

Phenylene-Thiophene-Thieno[3,4-*b*]pyrazine 올리고머의 합성과 특성

황미림 · 이길성 · 서은옥 · 이수형 · 이연식[†]

전북대학교 화학공학부
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
(2010년 8월 23일 접수, 2010년 9월 30일 채택)

Synthesis and Characterization of Phenylene-Thiophene-Thieno[3,4-*b*]pyrazine Oligomer

Mi-Lim Hwang, Ji-Cheng Li, Eun-Ok Seo, Soo-Hyoung Lee and Youn-Sik Lee[†]

Division of Chemical Engineering, Chonbuk National University, 664-14, 1 Ga, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 561-756, Korea
(Received 23 August 2010; accepted 30 September 2010)

요 약

본 연구에서는 유기 태양전지용 작은 밴드 갭 물질(p-형 반도체)의 개발 과정에서, 2,5-dioctyloxyphenylene(OP), 3-hexylthiophene(HT) 및 2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine(TP)을 반복단위로 갖는 올리고머(oligo(OP-HT-TP))를 합성하였다. Oligo(OP-HT-TP)는 측정 온도 범위에서 무정형 상태로 존재하였으며, 범용 유기용매에 잘 용해되었다. 필름상태에서 최대 흡수 파장은 716 nm이었으며, 밴드 갭은 대략 1.20 eV로 측정되었다. Oligo(OP-HT-TP)의 HOMO와 LUMO의 에너지 준위는 각각 -5.27 eV와 -4.04 eV로 측정되었다. 그러나, 이 올리고머의 최대 흡수 파장에서 흡광도는 유기태양전지의 제작에 있어서 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 poly(3-hexylthiophene) 흡광도의 1/5보다도 더 작은 것으로 측정되었다.

Abstract – During the development of low band-gap organic materials(p-type semiconducting organic compounds) for organic solar cells, an oligomer consisting of 2,5-dioctyloxyphenylene(OP), 3-hexylthiophene(HT), and 2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine(TP) as repeat units, oligo(OP-HT-TP), was synthesized. The oligomer was amorphous in nature in the temperature range studied, and well soluble in common organic solvents such as chloroform. The maximum absorption wavelength was 716 nm in solid state. The band-gap and HOMO/LUMO energy levels of oligo(OP-HT-TP) were measured to be 1.20 eV and -5.27/4.04 eV, respectively. However, the absorbance of the oligomer at maximum absorption wavelength was less than one fifth of that of poly(3-hexylthiophene) which has been most frequently used in fabrication of organic solar cells.

Key words: 3-hexylthiophene, Dioctyloxybenzene, 3,4-Dimethylthienopyrazine, Low Band-gap Oligomer, Organic Solar Cell

1. 서 론

벌크 헤테로접합(bulk heterojunction) 유기태양전지(organic solar cell)를 제작하는데 있어서, 활성층으로서 주로 p형 반도체 유기분자와 n형 반도체 유기분자의 블렌드(blend)가 사용된다[1,2]. 이러한 유기태양전지를 제작하는데 있는데 있어서 지금까지 가장 많이 사용되어온 p형 유기물질은 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)이며, 이와 함께 가장 많이 사용되어온 n형 유기물질은 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester(PCBM)이다. P3HT/PCBM을 활성층으로 사용하여 제작된 벌크 헤테로접합 태양전지는 최고 5% 정도의 에너지 전환 효율(power conversion efficiency, PCE)을 나타내고 있다[3-5].

만일 유기 활성층이 더 많은 태양광을 흡수하게 되면, 더 많은 광

전류가 발생하게 되고 결국 광발전소자의 에너지 전환 효율이 향상되기 때문에, 최근에는 태양광 스펙트럼의 더 넓은 영역에서 빛을 흡수하기 위하여 P3HT보다 밴드 갭(E_g)이 더 낮은 유기물질(E_g : 2.0 eV 이하)에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 물론, 유기태양전지의 효율은 p형 분자의 밴드 갭뿐만 아니라, 활성층의 전하이동도, p형과 n형 물질의 highest occupied molecular orbital(HOMO)과 lowest unoccupied molecular orbital(LUMO)의 에너지 레벨, 소자의 제조 공정 조건 등에 의하여 크게 좌우된다[6].

작은 밴드 갭 고분자나 올리고머의 가장 일반적인 합성 방법 중 하나는 전자밀도가 높은 단위(electron-rich unit)와 전자밀도가 부족한 단위(electron-deficient unit)가 교대로 연결된 일종의 교대 공중합체(alternating copolymer)이다[7,8]. 예를 들면, Luping 그룹에서는 thieno[3,4-*b*]thiophene 단위와 alkoxybenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene 단위가 교대로 연결된 작은 밴드 갭 고분자들을 합성하였는데, 이 중에서 한 고분자(밴드 갭 = 1.63 eV)를 사용하여 제작한 소자의 최고

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yosklear@chonbuk.ac.kr

[‡]이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

효율은 7.4%라고 발표하였는데 현재까지는 세계 최고 효율로서 기록되고 있다[9].

