

유기태양전지를 위한 작은 밴드갭 고분자의 합성과 광전특성

우용호 · 이효상*** · 박성남**** · 최이준† · 김봉수****.†

금오공과대학교 고분자공학과, *한국과학기술연구원, **고려대학교 그린스쿨,
고려대학교 화학과, *과학기술연합대학원대학교(UST) 나노공학과
(2013년 5월 24일 접수, 2013년 7월 25일 수정, 2013년 7월 25일 채택)

Synthesis and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer for Organic Solar Cell

Yong-Ho Woo, Hyo-Sang Lee***, Sungnam Park****, E-Joon Choi†, and BongSoo Kim****.†

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, Hwarang-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

**Green School, Korea University, Anam-dong 5-ga, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

***Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-713, Korea

****Nanomaterials Science and Engineering, University of Science & Technology, Daejeon 305-350, Korea

(Received May 24, 2014; Revised July 25, 2014; Accepted July 25, 2014)

초록: 본 연구에서는 전자가 풍부한 구조단위(dithienosilole 및 benzodithiophene)와 전자가 부족한 구조단위(difluorobenzothiadiazole)를 주사슬에 교대로 갖는 작은 밴드갭 공중합체를 Stille 짝지움 반응을 이용하여 합성하였다. ¹H NMR을 통하여 각 단계별 화합물과 고분자의 구조를 확인하였다. GPC, TGA, UV-vis 분광분석기 및 cyclic voltammetry를 이용하여 합성한 고분자의 특성을 조사하였다. 합성한 공액고분자와 PC₇₀BM을 1:1.5, 1:2, 1:3, 1:3.5 및 1:4의 중량비로 혼합하여 ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₀BM/Al의 구조로 유기태양전지 소자를 제작하여 그 광전 특성을 조사하였다. 고분자:PC₇₀BM의 혼합비율이 1:3에서 최고 1.0%의 광전변환효율이 달성되었다. TEM 실험을 통하여 1:3 혼합비율에서 유기태양전지에 가장 적합한 나노규모로 상분리가 일어났으며, 다른 혼합비율에서는 고분자와 PC₇₀BM의 뭉침현상에 기인하여 태양전지 특성이 낮아졌다.

Abstract: We synthesized a low band gap alternating copolymer containing electron-rich units (i.e. dithienosiloles and benzodithiophenes) and electron-deficient units (i.e. difluorobenzothiadiazoles) for high performance organic solar cells. The polymer was prepared by the Stille coupling reaction and characterized using ¹H NMR, GPC, TGA, UV-visible absorption spectroscopy, and cyclic voltammetry. Solar cells were fabricated in a structure of ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₀BM/Al with five different blending ratios of polymer and PC₇₀BM (1:1.5, 1:2, 1:3, 1:3.5 and 1:4 by weight ratio). The best efficiency was achieved from the 1:3 ratio of polymer and PC₇₀BM in the photoactive layer, and TEM revealed that there is an optimal nanoscale phase separation between polymer and PC₇₀BM in the 1:3 ratio blend film.

Keywords: organic solar cell, low band gap, Stille coupling reaction, alternating copolymer.

서 론

현재 태양전지는 무기계 실리콘을 주로 사용하여 제작하고 있으나 고가의 재료비와 복잡한 제작공정으로 인한 높은 제조 단가 때문에 경제성을 높이는데 어려움을 겪고 있다. 최근 그 기술이 크게 향상된 유기태양전지는 유기계 반도체를 기반으로 구성되어 기존의 실리콘 태양전지에 비해 빛의 흡

광계수가 1000배 이상 높아 매우 얇은 두께(100~150 nm)에서도 태양광의 흡수를 극대화할 수 있다. 이러한 이유로 기존의 실리콘 태양전지를 제작하는데 필요한 소재의 양을 1/1000로 줄여 저가의 태양전지 구현이 가능할 수 있다. 또한 기존의 실리콘 태양전지와는 달리 유기물질의 특성에 기인하여 가볍고 휘어지도록 제작가능하며, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 슬롯다이 인쇄 및 롤투롤 인쇄 등의 용액공정을 통해 대면적의 태양전지 제작이 가능하다.¹⁻⁴ 따라서 벌크형 반도체 소자이면서 대용량의 상업적 생산이 전제가 되어야 하는 태양전지 분야에서는 경제성 있는 유기계 재료의 채택이 필연

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ejchoi@kumoh.ac.kr; bongsoo@kist.re.kr

적인 선택으로 받아들여지고 있다. 유기태양전지는 1954년 미국의 Bell Lab에서 최초로 개발한 실리콘 태양전지보다 20여년 늦은 1970년대부터 연구가 시작되었다. 1986년 C. W. Tang에 의해 1%의 에너지 효율을 보이는 유기태양전지가 제조된 이후로 지속적인 발전을 보이고 있다. 단단한 무기태양전지와 달리 유연하고, 접어서 휴대가 가능하며, 마치 인쇄물을 찍어내듯이 인쇄공정을 통해 대량으로 값싸게 만들 수 있어 무기태양전지를 대체할 수 있는 대안으로써 기대되고 있다.^{5,6}

한편, 고분자 태양전지는 그 효율이 계속 낮은 값에 머물러 있을 경우 실용화가 불투명하다는 전망이 지배적이었다. 이러한 이유로 실용화를 위한 목표효율로 여겨지고 있는 10%대의 효율을 달성하기 위해 최근 2-3년 사이 급격한 기술의 발전이 이루어지고 있다. 최근 UCLA의 Y. Yang 교수 연구팀이 처음으로 고분자 태양전지의 광 변환효율을 10.6%로 달성해 미국 국립재생에너지연구소(NREL)로부터 검증을 받았다.⁷ 이러한 고분자 태양전지는 경량성, 유연성, 투광성 등의 물성적인 장점과 저가의 인쇄/코팅 생산기술의 경제적인 장점을 함께 갖고 있어 차세대 유비쿼터스 에너지원의 핵심 기술로 평가받고 있다.

