

Push-pull 구조의 공액 고분자 합성 및 Phenothiazine의 질소 원자에 치환된 Side-chain에 따른 유기박막태양전지로의 특성 연구

성기호 · 윤대희 · 우제완[†]

상명대학교 공업화학부
(2014년 9월 22일 접수, 2014년 10월 14일 심사, 2014년 10월 22일 채택)

Synthesis and Photovoltaic Properties of Conjugated Polymers Having Push-pull Structure according to the Type of Side-chain in the N-Substituted Phenothiazine

Ki-Ho Seong, Dae-Hee Yun, and Je-Wan Woo[†]

Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea
(Received September 22, 2014; Revised October 14, 2014; Accepted October 22, 2014)

초 록

본 연구에서는 새로운 종류의 공액 고분자 3-(5-(5,6-bis(octyloxy)-7-(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)thiophen-2-yl)-10-(4-(octyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (P1)과 3-(5-(5,6-bis(octyloxy)-7-(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)thiophen-2-yl)-10-(4-((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-10H-phenothiazine (P2)를 스즈키 커플링 반응으로 합성하여 유기박막 태양전지로의 특성을 확인하였다. Push-pull 구조 고분자의 전자주개 물질로 phenothiazine 유도체를, 전자받개 물질로 benzothiadiazole 유도체를 사용하였다. 전자를 풍부하게 하고, 용해성을 향상시키기 위하여 phenothiazine의 질소 원자에 알콕시 사슬이 도입된 방향족 고리를 치환하여 2종의 고분자(P1, P2)를 합성하였다. P1, P2의 분자량은 각각 4,911, 5,294이었고, T_d는 각각 321.9, 323.7 °C로 이로부터 열 안정성이 우수함을 확인하였으며, 최대흡수파장은 549, 566 nm 이었다. 소자를 제작하여 유기박막태양전지의 특성을 측정할 결과, P1과 P2의 효율은 각각 0.96, 0.90%이었다.

Abstract

In this study, a new series of conjugated polymer 3-(5-(5,6-bis(octyloxy)-7-(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)thiophen-2-yl)-10-(4-(octyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (P1) and 3-(5-(5,6-bis(octyloxy)-7-(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)thiophen-2-yl)-10-(4-((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-10H-phenothiazine (P2) were synthesised and organic photovoltaics (OPVs) properties were characterized. The push-pull structure polymer consisted of phenothiazine derivative as an electron donor and benzothiadiazole derivative as an electron acceptor. The aliphatic chain substituted aromatic ring was substituted at the position of N in phenothiazine for the electron-rich and improved solubility. Excellent thermal stabilities of P1 and P2 were confirmed by measured T_d values as 321.9 and 323.7 °C, respectively and the degrees of polymerization were 4,911 (P1) and 5,294 (P2). The maximum absorption wavelength of P1 and P2 were 549 and 566 nm, respectively. The device was fabricated and the OPVs property was measured. As a result, the power efficiency of conversion for P1 and P2 were 0.96 and 0.90%, respectively.

Keywords: Phenothiazine, Benzothiadiazole, Push-pull structure, Side-chain effect, Conjugated polymer

1. 서 론

유기박막태양전지(organic photovoltaics, OPVs)는 무한정하고 재생 가능한 에너지원인 태양에너지를 기반으로 하는 차세대 에너지 기술로, 저렴한 단가, 가벼운 무게, 유연한 구조와 투명성을 바탕으로 많은 관심을 받고 있다[1-4]. 이러한 이유로 최근 10여 년간 높은 효율을 갖

는 물질을 개발하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 그중 전자주개와 전자받개의 이중접합 구조가 서로 무작위로 섞인 벌크이종접합(bulk heterojunction, BHJ)의 구조가 높은 효율을 가질 수 있을 것으로 기대하고 있다. 전자받개 물질로 풀러렌 유도체인 [6,6]-phenyl-C61-butyl acid methyl ester (PCBM)이 대표적으로 사용되고 있으며, 전자주개 물질로 poly(phenylene vinylene) (PPV), poly(thiophene) (PHT) 등이 있다[5-8]. 특히 PHT에 6개의 탄소를 가진 헥실기가 치환된 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)는 현재 상용화되어 있으며, 비교적 간단한 합성과정과 고순도, 고분자량의 고분자를 만들 수 있고, 최근 PCBM과 블렌딩하여 6~7%대의 효율도 보고되었다[11,12]. 그러나 OPVs가 상용화되기 위해 일반적으로 거론되는 10~15%의 효율에는 미치지 못하고[9,10], 상대적으로 넓은 밴드 갭(≈ 2.0 eV)을 갖고 있

[†] Corresponding Author: Sangmyung University,
Department of Industrial Chemistry, 20, Hongjimun 2-gil, Jongno-gu, Seoul
110-743, Korea
Tel: +82-2-2287-5301 e-mail: jwwoo@smu.ac.kr

어 넓은 영역의 빛을 흡수하기 어렵기 때문에 전류밀도가 낮아지며 효율의 향상에 한계를 가지고 있다[13,14]. 이를 개선하기 위해 intramolecular charge transfer (ICT) 구조를 갖는 전자주개/전자받개 반복적으로 이루어진 공액 고분자의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 동시에 낮은 HOMO 에너지 레벨을 갖게 하여 OPVs 효율에 영향을 끼치는 J_{sc} 과 V_{oc} 값을 높이기 위해 많은 노력이 이루어지고 있다[15,16]. 공액 고분자의 전자주개 물질로 benzodithiophene[17,18], carbazole[19], cyclopentadithiophene[20,21], dithienopyrrole[22,23] 등이 있으며, 전자받개 물질로 quinoxaline[24,25], diketopyrrolopyrrole[26,27], thienopyrazine[28] 등이 많이 쓰이고 있지만, 대부분 hetero 고리형 구조를 갖고 있어 좋은 용해성을 갖지 못한다. 이를 개선하기 위해 알킬, 알콕시 사슬을 도입하지만, 고분자의 평면성이 저하되고 입체장애 등을 유발할 수 있기 때문에 치환기의 종류와 위치 등을 고려해야 한다.

Phenothiazine은 대표적인 hetero 고리형의 물질로 황 원자와 질소 원자로 인해 전자가 풍부하여 좋은 전자주개 역할을 할 수 있으며 LED, TFT 등에 많이 사용되고 있다[29]. 또한 질소 원자에 side chain을 치환할 수 있어 용해성과 같은 물리적 특성을 제어할 수 있다[30]. Benzothiadiazole은 2개의 imine에 있는 질소가 강한 전자결핍상태이기 때문에 전자받개 물질로 널리 이용되고 있다[31].