전북대 이연식 교수 연구팀은 2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine과 *N*-(2-ethylhexyl)carbazole 단위로 이루어진 공중합체[10]와 2,3-bis(4-fluorophenyl)thieno[3,4-*b*]pyrazine과 *N*-(2-ethylhexyl)carbazole 단위로 이루어진 공중합체를 합성하였는데[11], 이들의 밴드 갭은 각각 1.87 eV와 1.68 eV로 확인되었다. 그러나 낮은 흡광계수로 인하여 이들로부터 제작된 태양전지 소자들의 에너지 전환 효율은 모두 매우 낮게 측정되었다.

최근에는 고분자뿐만 아니라 저분자량의 올리고머 p형 물질도 합성되었다. 예를 들면, Karsten과 Jenssen은 oligo(2,3-alkylthieno[3,4-*b*]pyrazine)을 합성하였는데, 반복단위가 겨우 3일 때에, 밴드 갭이 1.4 eV였다고 발표하였다[12]. 또한 Watkins와 동료들은 dibenzo[b,def]chrysene 유도체(분자량 578)를 PCBM과 혼합하여 태양전지를 제작한 결과, 2.25%의 에너지 전환 효율을 얻었다[13].

본 연구에서는 세가지 반복단위 2,5-dioctyloxyphenylene(OP), 3-hexylthiophene(HT) 및 2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine(TP)으로 이루어진 고분자를 합성하고자 하였으나, 생성물의 분자량을 분석한 결과 올리고머(oligo(OP-HT-TP))가 합성되었다. 따라서 본 논문에서는 합성과 합성된 물질에 대한 광학적 특성 및 전기화학적 특성을 기술하였다.

2. 실험

2-1. 합성 절차

2-1-1. 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-3-hexylthiophene

2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-3-hexylthiophene은 문헌에 발표된 실험절차에 의하여 제조하였다[14]. -78 °C에서 *n*-butyllithium(2.5 M hexan 용액 3.8 mL; 9.5 mM)을 질소분위기에서 2,5-dibromo-3-hexylthiophene(1.30 g, 4.0 mmol)의 tetrahydrofuran(THF) 용액 30 mL에 첨가하고 2 시간 동안 교반하였다. 이어서 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(2.4 mL, 11.6 mmol)을 신속히 첨가하고 -78 °C에서 1 시간 교반한 후, 실온에서 밤샘 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 얼음물에 넣고 dichloromethane으로 추출한 후, 무수 magnesium sulfate로 수분을 제거하고 농축하여 실리카 겔 크로마토그래피(ethyl acetate/hexane, 1/10, v/v)로 분리하였다(무색 점액 0.84 g, 수율 50%). ¹H NMR(CDCl₃, δ/ppm): 7.49(s, 1H), 2.85(t, 2H), 1.57(m, 2H), 1.34~1.28(m, 30H), and 0.87(t, 3H). Calc. for C₂₂H₃₈B₂O₄S: C, 62.88; H, 9.11; O, 15.23; S, 7.63. Found: C, 63.36; H, 9.38; O, 15.01; S, 7.36.

2-1-2. 1,4-dibromo-2,5-dioctyloxybenzene

1,4-dibromo-2,5-dioctyloxybenzene은 문헌에 발표된 절차에 따라서 제조하였다[15]. 즉, para-dioctyloxybenzene(6.0 g, 17.8 mmol)을 100 mL의 CH₂Cl₂/CH₃COOH(1:1)에 용해시키고, *N*-bromosuccinimide 6.70 g을 첨가하였다. 24시간 반응 후에 갈색-오렌지 반응 혼합물을 물 200 mL에 부었으며, 유기물 층을 분리하여 Na₂SO₃ 포화 수용액 200 mL로 세척하였다. 끝으로, MgSO₄를 사용하여 수분을 제거한 후에 용매를 증발시켰으며, 오렌지색 잔여물을 냉각시켜 침전을 유도하였다. 침전물은 여과 후에 다량의 메탄올로 세척하였다(6.10 g, 수율; 69%). ¹H NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.87~0.90(t, 6H) CH₃, 1.28~1.83(m, 24H) CH₂, 3.94(t, 4H), O CH₂, 7.08(s, 2H). Calc. for

C₂₂H₃₆Br₂O₂: C, 53.67; H, 7.37; O, 6.50. Found: C, 54.01; H, 7.62; O, 6.28.

