



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 2월  
석사학위논문

용액공정 유기 전자소자응용을  
위한 기능성 유기재료의 합성 및  
특성에 관한 연구

조선대학교 대학원

탄소소재학과

고 경 국



용액공정 유기 전자소자응용을  
위한 기능성 유기재료의 합성 및  
특성에 관한 연구

Synthesis and Characteristics of Functional Organic  
Materials for Solution-Processed Organic Electronics

2017년 2월 24일

조선대학교 대학원

탄소소재학과

고경국

용액공정 유기 전자소자응용을  
위한 기능성 유기재료의 합성 및  
특성에 관한 연구

지도교수 이 재 관

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2016년 10월

조선대학교 대학원

탄소소재학과

고 경 국

## 고경국의 석사학위논문을 인준함

위원장    조선대학교    교수    김 호 중    (인)

위    원    조선대학교    교수    손 흥 래    (인)

위    원    조선대학교    교수    이 재 관    (인)

2016년 11월

조 선 대 학 교    대 학 원

목 차

목 차	i
LIST OF TABLE	ii
LIST OF PICTURE	iii
LIST OF FIGURES	v
ABSTRACT	vii
1. 서 론	1
1.1. 유기태양전지의 역사	3
1.2. 유기태양전지의 작동원리 및 종류	4
1.3. 유기태양전지의 효율	7
1.4. Donor 및 acceptor 물질의 종류	8
2. 실험	11
2.1 시약 및 측정기기	11
2.2 합 성	12
3. 결 과	26
4. 결 론	34
5. 참 고 문 헌	34
6. 감사의 글	36

## LIST OF TABLES

Table 1	5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 의 광학적 및 전기적 특성분석
---------	------------------------------------------



## LIST OF PICTURE

- PICTURE 1 신재생에너지의 종류
- PICTURE 2 에너지 총 생산량과 에너지 생산량 비율
- PICTURE 3 태양전지에 종류에 따른 효율 비교(NREL, 2016)
- PICTURE 4 엑시톤 형성과 전하 분해 과정
- PICTURE 5 a) 정방향 유기태양전지 (Conventional OPV)  
b) 역방향 유기태양전지(Inverted OPV)
- PICTURE 6 Gaussian을 이용한 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10의 HOMO , LUMO 계산

## LIST OF FIGURES

- Figure 1 Current - Voltage curve of OPV
- Figure 2 유기태양전지의 도너(donor) 유닛
- Figure 3 유기태양전지의 억셉터 (acceptor) 유닛
- Figure 4 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 합성 과정
- Figure 5 5의 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence
- Figure 6 CU-K7의 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence
- Figure 7 CU-K9의 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence
- Figure 8 CU-K10의 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence
- Figure 9 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10의 Uv-vis spectrum
- Figure 10 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10의 photoluminescence
- Figure 11 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10의 CV-Curve
- Figure 12 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10의 Hole hole mobilities

## ABSTRACT

# Synthesis and Characteristics of Functional Organic Materials for Solution-Processed Organic Electronics

Koh kyung kuk

Advisor : Prof. Lee Jae Kwan, Ph.D,

Department of Carbon materials

Graduate School of Chosun University

Solution-processable Organic small molecules have been widely applied for Organic electronics. In recent years Organic small molecules show high absorption which can be easily purified and deposit metal onto flexible substrates at low cost. The donor-acceptor-donor (D-A-D) structure Organic small molecules using donor and acceptor groups has proved to be an efficient way to improve the properties of Organic Photovoltaics. The synthesis of small molecules with new D-A-D type structures with a donor group using triphenylamine, Benzothiadiazole, Quinoxaline, Thiadiazolo quinoxaline, Pyrazino quinoxaline with an acceptor groups which is also known as push-pull structure. New D-A-D type structures were characterized using UV-vis spectrum, photoluminescence, CV-curve, band gap energy, hole mobility and quantum yield. Hence, the new D-A-D type structures will be expected high efficiency Organic Photovoltaics and furthermore Perovskite solar cells, Dye-sensitized solar cell and OLED or transistor.

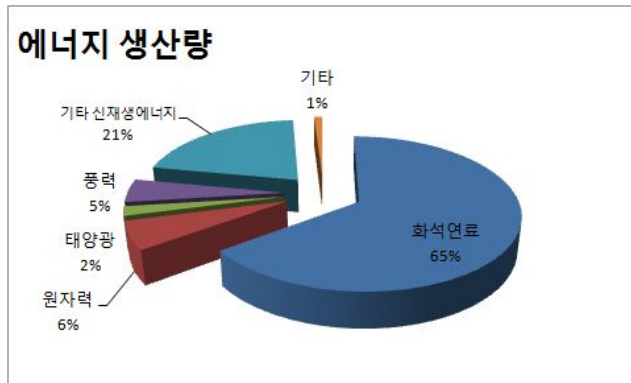
# 1. 서론

미래에 인류가 살아가는데 가장 중요한 문제 중 하나는 지구환경 병화와 지구가 보유하고 있는 화석연료의 유한성으로 인해, 신재생에너지 개발 연구를 진행 중이다. 신재생에너지에는 풍력에너지, 바이오에너지, 조류에너지, 지열에너지, 태양에너지 등 이있다.(그림 1) 그 중에서 태양에너지는 태양전지를 통해 전기에너지로 직접 전환 시킬 수 있으며, 지구대기층에 도달하는 태양에너지의 1/10000 만 전환시키면 인류 전체의 1년간 에너지 소비량을 확보 할 수 있으며 이는 에너지 분야 중에서도 가장 큰 에너지를 가지는 에너지이다. 그럼에도 현재 지구상에 사용되는 에너지의 대부분은 석탄, 석유, 천연가스, 원자력에 의존하고 있다.(그림 2) 이러한 사실을 통해 현재 거의 무한한 태양에너지가 이용되어지지 못하고 있으며, 태양에너지원을 활용하는 미래산업은 무한한 가능성을 시사하고 있으며 2040년에는 전체에너지에 26% 이상을 태양에너지로부터 사용 될 전망이다. 태양전지의 종류에는 Si 또는 화합물 반도체를 이용하는 무기태양전지와 나노결정산화물 입자 표면에 염료가 흡착된 염료감응형 태양전지(DSSC,Dye Sensitized Solar Cells), 페로브스카이트( $ABX_3$  화학식을 갖는 결정구조로 부도체, 반도체, 도체 성질은 물론 초전도 현상까지 보이는 특별한 구조의 금속 산화물)을 포함하고 있는 페로브스카이트(Perovskite) 태양전지, 전자받개(electron a) 전자주개(electron donor) 특성을 갖는 유기물로 구성되는 유기태양전지(Organic Solar Cells)로 나눌수 있다. 태양전지 개발에 주된 중점은 면적 대 비 높은 에너지 변환 효율과 값싼 제조비용을 갖는 태양전지를 만드는 것이다.

여러 가지 태양전지 중에서 유기태양전지의 경우 용액공정에 의해 대면적 박막을 형성 할 수 있어 값 싼 태양전지 개발에 유리하며 flexible 한 태양전지를 만들 수 있어 미래에 더욱 많이 사용될 것으로 예측되므로 본 논문에서는 유기태양전지에 들어가는 active layer 층에 들어가는 알려지지 않는 유기물을 디자인하고 합성하여 보다 높은 효율을 확보하고자 하였고 합성 된 새로운 유기물에 UV-Vis Spectrometer, photoluminescence, Cyclic Voltammogram, 같은 광적특성을 분석하고 논의 하였다.



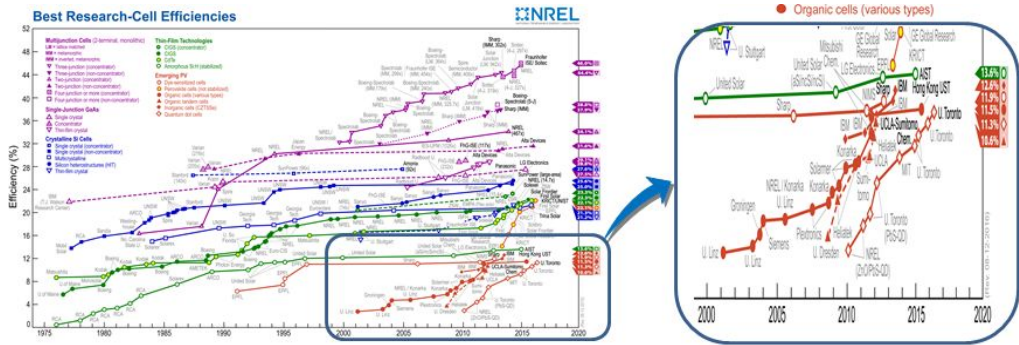
PICTURE 1. 신재생에너지의 종류



구분	2014년도	
	비율	용량(GW)
화석연료	65%	3,630
원자력	6%	335
태양광	2%	112
풍력	5%	279
기타신재생	21%	1,173
기타	1%	56
총계	100%	5,584

PICTURE 2. 에너지 총 생산량과 에너지 생산량 비율

### 1.1 유기태양전지의 역사



PICTURE 3. 태양전지에 종류에 따른 효율 비교(NREL, 2016)

유기 태양전지의 역사를 간략하게 보면 최초의 유기태양전지는 1986년 미국 Eastman Kodak의 C.W. Tang 박사가 Copper Pthalocyanine(CuPc)와 Perylene Tetracarboxylic Derivative를 이용한 이종접합 구조를 가지는 태양전지를 제작하여 약 1%의 효율을 발표하면서 실용화 가능성을 처음 제시한 후에 본격적으로 유기태양전지에 대한 관심과 연구가 증폭되었다. 그 후에 다양한 유기 반도체 재료를 사용하여 유기태양전지의 효율을 높이려 했지만 약 1%의 효율을 벗어나지 못했다. 그 이후에 1995년 A.J Heeger 그룹에서 PPV계열의 고분자와 Acceptor 에 C<sub>60</sub> 과 C<sub>60</sub> 유도체 PCBM을 혼합하여 태양전지를 제작하였다. 이렇게 만들어진 유기태양전지의 효율은 약 3%에 근접하는 효율을 가졌으며 기존의 유기태양전지 보다 2배 이상의 높은 효율을 이루었다. 2004년에는 S. R. Forrest 교수팀에 의해서 Donor 와 Acceptor 사이에 도입한 단분자 Heterojunction bi-layer를 형성하여 보다 넓은 영역의 파장을 빛을 전환해 5% 이상의 태양광 에너지 전환 효율을 보였다. 그 이후 계속 발전하여 고분자 기반의 유기태양전지의 경우 10% 정도의 효율을 가지고 있으며 독일의 Heliatek사는 단분자 유기반도체를 이용한 두층의 tandem 구조로 제작한 유기태양전지 소자에서도 10% 이상의 효율을 보여줌으로서 단분자 기반의 유기태양전지의 상용화의 가능성을 보여주었고 본 논문에서는 새로운 분자를

디자인하여 유기태양전지에 도입함으로써 높은 효율과 안정성을 확보를 위해 연구하였다. [1]