본 연구에서는 benzothiadiazole에 thiophene을 도입하여 공액 길이를 증가시키고, 용해성 향상과 전자주개의 전자를 풍부하게 하기 위해 phenothiazine의 질소 원자에 알콕시가 도입된 방향족 고리를 치환하여 side-chain의 효과를 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Acetic acid, chloroform, dichloromethane (MC), dimethylformamide (DMF), methyl alcohol, HCl, K_2CO_3 , $MgSO_4$, nitric acid, tetrahydrofuran (THF), thionyl chloride와 같은 일반적인 유기용매는 대정화금과 삼전화학에서 구입하였으며, N-bromosuccinimide (NBS), n-BuLi, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) ($Pd_2(dba)_3$), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) ($Pd(PPh_3)_4$), phenothiazine, $Sn(II)Cl_2$, sodium tert-butoxide, tricyclohexylphosphine, triethylamine, 1-bromooctane, 1,2-dihydroxybenzene, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, 2-(tributylstannyl)thiophene, 4-bromophenol, anhydrous 유기용매들은 Sigma-Aldrich사에서 구입하였고, bromine은 Junsei사에서 구입하였다. 모든 시약들은 추가로 정제하지 않고 사용하였다. Benzothiadiazole 유도체인 단량체 4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,6-bis(octyloxy)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3)[32]는 문헌에 따라 합성하였다.

2.2. 분석 및 측정기기

합성한 단량체 및 고분자의 구조를 확인하기 위해 1H -NMR spectrometer (Bruker, AVANCE 250)를 이용하였으며, GC-MS (Agilent technologies)를 통하여 중간 단량체들의 순도를 확인하였다. 고분자의 분자량과 polydispersity index (PDI, 다분산지수)는 polystyrene을 기준으로 하고 chloroform을 이동상으로 하여 GPC (Shimadzu GPC system)로 측정하였다. 열 안정성은 thermogravimetric analysis (TGA, Q50)로 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 질소 분위기의 조건에서 T_d (5% weight loss temperature)를 확인하였다. UV-Vis (Beckman Coulter DU 730)을 이용하여 광학적 특성을 확인하였으며, 용액 상태와 석영 판에 drop casting으로 필름 형태로 제작하여 측정하였다. 전기화학적 특성은 cyclic

voltammetry (ZAHNER IM6eX I impedance analyzer)로 기준전극 Ag/Ag^+ , 작업 전극 ITO, 상대전극 Pt wire를 사용하였으며 scan rate를 50 mV/s 로 하여 확인하였다. 태양전지로의 특성은 ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM/BaF₂/Ba/Al 구조의 소자를 제작하여 확인하였으며, 고분자와 PC₇₁BM을 1:2의 질량비로 블렌딩한 물질을 스핀 코팅하여 solar simulator로 측정하였다.

2.3. 단량체 및 고분자의 합성

2.3.1. 1-bromo-4-(octyloxy)benzene (1)

50 mL 2구 플라스크에 4-bromophenol (2.6 g, 15 mmol)을 질소 분위기에서 넣고, DMF (15 mL)에 완전히 용해시켰다. 1-bromooctane (3.1 mL, 18 mmol)과 K_2CO_3 (3.11 g, 22.5 mmol)을 넣고 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 15 h 동안 환류시켰다. 상온으로 냉각시켜 반응을 종결시킨 후, 감압 여과 하여 chloroform으로 추출하였다. 추출액을 KOH 용액과 증류수로 씻어준 후, 칼럼크로마토그래피(eluent: petroleum ether)로 정제하였다. 생성물은 colorless oil 형태를 나타냈다. (yield: 76%) 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0.87-0.92 (m, 3H), 1.29-1.56 (m, 10H), 1.71-1.82 (m, 2H), 3.88-3.94 (t, 2H), 6.74-6.80 (m, 2H), 7.33-7.36 (m, 2H).

2.3.2. 1-bromo-4-(2-ethylhexyloxy)benzene (2)

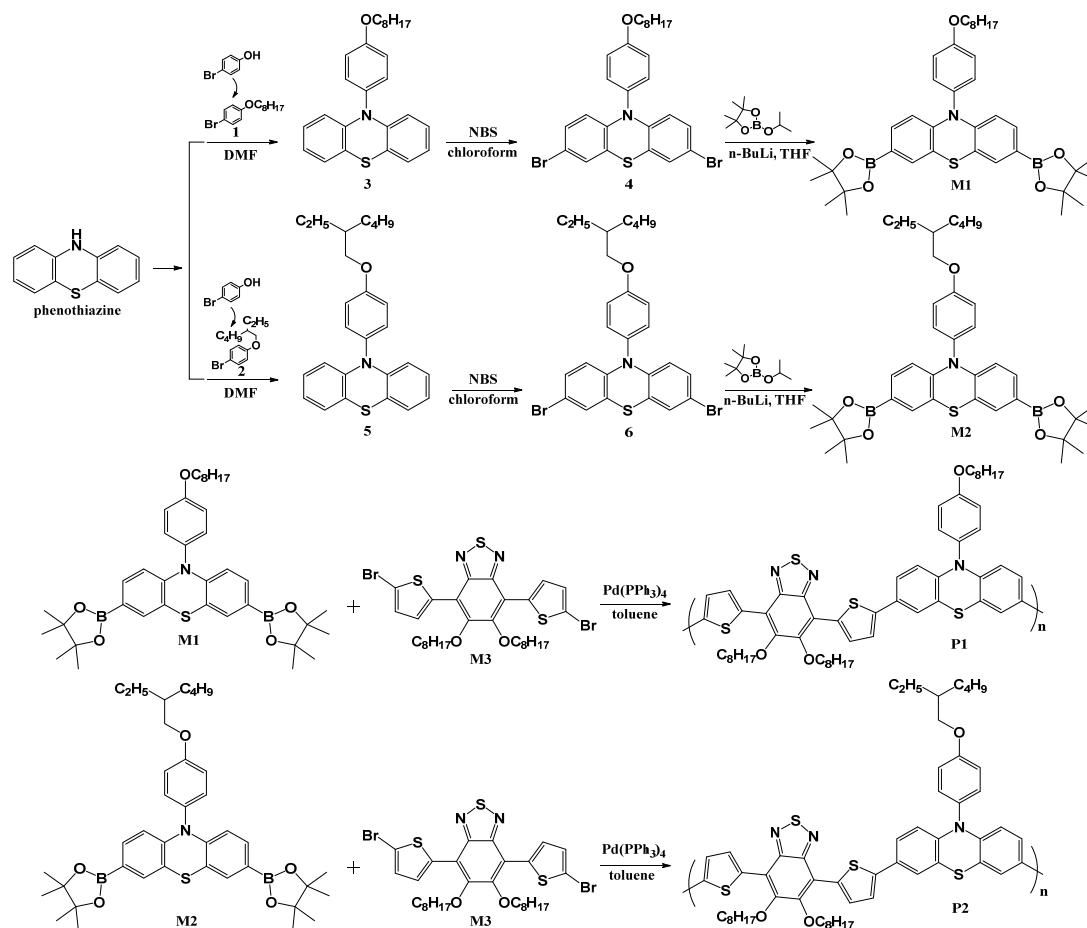
1번 화합물과 같은 방법으로 합성하였으며, colorless oil 형태의 생성물을 얻었다. (yield: 79.2%) 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0.83-0.99 (m, 6H), 1.33-1.61 (m, 8H), 1.66-1.78 (m, 1H), 3.71-3.83 (t, 2H), 6.77-6.83 (m, 2H), 7.34-7.36 (t, 2H).