2-1-3. 5,7-dibromo-2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine

5,7-dibromo-2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine은 문헌에 발표된 실험절차에 의하여 thiophene으로부터 4 단계를 거쳐 제조하였다[16]. ¹H NMR(CDCl₃, δ): 2.63(s). IR(KBr, cm⁻¹): 2943, 2355, 1625, 1519, 1442, 1394, 1365, 1258, 1169, 1038, 997, 956, 783, 712. Calc. for C₈H₆Br₂N₂S: C, 29.84; H, 1.88; N, 8.70; S, 9.96. Found: C, 30.25; H, 1.75; N, 8.86; S, 10.26.

2-1-4. Oligo(OP-HT-TP)

1,4-dibromo-2,5-dioctyloxybenzene(0.492 g, 1.0 mmol), 2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-3-hexylthiophene(0.84 g, 2.0 mmol), 5,7-dibromo-2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine(0.322 g, 1.0 mmol), 그리고 Pd(PPh₃)₄(138 mg, 6 mol%)을 톨루엔(30 mL)에 용해시킨 후, K₂CO₃ 수용액(2.0 M, 30 mL)을 첨가하였다. 반응혼합물은 질소분위기의 90 °C에서 96 시간 동안 교반하였다. 말단기 보호를 위해서, bromobenzene(0.062 g, 0.40 mmol)을 첨가하고 6시간 반응시켰으며, phenylboronic acid(0.048 g, 0.40 mmol)을 첨가하고 6시간 반응시켰다. 반응 후, 반응생성물은 메탄올에 부어 침전시켰다. 여과 후에 얻은 고분자로부터 Soxhlet 추출 장치에서 아세톤과 헥산을 사용하여 미반응 물질들을 제거하여 하였다. 또한 생성물은 클로로포름(550~600 mL)에 용해시키고 농축시킨 후(40~50 mL), 메탄올에 다시 침전시킴으로써 0.67 g의 최종 생성물을 얻었다.

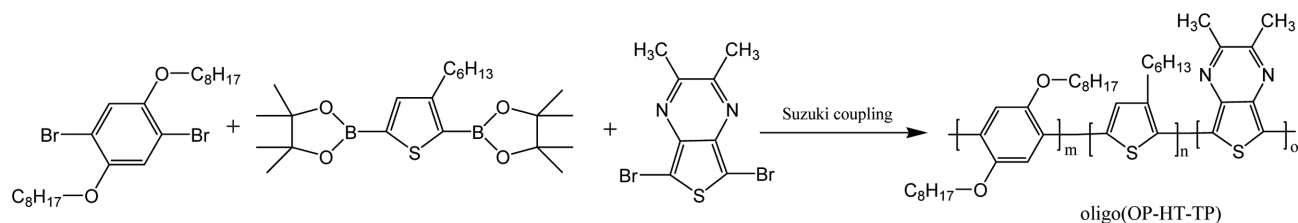
2-2. 측정

합성 유기분자의 화학구조는 ¹H NMR(JEOL FT-NMR, 400 MHz) 스펙트럼과 FT-IR(JASCO-4100) 스펙트럼을 분석하여 확인하였다. 올리고머의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(PL-GPC110, RI detector)로부터 측정하였으며, 표준물질과 용매로는 각각 폴리스티렌과 클로로포름을 사용하였다. 합성물질의 원소는 Vario EL 원소분석기를 사용하여 분석하였다. 자외선-가시광선 흡수스펙트럼과 발광스펙트럼(photoluminescence, PL)은 JASCO V-670 분광기를 사용하여 측정하였다. 열분해온도는 열중량분석기(TGA, TA instrument Q-50, 가열속도 = 20 °C/min)를 사용하여 질소분위기에서 측정하였다. 순환 전위차(Cyclic voltammetric, CV) 측정은 Versa STAT 3를 사용하여 실시하였으며, 0.10 M *n*-Bu₄NBF₄ 클로로포름 용액을 사용하였고 실온의 질소분위기에서 수행하였으며(스캔 속도 50 mV/s), 백금 전극과 Ag/Ag⁺를 각각 대전극과 기준전극으로 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 합성

공단량체 2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-3-hexylthiophene, 1,4-dibromo-2,5-dioctyloxybenzene, 그리고 5,7-dibromo-2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine은 모두 문헌에 발표된 실험절차를 참고하여 제조하였으며, 이들을 2:1:1의 몰비로 톨루엔에 용해시키고 Suzuki coupling 반응 조건에서 고분자를 합성하고자 하였다(Scheme 1). 중합체의 말단은 bromobenzene과 phenylboronic acid를 사용하여 폐닐기로 capping하였다. 합성고분자에 존재하는 미반응 물질은 Soxhlet 장치에서 아세톤과 헥산으로 추출하고 또한 메탄올에 침전시켜 제거하였다.