## 1.2 유기태양전지의 작동원리 및 종류

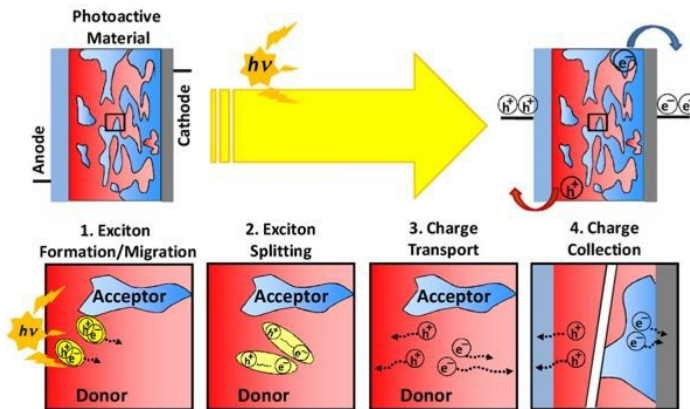
### 1.2.1 유기태양전지의 작동원리

유기태양전지는 태양광을 전기로 바꾸어 주는 전자 소자를 의미한다. 그 과정에서 총 4 단계의 반응을 거쳐 태양광의 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는데, 이 과정을 광전 변환이라고 한다. 첫 번째 단계는 빛을 흡수이고 두 번째는 엑시톤을 형성하는 단계인데 유기태양전지에 태양광을 쬐어 주었을 때, 표면에 입사되는 광자는 표면으로부터 반사되거나 재료 안으로 흡수, 또는 투과된다. 광자의 에너지가 활성층의 유기 반도체 재료의 밴드갭(bandgap)에너지 이상일 경우, 광자는 유기 재료에 흡수되어진다. 활성층에 흡수되지 않은 광자는 전력을 만들지 못하기 때문에 많은 양의 광자를 흡수할 수 있는 유기재료를 사용하는 것이 중요하다. 유기태양전지에 이용하는 유기재료는 원자가 전자에 의해 강하게 결합되어 있는  $\sigma$  결합과  $\sigma$ 보다는 상대적으로 약하게 결합되어 있는  $\pi$  결합으로 되어있다.  $\pi$  결합에 있는 전자는 핵과의 거리가 멀기 때문에, 상대적으로 핵의 준입자인 엑시톤을 형성한다. 세 번째 단계는 엑시톤의 확산과 분리 하는 단계인데 전자-정공 쌍인 엑시톤의 확산은 앞에서 설명한 벌크 이중접합 구조를 적용함으로써 도너와 억셉터 물질의 계면이 광활성층 전체에 분포하여 확산 거리에 제한을 받지 않고 확산이 일어난다. 광활성층의 내부에서 도너와 억셉터 물질의 계면까지 임의 방향으로 확산을 하면서 이동해야만 전자와 정공으로 분리가 일어난다.

이때 전자-정공 쌍인 엑시톤을 각각의 자유로운 캐리어로 분리하기 위해서는 별도의 에너지가 필요한데, 도너와 억셉터가 무작위로 섞여 있는 벌크 이중접합 구조의 광활성층에서 두 물질의 에너지 준위인 HOMO (the highest occupied molecular orbital)과 LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) 의 차이가 바로 그

원동력이 된다. 효과적으로 엑시톤을 분리하기 위해서는 도너와 억셉터 물질의 에너지 준위의 차가 0,3 eV 이상 필요하다고 알려져 있다.

네 번째는 전하의 이동과 수집 단계인데 도너와 억셉터의 계면에서 분리된 전자와 정공은 내부 확산 전위에 각각 음극과 양극으로 이동한다. 전자는 전하 친화도가 높은 억셉터로 이동하여 음극으로 빠져나가고 정공은 도너 내부에서 확산하다가 양극으로 빠져나가고, 최종적으로 외부 회로를 통해 전류가 흐르게 된다. 양 전극에서 전하를 수집하는 부분에서 중요한 점은 전자와 정공의 재결합을 최소화하면서 수집하는 것인데, 벌크 이중접합 구조는 도너와 억셉터가 혼합된 상태로 전자와 정공의 재결합이 일어날 확률이 높다. 때문에 두 물질이 혼합된 상태에서도 각각의 물질이 상 분리된 interpenetrating 구조를 지녀야지만 엑시톤으로부터 분리된 전하가 재결합하지 않고 효율적으로 전극으로 수집될 수 있다. [2]



PICTURE 4. 엑시톤 형성과 전하 분해 과정



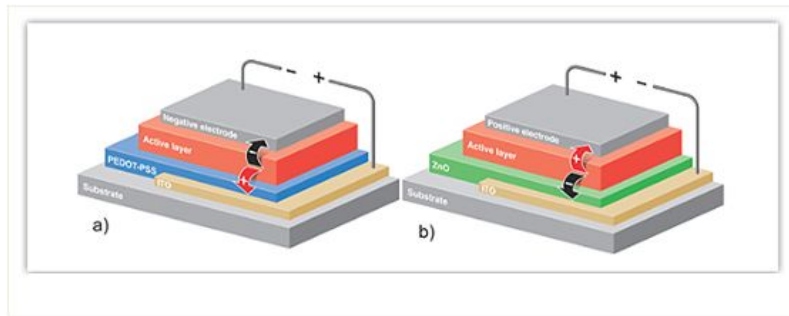
### 1.2.2 유기태양전지의 종류

유기태양전지는 전하의 이동에 따라 크게 두 가지 구조로 제작 된다.

광활성 유기물층에서 생성된 전하 중 전자는 금속 전극으로 이동하고, 정공은 ITO 투명전극으로 이동하는 경우를 정구조 유기태양전지라 하고, 반대로 이동하면 역구조 유기태양전지라 부른다.

일반적으로 정구조 유기태양전지는 ITO 전극위에 PEDOT:PSS 라는 전도성 고분자 물질을 코팅한 후, 플러렌(C60) 유도체인 PCBM이 섞여 있는 광활성 유기물이 코팅 되고, 반대 전극에 Si 이 증착되어 완성되어진다. PEDOT:PSS 소재는 보통 산성의 특성을 나타내는데, 소자를 완성한 후에 ITO 전극의 특성을 일부 저하시키는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 PDDOT:PSS를 중성화 하려는 연구가 진행되기도 하며, 전도성을 향상시키기 위한 다양한 공정이 개발되고 있다.

소자의 수명 및 효율을 향상시키기 위한 기술로 광활성 유기물 층과 Si 전극 사이에 optical spacer라는 새로운 층을 도입하고 있으며 대표적으로  $TiO_x$ 가 사용되고 있다. 역구조 유기 태양전지는 ITO 전극위에 전자의 흐름을 쉽게 하고, 정공의 흐름을 억제하는 역할을 하는 ZnO와 같은 n형의 금속산화물을 이용한 버퍼층을 형성한 후 광활성 유기물을 코팅한다. 이후 정공의 이동을 돕고 전자의 흐름을 억제하는  $MoO_3$ 와 같은 p형의 금속산화물 층을 형성하고, Ag나 Au와 같은 금속전극을 형성하여 소자를 완성한다. 새로운 나노입자, 나노선 등 매우 다양한 나노 소재 및 나노 구조들이 적용될 수 있다. <sup>[3]</sup>



PICTURE 5. a) 정방향 유기태양전지(Conventional OPV)  
b) 역방향 유기태양전지(Inverted OPV)

### 1.3 유기태양전지의 효율

태양전지의 효율은 전류-전압 곡선으로부터 계산된다. Figure 3으로 부터 에너지 전환 효율(PCEs ; Power Conversion Efficiency)은 식 1. 로부터 정의된다.

$$PCEs = FF \times \frac{V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \quad FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad [ \text{식 1.} ]$$

$V_{oc}$ 는 유기태양전지의 (open circuit voltage),  $I_{sc}$ 는 단락 전류(short circuit current),  $FF$ 는 곡선 인자 (fill factor),  $P_{in}$ 은 입사되는 빛의 세기를 의미한다. Fill factor에서  $V_m$ 과  $I_m$ 은 각각 태양전지의 전류-전압 측정 시 최대의 일률을 나타내는 지점에서의 값들을 의미한다. 단락 전류( $I_{sc}$ )는 태양전지 양단의 전압이 0 일 때 흐르는 전류를 의미한다. 단락 전류는 빛에 의해 발생된 캐리어의 생성과 수집에 기인하므로 이상적인 태양전지의 경우, 단락 전류와 광 생성 전류는 동일하다. 그러므로 단락 전류는 태양전지로부터 끌어낼 수 있는 최대 전류이다. 개방 전압( $V_{oc}$ )은 전류가 0일 때 태양전지 양단에 나타나는 전압으로, 태양전지로부터 얻을 수 있는 최대 전압에 해당한다.  $I_{sc}$ 는 직렬저항, 병렬저항의 영향이 무시될 때 입사 광세기에 비례하고,  $I_{sc} \gg I_0$ 인 범위에서  $V_{oc}$ 는 입사 강도의 대수에 비례한다. 그러나, 입사 광 세기의 범위에서  $V_{oc}$ 의  $I_{sc}$  의존성은 작기 때문에  $V_{oc}$ 는

거의 변하지 않는다. 또한, band gap이 커지면  $I_0$ 는 상당히 감소하므로  $V_{oc}$ 는 증가한다. 그러나, 광 조사에 의해 생성되는 전류는 band gap이 커질수록 흡수되는 태양광 스펙트럼 영역이 줄어들어 감소한다.

태양전지의 FF 는 개방전압과 단락전류의 곱에 대한 출력의 비로 정의되며, 전류-전압 곡선에서 채울 수 있는 최대 직사각형의 면적에 해당한다. 즉, FF 는 최적 동작전류  $I_m$  과 최적 동작전압  $V_m$  이  $I_{sc}$  와  $V_{oc}$  에 가까운 정도를 나타내며,  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  와 더불어 전지의 효율에 직접적인 영향을 미치는 중요한 파라미터이다. 태양전지에 연결된 부하저항의 크기를 조정함으로써 최적 동작점에서 최대의 출력  $P_{max}$  가 얻어지게 된다. [4]

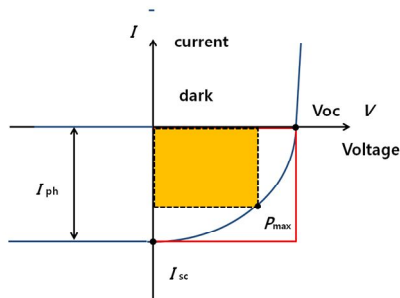


Figure 1. Current - Voltage curve of OPV

#### 1.4 Donor 및 acceptor 물질의 종류

유기 태양전지 재료로는 공액계 고분자와 저분자, oligomer들이 모두 사용될 수 있는데, 대부분의 저분자 재료의 경우에는 프탈로시아닌계 화합물, 메로시아닌계 화합물과 같은 염료를 사용한다. 고분자 재료의 경우에는 폴리티오펜 계열의 화합물을 주로 사용한다.[26] 최근에는 용액공정용 저분자 재료로 push-pull 형태의 유기 반도체 재료들이 집중적으로 개발되고 있다. Push-pull 형태란 전자밀도가 높은 moiety (electron-donating group)와 전자밀도가 낮은 moiety (electron-withdrawing group)가 -bridge에 의해 연결된 구조를 말한다. 이러한

구조는 전자밀도가 높고 낮은 구성성분간의 전하이동현상 (intramolecular charge transfer)을 조절함으로써 HOMO, LUMO 에너지 준위와 밴드갭을 조절할 수 있다는 장점을 갖는다. 현재 개발된 push-pull 구조의 저분자 도너 화합물의 구조는 Fig.4에 나타내었다. Bärle 연구팀에서 A-D-A (acceptor-donor-acceptor)구조의 DCV5T는 전자밀도가 낮은 moiety인 2,2'-dicyanovinylene (DCV)과 전자밀도가 높은 moiety인 올리고티오펜 (olothiophene)을 기본 구조로 갖는 새로운 도너 화합물을 개발하였다. 이 화합물은 분자 내에서 일어나는 전하이동 현상에 의해서 작은 에너지 밴드갭을 형성하고 가시광선 흡수 능력을 향상시켰다.