2.3.3. 10-(4-(octyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (3)

250 mL 2구 플라스크에 phenothiazine (4.049 g, 20.32 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.474 g, 0.518 mmol), tricyclohexylphosphine, (0.198 g, 0.706 mmol), sodim tert-butoxide (2.425 g, 25.23 mmol)를 질소분위기에서 넣고, anhydrous toluene (50 mL)에 용해시킨 후, 1번 화합물(6.97 g, 24.44 mmol)을 넣어 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5 h 동안 환류시켰다. 상온으로 냉각시켜 반응을 종결시킨 후, 증류수(50 mL)를 넣어 quenching 시켜 주었다. Chloroform과 증류수로 추출한 뒤, 무수 $MgSO_4$ 로 수분을 제거하고 용매를 감압 증발시켜 칼럼크로마토그래피(eluent: $CHCl_3$ /petroleum ether = 1/3)로 정제하였다. 화합물의 성상은 yellow solid의 형태를 보였다. (yield: 88.6%) 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0.87-0.93 (m, 3H), 1.25-1.34 (t, 8H), 1.45-1.56 (m, 2H), 1.78-1.87 (m, 2H), 4.00-4.05 (t, 2H), 6.18-6.26 (t, 2H), 6.80-6.84 (t, 2H), 6.97-7.00 (t, 2H), 7.08-7.11 (t, 2H), 7.26-7.30 (t, 4H).

2.3.4. 3,7-dibromo-10-(4-(octyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (4)

3번 화합물(4.015 g, 9.95 mmol)을 질소 분위기에서 250 mL 3구 플라스크에 넣고, DMF (50 mL)를 넣어 완전히 용해시켰다. 호일로 반응을 감싸 빛을 차단시킨 후, NBS (4.27 g, 24 mmol)를 DMF (20 mL)에 녹여 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 천천히 적가하고 상온에서 overnight으로 교반시켰다. 반응이 종결되면 ethyl acetate와 brine으로 추출하고 마지막은 증류수로 씻어 주었다. 무수 $MgSO_4$ 를 넣어 수분을 제거하고 용매를 감압증발로 제거하여 칼럼크로마토그래피(eluent: petroleum ether)로 정제하였다. 생성물의 성상은 yellow solid 형태를 나타냈다. (yield: 26%) 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0.87-0.93 (m, 3H), 1.25-1.34 (m, 8H), 1.44-1.53 (m, 2H), 1.78-1.89 (m, 2H), 3.99-4.04 (t,



Scheme 1. Synthetic route of polymers.

2H), 5.99-6.03 (d, 2H), 6.87-6.88 (d, 2H), 6.91-6.92 (d, 2H), 7.06-7.12 (m, 4H).

2.3.5. 10-(4-(octyloxy)phenyl)-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine (M1)

100 mL 2구 플라스크에 질소 분위기에서 4번 화합물(1.46 g, 2.6 mmol)을 넣고 anhydrous THF (50 mL)에 완전히 용해시켰다. 온도를 -78 °C로 설정한 뒤, 20 min 동안 교반하고, n-BuLi (2.35 mL, 5.7 mmol)을 syringe로 천천히 적가하여 1 h 동안 교반하였다. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.75 mL, 8.58 mmol)을 넣고 10 min 동안 교반시킨 뒤, 상온에서 overnight으로 교반시켰다. 반응이 종결되면 차가운 증류수(30 mL)를 넣어 quenching 시키고, chloroform으로 추출하였다. 무수 MgSO₄를 넣어 수분을 제거하고, 용매는 감압 증발시켜 acetone으로 재결정하여 brown oil 형태의 생성물을 얻었다. (yield : 45%) ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 0.88-0.93 (m, 3H), 1.24-1.33 (m, 32H), 1.51-1.57 (t, 2H), 1.81-1.88 (m, 2H), 4.00-4.06 (t, 2H), 6.05-6.08 (d, 2H), 7.07-7.10 (d, 2H), 7.18-7.24 (m, 4H), 7.26-7.30 (t, 2H).

2.3.6. 10-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (5)

3번 화합물과 같은 방법으로 합성하여 yellow solid 형태의 생성물을 얻었다. (yield : 87.25%) ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm)

0.93-1.00 (m, 6H), 1.32-1.59 (m, 8H), 1.73-1.80 (m, 1H), 3.90-3.93 (d, 2H), 6.20 (s, 2H), 6.77-6.93 (t, 2H), 6.97-7.00 (d, 2H), 7.09-7.12 (d, 2H), 7.26-7.29 (t, 4H).

2.3.7. 3,7-dibromo-10-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (6)

4번 화합물과 같은 방법으로 합성하여 yellow solid 형태의 생성물을 얻었다. (yield : 22%) ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 0.91-0.99 (m, 6H), 1.33-1.59 (m, 8H), 1.72-1.78 (s, 1H), 3.91-3.93 (d, 2H), 6.01-6.02 (d, 2H), 6.98-7.07 (d, 2H), 7.10-7.12 (d, 2H), 7.17-7.19 (d, 2H), 7.20-7.22 (m, 2H).

