관 인 생 략

출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자	2021.05.21
특 기 사 항	심사청구(무) 공개신청(무) 참조번호(P210534)
출 원 번 호	10-2021-0065308 (접수번호 1-1-2021-0584911-27) (DAS접근코드D544)
출원인 명칭	건국대학교 산학협력단(2-2004-015764-8)
대리인 성명	김정수(9-2008-000523-0)
발명자 성명	문두경 전성재 양남규
발명의 명칭	곁사슬 탈락 현상을 이용해 내열성, 내화학성, 자외선 차단 특성 향상이 가능한 공액 고분자의 설계 및 개발

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-지식재산제도

2021-05-21

【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【참조번호】 P210534

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【명칭】 건국대학교 산학협력단

【특허고객번호】 2-2004-015764-8

【대리인】

【성명】 김정수

【대리인번호】 9-2008-000523-0

【포괄위임등록번호】 2016-004544-8

【발명의 국문명칭】 곁사슬 탈락 현상을 이용해 내열성, 내화학성, 자외선 차단 특성 향상이 가능한 공액 고분자의 설계 및 개발

【발명의 영문명칭】 Inter-Chain Hydrogen Bondable Conjugated Polymer for Enhancing the Stability of Organic Electronic Devices

【발명자】

【성명】 문두경

【성명의 영문표기】 MOON, Doo Kyung

【주민등록번호】 600528-1XXXXXX

【우편번호】 06670

【주소】 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호(서초동, 서초2차이편한세상)

【발명자】

【성명】 전성재

【성명의 영문표기】 JEON, Sung Jae

【주민등록번호】 880529-1XXXXXX

【우편번호】 28113

【주소】 충청북도 청주시 흥덕구 옥산면 오송가락로 1056

【발명자】

【성명】 양남규

【성명의 영문표기】 YANG, Nam Gyu

【주민등록번호】 910515-1XXXXXX

【우편번호】 05010

【주소】 서울특별시 광진구 능동로15길 11, 202호(화양동)

【출원언어】 국어

【임시 명세서(청구범위제출유예)】 제출

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1415169069

【과제번호】 20193091010110

【부처명】 산업통상자원부

【과제관리(전문)기관명】 한국에너지기술평가원

【연구사업명】 신재생에너지핵심기술개발

【연구과제명】 투명 유기태양전지 소재 및 소자 개발을 통한 제로 에너지 용 창호

【기여율】 1/2

【과제수행기관명】 건국대학교 산학협력단

【연구기간】 2020.06.01 ~ 2021.05.31

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1415167163

【과제번호】 20182010106 36A

【부처명】 산업통상자원부

【과제관리(전문)기관명】 한국에너지기술평가원

【연구사업명】 에너지수요관리핵심기술개발

【연구과제명】 스마트 센서의 독립전원을 위한 에너지 하베스팅 소재 및 모듈 개발

【기여율】 1/2

【과제수행기관명】 건국대학교 산학협력단

【연구기간】 2021.01.01 ~ 2021.12.31

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 김정수 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0 면	46,000	원
【가산출원료】	1 면	0	원
【우선권주장료】	0 건	0	원
【심사청구료】	0 항	0	원

【합계】 46,000 원

【감면사유】 전담조직(50%감면)[1]

【감면후 수수료】 23,000 원

【임시명세서】

임시 명세서 파일 첨부(P210534_건국대_문두경_가출원명세서.PDF)

Inter-Chain Hydrogen Bondable Conjugated Polymer for Enhancing the Stability of Organic Electronic Devices

Nam Gyu Yang[1], Sung Jae Jeon[1] and Doo Kyung Moon[1,*]

[1]Nano and Information Materials (NIMs) Laboratory, Department of Materials Chemistry and Engineering, Konkuk University, 120, Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Korea

Abstract.

isoindigo 유도체를 기반으로 하는 고분자를 디자인하고 합성하였다. 열에 의해 탈락 가능한 곁사슬인 *t*-BOC chain을 두 모노머에 치환하였으며 Stille coupling reaction을 통해 고분자를 중합하였다. 합성된 고분자 P(TBPyTBIID)는 CF와 같은 유기용매에 잘 용해되어 우수한 공정성을 가졌으며, 코팅된 이후 열처리를 통해 곁사슬이 탈락된 후에는 사슬간 수소결합을 형성하였고, 급격한 용해도의 감소로 유기용매에 녹지 않는 특성을 나타내었다. 곁사슬 탈락 이후 P(TBPyTBIID)는 face-on orientation 특성으로 인한 강한 pi-pi stacking으로 densely packed된 구조를 갖게 되었고, 이를 통해 유기용매, 산, UV에 대한 내성이 크게 증가하였다.

P(TBPyTBIID)는 ITO glass 아랫면에 AgNPs와 함께 UV-Blocking layer이자 external protective layer로 도입되었고 소자의 효율을 크게 떨어뜨리지 않으면서 light soaking stability를 향상시켰다. 본 연구에서 합성된 고분자 P(TBPyTBIID)는 특유의 self-immobilizing 특성으로 인해 유기태양전지뿐만 아니라 적층구조를 갖는 다른 전자소자에서도 유용하게 적용될 수 있을 것이다.

Introduction

Organic solar cells (OSCs)은 low-cost, light weight, flexibility and solution processability 등의 장점으로 최근 많은 관심을 받고 있다. 그러나 이러한 OSCs의 광활성층은 유기화합물로 이루어져 있기 때문에 빛과 수분, 산소에 취약할 수밖에 없다.[1,2] 빛, 수분, 그리고 산소는 유기화합물을 굉장히 빠른 속도로 분해시키고, 대부분의 실험실에서 소자 제작을 글러브 박스 안에서 할 수밖에 없도록 만든다. 일반적으로 유기태양전지를 포함한 유기 전자소자에서는 안정성을

향상시키기 위한 방안으로 materials design and selection, device engineering, processing techniques, encapsulation 등의 전략들을 사용한다.[3]

먼저 물질의 디자인 측면에서의 방법은 active materials, 혹은 charge transporting materials의 구조를 개량함으로써 소자의 안정성을 향상시키는 방법으로, Wang et al.의 경우에는 A-π-D-π-A 구조의 small molecule donor 물질의 spacer 길이를 조절하는 연구를 통해 conjugation length가 길어질수록 소자의 장기안정성이 향상된다는 결과를 보고하였다.[4] Device engineering의 한 방법으로써 An et al.은 고분자 acceptor N2200을 PBDB-T:ITIC 시스템에 third component로 도입하였고 더 안정화된 morphology를 통해 binary system일 때와 비교하여 향상된 안정성을 갖게 된다는 결과를 얻었다.[5] Yin et al.은 additive로 널리 이용되지만 불안정한 물질인 1,8-디아이오도옥테인 (DIO) 대신 안정한 1,4-부테인디티올 (BT)을 additive로 첨가하여 효율과 안정성이 모두 향상되는 효과를 보았고, 낮은 BP의 additive가 active layer의 열적 안정성 향상에 도움이 된다는 결과를 보고하였다.[6] 이 외에도 널리 이용되는 방법인 encapsulation 공정을 통해 태양전지 소자를 외부의 수분과 산소로부터 차단함으로써 소자의 수명과 mechanical stability까지 향상시킬 수 있다.[7]

Large area fabrication 공정에서, 그리고 실제 태양광 아래에서 사용시 유기태양전지의 degradation에 가장 큰 영향을 주는 것은 높은 에너지를 가진 UV-light라고 할 수 있다.[8–11] 이러한 UV를 차단하여 active materials의 degradation을 막는 전략 또한 중요하다. Sun et al.은 UV 영역의 빛을 효과적으로 흡수하는 TiO_2 electron transporting layers (ETLs)를 도입하여 UV를 filter해 성공적으로 stability를 향상시켰다.[8] Han et al.은 multifunctional 이중층 구조의 hole transporting layers (HTLs)를 사용해 대면적 소자 제작 공정 중 하나인 Ag 전극의 UV-curing 과정에서 소자를 보호하는 연구결과를 보고하였다. UV-blocking 전략을 통해 제작된 대면적 소자의 광안정성이 효과적으로 향상되었다.[12]

'공정성'과 안정성 향상을 위한 'structural rigidity'를 동시에 가져가기 위해 본 연구에서는 곁사슬 탈락 효과를 도입하여 탈락 전후의 특성 차이를 이용하였다. 빛, 열 등을 통해 특정 치환기의 탈락을 유도하여 유기물질의 특성을 변화시키는 연구는 계속해서 진행되어왔다. 일반적으로 곁사슬이 탈락되고 나서 생기는 가장 큰 변화는 용해도의 감소이다. 물질의 용해도에 영향을 주는 곁사슬이 떨어짐으로써 용해도가 감소하고, 광학적, 전기적인 특성이 변화하게 된다.[13] 특히 N-H를 포함하는 dikeptopyrolopyrole (DPP), isoindigo, quinadridone 유도체의 경우에는 곁사슬의 탈락 이후에 수소결합이 가능한 site가 노출되면서 분자내, 혹은 분자간 수소결합을 형성함으로써 더욱 rigid한 구조로 변하게 된다.