억셉터 화합물인 PC61BM과 광활성층을 형성하여 제작한 유기 태양전지는 -5.66 eV의 낮은 HOMO 에너지 준위를 가지고, 0.99 V의 개방전압, 11.5 mA/cm<sup>2</sup>의 단락전류밀도, 63%의 채움인 자를 보이며 최고 6.66%의 높은 효율을 나타내었다.

[30] 또한, Chen 연구팀은 전자밀도가 높은 올리고티오펜을 기본구조로 전자밀도가 낮은 cyanoacetate그룹을 말단으로 갖는 화합물 DCA07T과 rhodanine 그룹을 말단으로 갖는 화합물 DERHD7T 을 개발하였다. 각각 5.08%, 6.01%의 높은 효율을 나타냈으며, 흡수능력이 조금 낮은 cyanoacetate 그룹을 rhodanine 그룹으로 치환함으로써 강력한 흡수 능력을 나타내며 단락전류와 개방전압 값을 향상시켰다. 이처럼 현재 다양한 종류의 저분자 재료가 많이 합성되고 있으며 이미 높은 효율을 보이며 많이 개발된 고분자 재료에 비해서 낮은 효율을 보이고 있지만 조금씩 그 차이를 줄여가고 있다. 재료의 합성과 정제, 재현성, 정확한 분자구조를 갖는 장점들로 인해 앞으로도 push-pull 구조의 저분자 재료의 연구개발이 활발히 진행될 것으로 예상된다. 하지만 아직 상용화의 어려움이 있기 때문에 저분자 재료를 이용한 유기 태양전지의 효율을 향상시키기 위해서는 우수한 흡광계수, 전하이동도, 적절한 에너지 준위 등의 특성을 갖는 새로운 구조의 유기 반도체 재료의 설계 및 합성이 필수적 이라고 할 수 있다. [5]

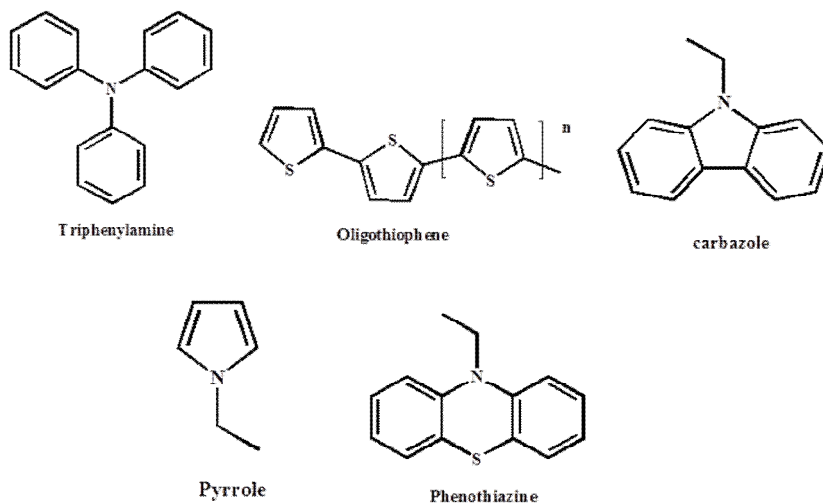


Figure 2. 유기태양전지의 도너(donor) 유닛

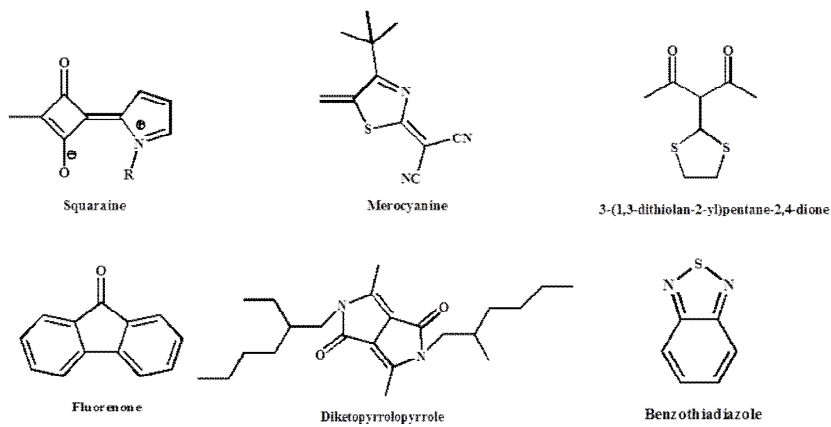


Figure 3. 유기태양전지의 억세터 (acceptor) 유닛

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 측정기기

#### 2.1.1 시약

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 화합물의 합성은 아르곤 하에서 실행하였다. Triphenylamine (98%)과 Aluminum chloride (99%), N-Bromosuccinimide (99%), Zinc powder, Iron powder 4-(Diphenylamino)benzeneboronic acid pinacol ester (95%) 는 **Alfa aesar**에서 구입하였으며 추가적인 정제 없이 사용하였다. 2,1,3-Benzothiadiazole (97%) 는 TCI에서 구입하였고 실험에 사용한 Magnesium sulfate anhydride ( $MgSO_4$ , 99%), Sodium bicarbonate( $NaHCO_3$ , 99.5%), Potassium carbonate( $K_2CO_3$ ), Tetrahydrofuran (THF), Toluene, acetic acid, sulfuric acid, nitric acid, n-hexane은 **OCI**에서 구입하여 사용하였다. 용매들은 아르곤 하에 sodium/benzophenone을 사용하여 24 시간 이상 환류 시킨 후 사용하였다.

그리고 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 와 Oxalyl chloride (98%) 는 **Aldrich**에서 구입하였다.

#### 2.1.2 측정기기

합성된 중간체들은 단계별마다 핵자기 공명스펙트럼으로 확인하였으며 Varian 300MHz 분광기를 사용하여 기록하였고 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 테트라메틸실란 (TMS) 에 대해 ppm 단위로 기록하였다. **Gaussian** DFT 3LYP/6-31G\* 통해 HOMO, LUMO를 계산하였고 UV-vis 스펙트럼은 Shimadzu UV-3101 PC spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. PL 스펙트럼은 PerkinElmer LS 55 Luminescence Spectrometer를 사용하여 측정하였고 5, CU-K7, U-K9, CU-K10의 경우에는 High Resolution Mass Spectrometer 이용하여 분자량을 측정하였다. Quantum YIELD 경우 Absolute PL QUANTUM YIELD SPECTROMETER C11347 HAMAMATSU으로 측정하였다.

## 2.2 합성

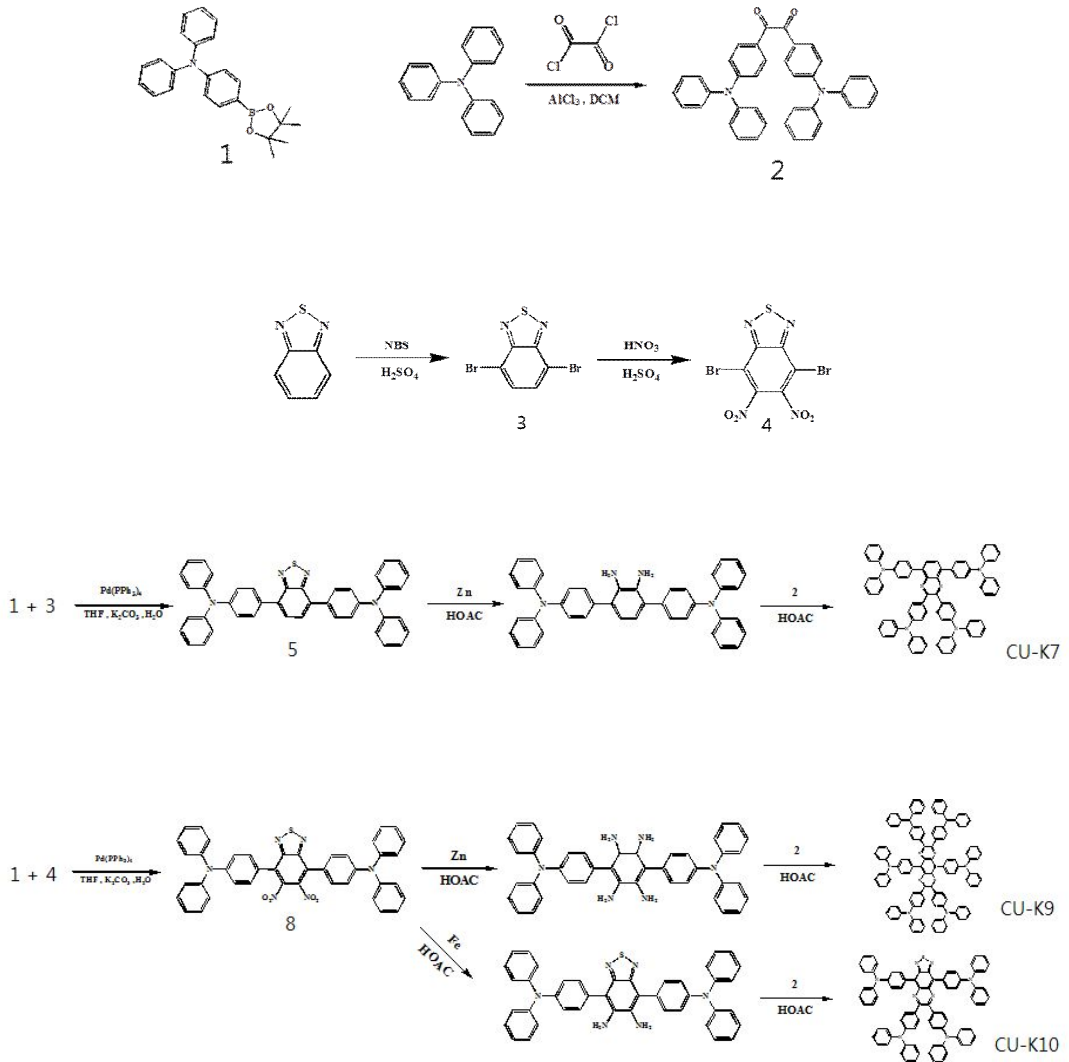


Figure . 4 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 합성 과정

#### 4-(diphenylamino)phenyl ethanedione (2) 합성 <sup>[6]</sup>

2구 플라스크에 Anhydrous aluminium chloride (1.335 g, 10 mmol) 를 Anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50mL)를 교반 시키면서 Oxalyl chloride (0.646 g, 5 mmol) 한 번에 넣어 준 다음 triphenylamine (2.94 g, 12mmol) 천천히 넣어준다. 그 다음 혼합물을 환류 교반을 6시간 동안 한 뒤에 얼음물로 식힌다. Hydrochloric acid (10 mL, 37%) 용액을 넣어준 다음에 유기 층을 취한 뒤에, 물 층에 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) 두 번 더 넣어 유기 층을 추출한 뒤에 물을 넣어 씻어 준다. 그 다음 Magnesium sulfate anhydride (MgSO<sub>4</sub>) 넣어 수분을 잡아주고 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 여과액은 감압 하에 가열하여 용매(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)를 완전히 제거하고 silica gel를 이용하여 컬럼하여 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : N-hexane 1 : 1) 깨끗한 compound 2 (노란색 분말)을 얻는다. (수득률 65%, 1.71 g)

