같은 방법으로 각 고분자들과 PCBM을 1 : 2의 중량비로 블렌딩하여 측정 한 UV-Vis와 PL 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 각 고분자들은 200~600 nm 사이의 영역 내에서 흡수를 보였고, PFTQT는 440 nm, PPTTQT는 445 nm에서 최대흡수(UV_{max})를 보였다. 각 고분자들의 최대발광파장은 PFTQT는 567 nm, PPTTQT는 572 nm이었다. Phenothiazine 유도체는 질소와 황의 비 공유 전자쌍으로 인하여 전자가 풍부하기 때문에 fluorene 유도체보다 전자 주개 특성이 상대적으로 우수하다. 따라서 phenothiazine 유도체와 공중합된 PPTTQT는 PFTQT보다 최대흡수파장이 크게 red-shift 할 것으로 예상되었다. 하지만, 측정 결과 5 nm 정도의 작은 red-shift 현상을 보였다. 이유는 phenothiazine의 방향족 고리사이의 육각형 고리(six-membered ring)가 열역학적으로 안정한 형태인 의자(chair) 형태로 존재하면서 고분자 사슬 간 π -stacking과 excimer 형성을 방해하고 상대적으로 방향족 고리 사이에

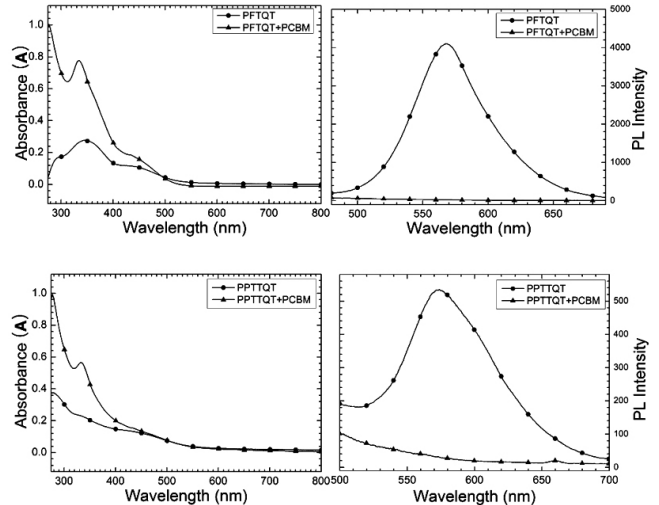


Figure 1. UV-Vis and PL spectra of polymers (filled circle) and 1 : 2 blended with PCBM (filled triangle).

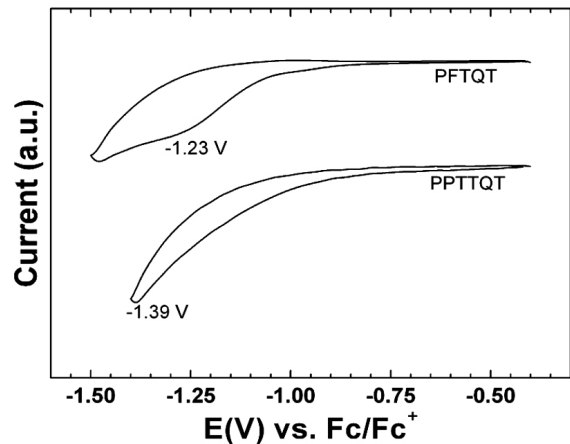


Figure 2. Cyclic voltammogram of polymers.