Zou et al.은 quinacridone 유도체를 사용해 사슬간 수소결합이 가능한 ladder 타입의 고분자를 합성하였는데, 곁사슬의 탈락 후 분자간 수소결합을 형성한 이후에 매우 강한 기계적 특성과 내용매성을 나타냈으며 이를 통하여 우주 등 가혹한 환경에서의 사용 가능성과 carbon

materials의 전구체로써 이용 가능성을 시사하였다.[14] Liu et al.은 열에 의해 사슬 탈락이 가능한 곁사슬을 포함하는 D-A type의 고분자를 합성하였고, 열처리를 통해 곁사슬을 탈락시킨 뒤 향상된 전자이동도를 갖는 것을 확인하였으며 OTFT와 OPV의 active layer에 성공적으로 적용시킨 연구결과를 보고하였다.[15]

Isoindigo는 indigo, dikeptopyrrolopyrrole(DPP), quinacridone 등과 함께 대표적인 억셉터 유닛으로 사용되는 염료 물질로써 구조적으로는 높은 평면성을 특징으로 가지며 유기전자소자에 적용되었을 때 높은 정공이동도와 함께 morphology의 향상과 계면 최적화에 도움을 준다는 사실이 널리 알려져 있기 때문에 예로부터 유기전자소자 분야에서 많이 이용되어왔다.[16] Zhang et al.은 isoindigo를 기반으로 하는 단분자를 합성하여 0.80 $cm^2V^{-1}s^{-1}$의 높은 정공이동도를 보고하며 OFET에 적용한 연구내용을 발표하였고,[17] James et al.은 D-A-A 타입의 isoindigo based polymer를 합성하여 1.1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$의 높은 정공이동도와 low LUMO level, face on orientation 구조를 갖는 것을 확인하였다.[18] 또한 Li et al.은 pyrazine-fused isoindigo를 building block으로 갖는 polymer를 합성해 유기태양전지에 적용하여 1.0 V가 넘는 높은 V_{oc}를 보고하였다.[19]

곁사슬 탈락을 통하여 물질의 특성을 변화시키는 이러한 연구들은 공통적으로 곁사슬 탈락 후 물질 자체가 매우 안정적인 구조로 변하게 되면서 자연스럽게 물질이 이용되는 application(소자 등)의 안정성 또한 크게 향상된다는 결과를 보여주고 있다.[13]

본 연구에서는 isoindigo 유도체를 기반으로 하는 고분자를 디자인하고 합성하였다. 열처리를 통한 곁사슬 탈락의 효과를 극대화하기 위하여 열에 의해 탈락 가능한 곁사슬인 *t*-BOC chain을 isoindigo와 pyrrol에 모두 치환하였으며 Stille coupling reaction을 통해 고분자를 중합하였다. 합성된 고분자 P(TBPyTBIID)는 CF와 같은 유기용매에 잘 용해되어 공정성 측면에서 문제없이 사용이 가능하였으며, 코팅된 이후 열처리를 통해 곁사슬이 탈락된 후에는 분자간 수소결합을 형성함으로써 급격한 용해도의 감소로 유기용매에 녹지 않는 특성을 나타내었다. DFT 계산을 통해 *t*-BOC chain의 탈락 전과 후의 최적화된 형태의 분자구조가 계산되었고, 곁사슬의 탈락 후 분자의 평면성이 크게 증가해 강한 π-π stacking을 형성할 것임을 예측할 수 있었고 이는 XRD 분석을 통해서 확인할 수 있었다. 열처리 온도에 따른 곁사슬의 탈락 효율 실험이 진행되었고, 150°C에서 30분 열처리했을 때, 100% 효율의 곁사슬 탈락이 일어남을 확인할 수 있었다. 곁사슬 탈락 이후 P(TBPyTBIID)는 face-on orientation 특성으로 인한 강한 π-π stacking으로 packing된 결정 구조를 갖게 되었고, 이를 통해 유기용매, 산, UV에 대한 내성이 크게 증가하였다. P(TBPyTBIID)는 glass 아랫면에 AgNPs와 함께 UV-Blocking layer, 그리고 external protective layer로 도입되었고 소자의 효율을 크게 떨어뜨리지 않으면서 광안정성을 향상시켰다.

Experimental section

Materials synthesis and characterization

Scheme 1에 본 연구의 monomers와 polymer의 synthetic routes를 나타내었다. Monomer 들의 합성, P(TBPyTBIID)의 중합은 이전의 문헌들을 참고 및 변형하여 수행하였다. 자세한 합성 절차와 특성평가 data는 supporting information에 명시하였다. 합성된 monomers와 polymer의 molecular structure는 ^{1}H-NMR spectroscopy를 통해 확인되었다 (See **Figure S1**).

Gel permeation chromatography (GPC)를 통해 합성된 P(TBPyTBIID)의 분자량이 측정되었다. Mn과 Mw는 각각 3.47 kDa, 4.56 kDa이었고, PDI는 1.32였으며 이는 **Table 1**에서 확인할 수 있다.

Density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G(d) level 함수를 이용하여 P(TBPyTBIID)의 이상적인 구조에 대해 theoretical calculation을 진행하였고 이를 **Figure 1**에 나타내었다. Donor unit인 pyrrole과 acceptor unit인 isoindigo 사이의 dihedral angle은 *t*-BOC 곁사슬이 떨어지기 전에는 49.9°, 곁사슬이 떨어지고 난 이후에는 18.8°로, 사슬의 탈락 이후에 더 planar한 구조를 갖는다. 따라서 열처리를 통해 *t*-BOC 곁사슬이 탈락되고 난 후에 더욱 강한 π-π stacking을 형성할 것이라는 것을 예측할 수 있다.

Device fabrication

Binary, ternary 유기태양전지 소자는 ITO/PEDOT:PSS/Active layer/PDINN/Ag의 구조로 제작되었다. 기판의 전처리로 투명한 유리기판 위에 ITO 층이 형성되어 있는 기판 표면을Acetone/Alconox solution/Isopropanol/Deionized water에 순서대로 담가 각각 15분씩 초음파 세정기로 세척하였다. 그리고 UV-오존 세정기로 30분 UV-오존을 조사하여 ITO 면의 표면 개질을 하였다. PEDOT:PSS (Heraeus, AI4083)는 사용 직전 0.45 μm PTFE 시린지 필터를 이용해 여과하였고, ITO 면 위에 5000 rpm으로 60초 동안 spin coating하고, 150°C에서 15분간 열처리하여 40 nm 두께의 HTL 박막을 형성하였다. 기판들은 수분 농도 3 ppm, 산소 농도 3 ppm인 질소 분위기의 글러브박스로 옮겨졌다. HTL 위로는 Active layer를 코팅하였으며, binary structure의 경우에는 P(TBPyTBIID)와 Y6-BO-4Cl을 1:1의 혼합 비로 총 12 mg/mL의 농도로, ternary structure의 경우에는 PM6와 P(TBPyTBIID), 그리고 Y6-BO-4Cl을 1:0.008:1, 1:0.016:1의 혼합 비로 0.5 vol% 클로로나프탈렌을 포함한 클로로벤젠에 용해시켜 2300 rpm으로 30초 spin-coating하여 약 100 nm의 두께를 가지는 광활 성층 박막을 형성하였다. 이후 100°C에서 10분간 열처리한 뒤, PDINN (Sunatech., 1 mg/mL)을 3000 rpm으로 30초 동안 코팅하여 ETL 박막을 형성하였다. 기판들을 열증착기의 고진공 챔버로 이송하여 $5x10^{-7}$ torr 이하의 압력에서 silver (Ag)를 100 nm 증착하였다.