Compound 2 : <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) 7.77 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 7.33 (t, J = 3.00 Hz, 8H), 7.17(d, J= 4.50 Hz, 12H), 6.95 (d, J = 3.00, 4H) <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) 119.04, 125.31, 125.85, 126.45, 129.62, 129.79, 131.71, 146.04, 153.52, 193.27

#### 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (3) 합성 <sup>[7]</sup>

2구 플라스크에 2,1,3-Benzothiadiazole (0.501 g 3.68 mmol) 과 N-Bromosuccinimide (1.354 g 7.61 mmol)에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (97%, 5 mL)를 넣은 뒤에 60°C 를 유지하며 3h 동안 교반시킨다. 반응 종료 후에 저온에서 물 25mL 를 천천히 넣어준다. 그다음 toluene 으로 추출하고 유기 층을 취한 뒤에 Magnesium sulfate anhydride (MgSO<sub>4</sub>) 넣어 수분을 잡아주고 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 그 다음 toluene을 감압 하에 가열하여 제거해 깨끗한 compound 3(흰색 분말)을 얻는다. (수득률 99%, 1.07 g)

Compound 3 : <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) ; 7.74 (s, 2H) <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) 153.06, 132.43, 113.95



#### 4,7-dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-Benzothiadiazole (4) 합성 <sup>[8]</sup>

얼음 물 bath 하에서 2구 플라스크에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 mL) 넣은 뒤에 HNO<sub>3</sub> (50 mL)를 천천히 넣어 준 다음에 혼합물에 온도가 0°C를 확인 한 뒤에 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (5 g, 17 mmol)를 천천히 넣어 주고 12시간 동안 0°C를 유지 시키며 반응시킨다. 반응 종료 후 얼음물(500 mL)을 넣어 주며 교반 시킨다. 석출 된 생성물을 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 그 다음 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 넣어 완전히 녹인 다음 Magnesium sulfate anhydride (MgSO<sub>4</sub>) 넣어 수분을 잡아주고 다시 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 여과액은 감압 하에 가열하여 용매(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)를 완전히 제거하고 silica gel를 이용하여 컬럼하여(EA : N-hexane 1 : 10) 깨끗한 compound 4 (회색 분말)을 얻는다.(수득률 20%, 1.3 g)  
 Compound 4 : <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) ; 151.46, 110.33, 100.57

#### 4,7-Bis[4-(diphenylamino)phenyl]-2,1,3-benzothiadiazole (5) 합성 <sup>[9]</sup>

2구 플라스크에 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (0.54 g, 1.82 mmol) 과 4-(Diphenylamino) benzeneboronic acid pinacol ester (1.42 g, 3.822 mmol)과 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10 mL) 와 THF (15 mL)를 넣어 완전히 녹인 후에 Tetrakis (triphenylphosphine) palladium (0) (0.21 g, 0.182 mmol) 넣어 환류 교반을 24시간 동안 시킨다. 반응 종료 후에 감압 하에 가열하여 THF를 완전히 제거한 뒤에 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL)에 녹인 다음 증류수 (100 mL) 넣어 씻어준다. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 에 있는 수분을 Magnesium sulfate anhydride (MgSO<sub>4</sub>) 잡아주고 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 여과액은 감압 하에 가열하여 용매(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)를 완전히 제거하고 silica gel를 이용하여 컬럼하여 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : N-hexane 1 : 4) 깨끗한 compound 5 (주황색 분말)을 얻는다. (수득률 70%, 0.79 g)  
 Compound 5 : <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) ; 7.88 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 7.75 (s, 2H), 7.32 - 7.18 (m, 10H), 7.07 (t, J = 3 Hz, 4H) <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) 147.58, 133.69, 132.24, 131.07, 129.96, 129.42, 127.51, 124.94,

123.34, 122.99, 120.83

HRMS m/z calcd for C<sub>42</sub> H<sub>30</sub> N<sub>4</sub> S +H 622.2195

**4,4'-(2,3-diphenylbenzenamine-5,8-quinoxalinediyl)bis[N,N-diphenylbenzenamine (CU-K7) 합성 <sup>[10]</sup>**

2구 플라스크에 4,7-Bis[4-(diphenylamino)phenyl]-2,1,3-benzothiadiazole (1g, 1.6 mmol)을 넣은 뒤에 acetic acid (40 mL)와 Zn powder 2 g 을 넣고 80°C에서 4 시간 동안 교반 시킨다. 4시간 후에 상온에서 교반시키면서 식힌 후에 뷰흐너 깔때기를 사용해 Zn powder를 제거하고 여과 된 용액에 4-(diphenylamino)phenyl ethanedione (0.962g, 1.76 mmol) 다시 100°C에서 24시간동안 환류교반 시킨다. 반응 종료 후에 감압 하에 가열하여 acetic acid를 제거하고 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL)에 녹인 다음 증류수(80 mL)로 씻어 주고 추출한다. H<sub>2</sub>O 에 있는 수분을 Magnesium sulfate anhydride (MgSO<sub>4</sub>) 잡아주고 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 여과액은 감압 하에 가열하여 용매(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)를 완전히 제거하고 silica gel를 이용하여 컬럼하여 (EA : N-hexane 1 : 5) 깨끗한 CU-K7(노란색 분말)을 얻는다. (수득률 40%, 0.706 g)

CU-K7. <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) ; 7.83 (s, 2H), 7.76 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 7.75 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 7.27(t, J = 4.5 Hz, 8H), 7.22 - 6.96(m, 40H)

<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) 148.64, 148.10, 147.82, 147.36, 147.35, 138.73, 138.09, 132.49, 132.39, 132.31, 131.77, 130.99, 129.42, 129.29, 128.88, 127.98, 125.23, 124.69, 123.54, 122.96, 122.86, 121.70

HRMS m/z calcd for C<sub>80</sub> H<sub>58</sub> N<sub>6</sub> +H 1103.4797

**4,8-Bis[4-(N,N-diphenylamino)phenyl]benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole (8) 합성 <sup>[9]</sup>**

2구 플라스크에 4,7-dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-Benzothiadiazole (1 g, 2.6 mmol) 과 4-(Diphenylamino) benzenboronic acid pinacol ester (2.03g, 5.46 mmol)과 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10 mL) 와 THF (20 mL)를 넣어 완전히 녹인 후에 Tetrakis (triphenylphosphine) palladium (0) 0.3 g, 0.26 mmol) 넣어 환류 교반을 24시간 동안 시킨다. 반응 종료 후에 감압 하에 가열하여 THF를 완전히 제거한 뒤에 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL)에 녹인 다음 증류수 (200 mL) 넣어 씻어준다. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 에 있는 수분을 Magnesium sulfate anhydride (MgSO<sub>4</sub>) 잡아주고 뷰흐너 깔때기를 사용하여 여과시킨다. 여과액은 감압 하에 가열하여 용매(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)를 완전히 제거하고 silica gel를 이용하여 컬럼하여 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : N-hexane 1 : 5) 깨끗한 compound 8 (붉은색 분말)을 얻는다. (수득률 50%, 0.92g)

compound 8. <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) ; 7.87 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 7.46 (t, J = 3.0Hz, 8H), 7.48 – 7.22 (m, 16H) <sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) 146.77, 135.91, 130.28, 129.68, 129.35, 120.00, 125.04, 124.46, 123.40, 121.84, 120.73

### 2,3,7,8-tetraphenyl-benzenamino-,9-diyl)bis[N,N-diphenyl-benzenamine Pyrazino[2,3-g]quinoxaline (CU-K9) 합성 <sup>[11]</sup>

2구 플라스크에 compound 8 (0.4 g, 5.61 mmol)에 을 넣은 뒤에 acetic acid (40 mL)와 Zn powder 2g 을 넣고 80°C에서 4시간 동안 교반 시킨다. 4시간 후에 상온 에서 교반시키면서 식힌 후에 뷰흐너 깔때기를 사용해 Zn powder를 제거하고 여과 된 용액에 4-(diphenylamino)phenyl ethanedione (0.642 g, 1.179 mmol) 다시 10 0°C에서 24시간동안 환류교반 시킨다. 반응 종료 후에 감압 하에 가열하여 acetic acid를 제거하고 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL)에 녹인 다음 증류수(80 mL)로 씻어 주고 추출한다. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 에 있는 수분을 Magnesium sulfate anhydride (MgSO<sub>4</sub>) 잡아주고 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 여과액은 감압 하에 가열하여 용매(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)를 완전히 제거하고 silica gel를 이용하여 컬럼하여 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : N-hexane 2 : 1) 깨끗한

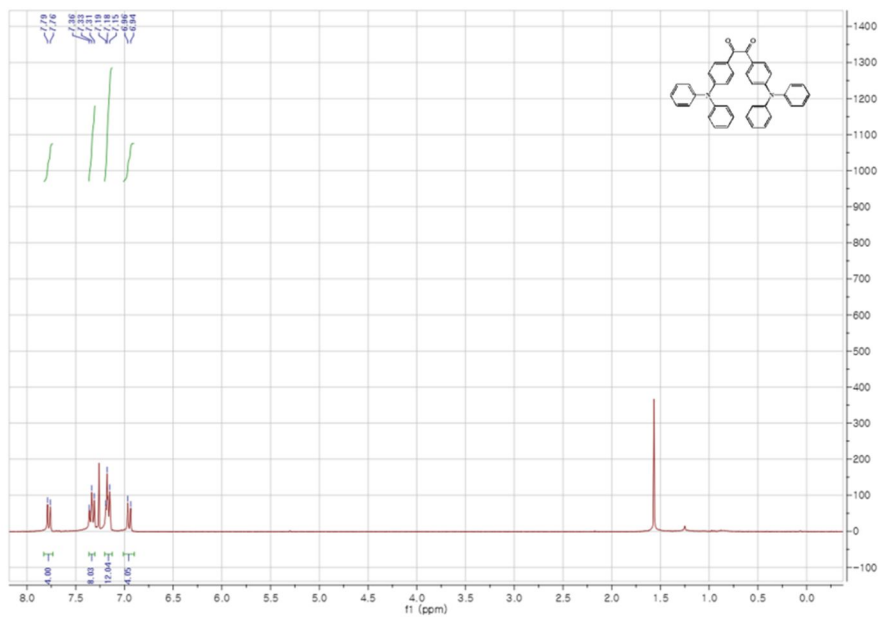
CU-K9 (노란색 분말)을 얻는다. (수득률 30%, 0.271 g)