2.3.8. 10-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine (M2)

M1의 합성방법대로 진행하였으며, brown solid 형태의 생성물을 얻었다. (yield : 39%) ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 0.90-1.00 (m, 6H), 1.25-1.57 (m, 32H), 1.71-1.77 (s, 1H), 3.91-3.94 (d, 2H), 6.06-6.09 (d, 2H), 7.00-7.08 (d, 2H), 7.10-7.11 (d, 2H), 7.18-7.19 (d, 2H), 7.21-7.23 (t, 2H).

2.3.9. 4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,6-bis(octyloxy)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (M3)

발표된 문헌에 따라 합성하였으며[32], 생성물은 light orange solid

Table 1. Molecular Weights and Thermal Properties of the Polymers

Polymer	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI	T_d (°C)	Yield (%)
P1	5,440	4,911	1.69	321.9	41.0
P2	5,390	9,018	1.67	323.7	48.0

Table 2. Optical and Electrochemical Properties of the Polymers

Polymer	λ_{max} (nm)		λ_{edge} (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^{opt} (eV)
	Solution	Film	Film			
P1	342, 523	350, 549	680.0	-5.66	-3.84	1.82
P2	342, 528	346, 566	684.0	-5.64	-3.83	1.81

를 나타냈다. (yield : 30.8%) $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 0.87-0.90 (t, 3H), 1.30-1.32 (d, 16H), 1.42-1.46 (d, 4H), 1.91-1.94 (d, 4H), 4.09-4.15 (t, 4H), 7.17-7.18 (d, 2H), 8.35-8.37 (d, 2H).

2.4. 고분자 합성

2.4.1. 3-(5-(5,6-bis(octyloxy)-7-(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)thiophen-2-yl)-10-(4-(octyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine (P1)

M1 (0.655 g, 1 mmol)과 M2 (0.742 g, 1 mmol)를 anhydrous toluene (35 mL)에 용해시키고, Pd(PPh_3)₄ (0.023 g, 0.02 mmol)을 넣어 교반시켰다. 2 M K_2CO_3 수용액(35 mL)을 넣고 AliquatTM336을 2방울 넣어 90 °C에서 48 h 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면 bromobenzene (1 mL)을 넣어 end-capping 시키고, 50 °C에서 0.025 M HCl 수용액을 넣어 quenching 시켜주었다. Chloroform과 brine으로 추출한 뒤 methyl alcohol, acetone, chloroform 순서로 Soxhlet 장치로 추출하였다. Chloroform fraction을 모아 용매를 감압증발로 제거하고, SPE tube (PL-THIOL)로 여과한 뒤 methyl alcohol에 재침전 시켜 고분자를 얻었다. 고분자의 성상은 dark brown solid 형태를 나타냈다(yield : 41%).

2.4.2. 3-(5-(5,6-bis(octyloxy)-7-(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4-yl)thiophen-2-yl)-10-(4-((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-10H-phenothiazine (P2)

M2와 M3를 사용하여 P1과 같은 방법으로 중합하였으며, 고분자는 dark brown solid로 얻어졌다(yield : 48%).

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 및 고분자의 물성

Phenothiazine과 benzothiadiazole의 유도체를 단량체로 사용하여 스텝 커플링 반응으로 2종의 고분자를 중합하였다. 단량체의 합성 및 고분자의 합성경로는 Scheme 1에 나타내었다. 모든 고분자의 골격에 선형과 가지형의 사슬이 치환되어있어 chloroform, THF, ortho-dichlorobenzene (ODCB)와 같은 유기용매에 좋은 용해성을 보였다. 합성한 고분자의 중합도는 chloroform에 용해시켜 polystyrene을 기준으로 GPC를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. P1과 P2의 수평균분자량 (M_n)은 각각 4,911, 5,924이었고, 이때 PDI는 각각 1.69, 1.67이었다. 선행연구에서 발표한[33] phenothiazine의 질소 원자에 지방족 사슬이 치환된 고분자의 경우 분자량은 2200~5800으로 이를 통해 선형의 사슬이 치환된 고분자에 비해 가지형의 사슬이

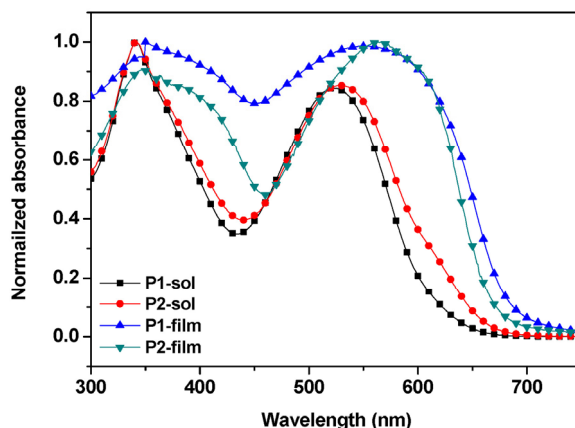


Figure 1. UV-Vis spectrum in chloroform solution and in film.

치환된 고분자들의 중합도가 높게 나온 것을 확인할 수 있었다.

열 안정성을 알아보기 위해 TGA를 이용하여 T_d 를 측정하였으며, P1은 321.9 °C, P2는 323.7 °C로 phenothiazine의 질소 원자에 지방족 사슬이 치환된 선행연구의 고분자보다 5~15 °C 정도 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과를 바탕으로 방향족 고리 사슬보다 지방족 사슬이 치환되었을 때 열 안정성이 좋아지는 것으로 판단된다. 그러나 P1, P2의 T_d 가 300 °C 이상의 높은 열 안정성을 보이므로, 고분자 가공 시 열로 인해 형태가 분해되는 것을 예방하여, OPVs에 적용할 수 있는 가능성을 높여줄 것으로 판단된다[34].