UV-blocking layer를 포함하는 유기태양전지는 UV-blocking layer/AgNPs/ITO/PEDOT:PSS/Active

layer/PDINN/Ag의 구조로 제작되었다. 기판의 전처리로 투명한 유리기판 위에 ITO 층이 형성되어 있는 기판 표면을Acetone/Alconox solution/Isopropanol/Deionized water에 순서대로 담가 각각 15분씩 초음파 세정기로 세척하였다. 그후 기판의 아랫면에 AgNPs (Aldrich, diluted in IPA)를 3000 rpm으로 60초 동안 spin-coating하였고 200°C에서 10분 간 열처리하였다. 그 후 P(TBPyTBIID)를 3000 rpm으로 30초 동안 spin-coating하고 200°C에서 10분간 열처리하여 UV-blocking layer를 형성하였다. 그리고 UV-오존 세정기로 30분 UV-오존을 조사하여 ITO 면의 표면 개질을 하였다. PEDOT:PSS (Heraeus, AI4083)는 사용 직전 0.45 μm PTFE 시린지 필터를 이용해 여과하였고, ITO 면 위에 5000 rpm으로 60초 동안 spin coating하고, 150°C에서 15분간 열처리하여 40 nm 두께의 HTL 박막을 형성하였다. 기판들은 수분 농도 3 ppm, 산소 농도 3 ppm인 질소 분위기의 글러브박스로 옮겨졌다. HTL 위로는 PM6와 Y6-BO-4Cl을 1:1의 혼합 비로 총 12 mg/mL의 농도로 0.5 vol%의 클로로나프탈렌을 포함한 클로로벤젠에 용해시켜 2300 rpm으로 30초 spin-coating하여 약 100 nm의 두께를 가지는 광활 성층 박막을 형성하였다. 이후 100°C에서 10분간 열처리한 뒤, PDINN (Sunatech, 1 mg/mL)을 3000 rpm으로 30초 동안 코팅하여 ETL 박막을 형성하였다. 기판들을 열증착기의 고진공 챔버로 이송하여 $5x10^{-7}$ torr 이하의 압력에서 silver (Ag)를 100 nm 증착하였다.

Results and discussion

Confirmation of *t*-BOC side chain cleavage

열처리를 통해 *t*-BOC 곁사슬이 탈락되면서 생기는 물질의 구조적 변화가 FT-IR 분석을 통해 확인되었다. 먼저 P(TBPyTBIID) 분자 내에는 두 종류의 C=O 작용기가 존재하는데 하나는 isoindigo backbone의 C=O이고, 다른 하나는 *t*-BOC의 C=O이다. 열처리 전에는 각각의 C=O에 해당하는 peak을 **Figure 2 (a)**의 FT-IR spectrum의 1730 cm^{-1}와 1780 cm^{-1}에서 확인할 수 있다. 그러나 열처리를 통해 곁사슬이 탈락되고 난 이후에는 *t*-BOC의 C=O에 해당하는 1780 cm^{-1}에서의 peak이 사라짐을 확인할 수 있으며 N-H에 해당하는 약한 peak이 3200 ~ 3470 cm^{-1} 부근에서 나타난 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 N-H와 C=O 간에 수소결합이 이루어지리라고 예상할 수 있다. 상기할 만한 점은 isoindigo의 C=O에 해당하는 1730 cm^{-1}에서의 peak이 더 smaller한 wavenumber인 1685 cm^{-1}로 shift함을 알 수 있는데 이러한 peak의 shift는 C=O와 N-H 사이의 수소결합이 C=O의 결합력을 약화시켰기 때문이며 이는 선행연구에서의 결과와도 일치한다.[20–23]

Thermogravimetric analysis를 통해 합성된 고분자의 열적 특성이 분석되었다. **Figure 2 (b)**에서 150°C ~ 200°C 사이에서 급격한 질량변화가 일어나는데 이는 상대적으로 불안정하여 약하게 결합되어 있던 *t*-BOC 곁사슬의 탈락을 나타낸다. **Table 2**에 반복단위 1개당 *t*-BOC의 탈락 전후 분자

량이 계산되어 있다. 초기 질량 대비 200℃ 이후 안정화된 후 질량의 비를 측정하였을 때 측정값 62%(손실된 질량 38%)가 나오는데, 이는 이론적으로 계산된 값인 65%에 매우 가까운 값이다. 이를 통해 150℃ ~ 200℃ 구간에서 *t*-BOC 곁사슬의 탈락이 일어났음을 확인할 수 있다.[20–23] 실제 application에서는 곁사슬의 탈락이 일어난 이후의 물질이 이용될 것이기 때문에 곁사슬이 떨어진 이후의 구조에서의 열적 안정성을 분석할 필요가 있었다. 따라서 1차 질량손실이 끝난 200℃ 이후 다시 5% 질량 손실이 일어나는 지점을 T_d로 설정하였고, 이는 461℃ 정도로 측정되었다. 매우 강한 열적 안정성을 가지는 것을 확인할 수 있는데 이는 *t*-BOC 곁사슬의 탈락 이후 생긴 사슬간의 수소결합과, 높아진 평면성에 의한 강한 π-π stacking으로부터 오는 효과라고 해석할 수 있다.

t-BOC 곁사슬의 탈락으로 인해 생긴 사슬간 수소결합은 열처리 전과 후의 용해도 변화를 통해서도 확인할 수 있다. 유리 기판 위에 고분자를 코팅하고 열처리 전과 후의 클로로포름에 대한 용해도를 비교하였다. **Figure 2 (c)**을 보면 열처리 전에는 코팅된 P(TBPyTBIID)가 클로로포름에 쉽게 용해되지만 열처리 후에는 용해되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이러한 용해도의 변화를 통해 열처리 후 노출된 N-H와 C=O에 의해 사슬간 수소결합이 형성되어 분자들끼리 더욱 강하게 결합되었음을 유추할 수 있다.

Optical and electrochemical properties

UV-vis absorption spectrum은 P(TBPyTBIID)를 chloroform에 녹여solution과 film 상태로 측정하였으며, **Figure 3 (a)**에 나타내었다. P(TBPyTBIID)는 단파장 영역인 300 ~ 400 nm 영역에서의 π-π* transition의 흡수 peak과 장파장 역역인 400 ~ 800 nm에서 pyrrole과 isoindigo 사이의 강한 ICT (intramolecular charge transfer) interaction을 나타내는 것을 확인할 수 있다.[24,25]

또한 solution에서 500 ~ 700 nm영역대의 흡수 peak이 film 형성시 450 ~ 800 nm로, 열처리 시에는 400 ~ 1080 nm 정도까지 broad 해짐을 확인할 수 있으며, maximum absorption peak (λ_{max})은 618 nm에서 637 nm로, 열처리 시에는 765 nm까지 red-shift함을 확인할 수 있다. 이러한 absorption spectrum의 red-shift는 film forming이 되면서 분자들 간에 high aggregation and packing이 일어난 결과이다. 특히 P(TBPyTBIID)의 경우 열처리 이후에는 *t*-BOC 곁사슬의 탈락에 의해 높아진 평면성과 C=O, N-H 간 수소결합으로 인해 이러한 aggregation과 π-π stacking이 더욱 극대화된 것에서 큰 폭의 red-shift의 이유를 찾을 수 있다. Film 상태의 UV-vis absorption spectrum으로부터 구한 고분자의 optical band gap은 열처리 전후 각각 1.48 eV, 1.22 eV로 나타났다. 열처리 전후의 P(TBPyTBIID)의 광학적 성질을 **Table 3**에 정리하였다.

Cyclic voltammogram을 사용하여 P(TBPyTBIID)의 전기화학적 특성을 측정하였고 **Figure 3 (b)**에

나타내었다. Cyclic voltammetry 측정은 Priceton Applied Research Model 273A Potentiostat/Galvanostat을 이용하였고 세 개의 전극을 구성하여 기준 전극으로 Ag/AgCl을 사용하였다. 전해질로 0.1M Tetrabutylammonium -hexafluorophosphate를 acetonitrile에 녹여 사용하였으며 50 mV/s의 scan rate로 측정하였다. 기준 전극의 보정을 위해 ferrocene을 전해질에 녹여 측정하고, 측정된 ferrocene의 전위를 진공의 에너지 준위 -4.8 eV로 정하고 다음의 식을 이용해 HOMO level을 계산하였다. **[HOMO(eV)=-4.8-(E_{onset}-$E_{1/2(Ferrocene)}$)]** 계산된 열처리 전과 후의 P(TBPyTBIID)의 HOMO 값은 각각 -5.22 eV, -5.23 eV로 나타났다. 계산된 HOMO 값과 UV-vis absorption을 통해 구한 band gap energy를 이용해 열처리 전후 -3.74 eV와 -4.01 eV의 LUMO를 각각 계산하였다. DFT를 통해 계산된 P(TBPyTBIID)의 HOMO 와 LUMO, 전자밀도를 **Figure S2**에 나타내었고, 이를 종합하여 측정 및 계산된 전기화학적 특성에 대한 data를 **Table 4**에 정리하였다.

Microstructure ordering and morphological characterization

P(TBPyTBIID)의 결정 구조를 분석하기 위해 X-ray 회절을 측정하였다. 그림은 out-of-plane mode와 in-plane mode로 측정한 고분자 박막의 X-ray 회절을 나타내었다.