CU-K9  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) ; 7.77 (d,  $J = 4.5$  Hz, 12H), 7.33 (t,  $J = 3.0$ Hz, 24H), 7.17 (d,  $J = 4.5$ , 36H), 6.95 (d,  $J = 4.5$  Hz, 12H)  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) 153.52, 146.04, 140.78, 140.66, 137.49, 131.71, 131.66, 129.79, 129.62, 126.45, 125.85, 125.40, 125.31, 119.97, 119.25, 119.04

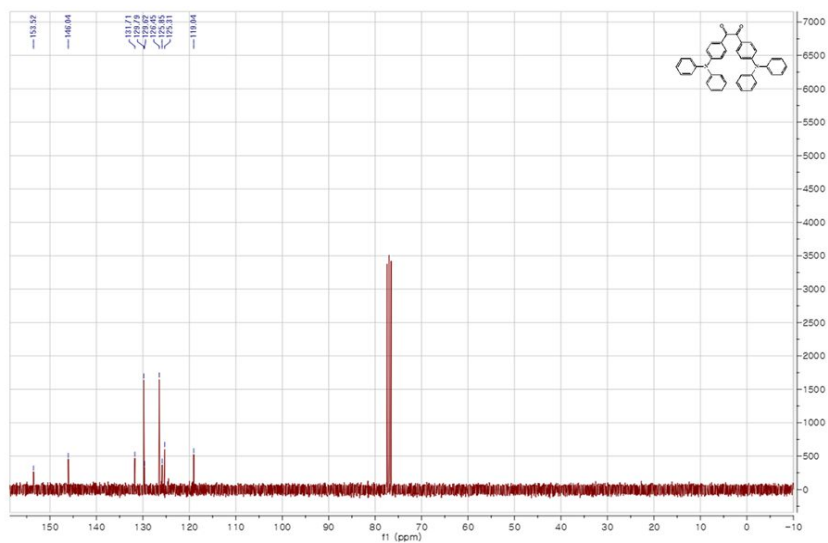
#### 4,4'-(6,7-diphenyl-benzenamino[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline-4,9-diyl)bis[N,N-diphenyl-benzenamine (CU-K10) 합성 <sup>[12]</sup>

구 플라스크에 Compound 8 (0.4 g, 5.61 mmol)에 을 넣은 뒤에 acetic acid (40 mL)와 Fe powder 2g 을 넣고 80°C에서 4시간 동안 교반 시킨다. 4시간 후에 상온에서 교반시키면서 식힌 후에 뷰흐너 깔때기를 사용해 Fe powder를 제거하고 여과된 용액에 4-(diphenylamino)phenyl ethanedione (0.321 g, 0.589 mmol) 다시 100°C에서 24시간동안 환류교반 시킨다. 반응 종료 후에 감압 하에 가열하여 acetic acid를 제거하고  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL)에 녹인 다음 증류수(80 mL)로 씻어 주고 추출한다.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  에 있는 수분을 Magnesium sulfate anhydride ( $\text{MgSO}_4$ ) 잡아주고 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 여과액은 감압 하에 가열하여 용매( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )를 완전히 제거하고 silica gel를 이용하여 컬럼하여 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : N-hexane 1 : 1) 깨끗한 CU-K10 (보라색 분말)을 얻는다. (수득률 35%, 0.228 g)  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) ; 7.97 (d,  $J = 3.0$  Hz, 2H), 7.63 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H), 7.34 - 6.95 (m, 52H)  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) 147.64, 147.10, 144.96, 139.95, 138.27, 134.08, 133.79, 131.15, 129.54, 129.34, 129.30, 125.85, 125.65, 125.64, 125.09, 125.08, 125.07, 124.02, 124.00, 123.28

HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{S} + \text{H}$  1161.4424

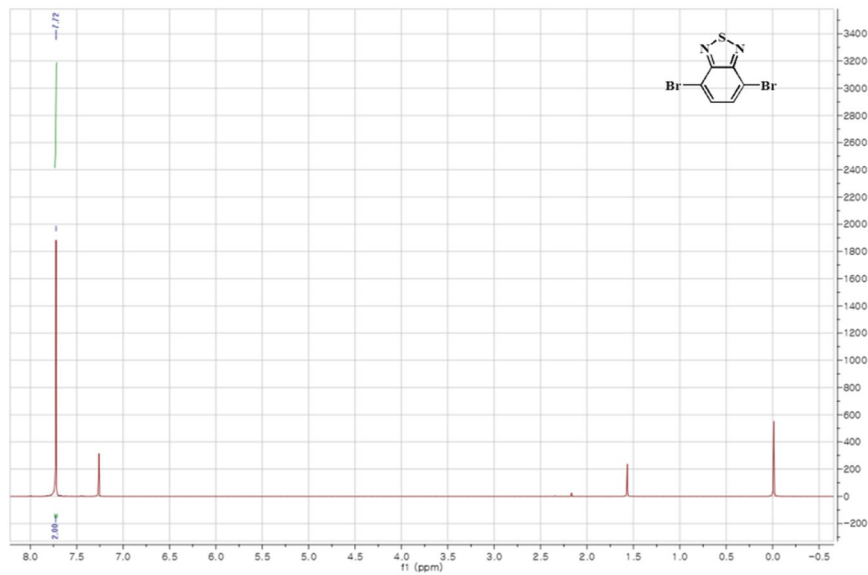


Compound 2  $^1\text{H}$  NMR

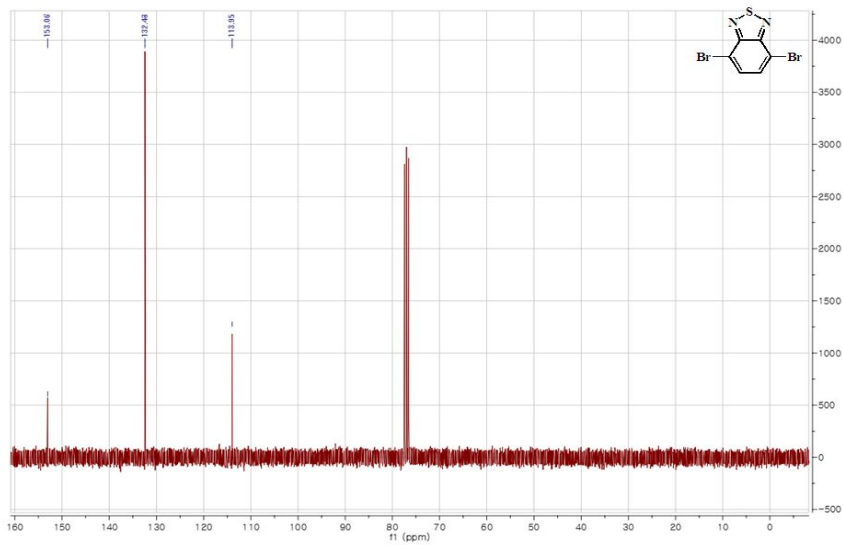


Compound 2  $^{13}\text{C}$  NMR

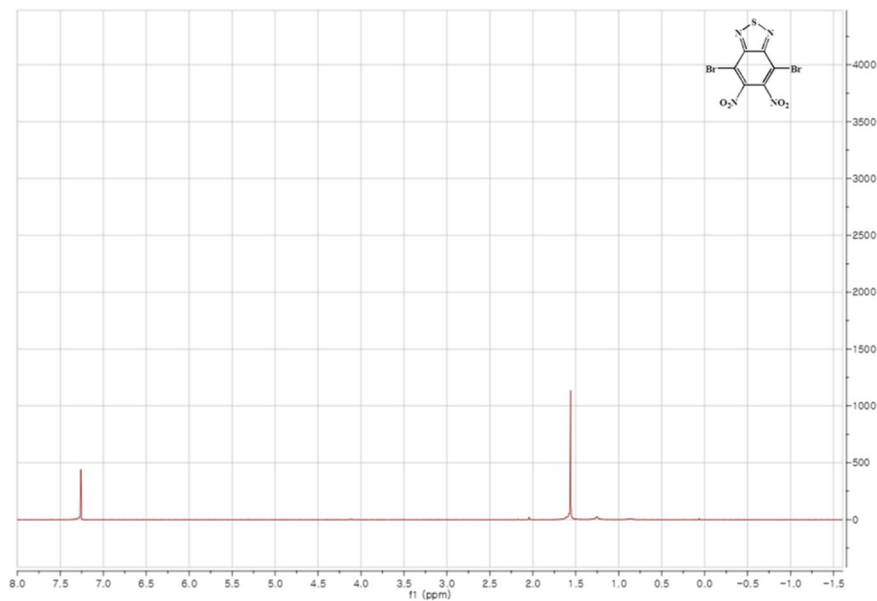
Compound 3  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72( s, 2H ).