Scheme I. Synthesis of P(OP-HT-TP) from 2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)-3-hexylthiophene, 1,4-dibromo-2,5-diocetyloxybenzene, and 5,7-dibromo-2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine in the presence of $\text{Pd(PPh}_3)_4$ and K_2CO_3 in toluene.

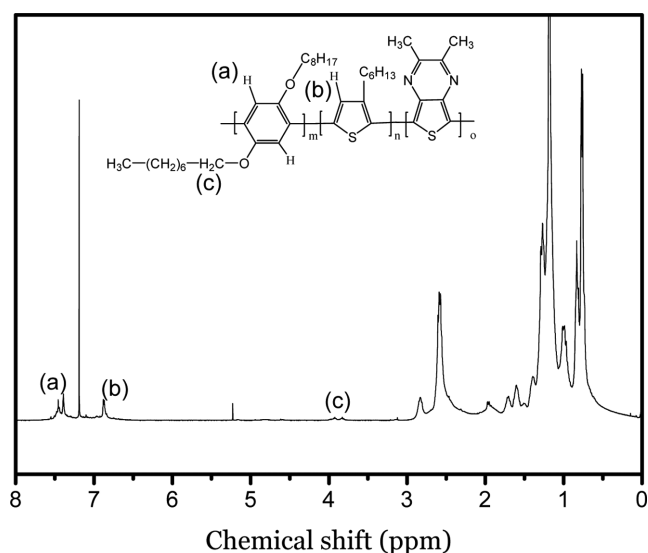


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of oligo(OP-HT-TP) in CDCl_3 .

합성분자의 화학구조는 FT-IR과 ^1H NMR 스펙트럼을 분석하여 확인하였다(Fig. 1). 폴리스티렌을 기준시약으로 사용한 GPC 분석에 의하면, 합성분자의 수평균 분자량(M_n)과 무게평균 분자량(M_w)은 각각 1,600와 2,500로 측정되었다. 원소분석에서 N와 S 분석에 기초하여 반복단위의 비율을 측정된 결과, $m : n : o = 0.94 : 1.0 : 0.67$ 로 나타났다(N 4.77%, C 66.3%, S 13.4%, H 7.96%). GPC로부터 측정된 M_n 값과 원소분석으로부터 측정된 반복단위의 비율, 그리고 말단기(페닐기) 분자량을 사용하여 한 개의 생성분자에 존재하는 반복단위 수를 계산한 결과 m , n , 및 o 의 평균값은 각각 2.4, 2.5 및 1.6으로 파악되었기 때문에, 합성분자는 일종의 올리고머라고 할 수 있으며 따라서 oligo(OP-HT-TP) 라고 명명하였다.

Oligo(OP-HT-TP) 는 클로로포름과 같은 범용 유기용매에 잘 용해되었는데, 그 이유 중 하나는 이 올리고머의 분자량이 매우 작기 때문이다. 열중량분석기를 이용한 실험 결과에 의하면 Fig. 2에 나타난 바와 같이, 이 올리고머의 열분해 온도는 300°C 에서 시작되었다. 이러한 결과는 이 올리고머의 열 안정성은 태양전지 제작에 사용하기에 충분하다는 것을 암시한다.

3-2. 광학적 특성

합성한 oligo(OP-HT-TP) 의 클로로포름 용액과 고체 필름에 대한

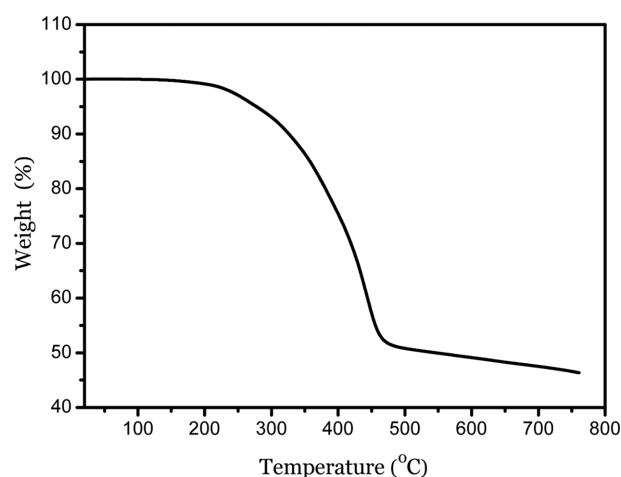


Fig. 2. TGA curve of oligo(OP-HT-TP) (heating rate: 20°C/min , N_2 atmosphere).