현재 태양광 수급시장에서 주종 품목은 압도적인 시장점유율을 보이는 결정질 실리콘계 태양전지이며 염료감응형(DSSC) 및 유기박막형으로 대변되는 유기태양전지들은 아직 본격적으로 시장에 진입하고 있지 못한 실정이다. 앞으로 유기태양전지는 값싼 재료비와 공정비, 그리고 경량성, 유연성, 투명성 등의 특성들을 내세워 앞으로 예상되는 유비쿼터스 태양광 시장을 주도할 것으로 기대된다. 그러나 아직 성능이 부족해 실용화가 제한적인데 10% 이상의 고효율이 확보된다면 본격적으로 상용화에 성공하리라 예상된다. 현재까지 유기태양전지의 효율을 높이기 위한 방편으로써 작은 에너지 밴드갭(band gap), 높은 전하 이동도, 좋은 용해도, 적절한 HOMO와 LUMO 에너지 준위, 안정성 등의 구현을 목표로 많은 연구가 진행되어 지고 있다.

본 연구에서는 유기태양전지의 성능을 향상시키기 위한 연구의 일환으로써 공액고분자의 주사슬이 주게-받게(donor-acceptor) 형태의 골격구조를 갖게 함으로써 에너지준위를 조절하여 작은 밴드갭을 갖는 고분자소재를 설계·합성하였다. 전자가 풍부한 기로 4,4'-diethylhexyl-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole(DTS)⁸⁻¹⁰ 및 benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione(BDT)를, 그리고 전자가 부족한 기로 5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole(DBT)를¹¹⁻¹³ 기본 골격으로 갖는 push/pull 시스템으로^{14,15} 교대공중합체의 구조를 설계·합성하였다. 본 연구 논문에서는 새로운 공액고분자의 합성, 분광학적 및 전기화학적 특성들에 대하여 논의하였다. 또한 합성한 공액고분자를 전자-주게로 그리고 PC₇₀BM을 전자-받게로 사용하여 이중접합형태(bulk heterojunction, BHJ) 태양전지 소자를 제작하였으며,

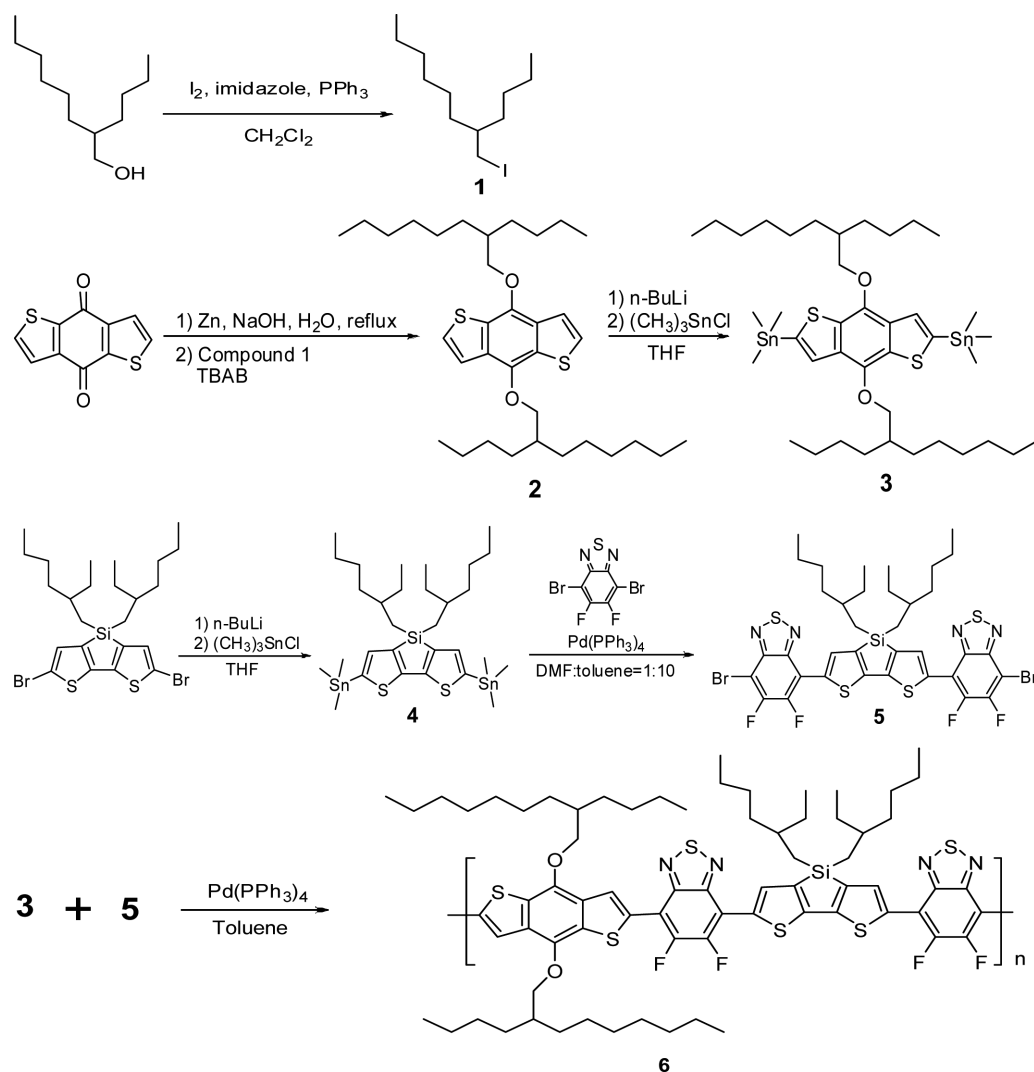
활성층으로 사용한 공액고분자와 PC₇₀BM의 혼합비가 광전 변환특성에 미치는 영향을 논의하였다.