오각형 고리(five-membered ring)를 가지는 fluorene 유도체에 비하여 평면성이 떨어지게 되어 작은 red-shift 현상이 일어난 것으로 사료된다[18]. Figure 1의 발광 스펙트럼에 의하면 PPTTQT의 최대발광파장은 PFTQT와 비교하여 5 nm 정도 red-shift하여 위의 흡수 특성에서와 같은 경향이 발광 스펙트럼에서도 발견된다. 중합된 고분자 물질의 전자 주개 물질로서의 적합성을 조사하기 위해 PCBM과 블렌딩하여 형광 소멸 현상을 조사 하였다. Figure 1의 발광 스펙트럼에 의하면 고분자들이 PCBM과 블렌딩하였을 때 형광이 완전히 소멸되는 형광 소멸 현상을 나타내었다. 이러한 형광 소멸 현상을 통해 빛에너지를 받은 고분자는 여기된 전자-정공 쌍인 exciton을 생성 시킨 후, 재결합되지 않고 전자 친화도가 우수한 PCBM에 의해 각각의 결합이 깨어져 전자는 PCBM의 LUMO 에너지준위로 이동하고 정공은 고분자의 HOMO 에너지준위로 이동하는 광 여기 전하 이동 현상(Photo-induced charge transfer, PICT)이 일어남을 알 수 있다. 이러한 광 여기 전하 이동 현상이 일어남에 따라 새롭게 합성된 고분자들은 태양전지의 소재로 적합하리라 사료된다. 합성된 고분자들의 에너지준위를 조사하기 위해 순환 전압 전류법을 이용하였고, 측정된 각 고분자들의 cyclic voltammogram (Figure 2)을 보면 환원의 onset 전위와 피크 전위는 ferrocene에 대하여 PFTQT는 각각 -1.05, -1.23 V이고 PPTTQT는 각

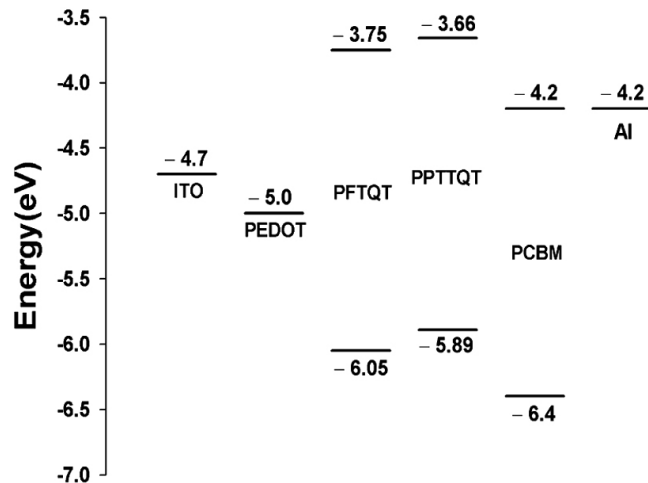


Figure 3. Energy level diagrams of polymers.

Table 1. Optical and Electrochemical Properties of Polymers

	HOMO (eV) ^a	LUMO (eV) ^b	E _{gap} (eV) ^c	UV _{max} (nm)	PL _{max} (nm)	E _{red,onset} (V) ^d	E _{red,peak} (V) ^d
PFTQT	-6.05	-3.75	2.30	440	567	-1.05	-1.23
PPTTQT	-5.89	-3.66	2.23	445	572	-1.14	-1.39