3.2. 광학적 특성

Figure 1에 chloroform에 녹인 용액상태와 석영 판에 drop casting하여 제작한 필름 형태로 UV-Vis spectrum을 측정하여 그래프를 나타내었다. 최대흡수파장(λ_{max})은 용액상태에서 P1은 342, 523 nm, P2는 342, 528 nm로 측정되었고, 필름 상태에서 λ_{max} 는 P1은 350, 549 nm, P2는 346, 566 nm이었으며, Table 2에 나타내었다. 고분자 모두 전자 주개/전자받개가 반복되는 push-pull 구조의 공액 고분자 특성에서 나타나는 2개의 피크를 관찰할 수 있었으며, 용액 상태에서 첫 번째 피크의 λ_{max} 는 지방족 사슬이 치환된 선행연구의 고분자와 P1, P2 모두 사슬 종류에 무관하게 340~342 nm의 파장을 보이고, 두 번째 피크의 λ_{max} 는 방향족 고리 사슬이 치환된 P1, P2가 10~20 nm 장파장 쪽으로 이동된 것을 확인할 수 있었다. 또한 필름 상태에서 첫 번째 λ_{max} 는 345~350 nm로 유사하였으며, 두 번째 λ_{max} 는 P2가 P1보다 15 nm 장파장 쪽으로의 이동이 이루어진 것을 확인하였다. 첫 번째 λ_{max}

Table 3. OPVs Properties of the Polymers

Polymer	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
P1	0.70	3.8	36.3	0.96
P2	0.64	4.1	34.5	0.90

는 고분자의 π - π^* transition 효과에 의해 나타나며 공액 고분자의 공액 길이에 따라 달라지므로, 앞서 언급된 지방족 사슬이 치환된 고분자와 P1, P2 모두 공액 길이를 증가시키기 위해 thiophene이 치환되어 같은 골격을 갖기 때문에 유사한 값을 나타낸 것으로 판단된다[35]. 그러나 두 번째 피크의 λ_{\max} 는 공액 고분자의 전자주개와 전자받개의 intramolecular charge transfer (ICT) 상호작용에 따라 이루어지므로 [36] phenothiazine에 방향족 고리가 치환되어 전자가 풍부해진 P1, P2가 지방족 사슬을 가진 고분자보다 장파장 쪽으로의 이동이 크게 이루어진 것으로 사료된다. λ_{edge} 값은 P1, P2가 680.0, 684.0 nm로, 이로부터 계산한 광학적 밴드 갭은 1.82, 1.81 eV이며, 선행연구에서의 결과는 1.81~1.90 eV이므로 지방족 사슬을 가진 고분자보다 방향족 고리 사슬이 치환된 경우 밴드 갭이 낮아지는 것을 확인 할 수 있으며, 이로 인해 P1, P2가 넓은 영역의 빛을 흡수할 수 있을 것으로 기대된다.

사슬의 종류에 상관없이 용액 상태보다 필름 상태에서 장파장 쪽으로 이동된 것으로 보아 solid 상태에서 고분자의 재배열이 규칙적으로 이루어져 π -stacked 형태를 형성하기 때문에 분자 간 상호작용이 증가한 것으로 판단된다[37,38].

3.3. 전기화학적 특성

합성한 고분자의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 cyclic voltammetry (CV)으로 산화 환원 전위를 측정하여 그 결과를 Table 2에 정리하였고, Figure 2에 cyclic voltammograms을 나타내었다. 측정된 산화 onset 전위로 식 $HOMO(eV) = -4.8 - [E_{\text{onset}}^{\text{ox}} - E_{1/2}(\text{ferrocene})]$ 을 이용하여 계산한 HOMO 에너지 레벨은 P1이 -5.66 eV, P2가 -5.64 eV로 유사한 값을 나타낸 것으로 보아, 방향족 고리에 도입된 같은 수의 탄소수를 갖는 선형과 가지형의 알콕시 사슬의 영향이 크지 않은 것으로 보인다. 선행연구에서 발표한[33] 고분자의 에너지 레벨은 대략 -5.40~-5.60 eV으로 P1, P2가 낮은 HOMO에너지 레벨을 가짐으로써 높은 V_{oc} 값을 기대할 수 있다. 또한 모든 고분자들이 air oxidation threshold (-5.2 eV)보다 낮은 값을 나타내므로 산화안정성이 우수한 것으로 판단된다. LUMO 에너지 레벨은 합성한 고분자의 환원 특성이 약하게 나타나 전위가 측정되지 않았으므로 광학적 밴드 갭과 HOMO 에너지 레벨의 차이로 계산하였다.

3.4. 유기박막태양전지로의 특성

전자주개 물질로 합성한 고분자와 전자받개 물질로 PC₇₁BM을 사용하여 BHJ 구조의 소자를 제작하였고 유기박막태양전지로의 특성을 분석하였다. 소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM/BaF₂/Ba/Al이며, 광활성층은 고분자와 PC₇₁BM을 1:2의 질량비로 ODCB에 녹인 후 PEDOT:PSS층 위에 스핀 코팅하여 제작하였다. Solar simulator를 이용하여 측정하였으며, Figure 3에 J-V 그래프를 나타내었고, Table 3에 V_{oc} (개방전압), J_{sc} (단락전류), FF (충전율), PCE (광전변환효율) 값을 정리하였다. 측정 결과 P1은 V_{oc} = 0.70 V, J_{sc} = 3.8 mA/cm², FF = 36.3%, PCE = 0.96%, P2는 V_{oc} = 0.64 V, J_{sc} = 4.1 mA/cm²,

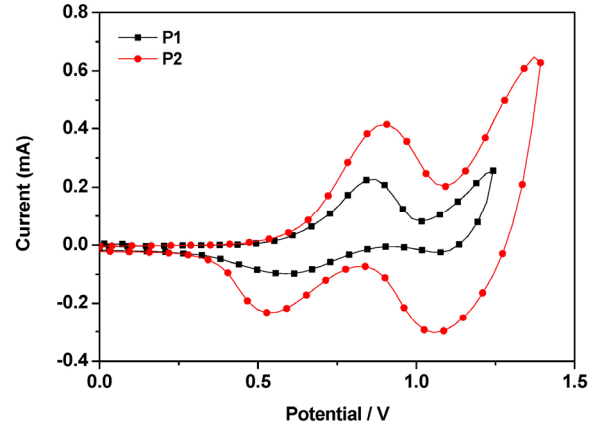


Figure 2. Cyclic voltammograms of the polymer films.

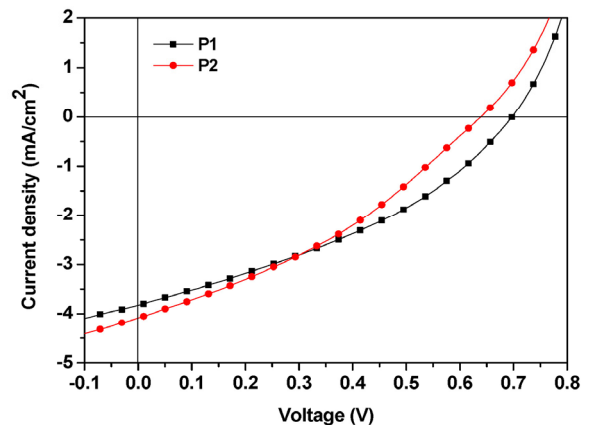


Figure 3. J-V curves of the polymer-based solar cells.