Figure 4 (a)의 Out-of-plane mode의 측정 data를 보면 열처리 이전에는 amorphous한 특성을 나타내지만 열처리를 통해 *t*-BOC 곁사슬이 탈락되고 난 후에는 π-π stacking에 해당하는 높은 각도에서의 (010) peak이 24.90°에서 넓게 나타남을 확인할 수 있으며 이를 통해 열처리 이후 P(TBPyTBIID)가 강한 face-on 구조를 갖게 될 거라고 예상할 수 있다. P(TBPyTBIID)의 face-on orientation을 **Figure 4 (b)**에 나타내었다. Bragg's law equation($\lambda = 2d\sin\theta$)을 이용해 계산된 P(TBPyTBIID)의 inter-molecular π-π stacking distance는 3.57 Å이다. 고분자의 face-on orientation은 수직방향으로 효율적인 전하의 이동을 이룰 수 있다고 알려져 있다.[26] P(TBPyTBIID)의 경우에도 열처리를 통해 t-BOC 곁사슬이 탈락되어 face-on 구조를 갖게 되면 유기태양전지 소자에 적용되었을 때 열처리 전보다 뛰어난 광전변환특성을 보일 것이라 예상할 수 있다.

Chain cleavage efficiency with different annealing conditions

통상적으로 *t*-BOC 곁사슬의 탈락은 200°C에서 10분 이상 열처리를 함으로써 일어난다.[20–23] *t*-BOC 사슬의 탈락을 위한 열처리를 200°C보다 낮은 온도에서 진행한 선행연구들이 존재하고, 실제 측정된 TGA data에서도 150°C ~ 200°C 영역에 걸쳐 *t*-BOC 곁사슬의 탈락이 진행되는 것을 확인할 수 있었기 때문에 150°C~200°C에서 온도 및 시간에 따른 곁사슬 탈락 효율에 관한 실험을 진행하였다. 150°C에서 10분, 20분, 30분, 175°C에서 10분, 20분, 30분, 200°C에서 10분,

20분간 열처리를 하여 각 sample들의 용해도 변화와 UV-vis spectroscopy를 비교한 결과를 **Figure S3**과 **Figure S4**에 나타내었다. 결론적으로 용해도 감소의 효과는 150℃ 이상에서 열처리를 한 샘플 모두에서 나타났지만, UV-vis spectroscopy의 결과를 감안하면 150℃에서도 30분 열처리를 했을 때 200℃에서 10분 열처리를 했을 때와 동일한 곁사슬 탈락 효과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

Organic solvents/Acid/UV resistance

열처리 후 강한 π-π stacking과 수소결합을 통해 rigid한 구조를 갖는 P(TBPyTBIID)의 물리적, 화학적 강도를 알아보기 위해 유기용매와 UV에 대한 내성을 측정하였다. 먼저 유기용매와 산에 대한 내성을 측정하기 위해 P(TBPyTBIID)를 유리 기판위에 코팅한 뒤 열처리 전과 후의 실험군으로 나누어 물, 메탄올, 이소프로판올, 헥세인, 클로로포름, 클로로벤젠, 아세트산에 담가 10분동안 방치한 뒤 꺼내어 표면을 말린 다음, 육안과 UV-visible spectroscopy로 코팅된 물질의 손상 여부를 측정하였고 그 결과가 **Figure S5**에 나타나 있다. 열처리 전의 경우 코팅된 P(TBPyTBIID)가 CF, CB에 용해되었으며 acetic acid의 경우에는 직접적인 degradation이 일어나 물리적으로 박리되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 열처리 이후에는 실험한 모든 종류의 용매와 acetic acid에 대해 크게 분해되거나 용해되지 않는 결과를 얻을 수 있었다.

다음으로는 옴니사이언스 사의 UVC 150 장비를 사용하여 253.7 nm 파장대의 UV를, 15 ~ 20 mW/cm^{2}의 intensity로 30분 조사하였을 때 2 mg/mL 농도의 P(TBPyTBIID) solution으로 코팅된 박막의 tolerance를 측정하였다. 열처리를 거치지 않은 film의 경우 30분동안 UV를 조사하였을 때 P(TBPyTBIID)가 거의 분해되어 육안으로 보기에도 **Figure S6**에서 볼 수 있듯이 투명하였으며, UV-vis spectrum를 보면 거의 baseline 근처까지 내려간 것을 확인할 수 있다. 반면 열처리를 통해 *t*-BOC 곁사슬이 탈락된 경우에는 같은 시간 UV에 노출되어도 상당부분 견뎌내는 것을 볼 수 있으며, **Figure 5**를 보면 P(TBPyTBIID)의 농도가 진해지면 intensity가 직접적으로 줄지 않는 것을 볼 수 있다.

고분자가 UV를 쬐게 되면 고에너지의 UV가 backbone의 탄소를 공격하여 이중결합을 끊으며 free radical을 형성하게 되는데, 이 radical이 대기중의 산소와 반응하여 C=O를 형성하게 되고, 최종적으로는 C≡O를 생성하며 사슬이 끊어지게 된다.[27] P(TBPyTBIID) 농도가 낮은 경우에는 위의 메커니즘에 의해 photodegradation이 일어나게 되지만, P(TBPyTBIID)가 5 mg/mL 이상의 농도로 충분히 dense하게 packing되어 있는 경우 생성된 라디칼이 분자내의 다른 라디칼과 재결합함으로써 P(TBPyTBIID) 자체의 분해를 막는 것으로 이해할 수 있다.

Photovoltaic properties

P(TBPyTBIID)의 active material in photovoltaic cells로서의 capacity를 확인하기 위하여 고성능의 억셉터인 Y6-BO-4Cl과 blend하여 유기태양전지 소자를 제작하였다. *t*-BOC 곁사슬이 탈락되면서 생기는 P(TBPyTBIID)의 특성 변화가 photovoltaic properties에 미치는 영향을 examine하기 위해 통상적인 Y6 유도체의 열처리 조건인 100°C 10분과, P(TBPyTBIID)의 100% 곁사슬의 탈락이 일어나는 온도인 150°C 30분으로 열처리 조건 차이를 두고 각 조건의 유기태양전지 소자의 특성을 평가하였다. 그 결과 100°C 10분 열처리를 한 소자는 0.64 mA/cm^{2}의 J_{sc}와 0.68 V의 V_{oc}, 21.9%의 FF를 보이며 0.096%의 PCE를 나타내었지만, 150°C 30분 열처리를 한 소자의 경우에는 1.46 mA/cm^{2}의 J_{sc}, 0.50 V의 V_{oc}, 41.7%의 FF를 보이며 0.305%의 PCE를 나타내었다. (See **Figure 6 (a), Table 5**) 이러한 PCE의 향상은 J_{sc}와 FF의 향상으로 인해 나타났는데, 이는 곁사슬의 탈락으로 인해 생긴 변화로 분석할 수 있다. 앞서 설명하였듯이 150°C 30분 열처리를 하게 되면 P(TBPyTBIID)의 곁사슬이 모두 탈락되게 되는데, 이를 통해 분자 구조 자체가 고평면성을 띄게 되면서 강한 π-π stacking을 형성함으로써 수직 방향으로의 전하의 이동을 용이하게 하기 때문이다.[28] 특히 Y6 계열의 억셉터는 일반적으로 강한 face-on 배향을 나타내는데, P(TBPyTBIID)가 곁사슬 탈락 이후 face-on 배향을 갖게 되었기 때문에 D-A의 배향이 조화를 이루어 J_{sc} 증가의 한 원인이 되었다고 볼 수 있다. 또한 곁사슬 탈락 과정에서 형성된 사슬간 수소결합 또한 charge carrier들의 hopping에 도움을 주었다고 할 수 있다.