실 험

시약. 2-Butyl-1-octanol, iodine, triphenylphosphine, imidazole, zinc(powder), tetra-*n*-butylammonium bromide, *n*-BuLi, trimethyltin chloride 및 tetrakis(triphenylphosphine)-palladium은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione은 TCI사의 제품을 사용하였다. 2,6-Di-bromo-4,4'-di-2-ethylhexyldithieno-[3,2-b:2',3'-d]silole와 5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole은 Lumtec사의 제품을 사용하였다. Tetrahydrofuran은 Aldrich사의 제품을 sodium을 이용하여 정제 후 사용하였다. 톨루엔과 dimethylformamide는 Aldrich사의 제품을 freeze-pump-thaw법으로 degassing시켜 사용하였다. 클로로포름, 디클로로메테인, 에탄올, 메탄올, 헥세인, 아세톤 및 에틸 아세테이트는 Junsei사의 제품을 그대로 사용하였다. H₂O는 3차 증류수를 사용하였다. 용매류는 필요시 Aldrich사의 magnesium sulfate를 사용하여 건조시켰다. 컬럼 크로마토그래피의 고정상으로써 Merck사의 silica gel 60(0.063-0.200 mm)을 사용하였다.

분석기기 및 분석방법. 화합물의 ¹H NMR 스펙트럼은 CDCl₃를 용매로 사용하고 Bruker사의 Avance III 400 MHz NMR 분광분석기를 이용하여 측정하였다. 합성한 고분자의 분자량에 대한 정보를 얻기 위하여 Waters사의 GPC를 사용하였다. GPC 실험을 위한 유출용매로서 트리클로로벤젠(TCB)을 사용하였으며, column으로서 3xPLgel Mixed-B를 사용하였다. TA Instruments사의 Q500을 사용하여 TGA 측정을 수행하여 고분자의 열안정성을 조사하였다. TGA 측정은 질소 분위기하에서 10 °C/min의 승온속도로 수행하였다. UV-visible 스펙트럼은 PerkinElmer사의 Lambda 9 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 순환 전압전류곡선은 CH Instruments사의 전기화학 분석기를 이용하여 측정하였다. 광전변환특성 측정을 위해 Yamashita Denso사의 YY-02를 이용하였다. 모폴로지 관찰을 위해 Philips CM-30을 이용하여 TEM 사진을 촬영하였다.

1의 합성. 실온에서 디클로로메테인(70 mL)에 PPh₃(28.14 g, 107.29 mmol), 이미다졸(6.09 g, 89.41 mmol) 및 2-butyl-1-octanol(16.67 g, 89.46 mmol)을 넣었다. 이 반응혼합물을 ice bath를 이용하여 0 °C로 온도를 내리고 여기에 아이오딘(27.23 g, 107.29 mmol)을 첨가하였다. Ice bath를 제거하여 온도를 상온으로 올린 후 2시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 생성물을 디클로로메테인과 H₂O를 이용하여 추출한 후 헥세인을 eluent로 하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하였다. 이후 감압증류기를 사용하여 유출용액의 용매를 제거하고 상온에서 진공 건조하였다. Yield: 95%. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 3.24



Scheme 1. Synthetic route to polymer.

(d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 1.30-1.21 (m, 16H), 1.14-1.13 (m, 1H), 0.91-0.86 (m, 6H).

2의 합성. 반응용기에 NaOH, 아연, benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione과 H_2O 를 함께 넣고 $115^\circ C$ 에서 환류시키며 1시간 30분 동안 교반하였다. 이 반응혼합물에 1과 tetra-*n*-butylammonium을 첨가하고 $115^\circ C$ 에서 환류시키며 12시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 생성물을 디클로로메테인과 H_2O 를 이용하여 추출한 후 헥세인을 eluent로 하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하였다. 이후 감압증류를 사용하여 유출용액의 용매를 제거하고 상온에서 진공 건조하였다. Yield: 83%. 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 7.45 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 4.15 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H), 1.85-1.82 (m, 2H), 1.61-1.29 (m, 32H), 0.92-0.88 (m, 12H).