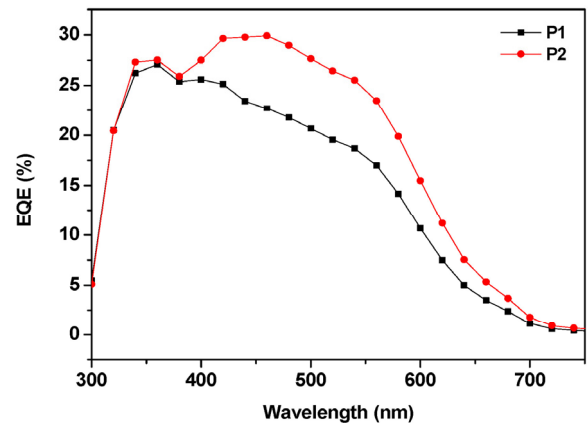


Figure 4. IPCE spectra of the polymer-based solar cells.

FF = 34.5%, PCE = 0.90%를 나타내었다. V_{oc}는 전자주개물질인 고분자의 HOMO 에너지 레벨과 전자받개 물질인 PCBM의 LUMO 에너지 레벨에 관계가 있고 밴드 갭이 넓을수록 증가하는 것으로 알려져 있으며[39,40], 낮은 HOMO 에너지를 갖는 P1 (-5.66 eV)이 P2 (-5.64 eV)보다 높은 V_{oc} 값이 측정되었다. Phenothiazine의 질소 원자에 지방족 사슬이 치환된 선행연구의 고분자의 경우[33] P1, P2보다 큰 HOMO 에너지 레벨을 갖지만 밴드 갭이 넓기 때문에 V_{oc} 값(1.90~1.98 V)이 유사하거나 큰 값을 갖는 것으로 판단된다. 낮은 밴드 갭

을 갖는 경우 넓은 영역에서(근적외선영역) 빛을 흡수할 수 있기 때문에 높은 J_{sc} 값을 갖게 되므로 P2 (4.1 mA/cm^2)가 P1 (3.8 mA/cm^2)보다 높게 나타난 것으로 보인다. 그러나 선행연구의 고분자의 경우 P1, P2보다 넓은 밴드 갭을 갖고 있음에도 불구하고 J_{sc} 값은 모두 크게 측정되었다. 이는 넓은 영역에서 빛을 흡수하는 것뿐만 아니라 많은 양의 빛을 흡수하는 것 또한 J_{sc} 값에 영향을 미치기 때문으로 판단된다. 최대광전변환효율은 P1과 P2 모두 1.0%에 못 미치는 0.96, 0.90%로 phenothiazine의 질소 원자에 지방족 사슬이 치환된 고분자의 1.0~2.4%에 비해 상대적으로 낮은 효율을 나타내었다. 기대와는 달리 평면의 방향족 고리 사슬 치환으로 hole mobility를 증가시키고, 풍부한 전자를 갖게 하여 장파장의 범위까지 빛의 흡수영역을 넓혀 PCE 값을 높이지는 못하였다. 이는 phenothiazine 질소 원자에 치환된 방향족 고리 사슬로 인해 용해성이 저하되고, 고분자와 PCBM의 블렌딩 후 morphology에 생긴 영향으로 엑시톤으로부터 분리된 전자와 정공이 전자주개물질인 고분자와 전자받개 물질인 PCBM으로 원활한 이동을 하지 못한 것으로 보인다[41].

Figure 4에 최대외부양자효율(EQE)를 나타내었으며, 300~700 nm의 흡광 영역을 갖는 것을 확인하였고, P1, P2는 각각 27.0, 30.0%로 측정되었다. EQE는 낮은 밴드 갭의 물질일수록 높은 효율을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 이로부터 빛의 흡수량이 증가할수록 효율이 높게 나타날 것으로 판단된다. 따라서 값이 상대적으로 큰 P2의 EQE가 더 높게 측정된 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자받개 물질로 benzothiadiazole 유도체와 전자주개 물질로 phenothiazine을 사용하여 전자주개/전자받개가 반복적으로 이루어진 push-pull 구조의 공액 고분자 2종을 스즈키 커플링 반응으로 합성하였다. 이 고분자들은 phenothiazine의 질소 원자에 방향족 고리가 치환되었으며, 선행연구에서 합성한 3종의 고분자의 경우 phenothiazine 질소 원자에 지방족 사슬을 치환하였으므로 치환기의 구조에 따른 특성을 비교한 결과 분자량은 P1, P2가 각각 4911, 5924로 기존의 고분자들과 유사한 낮은 중합도를 나타내었다. Td를 측정된 결과 모두 300 °C 이상의 우수한 열 안정성을 보였으며, 지방족 사슬이 치환된 고분자들이 5~15 °C 정도 높은 안정성을 나타내었다. 광학적 특성에서는 방향족 고리가 치환된 P1, P2가 장파장 쪽으로의 이동이 더 크게 이루어진 것을 확인할 수 있었으며, 이는 방향족 고리인 phenothiazine의 전자가 풍부해져 나타난 것으로 사료된다. 또한 방향족 고리에 선행의 사슬보다 가지형의 사슬이 도입되었을 때 장파장 쪽으로의 이동이 크게 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 광학적 밴드 갭은 P1, P2가 선행연구의 3종의 고분자보다 0.05~0.17 eV 정도 작게 나와 넓은 영역의 빛을 흡수하여 높은 J_{sc} 값을 기대할 수 있었다. HOMO 에너지 레벨은 CV를 이용하여 측정된 산화 onset전위로 계산하고, 비교한 결과 P1, P2가 각각 -5.66, -5.64 eV로 방향족 고리에 치환된 알콕시 사슬의 영향이 크지 않은 것으로 나타났다. 소자를 제작하여 solar simulator로 유기박막태양전지의 특성을 측정한 결과 P1, P2의 효율은 0.96, 0.90%로 선행연구의 고분자보다 낮은 효율을 나타내었다. 이는 공액 고분자의 전자주개 물질인 phenothiazine의 질소 원자에 방향족 고리를 치환함으로써 전자를 더 풍부하게 하여 향상된 특성을 기대하였지만, 고분자의 평면성 저하와 입체장애를 유발하여, PCBM과 블렌딩 후 morphology에 영향을 끼쳐 전자와 정공이 고분자와 PCBM으로 원활하게 이동하지 못한 것으로 판단된다. 따

라서 고분자의 평면성을 향상시켜 π -stacked가 잘 이루어지고, 엑시톤으로부터 분리된 전자와 정공의 이동이 원활히 이루어 질수 있도록 side-chain의 종류와 고분자 골격에 치환될 위치 등을 고려한 새로운 push-pull 구조의 공액 고분자 합성에 대한 연구가 필요한 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 2013학년도 상명대학교의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 지원해 준 상명대학교에 감사드립니다.

