총 설

색소기능재료의 개발 및 동향

전 근* · 손영아**†

*한국화학연구원 그린화학공정연구본부 계면재료공정연구그룹

305-600 대전 유성구 가정로 141

**충남대학교 유기소재섬유시스템공학과

305-764 대전 유성구 대학로 99

(2013년 10월 7일 접수, 2013년 10월 28일 수정본 접수, 2013년 11월 3일 채택)

Research and Development of Functional Colorants Materials

Kun Jun* and Young-A Son**†

*Group of Interface Control Coating Material and Engineering Technology, Division of Green Chemistry & Engineering Research, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 7 October 2013; Received in revised form 28 October 2013; accepted 3 November 2013)

요 약

전통적 관점에서의 유기염료 혹은 색소재료는 섬유, 종이, 플라스틱, 가죽 등의 재료를 착색시키는 목적으로 사용되어 왔다. 하지만 최근에 이르러서는 이들 유기염료, 즉 색소재료를 이용하여 전자재료와 기록, 영상재료를 이용하는 하이테크산업 및 고성능산업에 대한 적용으로 중요한 관심 및 주목을 끌고 있다. 이 논문에서는 이런 내용을 바탕으로 하여 색소재료의 이용 및 색소재료화학에 대한 다양한 예와 설명을 제안하고자 한다. 고기능재료로서의 색소재료를 이용하기 위해서는 각각의 필요한 요구조건에 충족하기 위한 색소재료분자의 설계 및 합성이 필요하며, 이를 이용한 흥미로운 적용의 도전이 새로운 주목과 관심을 이끌고 있다. 이러한 관점에서 다음의 내용들은 학문적 그리고 산업적 관점에서 색소재료의 중요한 적용에 대한 필요한 연구내용 및 접근에 대해서 논하고자 한다.

Abstract – The traditional application of organic dye provides the coloration effects toward various substrates such as textiles, paper, plastic, leather and so on. However, in recent years, these organic dyes, namely colorants, have a great attention in the high technology or high performance industries of electronics and reprographics. In the subsequent discussion of this manuscript, particular emphasis will be given using various examples and explanations on colorant and color chemistry. These high performance uses present interesting challenges to the colorant chemist to design dyes to satisfy the often demanding criteria required. In this context, the following content describes how those researches are being met in the important colorant application to the academic and industrial areas.

Key words: Dyes, Colorant, Functional Materials, Display Dyes, Sensitized Dyes

1. 서 론

가시광선을 선택적으로 흡수 또는 반사하여 고유한 색을 나타내는 물질을 색소재료라고 정의하며, 가용성인 색소를 염료, 불용성인 색소를 안료라 한다. 합성염료가 개발되기 이전에는 동물, 식물, 광물 등의 천연물에서 색소를 얻어 착색제로 사용하였으나, 1856년 Perkin이 최초의 합성염료(Mauveine)를 합성한 이후, 색소는 섬유, 플라스틱,

타입, 종이, 목재, 금속 등 다양한 기질들을 위한 착색 재료로써 광범위하게 사용되고 있다. 과거에는 색소의 색 자체만을 이용하여 화합물의 착색 재료로만 응용이 되었으나, 최근에는 전자 산업의 발달로 광전자 응용에 사용되는 특수 용도의 색소가 다양하게 요구되고 있다 [1]. 기존의 착색 재료로서의 용도가 아니라 색소가 갖는 다양한 기능(광전도성, 선택적 광흡수, 형광, 인광, 이색성, 비선형 광학, 이광자 흡수 등)을 활용한다는 의미에서 기능성 색소라는 용어를 1981년 “기능성 색소의 화학”이라는 책이 출간된 이후 사용하게 되었다[1-3].

기능성 색소는 1990대 초반에는 감압-감열색소, 전자사진 감광체용 색소 등으로 주로 사용되었으나, IT 산업의 급속한 발달로 현재에는 광을 사용하는 모든 제품 및 기기에 필요한 핵심 원천 소재로서 많은 연구 개발이 되고 있다[2-5].

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yason@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. Application areas with functional dyes

Functional dyes	Data records	optical recording	CD-R, DVD-R, BD-R, HD DVD
		printing	Ink-jet printing, photocopy, toner, thermal paper
		others	anti-forgery ink
	Display	display	LCD color filter, OLED, PDP color filter, dichroic film
		others	e-paper, liquid crystals
	Energy transfer	DSSC	dye sensitized solar cell
		absorption/emission	dye laser, nonlinear optical materials, two-photon absorption materials
		others	organic semiconductor, organic electronic materislas
Medical application	PDT(Photodynamic Therapy), diagnostic reagent, bioassay reagent		

Table 1은 기능성 색소의 응용 분야를 나타내고 있다. 정보 기록 분야, 정보 표시 분야, 에너지 변환 분야, 의료 진단 및 분석의 네 분야로 분류하였다. 정보 기록 분야로는 CD-R, DVD-R, BD-R, HD DVD 등의 광기록 분야, 잉크젯용 잉크, 전자 사진용 유기 감광체, 토너, 감열·감압 기록지, 위조 방지 잉크 등 의 프린터 분야 등으로 분류하였고 정보 표시 분야로는 OLED, LCD용 컬러필터, PDP용 필터(근적외선 차단 및 Neon 또는 Orange 차단 필름), 액정 재료, 전자 종이 등의 분야가 있으며, 에너지 변환분야로는 염료 감응형 태양전지, 색소 레이저, 비선형 광학 재료, 이광자 흡수 재료, 유기 박막 트랜지스터, 유기분자전자 재료 등의 분야가 있고, 의료 진단 및 분석 분야로는 PDT(Photodynamic Therapy), 진단시약, 생체 분석으로 다양하게 색소가 이용되고 있다[4-10].