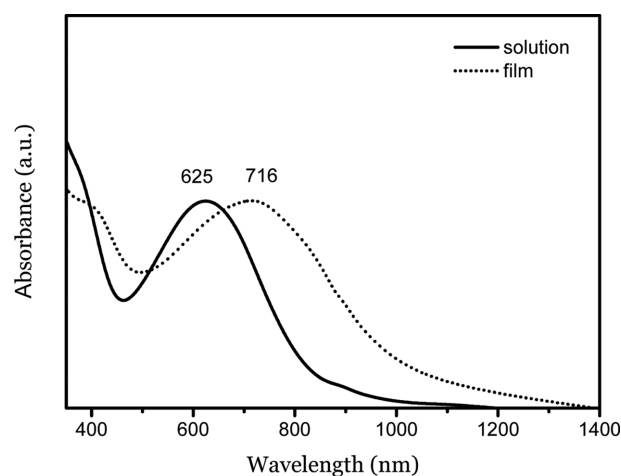


Fig. 3. UV-visible absorption spectra of oligo(OP-HT-TP) in chloroform(solid line) and in a solid film(dotted line).

자외선-가시광선 흡수스펙트럼은 Fig. 3에 나타내었다. 용액상태에서 최대 흡수파장은 635 nm이었으나, 고체 필름상태에서는 716 nm로 이동하였다(red-shift). 이러한 결과는 분자 사이의 인력이 고체 상태에서 더욱 강하게 일어났기 때문이다[17]. 용액의 흡수 스펙트럼에서 장파장 영역으로부터 흡수개시 파장은 1,033 nm이었으며, 이

Table 1. Summary of optical and electrochemical data of oligo(OP-HT-TP)

	$\lambda_{ab, onset}(l)$ (nm)	$E_g^{opt,a}$ (eV)	$E_{ox, onset}$ (V)	$E_{red, onset}$ (V)	$E_g^{ec,b}$ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
oligo(OP-HT-TP)	1033	1.20	0.56	-0.67	1.23	-5.27	-4.04

$$^a E_g^{opt} \text{ (eV)} = 1240 / \lambda_{ab, onset} \quad ^b E_g^{ec} \text{ (eV)} = (E_{ox, onset} - E_{red, onset}) \text{ (eV)}$$

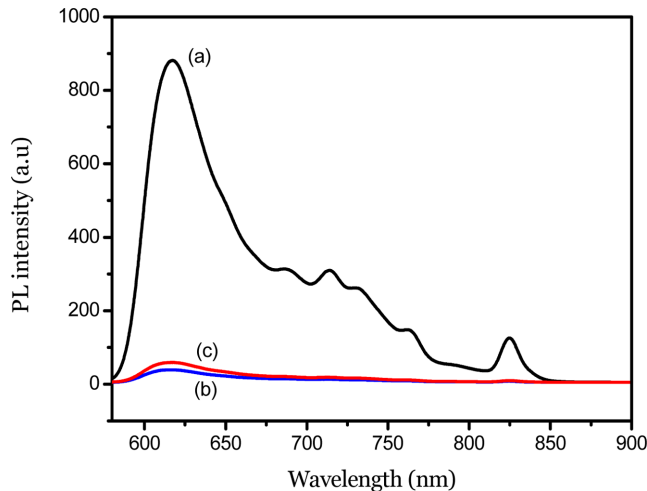


Fig. 4. PL emission spectra of different weight ratios of oligo(OP-HT-TP) to PCBM in films: (a) 1:0, (b) 1:1, (c) 1:2.

러한 결과는 올리고머의 광학 밴드 갭(E_g^{op})이 대략적으로 1.20 eV임을 나타낸다(Table 1).

Fig. 4는 oligo(OP-HT-TP)/PCBM 블렌드에 대한 PL 스펙트럼을 나타낸다. PCBM 함량이 증가함에 따라서 올리고머의 발광에 대한 소광 효율이 증가되며 oligo(OP-HT-TP)/PCBM 무게 비율이 1:1일 때부터 올리고머의 발광이 대부분 소광되었다. 이러한 결과는 oligo(OP-HT-TP)/PCBM 고체 블렌드에서 광으로 여기된(photo-excited) oligo(OP-HT-TP)로부터 PCBM으로 전자 이동이 비교적 효율적으로 일어난다는 것을 나타낸다. 즉, PCBM 비율이 증가함에 따라 oligo(OP-HT-TP)와 PCBM 사이의 거리 감소하여 전자가 더 효율적으로 이동한다는 것을 암시한다.