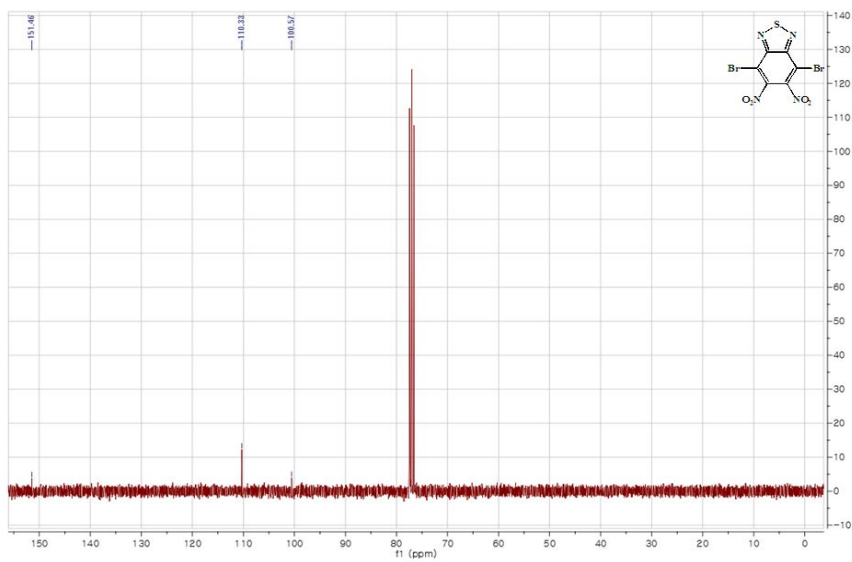
Compound 3  $^1\text{H}$  NMR



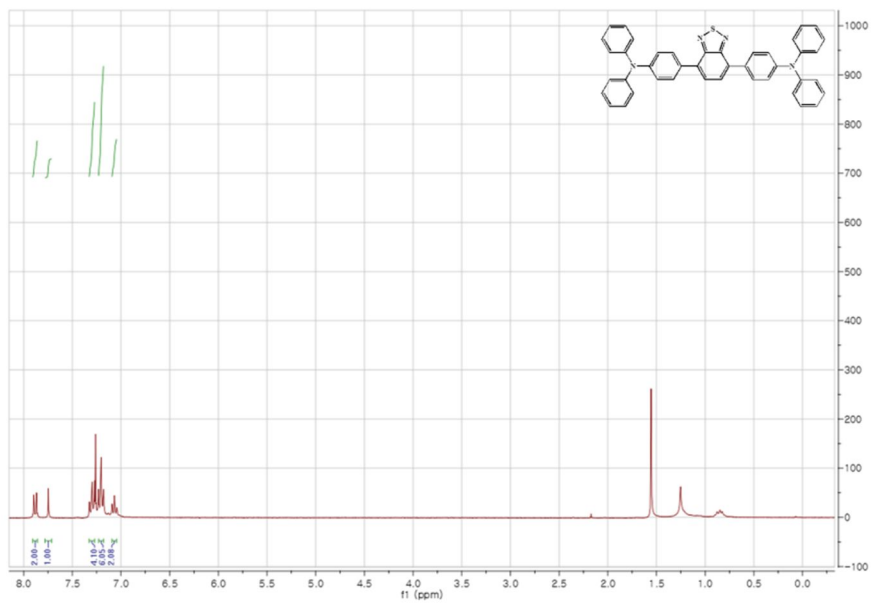
Compound 3  $^{13}\text{C}$  NMR



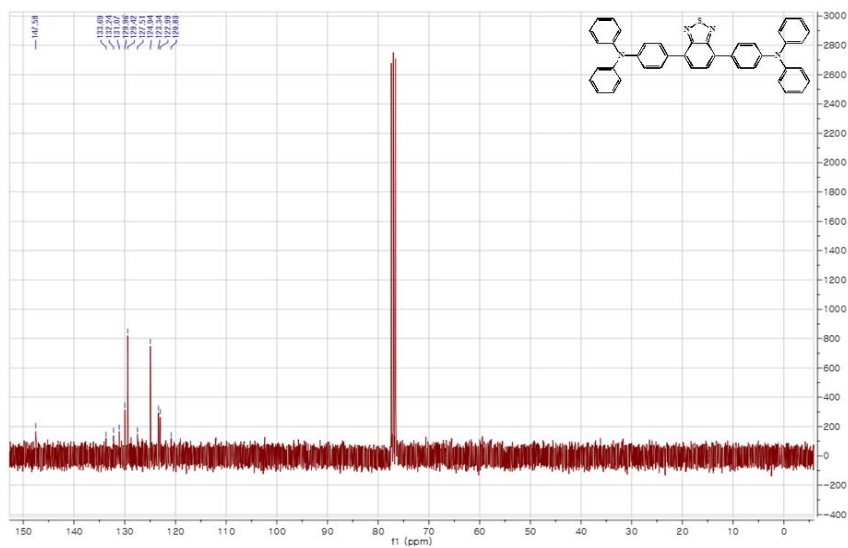
Compound 4  $^1\text{H}$  NMR



Compound 4  $^{13}\text{C}$  NMR

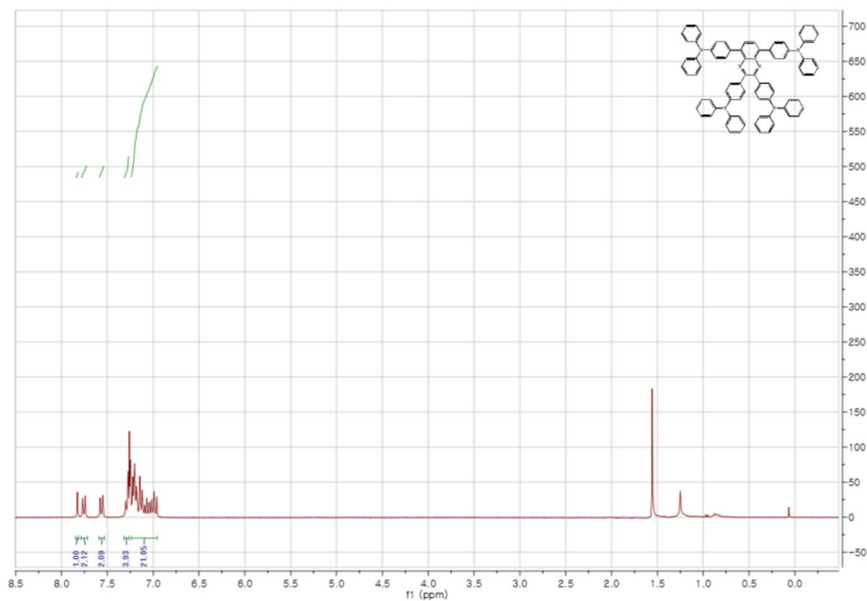


Compound 5  $^1\text{H}$  NMR

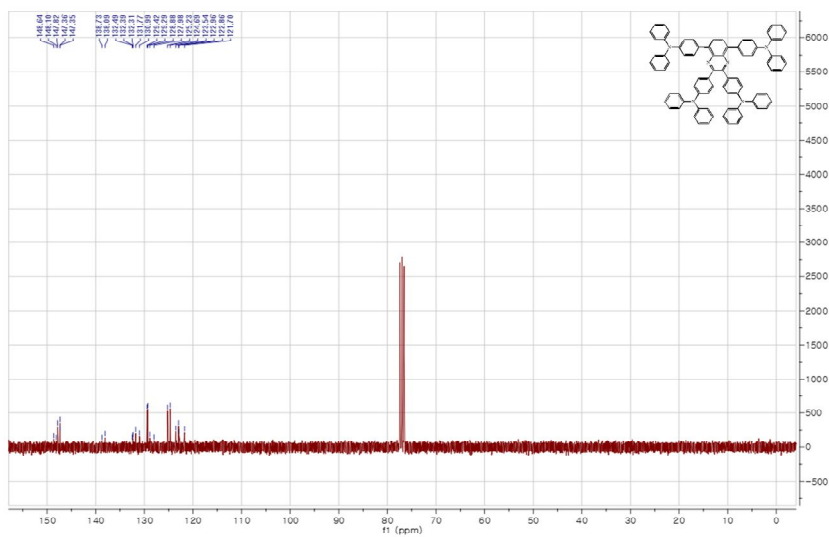


Compound 5  $^{13}\text{C}$  NMR

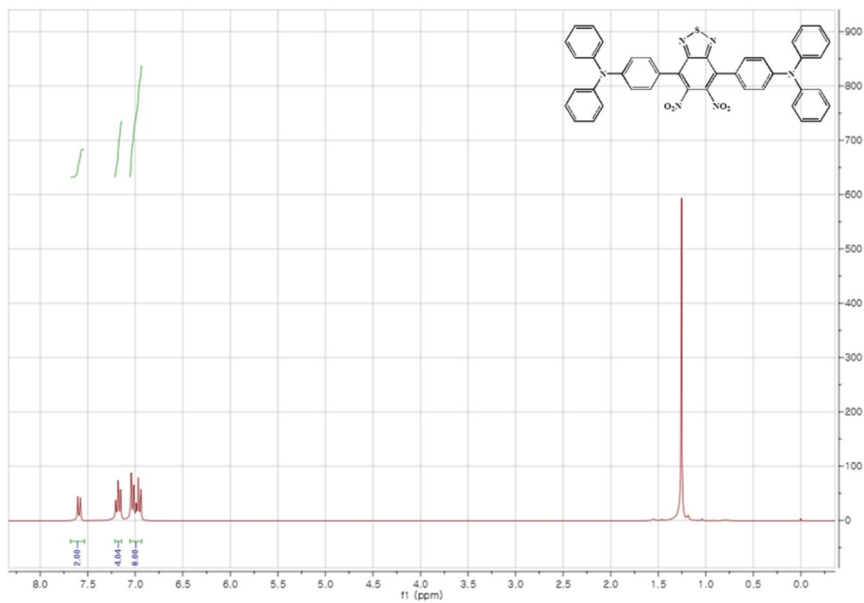




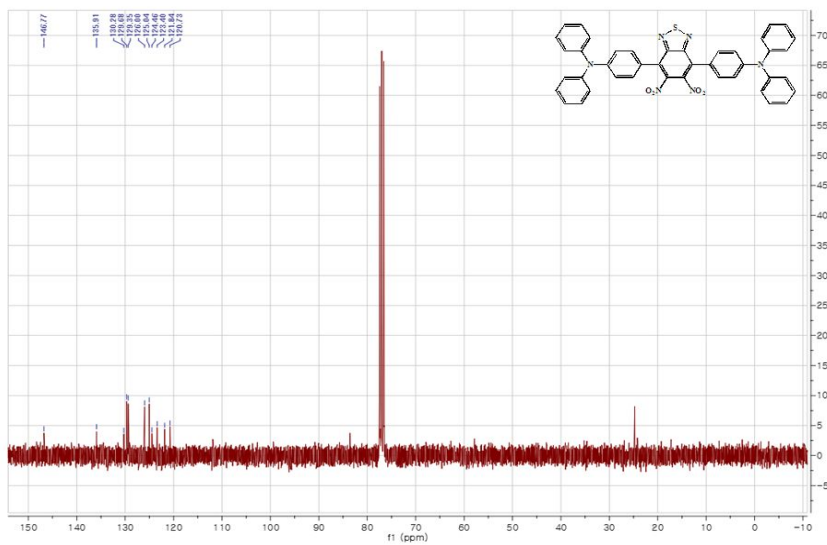
CU-K7  $^1\text{H}$  NMR



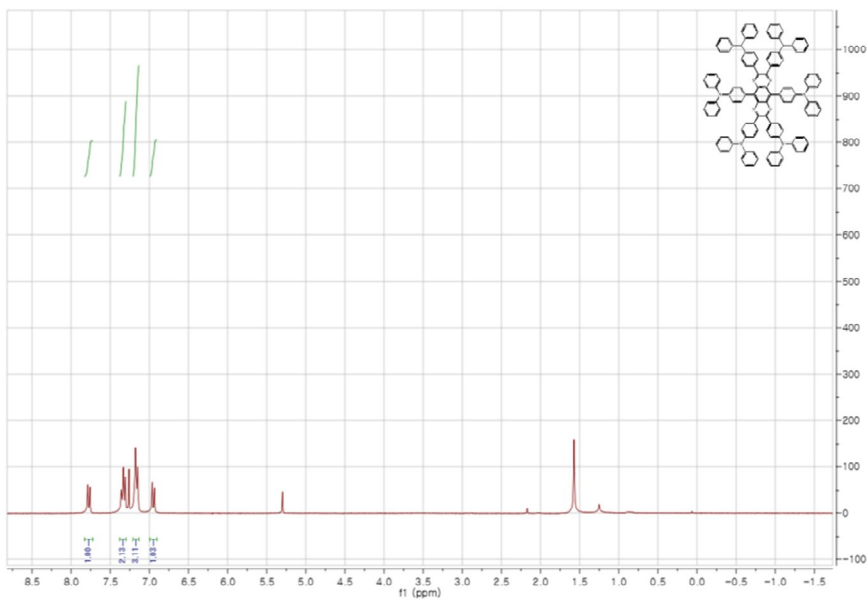
CU-K7  $^{13}\text{C}$  NMR



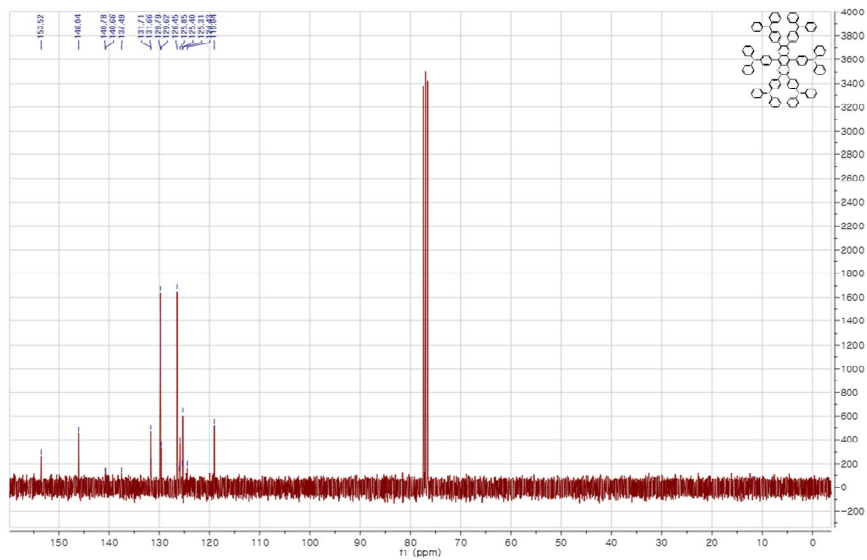
Compound 8  $^1\text{H}$  NMR



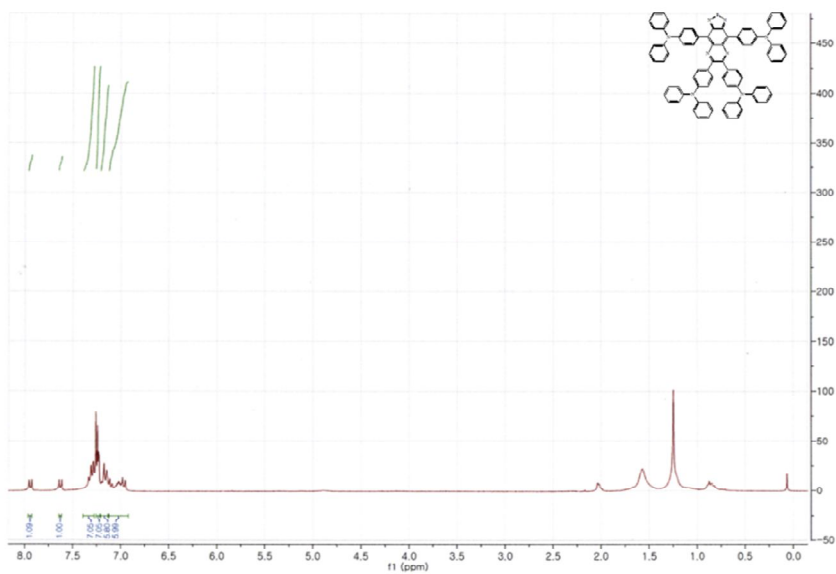
Compound 8  $^{13}\text{C}$  NMR



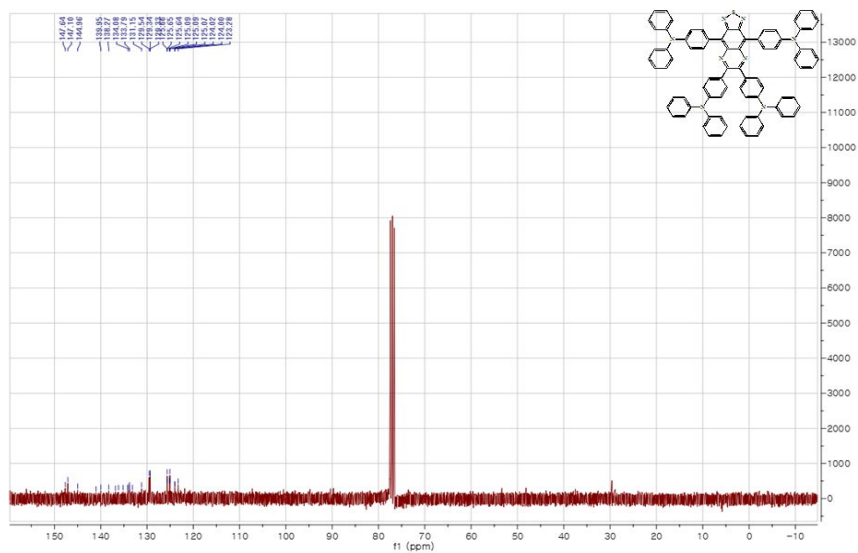
CU-K9  $^1\text{H}$  NMR



CU-K9  $^{13}\text{C}$  NMR



CU-K10  $^1\text{H}$  NMR



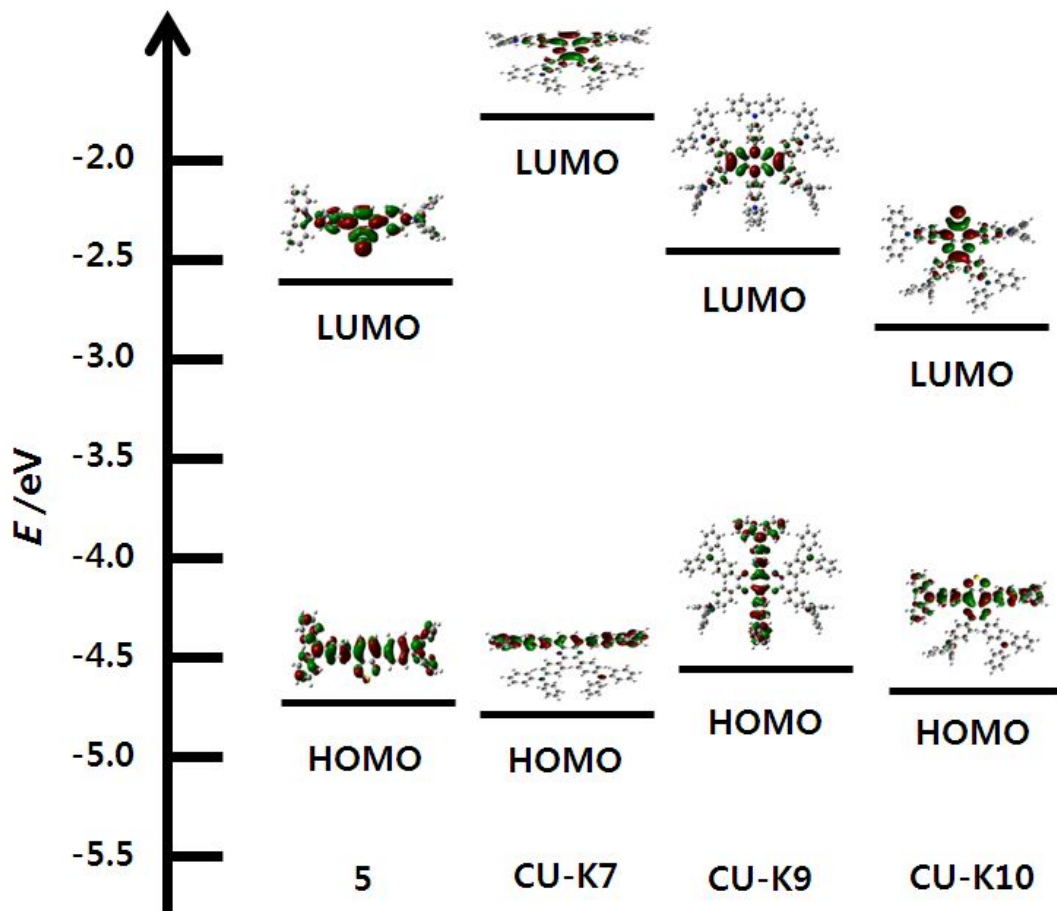
CU-K10  $^{13}\text{C}$  NMR

### 3. 결 과

#### 3.1. 합성물질의 광학적 특성 및 전기화학적 특성

Figure . 4 의 과정을 통해서 5 , CU-K7, CU-K9, CU-K10를 각각 합성하였고 5 는 중심에 있는 코어가 Benzothiadiazole 유닛으로 되어있고 CU-K7는 Quinoxaline 유닛, CU-K9는Thiadiazolo quinoxaline 유닛이 CU-K10 에는 Pyrazino quinoxaline 으로 