다음으로 P(TBPyTBIID)를 PM6:Y6-BO-4Cl system에 third component로 도입하여 ternary device를 제작하여 특성평가를 하였다. 역시 곁사슬 탈락의 효과를 분석하기 위해 100°C 10분, 150°C 30분의 두 조건으로 열처리를 진행하였다. 결과적으로 reference device인 PM6:Y6-BO-4Cl 소자와 비교하였을 때, P(TBPyTBIID)가 첨가된 경우에는 그 양이 미량임에도 불구하고 V_{oc}와 FF의 값이 저하되어 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. (See **Table S1**) 이는 P(TBPyTBIID)가 첨가되면서 PM6와 Y6-BO-4Cl blend가 형성하는 bulk-heterojunction의 morphology를 해치기 때문이다. 첨가된 P(TBPyTBIID)가 불순물로 작용하여 PM6:Y6-BO-4Cl이 형성하는 morphology에 악영향을 주었고, 이를 FF의 감소로 확인할 수 있다. 또한 150°C의 높은 온도에서 열처리를 함에 따라 V_{oc}가 감소하였고 이를 PCE 감소의 또 하나의 원인으로 볼 수 있으며, 이는 선행 문헌에서의 결과와도 일치한다.[29,30]

다음으로 P(TBPyTBIID)를 UV-blocking layer로서 PM6:Y6-BO-4Cl system에 도입하여 소자의 외부에서 photovoltaic 특성에 어떤 영향을 미치는지를 분석하였다. P(TBPyTBIID)는 앞서 6장에서 설명했듯이 UV에서 나오는 강한 에너지를 일정량 차단하는 효과가 있기 때문에 그 자체로써 UV-blocking layer 역할을 할 수 있다. 그러나 P(TBPyTBIID)가 유리기판 아래에 코팅되면 500 nm ~ 1000 nm 영역의 빛 또한 직접 흡수하기 때문에 J_{sc}의 감소가 예상되었다. 따라서 surface

plasmonic effect를 통한 광증폭으로 이를 일정부분 보상하기 위해 소자 제작 전 ITO glass의 밑면에 AgNPs를 코팅하였고[31–36], AgNPs는 IPA에 1/100, 1/1000, 1/10000 세개의 농도로 희석하여 사용하였다. 그 위에 external protective layer와 UV-blocking layer로써의 역할을 동시에 하도록 하기 위해 P(TBPyTBIID)를 5 mg/mL, 10 mg/mL 두개의 농도로 추가 코팅한 뒤 열처리를 통해 *t*-BOC 곁사슬을 탈락시켰다. 해당 농도는 UV에 의해 P(TBPyTBIID)가 분해되지 않는 농도를 기준으로 하여 설정하였으며, 곁사슬이 탈락된 P(TBPyTBIID)는 높아진 평면성, 강한 π-π stacking, 사슬간 수소결합을 통해 강한 물리적, 화학적 강도를 가지기 때문에 UV 차단 이외에도 AgNPs의 탈락을 막아주는 external protective layer로써도 작용할 수 있다. 이후의 과정은 셀을 뒤집어 일반적인 유기태양전지 소자 제작과 동일한 방식으로 진행하였다. (See **Figure 6 (b), Figure S7**)

AgNPs와 P(TBPyTBIID)를 UV-blocking layer로 도입한 소자의 경우 P(TBPyTBIID)의 농도가 진해짐에 따라 10.64%, 8.81%로 효율이 감소하였으며 (See **Figure 6 (c), Table 5**) reference device의 13.08%와 비교했을 때 각각 19%, 33% 감소한 효율이었다. 이러한 효율의 감소는 외부에 P(TBPyTBIID)가 코팅됨으로써 소자 내부로 유입되는 광의 양이 줄어들었기 때문이며 이는 J_{sc}의 감소로 확인할 수 있다. AgNPs 층만 추가된 소자의 경우 J_{sc}의 미세한 증가로 효율 또한 소폭 증가하였다.

UV-blocking layer의 도입은 UV에 의한 소자의 degradation을 막기 위해서였으므로 안정성의 향상 여부를 테스트하기 위해 대기중에서 AM 1.5G, 100 mW/cm^2 광원 아래에서 2시간동안 photo-stability test를 진행하였고 그 결과가 **Figure 6 (c)**에 나타나있다. Reference device의 경우 2시간 뒤 효율이 초기효율대비 46%의 효율만을 유지하였지만, 5 mg/mL의 P(TBPyTBIID)가 코팅된 경우에는 51%, 10 mg/mL의 경우 52%의 효율을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 안정성의 향상은 P(TBPyTBIID)가 AgNPs와 함께 UV를 효과적으로 차단하였기 때문에 생긴 결과이다. 각 조건별 initial photovoltaic performances와 photo-stability test의 결과는 **Table S2 ~ S5**에 나타나 있다. 60분정도까지의 효율 감소는 광에 의한 burn-in degradation 때문으로 이 기간에는 광원 내의 UV에 의해 광활성층이 구조적으로 분해된다. 이러한 burn-in degradation의 이유로 많은 가설들이 제시되었지만 최근의 연구동향으로는 UV에 의해 광활성층이 분해되며 생기는 morphology 변화가 주된 원인인 것으로 보고되고 있다.[3,37,38] 60분 이후, 즉 burn-in degradation 이후에는 그래프들 간의 기울기가 크게 차이가 나지 않으나 60분 까지의 기울기 변화를 비교해 보면 UV-blocking layer가 도입된 경우가 확실히 높은 안정성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

1. Conclusion

요약하자면, N-H를 포함하는 분자인 isoindigo와 pyrrole에 *t*-BOC 곁사슬을 치환하였고, Stille

coupling reaction을 이용해 D-A 구조의 고분자 P(TBPyTBIID)를 합성하였다. 열처리를 통해 *t*-BOC chain이 탈락되었고, 이를 통해 N-H가 노출되어 isoindigo의 C=O와 사슬간 수소결합을 형성하였으며 구조적으로도 planarity가 향상되는 효과를 가져왔다. 사슬간 수소결합과 강한 π-π stacking의 결과로 강한 열적 안정성과 내용매성이 생겼으며 산과 UV에도 견디는 특성을 갖게 되었다. 이러한 특성을 이용해 P(TBPyTBIID)를 유기태양전지에 UV-blocking layer로 도입하였을 때 AgNPs와 함께 UV를 효과적으로 차단하여 효율을 크게 감소시키지 않으면서 photostability가 향상됨이 확인되었다. 또한 동시에 P(TBPyTBIID)는 곁사슬 탈락 이후 높아진 기계적 강도로 AgNPs의 탈락을 막아주는 External protective layer로써도 작용할 수 있었다. 효율 감소의 정도와 안정성 향상의 정도는 서로 trade-off 관계이기 때문에 UV blocking layer로써의 성능을 극대화하기 위해서는 둘 사이의 균형을 잘 맞출 수 있는 지점을 찾아 최적화하는 것이 필요하다. 또한 P(TBPyTBIID)가 500~1000 nm 영역대의 빛을 흡수함으로써 효율 감소를 불러오기 때문에 이를 줄이기 위해서 높은, 혹은 낮은 밴드갭을 갖는 구조로 modify하여 visible 영역에서의 흡수를 최소화한다면 더 개선된 효과를 나타낼 것이다.

본 연구는 유기태양전지의 안정성을 향상시키는 새로운 방법을 제시함으로써 유기태양전지의 상용화에 한층 더 가까워지도록 하였다는 데에 그 의의가 있다. 또한 *t*-BOC 곁사슬의 탈락을 통한 self-immobilizing property를 갖는 P(TBPyTBIID)는 더욱 다양한 소자구조에 응용이 가능할 것이다.

2. Reference

1. Kang, H., Kim, G., Kim, J., Kwon, S., Kim, H. & Lee, K. Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization. *Adv. Mater.* **28,** 7821–7861 (2016).

2. Cheng, P. & Zhan, X. Stability of organic solar cells: Challenges and strategies. *Chem. Soc. Rev.* **45,** 2544–2582 (2016).

3. Duan, L. & Uddin, A. Progress in Stability of Organic Solar Cells. *Adv. Sci.* **7,** (2020).

4. Wang, L., Zhang, Y., Yin, N., Lin, Y., Gao, W., Luo, Q., Tan, H., Yang, H. B. & Ma, C. Q. Correlation of the π-conjugation chain length and the property and photovoltaic performance of benzo[1,2-b:4,5-b′]dithiophene-cored A-π-D-π-A type molecules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157,** 831–843 (2016).

5. An, Q., Zhang, F., Gao, W., Sun, Q., Zhang, M., Yang, C. & Zhang, J. High-efficiency and air stable fullerene-free ternary organic solar cells. *Nano Energy* **45,** 177–183 (2018).

6. Yin, J., Zhou, W., Zhang, L., Xie, Y., Yu, Z., Shao, J., Ma, W., Zeng, J. & Chen, Y. Improved Glass Transition Temperature towards Thermal Stability via Thiols Solvent Additive versus DIO in Polymer Solar Cells. *Macromol. Rapid Commun.* **38,** 1–8 (2017).

7. Uddin, A., Upama, M. B., Yi, H. & Duan, L. Encapsulation of organic and perovskite solar cells: A review. *Coatings* **9,** 1–17 (2019).

8. Sun, H., Weickert, J., Hesse, H. C. & Schmidt-Mende, L. UV light protection through TiO2 blocking layers for inverted organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95,** 3450–3454 (2011).

9. Patel, J. B., Tiwana, P., Seidler, N., Morse, G. E., Lozman, O. R., Johnston, M. B. & Herz, L. M. Effect of Ultraviolet Radiation on Organic Photovoltaic Materials and Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11,** 21543–21551 (2019).