References

1. W. Feiyan, Z. Daijun, C. Lie, and C. Yiwang, Photovoltaics of Donor-Acceptor Polymers Based on Benzodithiophene with Lateral Thiophenyl and Fluorinated Benzothiadiazole, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 1506-1511 (2013).
2. D. H. Yun, H. S. Yoo, S. W. Heo, H. J. Song, D. K. Moon, and J. W. Woo, Synthesis and photovoltaic characterization of D/A structure compound based on N-substituted phenothiazine and benzothiadiazole, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 421-426 (2013).
3. Z. Tan, I. Imae, Y. Ooyama, K. Komaguchi, J. Ohshita, and Y. Harima, Low bandgap polymers with benzodithiophene and bis-thienylacrylonitrile units for photovoltaic applications, *Eur. Polym. J.*, **49**, 1634-1641 (2013).
4. H. S. Yoo and Y. S. Park, Synthesis and Photovoltaic Properties of Conducting Polymers Based on Phenothiazine, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 93-98 (2013).
5. Q. Peng, X. Liu, Y. Qin, J. Xu, M. Li, and L. Dai, Pyrazino[2,3-g]quinoxaline-based conjugated copolymers with indolocarbazole coplanar moieties designed for efficient photovoltaic applications, *J. Mater. Chem.*, **21**, 7714-7722 (2011).
6. Y. R. Hong, J. Y. Ng, H. K. Wong, L. C. Moh, Y. J. Yip, Z. K. Chen, and T. B. Norsten, Synthesis and characterization of a series of low-bandgap copolymers based on cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene and thienopyrroledione for photovoltaic applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **102**, 58-65 (2012).
7. Y. Li, Y. Chen, X. Liu, Z. Wang, X. Yang, Y. Tu, and X. Zhu, Controlling Blend Film Morphology by Varying Alkyl Side Chain in Highly Coplanar Donor-Acceptor Copolymers for Photovoltaic Application, *Macromolecular*, **44**, 6370-6381 (2011).
8. Z. Zhang, Q. Peng, D. Yang, Y. Chen, Y. Haung, X. Pu, Z. Lu, Q. Jiang, and Y. Liu, Novel conjugated polymers with planar backbone bearing acenaphtho[1,2-b]quinoxaline acceptor subunit for polymer solar cells, *Synth. Met.*, **175**, 21-29 (2013).
9. B. Burkhart, P. P. Khlyabich, T. C. Canak, T. W. LaJoie, and B. C. Thompson, "Semi-Random" Multichromophoric rr-P3HT Analogues for Solar Photon Harvesting, *Macromolecular*, **44**, 1242-1246 (2011).
10. B. Burkhart, P. P. Khlyabich, and B. C. Thompson, Influence of the Ethylhexyl Side-Chain Content on the Open-Circuit Voltage in rr-Poly(3-hexylthiophene-co-3-(2-ethylhexyl)thiophene) Copolymers, *Macromolecular*, **45**, 3740-3748 (2012).
11. P. Morvillo, F. Parenti, R. Diana, C. Fontanesi, A. Mucci, F. Tassinari, and L. Schenetti, A novel copolymer from benzodithiophene and alkylsulfanyl-bithiophene: Synthesis, characterization