되어있으며 이러한 유닛들이 역세터 (acceptor) 역할을 하고 주위에 붙어 있는 Triphenylamine 유닛이 도너 (donor) 역할을 하면서 한 분자 내에조들간의 분자내서 전자 공여(donor)와 전자 수용(acceptor) 특성의 유기 구 전하이동 현상 (intra-molecular charge transfer)에 의해 장파장의 빛을 효과적으로 흡수할 수 있는 낮은 에너지 밴드갭(low bandgap) 특성을 구현할 수 있고 HOMO 와 LUMO 에너지 준위가 각각 역세터 유닛과 도너 유닛의 구조에 의해 결정 될 수 있으므로 에너지 준위를 쉽게 조정할 수 있으므로 이러한 구조를 디자인하였다.

이렇게 디자인한 물질들을 **Gaussian** DFT B3LYP/6-31G\* 통해서 HOMO 와 LUMO를 계산하므로서 이러한 분자가 Push-Pull 구조 중에 Donor-Acceptor-Donor 라는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 디자인한 물질을 합성한 후에 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence 측정하므로서 물질의 광학적 특성을 측정하고 그 측정된 Uv-vis spectrum 와 photoluminescence 값에서 겹치는 부분의 파장을 우선 알아 내고 삼전극을 이용하여 CV curve 를 측정하여 HOMO 값을 계산한 다음 겹치는 부분의 파장을 이용하여 band gap 을 계산하여 HOMO 값과 더하여 LUMO 값을 계산할 수 있다. 우선 각 물질의 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence 을 Figure . 5 부터 Figure . 8 으로 나타내고 합성한 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 을 한번에 Uv-vis spectrum 으로 Figure . 9 로 나타냈고 Figure . 10 에서는 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 의 photoluminescence 를 한번에 나타내었다. 또한 Figure . 11 에서는 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 의 물질의 CV-Curve 나타내었다.