10. Martynov, I. V., Akkuratov, A. V., Luchkin, S. Y., Tsarev, S. A., Babenko, S. D., Petrov, V. G., Stevenson, K. J. & Troshin, P. A. Impressive Radiation Stability of Organic Solar Cells Based on Fullerene Derivatives and Carbazole-Containing Conjugated Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11,** 21741–21748 (2019).

11. Jeong, J., Seo, J., Nam, S., Han, H., Kim, H., Anthopoulos, T. D., Bradley, D. D. C. & Kim, Y. Significant stability enhancement in high-efficiency polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells by blocking ultraviolet photons from solar light. *Adv. Sci.* **3,** 1–10 (2016).

12. Han, Y. W., Jeon, S. J., Lee, H. S., Park, H., Kim, K. S., Lee, H. W. & Moon, D. K. Evaporation-Free Nonfullerene Flexible Organic Solar Cell Modules Manufactured by An All-Solution Process. *Adv. Energy Mater.* **9,** 1–15 (2019).

13. Freudenberg, J., Jänsch, D., Hinkel, F. & Bunz, U. H. F. Immobilization Strategies for Organic Semiconducting Conjugated Polymers. *Chem. Rev.* **118,** 5598–5689 (2018).

14. Zou, Y., Ji, X., Cai, J., Yuan, T., Stanton, D. J., Lin, Y. H., Naraghi, M. & Fang, L. Synthesis and Solution Processing of a Hydrogen-Bonded Ladder Polymer. *Chem* **2,** 139–152 (2017).

15. Liu, C., Dong, S., Cai, P., Liu, P., Liu, S., Chen, J., Liu, F., Ying, L., Russell, T. P., Huang, F. & Cao, Y. Donor-acceptor copolymers based on thermally cleavable indigo, isoindigo, and DPP units: Synthesis, field effect transistors, and polymer solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 9038–9051 (2015).

16. Stalder, R., Mei, J., Graham, K. R., Estrada, L. A. & Reynolds, J. R. Isoindigo, a versatile electron-deficient unit for high-performance organic electronics. *Chem. Mater.* **26,** 664–678 (2014).

17. Zhang, G., Chen, R., Sun, Y., Kang, B., Sun, M., Lu, H., Qiu, L., Cho, K. & Ding, Y. Improved charge transport in fused-ring bridged hemi-isoindigo-based small molecules by incorporating a thiophene unit for solution-processed organic field-effect transistors. *J. Mater. Chem. C* **8,** 1398–1404 (2020).

18. James, D. I., Wang, S., Ma, W., Hedström, S., Meng, X., Persson, P., Fabiano, S., Crispin, X., Andersson, M. R., Berggren, M. & Wang, E. High-Performance Hole Transport and Quasi-Balanced Ambipolar OFETs Based on D–A–A Thieno-benzo-isoindigo Polymers. *Adv. Electron. Mater.* **2,** 1–8 (2016).

19. Li, J. L., Chai, Y. F., Wang, W. V., Shi, Z. F., Xu, Z. G. & Zhang, H. L. Pyrazine-fused isoindigo: A new building block for polymer solar cells with high open circuit voltage. *Chem. Commun.* **53,** 5882–5885 (2017).

20. Trinh, C. K., Lee, H. J., Choi, J. W., Shaker, M., Kim, W. & Lee, J. S. Molecular ordering of A(D-A′-D)2-based organic semiconductors through hydrogen bonding after simple cleavage of: Tert -butyloxycarbonyl protecting groups. *New J. Chem.* **42,** 2557–2563 (2018).

21. Guo, Z. H., Ai, N., McBroom, C. R., Yuan, T., Lin, Y. H., Roders, M., Zhu, C., Ayzner, A. L., Pei, J. & Fang, L. A side-chain engineering approach to solvent-resistant semiconducting polymer thin films. *Polym. Chem.* **7,** 648–655 (2016).

22. Shaker, M., Park, B., Lee, J. H., Kim, W., Trinh, C. K., Lee, H. J., Choi, J. W., Kim, H., Lee, K. & Lee, J. S. Synthesis and organic field effect transistor properties of isoindigo/DPP-based polymers containing a thermolabile group. *RSC Adv.* **7,** 16302–16310 (2017).

23. Weldeab, A. O., Steen, A., Starkenburg, D. J., Williams, J. S. D., Abboud, K. A., Xue, J., Hammer, N. I., Castellano, R. K. & Watkins, D. L. Tuning the structural and spectroscopic properties of donor-acceptor-donor oligomers: Via mutual X-bonding, H-bonding, and π-π Interactions. *J. Mater. Chem. C* **6,** 11992–12000 (2018).

24. Uddin, M. A., Lee, T. H., Xu, S., Park, S. Y., Kim, T., Song, S., Nguyen, T. L., Ko, S. J., Hwang, S., Kim, J. Y. & Woo, H. Y. Interplay of Intramolecular Noncovalent Coulomb Interactions for Semicrystalline Photovoltaic Polymers. *Chem. Mater.* **27,** 5997–6007 (2015).

25. Wood, S., Kim, J. H., Wade, J., Park, J. B., Hwang, D. H. & Kim, J. S. Systematic control of heteroatoms in donor-acceptor copolymers and its effects on molecular conformation and photovoltaic performance. *J. Mater. Chem. C* **4,** 7966–7978 (2016).

26. Li, S., Zhao, B., He, Z., Chen, S., Yu, J., Zhong, A., Tang, R., Wu, H., Li, Q., Qin, J. & Li, Z. Synthesis, characterization and photovoltaic performances of D-A copolymers based on BDT and DBPz: The largely improved performance caused by additional thiophene blocks. *J. Mater. Chem. A* **1,** 4508–4515 (2013).

27. Lu, T., Solis-Ramos, E., Yi, Y. & Kumosa, M. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polym. Degrad. Stab.* **154,** 203–210 (2018).

28. Choi, M. H., Ko, E. J., Han, Y. W., Lee, E. J. & Moon, D. K. Control of polymer-packing

orientation in thin films through chemical structure of D-A type polymers and its application in efficient photovoltaic devices. *Polymer (Guildf).* **74,** 205–215 (2015).

29. Yuan, J., Zhang, Y., Zhou, L., Zhang, G., Yip, H. L., Lau, T. K., Lu, X., Zhu, C., Peng, H., Johnson, P. A., Leclerc, M., Cao, Y., Ulanski, J., Li, Y. & Zou, Y. Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule* **3,** 1140–1151 (2019).

30. Cui, Y., Yao, H., Zhang, J., Zhang, T., Wang, Y., Hong, L., Xian, K., Xu, B., Zhang, S., Peng, J., Wei, Z., Gao, F. & Hou, J. Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages. *Nat. Commun.* **10,** 1–8 (2019).

31. Uddin, A. & Yang, X. Surface plasmonic effects on organic solar cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14,** 1099–1119 (2014).

32. Putnin, T., Lertvachirapaiboon, C., Ishikawa, R., Shinbo, K., Kato, K., Ekgasit, S., Ounnunkad, K. & Baba, A. Enhanced organic solar cell performance: Multiple surface plasmon resonance and incorporation of silver nanodisks into a grating-structure electrode. *Opto-Electronic Adv.* **2,** 19001001–19001011 (2019).

33. Singh, C. R., Honold, T., Gujar, T. P., Retsch, M., Fery, A., Karg, M. & Thelakkat, M. The role of colloidal plasmonic nanostructures in organic solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18,** 23155–23163 (2016).

34. Chan, K., Wright, M., Elumalai, N., Uddin, A. & Pillai, S. Plasmonics in Organic and Perovskite Solar Cells: Optical and Electrical Effects. *Adv. Opt. Mater.* **5,** (2017).