3-3. 전기화학적 특성

Oligo(OP-HT-TP)의 전기화학적 특성은 순환 전위차법으로 고찰하였으며, 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 양극 스캔에서 산화전위의 개시($E_{ox,onset}$)는 0.56 V에서 발생하였는데, 이러한 결과는 이 올리고머의 HOMO 에너지 준위가 -5.27 eV임을 나타낸다(Table 1). 음극에서 환원전위 개시($E_{re,onset}$)는 -0.67 V에서 발생하였는데, 이

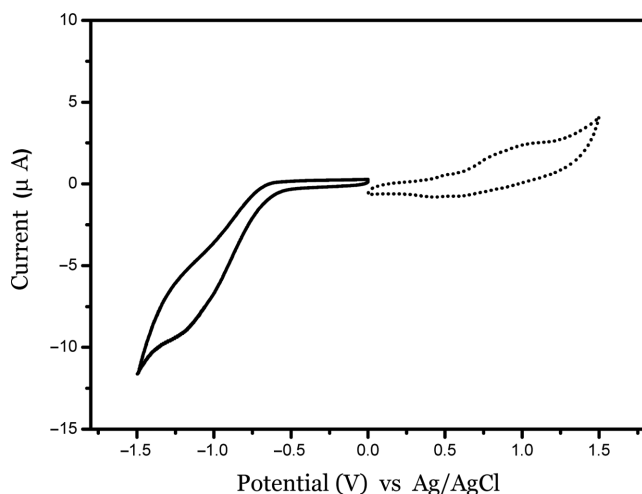


Fig. 5. Cyclic voltammogram curves of oligo(OP-HT-TP) in chloroform containing 0.10 M Bu_4NBF_4 .

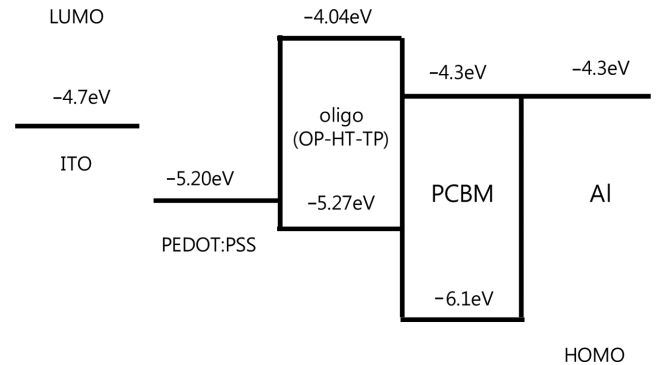


Fig. 6. Energy diagram of PEDOT:PSS, oligo(OP-HT-TP), and PCBM.

한 결과는 경험식 $LUMO = -(E_{re,onset} + 4.4)$ (eV)에 따르면 이 분자의 LUMO 에너지 준위가 -0.67 eV임을 나타낸다[18]. 따라서 이 분자의 전기화학적 밴드 갭($E_g^{ec} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$)은 1.23 eV이다. 한편, 이 분자의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼으로부터 E_g^{op} 이 1.20 eV 이므로, 두 가지 서로 다른 측정법으로부터 얻은 밴드 갭은 매우 유사하다고 할 수 있다.

Fig. 6은 PEDOT:PSS, oligo(OP-HT-TP) 및 PCBM에 대한 HOMO와 LUMO의 에너지 준위를 나타내고 있다. Oligo(OP-HT-TP)와 PCBM의 LUMO 에너지 준위 차이는 0.37 eV인데, 엑시톤 결합 에너지보다는 약간 더 크기 때문에, 광 여기에 의하여 oligo(OP-HT-TP)에서 발생한 엑시톤이 oligo(OP-HT-TP)/PCBM 계면에서 PCBM으로 잘 이동할 수 있다는 것을 암시한다[19]. 또한 올리고머의 HOMO와 PCBM의 LUMO 에너지 준위 차이(0.86 eV)가 이 두 물질을 전자주개와 전자받개 물질로 사용하여 제작된 태양전지에서 소자의 개방전압에 직접적으로 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 즉, 전자주개의 HOMO와 전자받개의 LUMO 에너지 차이가 클수록 소자의 개방전압이 증가한다고 알려져 있다. P3HT/PCBM 블렌드에서는 P3HT의 HOMO와 PCBM의 LUMO 에너지 차이가 0.7~0.9 eV로서, oligo(OP-HT-TP)/PCBM 블렌드와 비슷하다고 할 수 있다[20]. 이러한 결과는 본 연구에서 합성한 올리고머와 PCBM 블렌드를 사용하여 유기태양전지를 제작할 경우에는 P3HT/PCBM 블렌드를 사용하여 제작한 소자와 유사한 개방전압을 나타낼 것임을 암시한다.