3의 합성. 반응용기에 2(1 g, 1.79 mmol)와 tetrahydrofuran (25 mL)을 넣었다. 이 혼합물을 드라이 아이스와 아세트산을 이

용하여 $-78^\circ C$ 까지 온도를 내린 후에 *n*-BuLi(1.6 M in hexane, 2.57 mL, 4.12 mmol)을 적가하면서 30분 동안 교반하였다. 이후 $0^\circ C$ 로 온도를 올린 후 2시간 30분 동안 교반하고 나서 다시 $-78^\circ C$ 까지 온도를 내렸다. 여기에 trimethyltin chloride(1 M in hexane, 4.12 mL, 4.12 mmol)를 첨가한 후 30분 동안 교반하고 나서 다시 상온으로 온도를 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 얻어진 생성물을 디클로로메테인과 H_2O 를 이용하여 추출하고 얻어진 용액의 용매를 감압증류를 사용하여 제거한 후 에틸 아세테이트와 에탄올을 이용하여 저온 재결정하였다. Yield: 74%. 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 7.49 (s, 2H), 4.16 (d, $J = 5.2$ Hz, 4H), 1.86-1.80 (m, 2H), 1.66-1.29 (m, 32H), 0.94-0.86 (m, 12H), 0.42 (s, 18H).

4의 합성. 반응용기에 2,6-dibromo-4,4'-di-2-ethylhexyl-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole(1 g, 1.73 mmol)와 정제된 tetra-

hydrofuran(15 mL)을 넣었다. 이 반응혼합물을 드라이 아이스 와 아세톤을 이용하여 -78°C 까지 온도를 내린 후에 $n\text{-BuLi}$ (2 M 헥세인, 2.17 mL, 4.34 mmol)을 적가하고 2시간 동안 교반 하였다. 여기에 trimethyltin chloride(1 M 헥세인, 4.34 mL, 4.34 mmol)를 첨가하고 30분 동안 교반한 후 다시 상온으로 온도를 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 생성물을 디클로로메테인과 H_2O 를 이용하여 추출하고 얻어진 용액 의 용매를 감압증류기를 사용하여 제거하였다. Yield: 88%. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.05 (s, 2H), 1.413-1.39 (m, 6H), 1.24-1.12 (m, 16H), 0.80-0.73 (m, 12H), 0.35 (s, 18H).

5의 합성. 반응용기에 **4**(1 g, 1.34 mmol)와 5,6-difluoro-2,1,3-benzothia-diazole(1.11 g, 3.36 mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0.16 g, 0.13 mmol), 정제된 dimethylformamide(1 mL) 및 톨루엔(10 mL)을 넣었다. 이 반응혼합물을 110°C 에서 14시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 생성물을 클로로포름과 H_2O 를 이용하여 추출한 후 클로로포름/헥세인 (v/v, 1:3) 혼합용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 하였다. 감압증류기를 사용하여 유출용액의 용매를 제거하고 상온에서 진공 건조하였다. Yield: 54%. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.34 (t, $J = 5.16$ Hz, 2H), 1.52-1.48 (m, 2H), 1.34-1.15 (m, 20H), 0.83-0.79 (m, 12H).

고분자의 합성. 반응용기에 **3**(0.30 g, 0.34 mmol)과 **5**(0.30 g, 0.34 mmol), tetrakis(triphenylphosphine) palladium (0.016 g, 0.014 mmol) 그리고 정제된 톨루엔(10 mL)을 넣고 60°C 에서 2시간 교반 후 다시 110°C 에서 24시간 동안 교반 하였다. 반응 종료 후 반응혼합물을 클로로포름으로 희석시 키고 나서 메탄올(400 mL)에 침전시킨 후 여과하여 생성성 물을 회수하였다. 얻어진 생성물을 텀블 필터에 넣고 메탄올, 아세톤, 헥세인, 클로로포름 순으로 각 용매 별로 12시간씩 Soxhlet하였다. 이후 얻어진 고체 생성물을 상온에서 진공 건 조하였다. Yield: 40%. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.67 (br s, 1H), 8.48 (br s, 1H), 8.21 (br s, 2H), 4.29-4.17 (m, 4H), 1.91-1.26 (m, 56H), 1.12-0.91 (m, 18H).

결과 및 토론

고분자의 합성 및 기본적인 특성. 합성한 고분자의 구조는 ^1H NMR 분광분석기를 사용하여 확인하였다. Figure 1에서 처럼 방향족 양성자와 지방족 ether기의 알파위치 양성자의 적분비가 이론적으로 예측된 값과 부합됨을 알 수 있었다. 합성한 고분자의 분자량을 GPC를 이용하여 측정하였다. 이때 유출 용매로 TCB를 사용하였고, 단분산 폴리스티렌을 표준 분자량으로 사용하여 검정하였다. Table 1에 나타난 바와 같 이 GPC 실험에 의하여 무게평균분자량($\bar{M}_w$)은 3700 g/mol로 수평균분자량($\bar{M}_n$)은 1990 g/mol로 측정되었다. 따라서 다 분산지수(PDI)는 1.86이었다. 그런데 Scheme 1에 나타난 고

Table 1. General Properties of Polymer

$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	PDI ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)
1990	3700	1.86	330

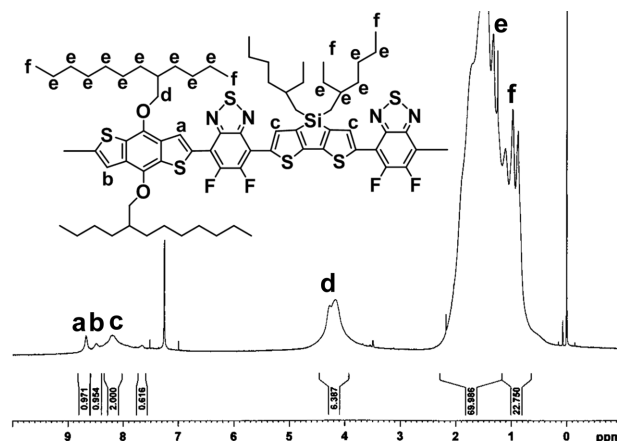


Figure 1. ^1H NMR spectra of polymer (Solvent = CDCl_3).