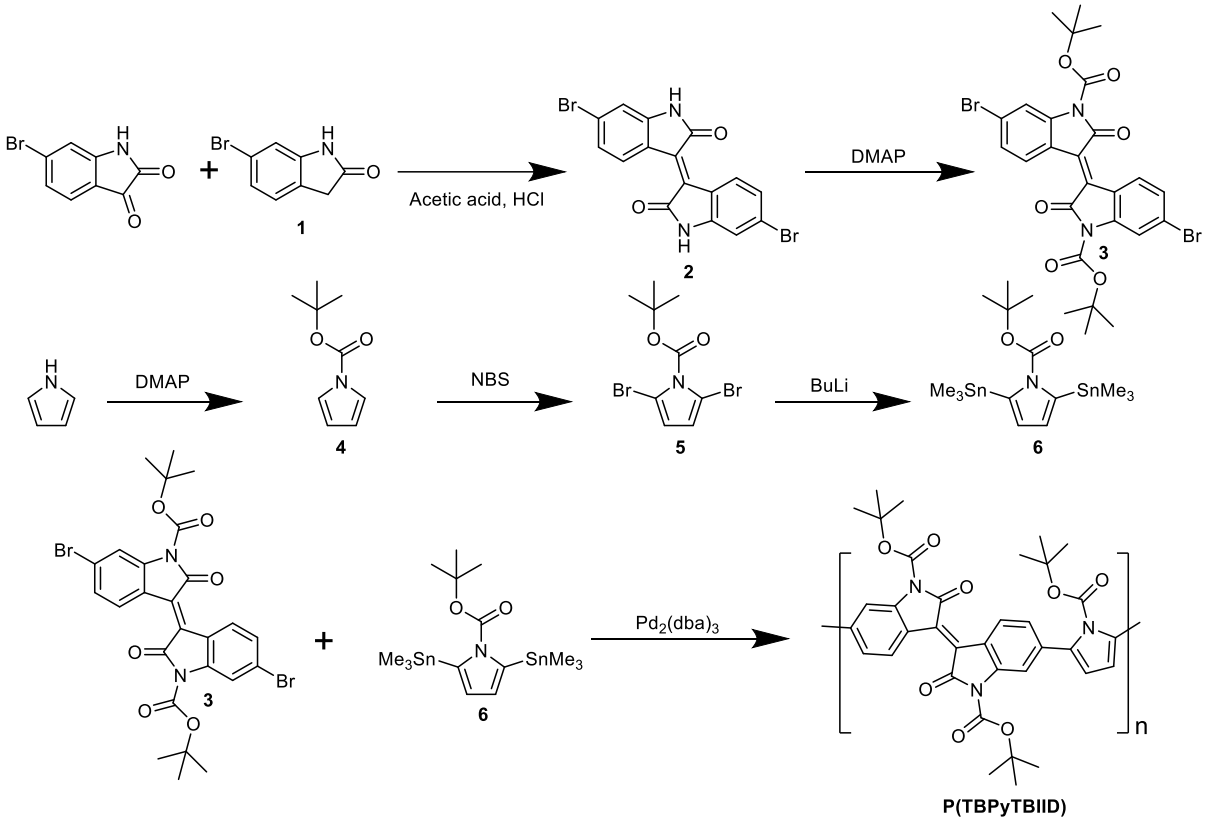
35. Phetsang, S., Nootchanat, S., Lertvachirapaiboon, C., Ishikawa, R., Shinbo, K., Kato, K., Mungkornasawakul, P., Ounnunkad, K. & Baba, A. Enhancement of organic solar cell performance by incorporating gold quantum dots (AuQDs) on a plasmonic grating. *Nanoscale Adv.* **2,** 2950–2957 (2020).

36. Feng, L., Niu, M., Wen, Z. & Hao, X. Recent advances of plasmonic organic solar cells: Photophysical investigations. *Polymers (Basel).* **10,** 1–33 (2018).

37. Yilmaz, E. çetin, Yeşilyurt, M. K., öner, I. V., ömeroğlu, G. & özakin, A. N. Operational stability and degradation of organic solar cells. *Period. Eng. Nat. Sci.* **5,** 152–160 (2017).

38. Burlingame, Q., Huang, X., Liu, X., Jeong, C., Coburn, C. & Forrest, S. R. Intrinsically stable organic solar cells under high-intensity illumination. *Nature* **573,** 394–397 (2019).

Scheme 1. Synthetic routes of P(TBPyTBIID)



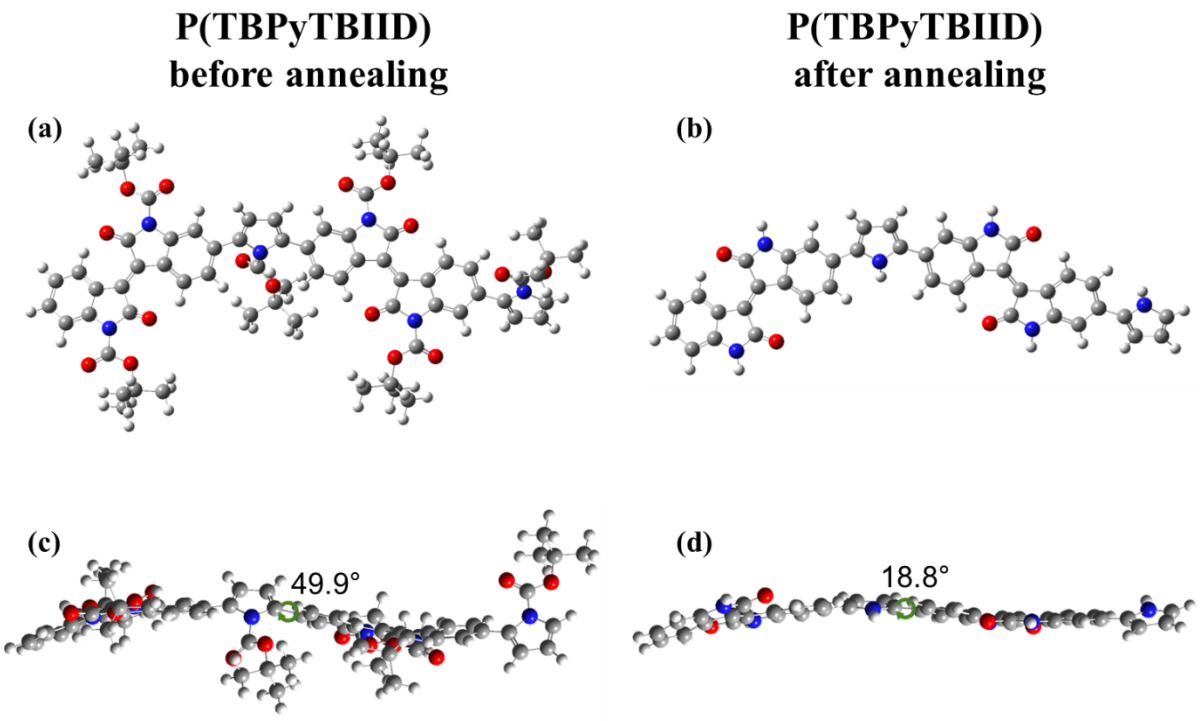


Figure 1. Calculated molecular structure of P(TBPyTBIID); (a),(b) top view, (c),(d) side view.

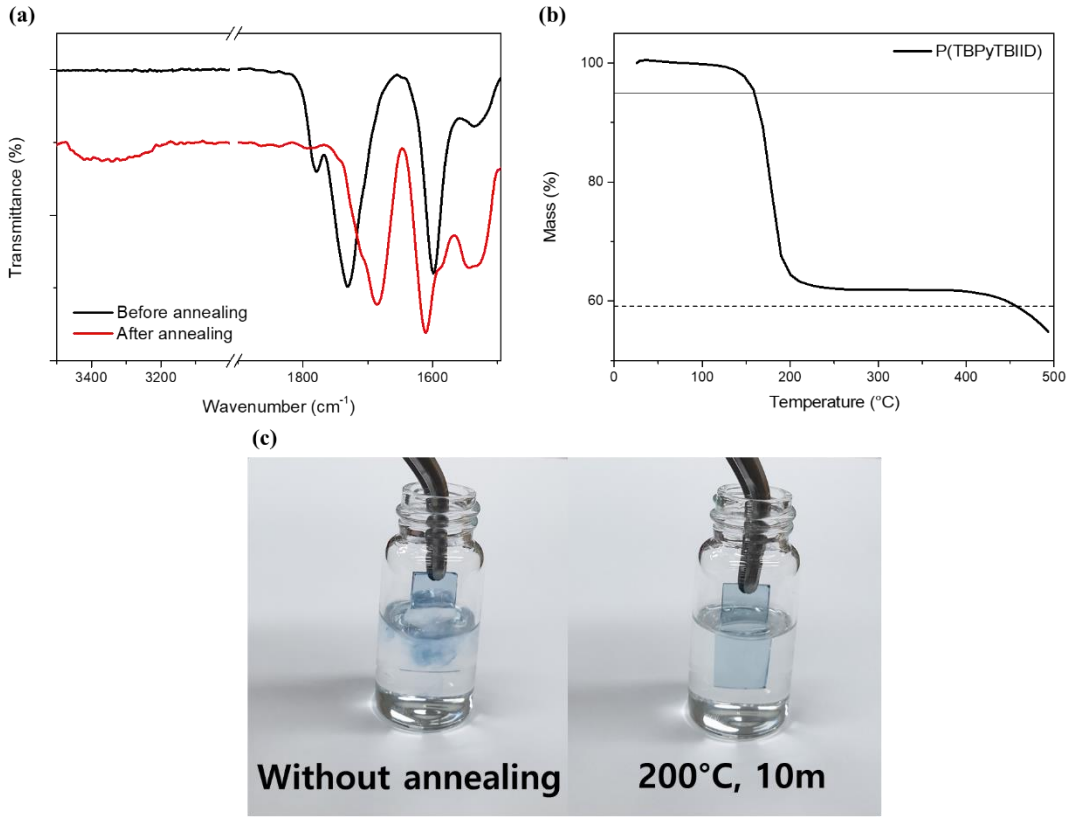


Figure 2. (a) FT-IR spectrum of P(TBPyTBIID), (b) TGA curve of P(TBPyTBIID) and (c) picture of solubility change of P(TBPyTBIID) before and after annealing.