^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⁺

각 -1.14, -1.39 V로 나타났다. 환원 onset 전압에 의하여 계산한 각 고분자들의 LUMO 에너지준위는 PFTQT는 -3.75 eV이고, PPTTQT는 -3.66 eV이며, LUMO 에너지준위와 UV-Vis 스펙트럼을 통해 구해진 밴드 갭으로부터 계산 할 수 있는 HOMO 에너지준위는 PFTQT는 -6.05 eV이고, PPTTQT는 -5.89 eV로 관측되었다[19]. Phenothiazine 유도체는 비 공유 전자쌍이 풍부하여 이온화 경향이 매우 크기 때문에 상대적으로 이온화 경향이 작은 fluorene 유도체 보다 높은 HOMO 에너지준위를 나타낸다. Energy diagram (Figure 3)을 보면 PPTTQT의 HOMO 에너지준위가 PFTQT의 HOMO 에너지준위에 비하여 높게 나타났음을 알 수 있다. 각 고분자들의 광학적, 전기화학적 특성을 Table 1에 나타내었고, 각 고분자들의 energy diagram (Figure 3)을 보면 고분자들의 LUMO 에너지준위와 PCBM의 LUMO 에너지준위(-4.2 eV)의 차이는 -0.45 eV (PFTQT)와 -0.54 eV (PPTTQT)이고, PEDOT:PSS의 HOMO 에너지준위(-5.0 eV)와 각 고분자들의 HOMO 에너지준위의 차이는 -0.89 eV (PPTTQT)와 -1.05 eV (PFTQT)이다. 각각의 에너지준위의 차이를 통해서 anode로의 정공 전달은 cathode로의 전자 전달에 비하여 상대적으로 원활하지 않음을 예상 할 수 있다. 하지만 합성한 고분자들은 광학적, 형광 소멸 특성으로 미루어 보아 유기태양전지의 전자 주개 물질로 적용 가능하리라 판단된다. 새롭게 합성된 고분자들을 이용하여 ITO가 코팅된 유리판에 [ITO/PEDOT:PSS/polymer(1):PCBM(2)/Al] 구조의 BHJ형 소자들을 각각 제작하여 광전변환 특성을 측정하였다[20]. AM 1.5 G (1 sun, 100 mW/cm²) 조건에서 각 소자들의 광전변환특성은 Figure 4에서와 같이 PFTQT의 J_{sc}는 0.97 mA/cm², PPTTQT의 경우는 0.80 mA/cm²이고, PFTQT의 V_{oc}는 0.86 V, PPTTQT의 경우는 0.71 V이고, PFTQT의 FF는 29%, PPTTQT의 경우는 28%이고, PFTQT의 효율은 0.24%, PPTTQT의 경우는 0.16%로 측

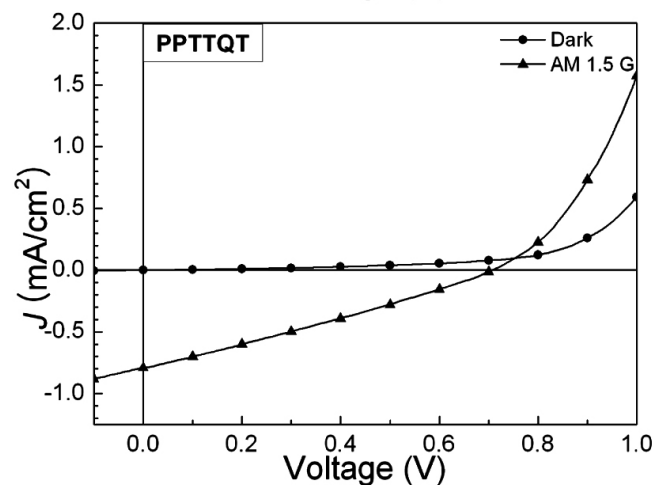
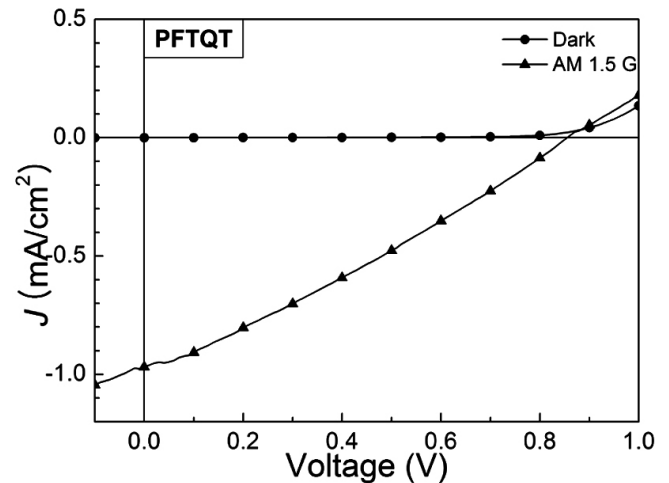


Figure 4. I-V curves of polymer photovoltaic cells in the dark (filled circle) and under the illumination (filled triangle).