분자의 반복단위의 분자량이 1372 g/mol이므로 합성한 고분자는 각 모노머의 구조단위를 평균 5.8개씩 갖고 있음을 알 수 있었다. 합성된 고분자의 열적 안정성을 조사하기 위하여 TGA를 이용하여 5 wt% 무게감량이 최초로 관찰되는 온도 (T_d)를 조사하였다. TGA 곡선에서 T_d 는 330°C 로 결정되었다. 이러한 TGA 결과는 합성한 고분자가 열적으로 안정한 공액고분자임을 의미한다.

분광학 및 전기화학적 특성. Figure 2에 합성한 공액고분자를 CHCl_3 에 용해시킨 용액 상태와 이 용액을 유리 기판에 스핀-코팅하여 얻은 고체 필름 상태에서부터 측정된 UV-vis 흡수 분광분석도를 함께 나타내었다. 용액 상태에서는 대략 300 nm에서부터 680 nm의 파장범위에서 흡수 피크가 관찰되었으며, 최고점의 흡수 파장은 585 nm이었다. 고체 필름 상

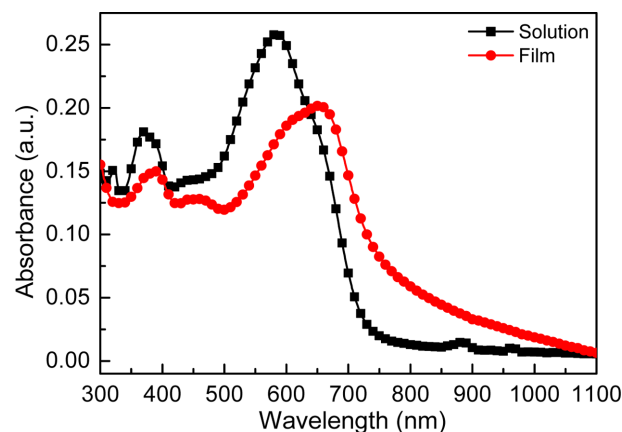


Figure 2. UV-vis absorption spectra of polymer.

수 피크가 관찰되었으며, 최고점의 흡수 파장은 654 nm이었다. 용액 상태와 필름 상태의 최대 흡수 파장을 비교시 후자의 경우 전자에 비하여 약 70 nm 정도 장파장쪽으로 이동하였다. 이러한 최대 흡수 파장의 장파장쪽 이동 현상은 용액 상태에서는 분자들이 서로 멀리 분포되어 있어 분자간 상호작용이 상대적으로 적은 반면에 고체 필름 상태에서는 분자들이 밀집되어 있어 분자간 상호작용이 상대적으로 큰데 기인한다. 특히 본 연구에서 합성한 공액고분자의 경우 주쇄에 비교적 많은 방향족 고리를 갖고 있기 때문에, 결사슬에 비교적 긴 알킬사슬기를 갖고 있음에도 불구하고 사슬의 동일 평면성이 어느 정도 유지될 수 있어 고분자 사슬들이 서로 효율적으로 π -stacking할 수 있다.

Figure 3에 나타낸 바와 같이 합성한 공액고분자의 순환 전압전류를 동일 조건하에서 측정한 ferrocene/ferrocenium(Fc/Fc^+) 환원계의 환원 전위로 검정하여 측정하였다. Table 2에 나타낸바와 같이 순환 전압전류곡선으로부터 구한 고분자의 LUMO 및 HOMO 에너지 준위는 각각 -3.48 및 -5.25 eV이었다. 따라서 합성한 공액고분자는 1.77 eV로 비교적 작은 밴드갭을 가졌다. 또한 합성한 공액고분자의 LUMO 에너지 준위와 PC_{70}BM 의 LUMO 에너지 준위(-4.3 eV)를 비교할 때 태양전지의 주계 물질로 활용하는데 적합한 에너지 준위를 갖고 있었다.

광전 특성. 합성한 공액고분자를 전자-주계로, 전자친화도가 큰 PC_{70}BM 을 전자-받계로 사용하여 유기태양전지 소자를

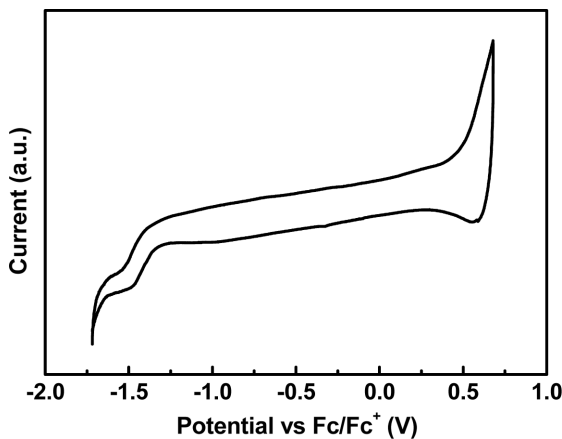


Figure 3. Cyclic voltammogram of polymer (0.1 M TBAPF_6 in acetonitrile; sweep rate: 50 mV/s; WE: Pt; CE: Pt; RE: Ag/AgO; $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = -4.80$ eV assumed).