3-4. 흡광 계수의 비교

벌크 헤테로정선 유기태양전지에서는 전자주개 분자의 흡광영역이나 밴드 갭도 중요하지만, 활성층의 두께를 얇게(보통 100 nm 이하)해야 하기 때문에, 분자의 흡광계수가 커야 한다. 만일 흡광계수가 낮으면, 두께가 얇기 때문에 흡광량이 너무 적어서 엑시톤이 많이 생성될 수 없기 때문이다. 만일 흡광계수가 낮기 때문에 활성층을 두껍게 한다면, 엑시톤으로부터 분리된 전자와 정공이 전극에 도달하는 효율이 너무 낮아서 광전류 값이 매우 낮을 것이다. 따라서 p형 분자의 흡광계수는 유기태양전지의 성능을 좌우하는 또 하나의 매우 중요한 인자이다.

본 연구에서는 올리고머와 P3HT로부터 동일 농도의 용액을 제조하고, 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 두 p형 분자의 흡광도를 비교해 보면, 최대 흡수 파장에서 oligo(OP-HT-TP)의 흡광도는 P3HT 흡광도의 1/5보다도 더 작다. 이러한 결과는, oligo(OP-HT-TP)를 사용하여 유기태양

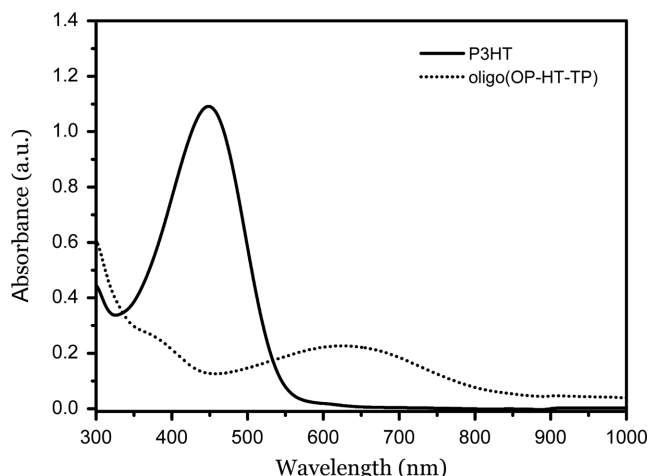


Fig. 7. UV-visible absorption spectra of P3HT (solid line) and oligo(OP-HT-TP) (dotted line) in chloroform at the same concentration (conc. 0.016 mg/mL).

전지를 제작할 경우에 형성될 엑시톤 수가 P3HT 태양전지의 1/5보다도 더 작다는 것을 의미한다. 엑시톤 수는 광전류에 직접적으로 연관되어 있기 때문에, oligo(OP-HT-TP) 소자의 효율은 P3HT 소자에 비하여 에너지 전환 효율이 매우 낮을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 반복단위로서 2,5-dioctyloxyphenylene, 3-hexylthiophene 및 2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine을 갖는 oligo(OP-HT-TP)를 합성하였다. 올리고머의 M_n 은 1,600이었으며, 측정 온도 범위에서 무정형 상태로 존재하였다. 또한 범용 유기용매에 잘 용해되었으며, 열분해는 300 °C 근처에서 시작되었다. Oligo(OP-HT-TP)의 HOMO와 LUMO의 에너지 준위는 각각 -5.27과 -4.04 eV로 측정되었기 때문에, 작은 밴드 갭 유기분자이며 동시에 HOMO의 에너지는 비교적 바람직한 것으로 판단되었다. Oligo(OP-HT-TP)/PCBM 블렌드에서 무게 비율이 1:1일 때에 올리고머의 발광이 대부분 소광되었다. 그러나 올리고머의 흡광계수가 P3HT에 비하여 너무 작기 때문에, 유사한 구조의 작은 밴드 갭 올리고머를 고효율 유기태양전지에 활용하기 위해서는 먼저 흡광계수를 높이기 위한 연구가 절실히 요구된다.

감 사

이 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 이루어졌습니다(과제 번호: 2010-0011626).

참고문헌

1. Dhanabalan, A., van Duren, J. K. J., van Hal, P. A., van Dongen, J. L. J. and Janssen, R. A. J., "Synthesis and Characterization of a Low Bandgap Conjugated Polymer for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells," *Adv. Funct. Mater.*, **11**(4), 255-262(2001).
2. Schilinsky, P., Waldauf, C. and Brabec, C. J., "Recombination, Loss Analysis in Polythiophene Based Bulk Heterojunction Photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, **87**(20), 3885-3887(2002).