정되었다. BHJ형 소자를 제작하여 광전변환특성을 측정해 본 결과 작은 효율을 나타내었다. 특히 J_{sc} 값이 작은 값을 나타내는 것으로 보아 새롭게 합성된 고분자들의 HOMO 에너지준위와 PEDOT:PSS의 HOMO 에너지준위와의 에너지 차이가 커서 정공의 전달이 원활하지 않으리라 예측 할 수 있고[21,22], 이러한 정공의 전달의 어려움 작은 효율을 나타내고 있다고 판단된다.

4. 결 론

유기태양전지에서 전자 주개(electron donor)로 사용되는 poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline-*alt*-9,9-dihexyl-9H-fluorene] (PFTQT)와 poly[2,3-dimethyl-5,8-dithiophen-2-yl-quinoxaline-*alt*-10-hexyl-10H-phenothiazine] (PPTTQT) 공중합체를 Suzuki coupling 중합법을 이용하여 중합하였다. 각 고분자들은 200~600 nm사이의 영역에서 흡수를 보였고, 전자 주개 물질인 PCBM과 블렌딩하였을 경우 완전한 형광 소멸 현상을 관찰 할 수 있었다. 각 고분자들은 광학적, 형광 소멸 특성을 통해서 유기태양전지에 응용이 가능한 고분자 재료임을 확인하였다. 합성한 고분자를 이용하여 BHJ형 구조의 유기태양전지 소자를 각각 제작하여 측정된 광전변환특성은 PFTQT의 J_{sc}는 0.97 mA/cm², PPTTQT의 경우는 0.80 mA/cm²이고, PFTQT의 V_{oc}는

0.86 V, PPTTQT의 경우는 0.71 V이고, PFTQT의 FF는 29%, PPTTQT의 경우는 28%이고, PFTQT의 효율은 0.24%, PPTTQT의 경우는 0.16%로 각각 측정되었다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(기초연구 사업)(NRF-2010-0028053) 및 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 나노기반 정보에너지사업본부-신기술 융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2010K001079).

참 고 문 헌

1. J. U. Ju, S. O. Jung, Q. H. Zhao, Y. H. Kim, J. T. Je, and S. K. Kwon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 335 (2008).
2. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **92**, 711 (1992).
3. G. Yu, J. Cao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1996).
4. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.*, **4**, 864 (2005).
5. J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3120 (1996).
6. G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
7. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Func. Mater.*, **11**, 15 (2001).
8. M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, *Nature*, **397**, 257 (1998).
9. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Func. Mater.*, **15**, 1617 (2005).
10. J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen Y. Yang, Y. Wu, and G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15586 (2009).
11. J. H. Kim and H. Lee, *Synth. Met.*, **157**, 1040 (2007).
12. M. Sailer, A. W. Franz, and T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.*, **14**, 2602 (2008).
13. R. Yang, R. Tian, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, W. Yang, C. Zhang, and Y. Cao, *Macromolecules*, **38**, 244 (2005).
14. J. B. Baek, J. B. Ferguson, and L. S. Tan, *Macromolecules*, **36**, 4385 (2003).
15. M. S. Jung, W. Shin, S. J. Park, H. R. You, J. B. Park, H. Suh, Y. Lim, D. Y. Yoon, and J. H. Kim, *Synth. Met.*, **159**, 1928 (2009).
16. 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.*, **15**, 988 (2003).
17. S. Beaupre, J. Dumas, and M. Leclerc, *Chem. Mater.*, **18**, 4011 (2006).
18. X. Kong, A. P. Kulkarni, and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **36**, 8992 (2003).
19. C. C. Wu, J. C. Strum, R. A. Register, J. Tian, and E. P. Dana, Thompson, *M. E. IEEE Trans. Electron Devices*, **44**, 1269 (1997).
20. S. Chan, C. Chen, T. Cao, T. C. Ting, and B. Ko, *Macromolecules*, **41**, 5519 (2008).
21. J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees, and J. C. Hummelen, *Thin Solid Films*, **403**, 223 (2002).
22. C. P. Chen, S. H. Chan, T. C. Chao, C. Ting, and B. T. Ko, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12828 (2008).