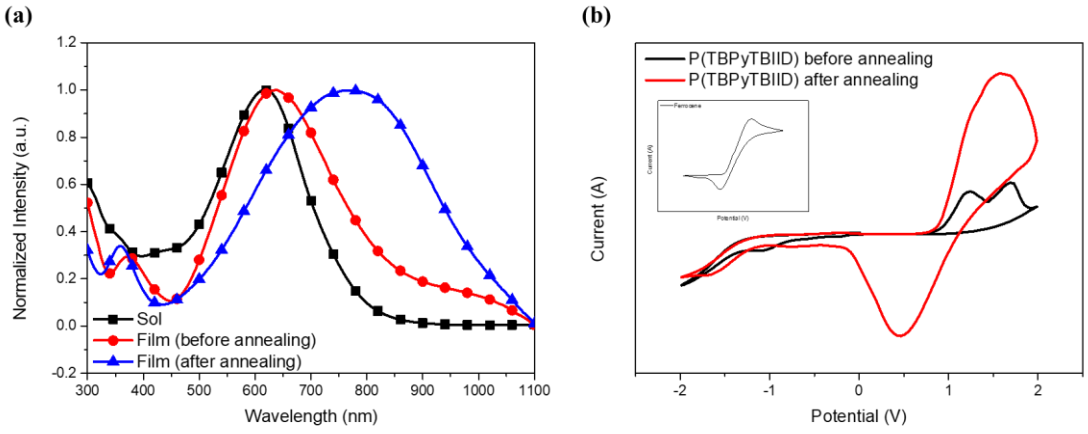


Figure 3. (a) UV-vis spectrum of P(TBPyTBIID), (b) cyclic voltammograms of P(TBPyTBIID) before and after annealing.

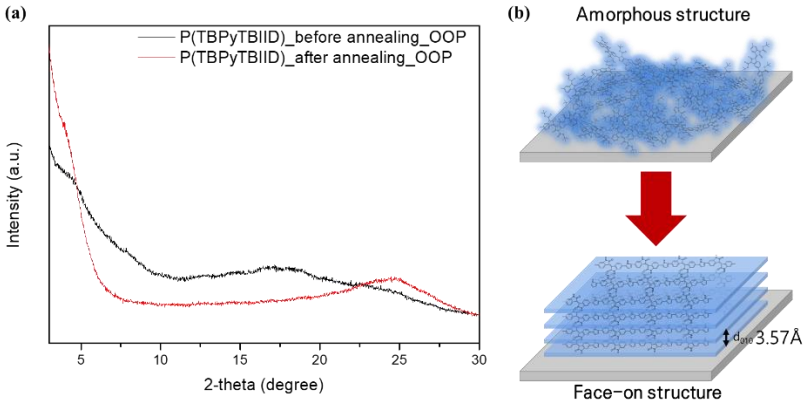


Figure 4. (a) XRD of P(TBPyTBIID) before and after annealing in out-of-plane, and (b) schematic image of P(TBPyTBIID)'s crystallinity change after thermal annealing.

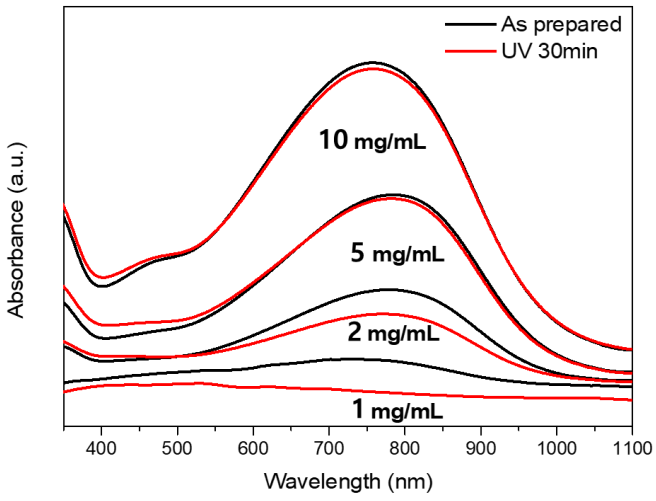


Figure 5. Tolerance to ultraviolet ray of P(TBPyTBIID) after thermal annealing.

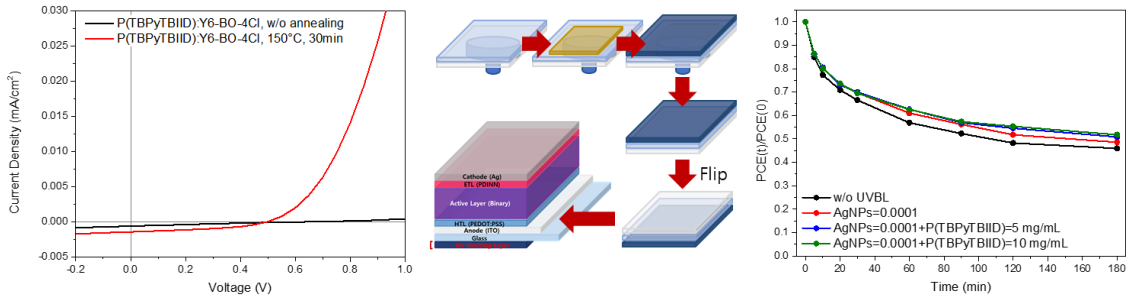


Figure 6. (a) J-V curves of fabricated OSC devices (P(TBPyTBIID):Y6-BO-4Cl), (b) OSC device fabrication process with UV-blocking layer (PM6:Y6-BO-4Cl), (c) the results of photo-stability test of each cell under 3h illumination of AM 1.5G, 100 mW/cm^2.

Table 1. Molecular weight of P(TBPyTBIID)

	M_n[a] [kDa]	M_w[a] [kDa]	PDI[a]
P(TBPyTBIID)	3.47	4.56	1.32

[a] Determined by GPC in chloroform using polystyrene standards.

Table 2. Theoretical and measured weight loss of P(TBPyTBIID) after chain cleavage

	Molecular weight (n = 1)	$MW_{annealed}/MW$ (Theoretical)	$MW_{annealed}/MW$ (Measured)
P(TBPyTBIID) Before annealing	869.40	0.65	0.62
P(TBPyTBIID) After annealing	569.05		

Table 3. Optical properties of P(TBPyTBIID) before and after annealing

Polymers	Abs. [nm]			$E_g^{opt,a}$ [eV]
	Solution	Film		
	λ_{max}	λ_{max}	λ_{onset}	
P(TBPyTBIID) Before annealing	618	372, 637	838	1.48
P(TBPyTBIID) After annealing	-	359, 765	1016	1.22

[a] Calculated from the intersection of the tangent on the low energetic edge of the absorption spectrum with the baseline

Table 4. Electrochemical properties of P(TBPyTBIID) before and after annealing

Polymers	Energy level				E_g^{opt} [eV]
	CV		DFT		
	HOMO [eV]	LUMO [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	
P(TBPyTBIID) Before annealing	-5.22	-3.74	-5.11	-3.01	1.48
P(TBPyTBIID) After annealing	-5.23	-4.01	-4.95	-2.84	1.22

Table 5. Photovoltaic performances of P(TBPyTBIID):Y6-BO-4Cl based binary OSC devices

	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
P(TBPyTBIID) :Y6-BO-4Cl 100°C, 10min	0.64	0.68	21.9	0.10
P(TBPyTBIID) :Y6-BO-4Cl 150°C, 30min	1.46	0.50	41.7	0.31

Table 6. Initial photovoltaic performances of PM6:Y6-BO-4Cl based OSC devices with or without P(TBPyTBIID) and AgNPs UV-blocking layer and normalized PCE of the cells under continuous illumination of AM1.5G, 100 mW/cm^2 light (with AgNPs diluted 1/10000 in IPA)

	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE(0) [%]	PCE(3h) [normalized]
Reference	23.54	0.79	70.5	13.08	0.46
AgNPs (1/10000 in IPA)	23.63	0.79	70.6	13.23	0.49
AgNPs (1/10000 in IPA) +P(TBPyTBIID) (5 mg/mL in CF)	19.98	0.76	70.4	10.64	0.51
AgNPs (1/10000 in IPA) +P(TBPyTBIID) (10 mg/mL in CF)	16.76	0.73	72.2	8.81	0.52