Table 2. Photophysical and Electrochemical Properties of Polymer

$\lambda_{\text{max,abs}}$ (nm)		LUMO (eV)	HOMO (eV)	E_g^{opt} (eV)
Solution	Film			
585	654	-3.48	-5.25	1.77

ITO/PEDOT:PSS/polymer: PC_{70}BM /Al의 구조로 제작하여 그 광전 특성을 조사하였다. 이때 공액고분자와 PC_{70}BM 의 혼합물에서 두 물질의 혼합비를 각각 1:1.5, 1:2, 1:3, 1:3.5 및 1:4의 중량 비율로 변화하였다. 본 연구에는 소자를 다음과 같은 방법으로 제작하였다. 첫째, ITO로 코팅된 유리기판 위에 PEDOT:PSS를 스핀-코팅하였다. 둘째, 여기에 활성층으로서 공액고분자와 PC_{70}BM 을 클로로벤젠과 1,8-diiodooctane을 공용매(99:3 v/v)로 하여, 원하는 중량비로 혼합하여 얻은 용액을 스핀-코팅하였다. 셋째, 여기에 Al을 진공 증착하였다. Figure 4에 제작된 소자들의 광전특성 곡선을 보여주었고, Table 3에 그 측정 결과를 정리하여 나타내었다. 고분자와 PC_{70}BM 의 혼합비율이 1:1.5인 소자의 경우, 개방전압(V_{oc})은 0.51 V, 단락전류(J_{sc})는 0.53 mA/cm^2 , fill factor(FF)는 0.31, 전력변환효율(PCE, η)은 0.08 %로 측정되었다. 고분자/ PC_{70}BM 의 비율이 1:2인 소자의 V_{oc} 은 0.66 V, J_{sc} 는 1.83 mA/cm^2 , FF는 0.42, η 은 0.51%로 나타났다. 고분자/

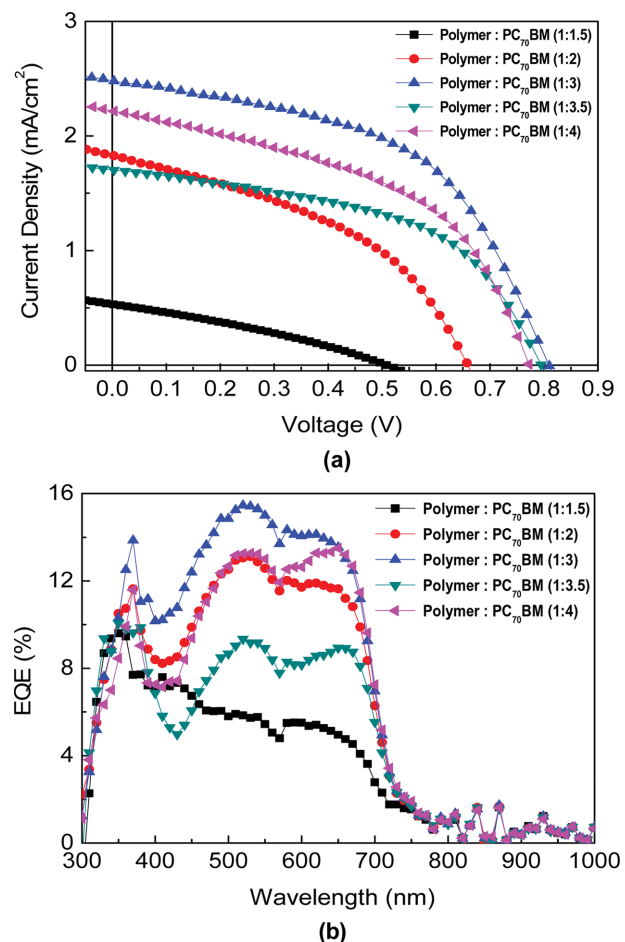


Figure 4. (a) J-V characteristics of solar cell devices for five different blending ratios of polymer with PC_{70}BM under the illumination of AM 1.5 G, 100 mW/cm^2 . (b) EQE of the corresponding devices.

Table 3. Photovoltaic Performances of Solar Cell Devices for Five Different Blending Ratios of Polymer with PC₇₀BM^a

Polymer:PC ₇₀ BM (w/w)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1.5	0.51 (0.78)	0.53 (0.90)	31 (35)	0.08 (0.25)
1:2	0.66 (0.78)	0.83 (1.52)	42 (36)	0.51 (0.43)
1:3	0.81 (0.88)	2.48 (1.82)	51 (48)	1.03 (0.78)
1:3.5	0.80	1.71	51	0.69
1:4	0.77	2.22	48	0.82

^aData in parentheses are for the devices containing an TiO₂ layer between active and anode layers.