PICTURE 6 Gaussian을 이용한 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10의 HOMO , LUMO 계산

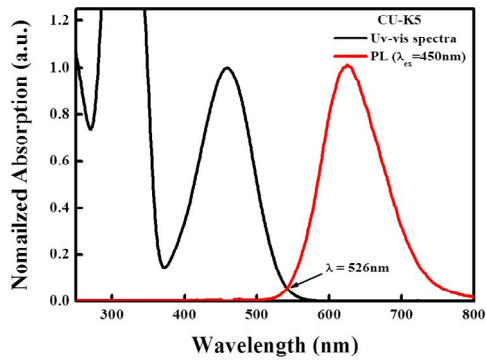


Figure . 5 compound 5 의 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence

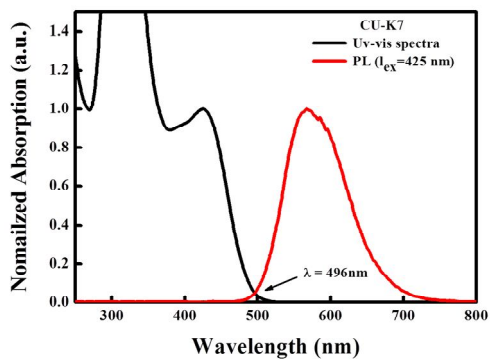


Figure . 6 CU-K7 의 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence

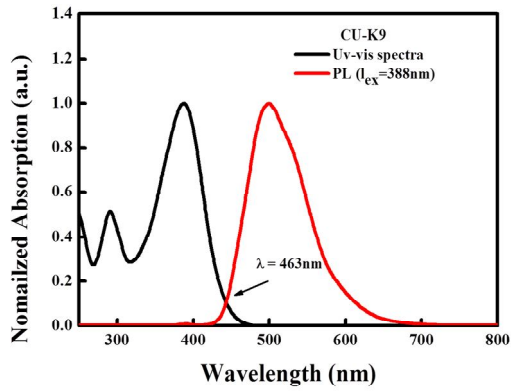


Figure . 7 CU-K9 의 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence

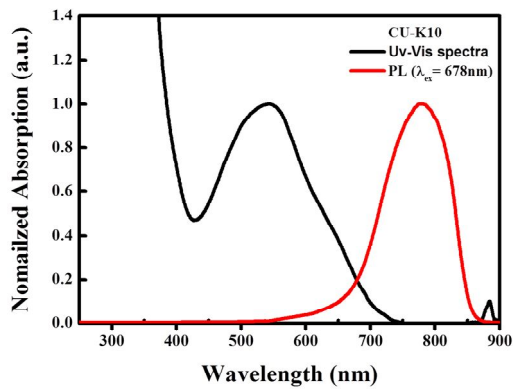


Figure . 8 CU-K10 의 Uv-vis spectrum 과 photoluminescence



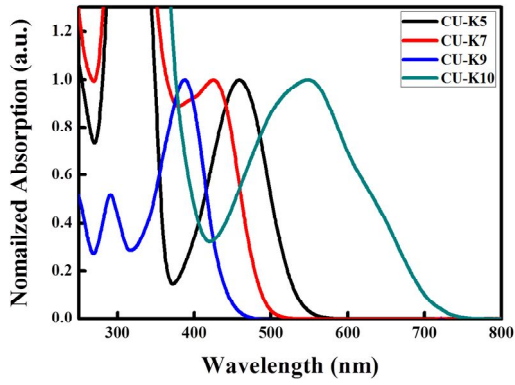


Figure . 9 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 의 Uv-vis spectrum

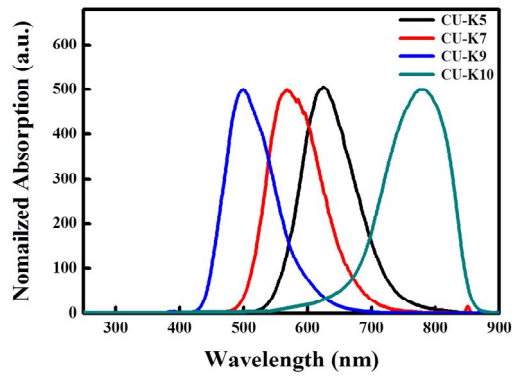


Figure . 10 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 의 photoluminescence

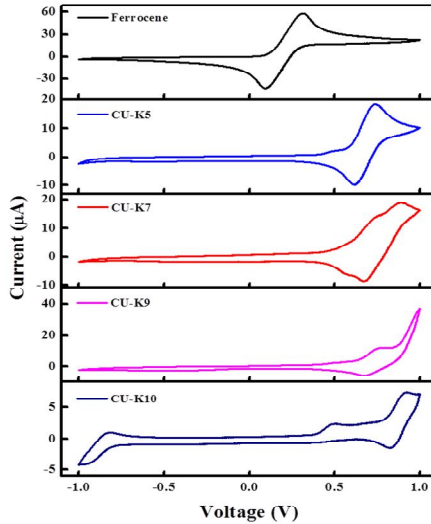


Figure . 11 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 의 CV-Curve

이러한 데이터로 인하여 광학적 특징인 HOMO , LUMO , band gap 측정하였고 유기 태양전지에서 중요한 전기적 특성 중에 Hole hole mobilities를 측정 하기 위해서 SCLC (The space charge limited current) 방법으로 측정하였고 디바이스 구조는 ITO/ PEDOT:PSS/ 합성물질/ Au 의 구조로 cell을 만들어서 측정하였고 Hole hole mobilities를 계산하기 위해서 the Mott-Gurney law 의 법칙으로 식. 2 을 이용하여 계산하였고  $\epsilon$  는 정적 유전 상수  $\mu$  는 캐리어 이동도로 적용 되었다. 이러한 결과 값을 표. 1 에 정리하였고 Hole hole mobilities 그래프는 Figure . 12 로 나타내었다.

$$J = \frac{9 \epsilon \cdot \mu V^2}{8 L^3} \quad [\text{식 . 2}]$$

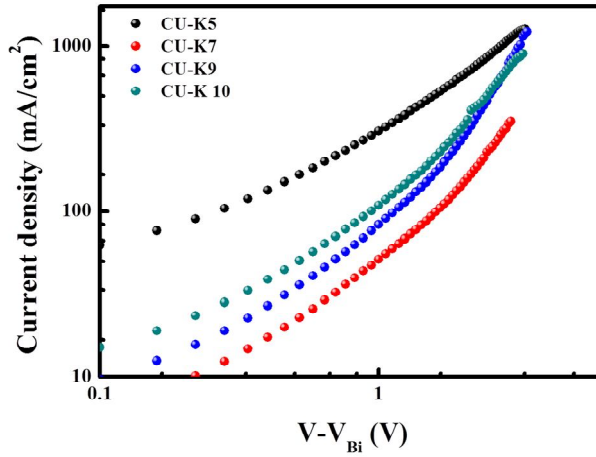


Figure . 12 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 의 Hole hole mobilities

Table 1. 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 의 광학적 및 전기화학적 특성 분석

Compound	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ /nm ( $\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{PL}}^{[b]}$ (nm)	QY (%)	HOMO <sup>[c]</sup> (eV)	LUMO <sup>[d]</sup> (eV)	Bandgap <sup>[e]</sup> (eV)	Hole mobility <sup>[f]</sup> ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
5	458 (5650.8)	625	79.6	-5.28	-2.923	2.357	$1.27 \times 10^{-5}$
CU-K7	425 (12713.5)	568	80.2	-5.451	-2.951	2.5	$8.04 \times 10^{-5}$
CU-K9	388 (3447.1)	499	3.3	-5.512	-2.834	2.678	$1.40 \times 10^{-5}$
CU-K10	542 (6060)	775	1.8	-5.234	-2.947	2.288	$1.75 \times 10^{-5}$

[a] Absorption spectra were in DCM. [b] PL spectra were in DCM. [c] CV measurement of solution versus SCE electrode. [d] Estimated from  $\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_g$  [e] Optical energygap estimated from the Uv curve measured in solution. [f] The SCLC behavior in the trap-fred region can be characterized using the Mott-Gurney square law.

## 4. 결 론

본 연구에서는 유기태양전지에서 적용 될 수 있는 유기물질을 합성하고 특성에 대하여 연구하였다. 우선 엑세터 유닛인 Benzothiadiazole 과 도너 유닛인 Triphenylamine 을 서로 결합함으로써 push-pull 구조의 물질을 처음 디자인하였고 Benzothiadiazole 유닛이 아닌 quinoxaline 유닛, Thiadiazolo quinoxaline 유닛 Pyrazino quinoxaline 유닛을 디자인하고 합성하였다. 합성 된 5, CU-K7, CU-K9, CU-K10 의 HOMO, LUMO 값과 에너지 band gap과 광학적 특성과 전기화학적 특성을 측정해 본 결과 유기태양전지에 적용했을 경우에 좋은 소재가 될 수 있음을 광학적 characterization을 통해서 예측할 수 있었고 합성한 물질구조에 thiophene 유닛을 도너와 엑세터 사이에 도입하게 된다면 일반적으로 에너지 band gap이 줄어 더 좋은 소재로서 발전 가능성이 있고 또한 유기태양전지 뿐만 아니라 페로브스카이트 태양전지나 염료감응태양전지, OLED, 트랜지스터등 여러분야의 소재로서도 충분한 가능성을 기대해 볼수 있을 것이다.

## References

- [1] H. Spanggaard, F.C. Krebs / *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 125
- [2] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci / *Progress in Polymer Science* 38 (2013) 1929
- [3] Mohammad Bagher / *Sustainable Energy* 2 (2014) 85

- [4] Sisay Tadesse and Teketel Yohannes Bull. / *Chem. Soc. Ethiop* 2 (2012) 26
- [5] Yingliang Lin, Zhenru Zhang, Xuemei Chen, Shengang Xu, Shaokui Cao / *Dyes and Pigments* 128 (2016) 179
- [6] Chengyuan Wang, Benlin Hu, Jiangxin Wang, Junkuo Gao, Gang Li, Wei-Wei Xiong, Binghua Zou, Mitsuharu Suzuki, Naoki Aratani, Hiroko Yamada, Fengwei Huo, Pooi See Lee, and Qichun Zhang / *Chem. Asian J.* 10 (2015) 116
- [7] Juha P. Heiskanen, Paola Vivo, Niko M. Saari, Terttu I. Hukka, Tuuva Kastinen, Kimmo Kaunisto, Helge J. Lemmetyinen, and Osmo E. O. Hormi / *J. Org. Chem.* 81 (2016) 1535
- [8] Qian Jiang, Zhanyuan Zhang, Jiao Lu, Yan Huang, Zhiyun Lu, Yanfei Tan, Qing Jiang. / *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 21 (2013) 7735
- [9] Shin-ichiro Kato, Taisuke Matsumoto, Motoyuki Shigeiwa, Hideki Gorohmaru, Shuuichi Maeda, Tsutomu Ishi-i, and Shuntaro Mataka / *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 2303
- [10] Ho-Jin Son, Won-Sik Han, Dae-Hwan Yoo, Kyoung-Tae Min, Soon-Nam Kwon, Jaejung Ko, and Sang Ook Kang / *J. Org. Chem.* 74 (2009) 3175
- [11] Masahiro Fukuzumi, Waka Nakanishi, Tsutomu Ishikawa, and Takuya Kumamoto / *Helvetica Chimica Acta* 97 (2014) 1453
- [12] Emrah Kavaka, Cansu N. Usb, Ejmer Yavuzb, Arif Kivraka, Merve \_Iqli Özkutb, / *Electrochimica Acta* 182 (2015) 537

## 감사의 글

석사과정을 시작한지 1년 10개월이 지나 벌써 논문을 발표하는 시간이 되었습니다. 먼저 지금까지 부족한 저를 가르쳐주시고 이끌어주시는 저의 지도교수님이신 이재관 교수님께 너무 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 또한 학부 및 석사과정 때 실험실을 제공해주시고 많은 것을 가르쳐주신 김호중 교수님과 손홍래 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 실험을 하면서 많은 조언을 해주셨던 성기형, 보미나형, 종준이형 감사합니다. 또한 같이 석사과정을 함께 하고 고생한 한빈이에게 감사하고 고맙다는 말을 전합니다. 많이 부족하지만 앞으로도 노력하는 모습 보여드리겠습니다. 감사합니다.