- and application in polymer solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **104**, 45-52 (2012).
12. K. Colladet, S. Fourier, T. J. Cleij, L. Lutsen, J. Gelan, and D. Vanderzande, Low Band Gap Donor-Acceptor Conjugated Polymers toward Organic Solar Cells Applications, *Macromolecular*, **40**, 65-72 (2007).
 13. J. Y. Lee, W. S. Shin, J. R. Haw, and D. K. Moon, Low band-gap polymers based on quinoxaline derivatives and fused thiophene as donor materials for high efficiency bulk-heterojunction photovoltaic cells, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4938-4945 (2009).
 14. L. H. Chan, S. Y. Juang, M. C. Chen, and Y. J. Lin, A new series of random conjugated copolymers containing 3,4-diphenylmaleimide and thiophene units for organic photovoltaic cell applications, *Polymer*, **53**, 2334-2346 (2012).
 15. Y. H. Seo, W. H. Lee, J. H. Park, C. Bae, Y. Hong, J. W. Park, and I. N. Kang, Side-Chain Effects on Phenothiazine-Based Donor-Acceptor Copolymer Properties in Organic Photovoltaic Devices, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **50**, 649-658 (2012).
 16. S. K. Lee, W. H. Lee, J. M. Cho, S. J. Park, J. U. Park, W. S. Shin, J. C. Lee, I. N. Kang, and S. J. Moon, Synthesis and Photovoltaic Properties of Quinoxaline-Based Alternating Copolymers for High-Efficiency Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells, *Macromolecular*, **44**, 5994-6001 (2011).
 17. Y. Liu, X. Wan, F. Wang, J. Zhou, C. Long, J. T, and Y. Chen, High-Performance Solar Cells using a Solution-Processed Small Molecule Containing Benzodithiophene Unit, *Adv. Mater.*, **23**, 5387-5391 (2011).
 18. Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, J. Chen, L. Ma, W. Hu, Z. Shuai, Y. Li, and X. Zhan, Side Chain Engineering of Copolymers Based on Bithiazole and Benzodithiophene for Enhanced Photovoltaic Performance, *Macromolecular*, **44**, 4230-4240 (2011).
 19. P. J. Homnick and P. M. Lahti, Modular electron donor group tuning of frontier energy levels in diarylamino-fluorenone push-pull molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 11961-11968, (2012).
 20. J. D. Azoulay, Z. A. Koretz, B. M. Wong, and G. C. Bazan, Bridgehead Imine Substituted Cyclopentadithiophene Derivatives: An Effective Strategy for Band Gap Control in Donor-Acceptor Polymers, *Macromolecular*, **46**, 1337-1342 (2013).
 21. Y. Zhang, J. Zou, C. C. Cheuh, H. L. Yip, and A. K. Y. Jen, Significant Improved Performance of Photovoltaic Cells Made from a Partially Fluorinated Cyclopentadithiophene/Benzothiadiazole Conjugated Polymer, *Macromolecular*, **45**, 5427-5435 (2012).
 22. E. Zhou, J. Cong, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, Synthesis and Photovoltaic Properties of Donor-Acceptor Copolymer Based on Dithienopyrrole and Thienopyrroledione, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 305-310 (2011).
 23. X. Zhang, T. T. Steckler, R. R. Dasari, S. Ohira, W. J. Potscavage, Jr, S. P. Tiwari, S. Coppee, S. Ellinger, S. Barlow, J. L. Bredas, B. Kippelen, J. R. Reynolds, and S. R. Marder, Dithienopyrrole-based donor-acceptor copolymers: low band-gap materials for charge transport, photovoltaics and electrochromism, *J. Mater. Chem.*, **20**, 123-134 (2010).
 24. L. Huo, Z. Tan, X. Wang, Y. Zhou, M. Han, and Y. Li, Novel Two-Dimensional Donor-Acceptor Conjugated Polymers Containing Quinoxaline Units: Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 4038-4049 (2008).
 25. P. Karastatiris, J. A. Mikroyannidis, and I. K. Spiropoulos, Bipolar Poly(p-phenylene vinylene)s Bearing Electron-Donating Triphenylamine or Carbazole and Electron-Accepting Quinoxaline Moieties, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2367-2378 (2008).
 26. B. T. L. Nelson, T. M. Young, J. Liu, S. P. Mishra, J. A. Belot, C. L. Balliet, A. E. Javier, T. Kowalewski, and R. D. Mucullough, Transistor Paint: High Mobilities in Small Bandgap Polymer Semiconductor Based on the Strong Acceptor, Diketopyrrolopyrrole and Strong Donor, Dithienopyrrole, *Adv. Mater.*, **22**, 4617-4621 (2010).
 27. W. Li, W. S. C. Roelofs, M. Turbiez, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, Polymer Solar Cells with Diketopyrrolopyrrole Conjugated Polymers as the Electron Donor and Electron Acceptor, *Adv. Mater.*, **26**, 3304-3309 (2014).
 28. W. Li, R. Qin, Y. Zhou, M. Andersson, F. Li, C. Zhang, B. Li, Z. Liu, Z. Bo, and F. Zhang, Tailoring side chains of low band gap polymers for high efficiency polymer solar cells, *Polymer*, **51**, 3031-3038 (2010).
 29. A. Petrab, E. Bogdan, A. Terec, and I. Grosu, PODANDS WITH 10-ETHYL-3,7-DITHIENYL-10H-PHENOTHIAZINE CORE: SYNTHESIS AND STRUCTURAL ANALYSIS, *Rev. Roum. Chim.*, **57**(4-5), 345-351 (2012).
 30. A. S. Hart, C. B. K. C., N. K. Subbaiyan, P. A. Karr, and F. D'Souza, Phenothiazine-Sensitized Organic Solar Cells: Effect of Dye Anchor Group Positioning on the Cell Performance, *Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5813-5820 (2012).
 31. X. Guo, M. Zhang, L. Huo, C. Cui, Y. Wu, J. Hou, and Y. Li, Poly(thieno[3,2-b]thiophene-alt-bithiazole): A D-A Copolymer Donor Showing Improved Photovoltaic Performance with Indene-C₆₀ Bisadduct Acceptor, *Macromolecular*, **45**, 6930-6937 (2012).
 32. K. H. Seong, D. H. Yun, and J. W. Woo, Synthesis and Characterization of Power Conversion Efficiency of D/A Structure Conjugated Polymer Based on Benzothiadiazole-Benzodithiophene, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 537-543 (2013).
 33. D. H. Yun, H. S. Yoo, K. H. Seong, J. H. Lim, Y. S. Park, and J. W. Woo, Synthesis, Photovoltaic Properties and Side-chain effect of Copolymer Containing Phenothiazine and 2,1,3-Benzothiadiazole, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 487-496 (2014).
 34. M. Zhang, H. Fan, X. Guo, Y. Yang, S. Wang, Z. G. Zhang, J. Zhang, X. Zhan, and Y. Li, Synthesis and Photovoltaic Properties of Copolymers Based on Bithiophene and Bithiazole, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 2764-2754 (2011).
 35. P. Yang, M. Yuan, D. F. Zeigler, S. E. Watkins, J. A. Lee, and C. K. Luscombe, Influence of fluorine substituents on the film dielectric constant and open-circuit voltage in organic photovoltaics, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 3278-3284 (2014).
 36. E. Zhou, J. Cong, S. Yamakawa, Q. Wei, M. Nakamura, K. Tajima, C. Yang, and K. Hashimoto, Synthesis of Thieno[3,4-b]pyrazine-Based and 2,1,3-Benzothiadiazole-Based Donor-Acceptor Copolymers and their Application in Photovoltaic Devices, *Macromolecular*, **43**, 2873-2879 (2010).
 37. J. Y. Lee, K. W. Song, J. R. Ku, T. H. Sung, and D. K. Moon, Development of DA-type polymers with phthalimide derivatives as electron withdrawing units and a promising strategy for the enhancement of photovoltaic properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 3377-3384 (2011).
 38. S. Li, Z. He, J. Yu, S. Chen, A. Zhong, H. Wu, C. Zhong, J. Qin, and Z. Li, 2,3-Bis(5-Hexylthiophen-2-yl)-6,7-bis(octyloxy)-5,8-di(thio-

- phen-2-yl) quinoxaline: A Good Construction Block with Adjustable Role in the Donor- π -Acceptor System for Bulk-Heterojunction Solar Cells, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **50**, 2819-2828 (2012).
39. X. Xu, P. Cai, Y. Lu, N. S. Choon, J. Chen, X. Hu, and B. S. Ong, Synthesis and Characterization of Thieno[3,2-b]thiophene-indigo-based Copolymers as Electron Donor and Hole Transport Materials for Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 424-434 (2013).
40. L. Dou, J. Gao, E. Richard, J. You, C. C. Chen, K. C. Cha, Y. He, G. Li, and Y. Yang, Systematic Investigation of Benzodithiophene- and Diketopyrrolopyrrole-Based Low-Bandgap Polymers Designed for Single Junction and Tandem Polymer Solar Cells, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **134**, 10071-10079 (2012).
41. J. Zhang, W. Cai, F. Huang, E. Wang, C. Zhong, S. Liu, M. Wang, C. Duan, T. Yang, and Y. Cao, Synthesis of Quinoxaline-Based Donor-Acceptor Narrow-Band-Gap Polymers and Their Cyclized Derivatives for Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cell Applications, *Macromolecular*, **44**, 894-901 (2011).