PC₇₀BM의 비율이 1:3인 소자의 V_{oc} 은 0.81 V, J_{sc} 는 2.48 mA/cm², FF는 0.51, η 는 1.03 %로 나타났다. 고분자/PC₇₀BM의 비율이 1:3.5인 소자의 V_{oc} 은 0.80 V, J_{sc} 는 1.71 mA/cm², FF는 0.51, η 는 0.69%로 나타났다. 고분자/PC₇₀BM의 비율이 1:4인 소자의 V_{oc} 은 0.77 V, J_{sc} 는 2.22 mA/cm², FF는 0.48, η 는 0.82%로 나타났다. 이러한 결과들로부터 다섯 가지 소자 중에서 공액고분자와 PC₇₀BM의 비율이 1:3으로 제작된 소자가 가장 높은 효율을 보임을 알았다. 이는 Figure 5에 나타난 TEM 측정 결과에서 유추된 바와 같이, 고분자와 PC₇₀BM으로 이루어진 블렌드 필름 내에서 1:3 비율로 제작된 소자가 다른 비율들에 비해 가장 적합한 모폴로지를 가진다는 사실로 설명될 수 있다. 그럼에도 불구하고 일반적으로 고분자와 플러렌 유도체를 이용하여 제작한 고효율의 유기 태양전지의 특성에 비해서 전반적으로 그 효율이 상대적으로 낮은 값을 보였다. 단락전류의 경우 2.48 mA/cm²의 값으로 다른 고효율의 유기태양전지(약 10~12 mA/cm²)와 비교하여 큰 차이를 보였다. 이렇게 낮은 단락전류는 고분자의 분자량이 낮아 정공의 이동도가 감소하기 때문으로 추정된다. 반면, 개방전압의 경우 0.81 V의 값으로 다른 고효율의 유기태양전지와 비슷한 수준을 보였다.

본 연구에서는 LUMO 에너지 준위가 알루미늄의 일함수와 잘 일치하여 optical spacer로 적합한 물질로 알려진 TiO₂를 활성층과 알루미늄 전극 사이에 도입하여 보았다. 즉, TiO₂를 활성층과 알루미늄 전극 사이에 도입하면 소자내부로 입사되는 빛과 알루미늄 금속으로부터 반사되는 빛의 간섭이 재편되어 활성층 내의 빛의 세기를 변화시켜 내부 흡수를 증가시키리라 기대하였으나, 결과적으로 활성층과 알루미늄 전극 사이에 TiO₂ 층을 도입하더라도 효율의 증가는 관찰되지 않음을 알 수 있었다(Table 3 괄호안 값 참조).

모폴로지 특성. 합성한 공액고분자와 PC₇₀BM의 혼합비율이 1:2, 1:3 및 1:4로 제작된 박막 시료들의 모폴로지를 TEM을 통하여 촬영하였다. Figure 5에 나타난 TEM 사진에서 알 수 있듯이 혼합비율 1:2로 제작된 시료의 경우에는 많은 부분이 응집되어 있으며, 혼합비율 1:4로 제작된 시료의 경우

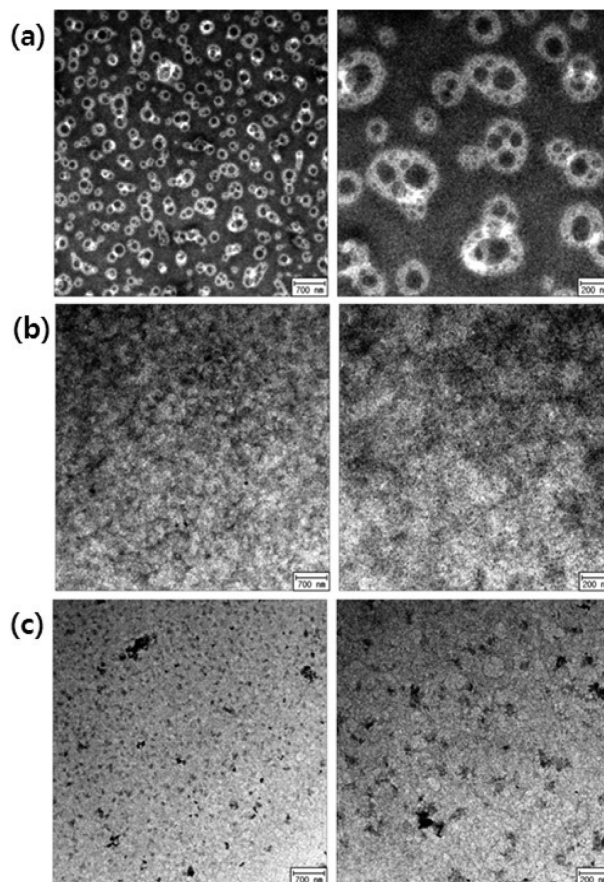


Figure 5. TEM images of polymer:PC₇₀BM blend films with weight ratio of (a) 1:2; (b) 1:3; (c) 1:4.

고르게 분산은 잘 되었으나 도메인의 크기가 적절치 못함을 알 수 있었다. 한편, 혼합 비율 1:3로 제작된 시료의 경우 일부 응집되어 있는 부분이 있지만 전반적으로 가장 잘 분산되어 있으며 도메인의 크기 또한 적당한 것으로 판단되었다. 앞서 기술한 I-V 곡선의 값을 비교하면 혼합비율이 1:2일 경우에는 전력변환효율은 0.50%, 혼합비율이 1:3일 경우에는 전력변환효율은 1.03%, 혼합비율이 1:4일 경우에는 전력변환효율은 0.82%로 측정되었는데, 이는 TEM으로 조사한 모폴로지 결과와 잘 부합되는 경향이다. 즉, 혼합비율이 1:3일 경우에 가장 좋은 효율을 보이는 것은 가장 유리한 모폴로지를 갖음에 기인한다고 추정하였다.