3. Reyes-Reyes, M., Kim, K. K. and Carroll, D. L., "High-efficiency Photovoltaic Devices Based on Annealed Poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl(6,6)C61 Blends," *Appl. Phys. Lett.*, **87**(8), 83506(2005).
4. Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K. and Heeger, A. J., "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology," *Adv. Funct. Mater.*, **15**(10), 1617-1622(2005).
5. Kim, J. Y., Kim, S. H., Lee, H. -H., Lee, K., Ma, W., Gong, X. and Heeger, A. J., "New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optic Spacer," *Adv. Mater.*, **18**(5), 572-576(2006).
6. Koetse, M. M., Sweelssen, J., Hoekerd, K. T., Schoo, H. F. M., Veenstra, S. C., Kroon, J. M., Yang, X. and Loos, J., "Efficient Polymer: Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells," *Appl. Phys. Lett.*, **88**(8), 083504(2006).
7. Xia, Y. J., Su, X. H., He, Z. C., Ren, X., Wu, H. B., Cao, Y. and Fan, D. W., "An Alternating Copolymer Derived from Indolo[3,2-*b*]carbazole and 4,7-Di(thieno[3,2-*b*]thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole for Photovoltaic Cells," *Macromol. Rapid Commun.*, **31**(14), 1287-1292(2010).
8. Mikroyannidis, J. A., Kabanakis, A. N., Balraju, P., Sharma, G. D., "Enhanced Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells Using Novel Alternating Phenylenevinylene Copolymers of Low Band Gap with Cyanovinylene 4-Nitrophenyls," *Macromolecules*, **43**(13), 5544-5553(2010).
9. Liang, Y. Y., Xu, Z., Xia, J. B., Tsai, S. -T., Wu, Y., Li, G., Ray, C. and Yu, L., "For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%," *Adv. Mater.*, **22**(20), E135-E138(2010).
10. Li, J.-C., Seo, E.-O., Lee, S.-H. and Lee, Y.-S., "Synthesis and Characterization of An Alternating Copolymer Consisting of N-(2-ethylhexyl)carbazole and 2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine units," *Macromol. Res.*, **18**(3), 304-307(2010).
11. Li, J.-C., Hwang, M.-L., Lee, E.-W., Lee, S.-H., Yu, S.-C. and Lee, Y.-S., "Synthesis and Characterization of N-(2-ethylhexyl)carbazole-2,3-bis(4-fluorophenyl)thieno[3,4-*b*]pyrazine Copolymer," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**(7), 2073-2076(2010).
12. Karsten, B. P., Viani, L., Gierschner, J., Cornil, J. and Janssen, R. A. J., "An Oligomer Study on Small Band Gap Polymers," *J. Phys. Chem. A*, **112**(43), 10764-10773(2008).
13. Winzenberg, K. N., Kempinen, P., Fanchini, G., Bown, M., Collis, G. E., Forsyth, C. M., Hegedus, K., Singh, Th. B. and Watkins, S. E., "Dibenzo[*b,def*]chrysene Derivatives: Solution-Processable Small Molecules that Deliver High Power-Conversion Efficiencies in Bulk Heterojunction Solar Cells," *Chem. Mater.*, **21**(24), 5701-5703(2009).
14. Li, J.-C., Kim, S.-J., Lee, S. H., Zong, K. K. and Lee, Y.-S., "Synthesis and Characterization of a Thiophene-benzothiadiazole Copolymer," *Macromol. Res.*, **17**(5), 356-360(2009).
15. Aubert, P.-H., Knipper, M., Groenendaal, L., Lutsen, L., Manca, J., Vanderzande, D., "Copolymers of 3,4-Ethylenedioxythiophene and of Pyridine Altered with Fluorene or Phenylene Units: Synthesis, Optical Properties, and Devices," *Macromolecules*, **37**(11), 4087-4098(2004).
16. Li, J.-C., Seo, E.-O., Lee, S.-H. and Lee, Y.-S., "Synthesis and Characterization of an Alternating Copolymer Consisting of N-(2-

- ethylhexyl)carbazole and 2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazine units," *Macromol. Res.*, **18**(3), 304-307(2010).
17. Moses, D., Dogariu, A. and Heeger, A. J., "Ultrafast Detection of Charged Photocarriers in Conjugated Polymers," *Physical Review B.*, **61**(14), 9373-9379(2000).
18. Zhu, Y., Rabindranath, A. R., Beyerlein, T. and Tieke, B., "Highly Luminescent 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-(DPP-) Based Conjugated Polymers Prepared Upon Suzuki Coupling," *Macromolecules*, **40**(19), 6981-6989(2007).
19. Zoombelt, A. P., Fonrodona, M., Turbiez, M. G. R., Wienk, M. M. and Janssen, R. A. J., "Synthesis and Photovoltaic Performance of a Series of Small Band Gap Polymers," *J. Mater. Chem.*, **19**(30), 5336-5342(2009).
20. Kim, J. Y., Lee, K. H., Coates, N. E., Moses, D. and Nguyen, T.-Q., Dante, M. and Heeger, A. J., "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing," *Science*, **317**(5835), 222-225(2007).