결론

본 연구에서는 작은 밴드갭 공액고분자를 설계하여 유기 태양전지의 효율을 개선시키기 위하여, 전자가 풍부한 구조단위와 전자가 부족한 구조단위를 주사슬에 교대로 갖는 공중합체를 Stille 짝지음 반응을 이용하여 합성하였다. 이때, 전자가 풍부한 기로 dithienosilole 및 benzodithiophene을 전자

가 부족한 기로 difluorobenzothiadiazole를 도입하였다. 또한 공액고분자의 성형성을 개선시키기 위하여 알킬 결사슬기를 도입하였으며, 이에 따라 고분자의 용해도 역시 개선되었다. 합성한 공액고분자의 구조를 ^1H NMR을 사용하여 확인하였으며, 분자량에 대한 정보를 GPC를 통하여 조사하였다. 또한 열안정성을 TGA를 사용하여 조사하였다. 결과로써, 이론적으로 예측한 NMR 분광분석도와 일치된 분자구조를 얻었으며, GPC로 측정시 무게평균분자량이 3700 g/mol이었으며, TGA로 측정시 5 wt%의 무게 감량이 최초로 관찰된 온도가 330 °C로 결정되었다. UV-vis 흡수 분광분석법을 통해 조사한 결과 고분자의 클로로포름 용액은 585 nm에서, 필름은 654 nm에서 최대 흡수 파장을 보였다. 밴드갭은 UV의 band edge를 이용하여 1.77 eV로 측정되었으며, HOMO 준위와 LUMO 준위는 순환전압전류법에 의해 전기화학적으로 산화전위 및 환원전위를 측정하여 각각 3.48 및 5.25 eV로 계산되었다.

BJH형 활성층으로써 전자-주게로 합성한 공액고분자를 사용하고 전자-받게로 PC₇₀BM을 사용하여 ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₀BM/Al의 구조를 갖는 태양전지 소자를 제작한 후 그 광전특성을 조사하였다. 이때 고분자:PC₇₀BM의 혼합비율을 1:1.5, 1:2, 1:3, 1:3.5 및 1:4의 무게비로 변화시켜 보았다. 또한 TEM을 사용하여 고분자:PC₇₀BM의 혼합비율이 1:2, 1:3 및 1:4인 혼합물의 박막의 모폴로지를 조사하였다. 활성층의 혼합비율에 따른 광전변환효율을 비교하면, 고분자와 PC₇₀BM을 1:3의 혼합비율로 소자를 제작하였을 때 개방전압 0.81 V, 단락전류 2.48 mA/cm², FF이 0.51, 그리고 광전변환효율이 1.03%로 가장 좋게 나타났다. 개방전압과 FF의 경우에는 다른 고효율 유기태양전지의 수치와 비슷하게 나타났으며, 밴드갭도 1.77 eV로 가장 이상적이라고 알려진 1.5 eV에 근접하였다. 반면, 단락전류는 다른 고효율 유기태양전지가 일반적으로 약 10-13 mA/cm² 정도인 것에 비해 매우 낮은 수치를 나타내었으며, 이에 따라 광전변환효율 역시 기대보다 낮은 수치를 나타내었다. 단락전류에 영향을 미치는 요인들은 여러 가지가 있겠으나 본 연구의 경우에는 낮은 분자량과^{16,17} 모폴로지에¹⁸ 의해 가장 큰 영향을 받았을 것으로 추정된다. 즉 낮은 분자량과 소자 제작시 활성층의 응집된 부분이 전하의 이동을 원활하지 못하게 하며 엑시톤의 손실을 야기시켰을 것으로 추정된다. 만일 고분자의 중합 방법을 수정 및 보완하여 분자량을 증가시키고 모폴로지의 조절을 통해 공액 길이 및 π -stacking과 전하이동도의 개선을 시도한다면 보다 고효율의 광전변환효율도 기대할 수 있을 것이다.

감사의 글: 이 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여

지원된 논문임.

참 고 문 헌

1. F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394 (2009).
2. S. Gnes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
3. A. C. Arias, J. D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, and A. Salleo, *Chem. Rev.*, **110**, 3 (2010).
4. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001).
5. F. C. Krebs, T. Tromholt, and M. Jørgensen, *Nanoscale*, **2**, 873 (2010).
6. E. Bundgaard, O. Hagemann, M. Manceau, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, *Macromolecules*, **43**, 8115 (2010).
7. J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, and Y. Yang, *Nat. Commun.*, **4**:1446 doi: 10.1038/ncomms2411 (2013).
8. M. C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M. A. Loi, P. Denk, M. Morana, H.-J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **22**, 367 (2010).
9. C. M. Amb, S. Chen, K. R. Graham, J. Subbiah, C. E. Small, F. So, and J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10062 (2011).
10. H.-Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **22**, 371 (2010).
11. H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, and W. You, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2995 (2011).
12. Z. Li, J. Lu, S.-C. Tse, J. Zhou, X. Du, Y. Tao, and J. Ding, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3226 (2011).
13. B. C. Schroeder, Z. Huang, R. S. Ashraf, J. Smith, P. D'Angelo, S. E. Watkins, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, and I. McCulloch, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 1663 (2012).
14. Y. Huang, X. Guo, F. Liu, L. Huo, Y. Chen, T. P. Russell, C. C. Han, Y. Li, and J. Hou, *Adv. Mater.*, **24**, 3383 (2012).
15. X. Wang, Y. Sun, S. Chen, X. Guo, M. Zhang, X. Li, Y. Li, and H. Wang, *Macromolecules*, **45**, 1208 (2012).
16. R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers, and G. C. Bazan, *Nat. Chem.*, **1**, 657 (2009).
17. J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, and R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16616 (2009).
18. S. H. Park, A. Roy, S. Beaupr, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, *Nat. Photonics*, **3**, 297 (2009).