일본, 미국, 유럽 등 선진국의 경우 정보전자 산업이 앞서 발달된 관계로 이들 산업에 응용되는 기능성색소에 대한 원천 특허를 거의 선점하고 있는 상태이다. 우리나라는 전자 제품의 양산 및 조립 기술 등은 세계 최고 수준에 있으나 관련 산업에서 사용되고 있는 핵심 소재에 대한 원천 기술 확보는 상대적으로 아주 미흡한 실정이다.

실제 대일 무역 적자의 상당 부분이 핵심 기초 소재 및 부품 소재의 수입에 기인한다. 완제품 조립생산 능력의 세계적 평준화로 핵심 소재의 확보 여부가 산업 경쟁력의 출발점이 되었으며, 소재 산업은 산업 구조상 전방산업에 미치는 파급 효과가 큰 뿌리 산업이 되었다.

본 내용에서는 전자 산업에서 핵심 소재로 사용되고 [2,3,8,11] 있는 기능성 색소에 대해서 Table 1에 분류된 분야 중에서 정보 기록 분야(CD, DVD, HD DVD, 프린터), 정보 표시 분야(LCD, PDP,

OLED) 및 에너지 변환 분야(염료 감응형 태양전지)에서 사용되고 있는 색소 소재에 대해서 살펴보기로 한다.

2. 디스플레이용 색소

2-1. LCD용 컬러 필터[2,3,8]

LCD(Liquid Crystal Display)는 액체와 고체의 중간적인 특성을 지닌 액정의 전기 광학적 특성을 표시장치에 응용한 것으로 유기 분자인 액정의 분자 배열이 외부 전기에 의해 변화 되는 성질을 이용하는 표시 장치이다. LCD는 자체 발광 디스플레이와는 달리 백라이트를 사용하며 색상을 재현하기 위해서 컬러필터를 필요로 한다. 컬러필터를 제작하는 방법으로는 염색법, 인쇄법, 전착법, 안료 분산 방법이 있다. Table 2에 컬러필터 제조 방법의 특성을 비교했다.

초기에는 컬러 필터를 제조하는데 있어서 건뢰도가 뛰어난 안료의 분산 안정성과 관련된 기술이 부족하여 가용성인 염료를 사용하였으나, 현재는 분산 안정성 기술 및 안료 입자 분포 제어 기술의 진보로 안료의 투명성을 확보함으로써, 사진식각(Photolithography) 방식을 사용하는 안료 분산법이 주류를 이루고 있다. 안료 분산액(Millbase)에 사용되는 안료는 색특성, 내광성, 내열성, 내약품성 등을 고려하여 사용하고 있으며, 주요 사용되는 안료를 Table 3에 나타냈다.

적색 안료는 P.R.177, P.R.254를, 청색 안료는 P.B.15:6으로 결정 형이 8인 것을 사용하고 있으며, 녹색 안료로는 P.G.36을 주요 삼원 색으로 사용하고 있다. 그 외에도 색 보정을 위해서 황색 계열의

Table 2. Methods and Properties of Color Filters

Properties	Dyeing	Printing	Deposition	Pigment Millbase
Materials	gelatin/acrylic, dyes	epoxy, pigments	acrylic/epoxy, pigments	acrylic, pigments
Film Thickness	1.0~2.5 μm	1.0~3.0 μm	1.5~2.5 μm	1.0~2.5 μm
Contrast	2,000	800~1,000	300~400	400~500
Color Property	◎	○	△	○
Heat Resistance	180 °C, 1 h	250 °C, 1 h	250 °C, 1 h	250 °C, 1 h
Light Resistance	△	◎	◎	◎
Chemical Resistance	△	○	○	○
Resolution	10~20 μm	50~70 μm	10~20 μm	10~20 μm
Process	X	◎	○	△
Large Scale	○	X	○	○
Investment Costs	△	○	△	△

Table 3. Dyes for Color Filters

C.I. (Color Index)	Chemical Class	Chemical Structure	Hue
P.R.177 (65300)	Anthraquinone		Red
P.R.254 (56110)	Diketopyrrolopyrrole		Bright Red
P.G.36 (74265)	Cu-Pc	C ₃₂ N ₈ Cl ₁₀ Br ₆ Cu	Yellowish Green
P.B.15:6 (74160)	Cu-Pc(ε)		Bright Blue
P.Y.139 (56298)	Isoindolinone		Reddish Yellow
P.Y.138 (56300)	Quinophthalone		Yellow
P.Y.150 (12764)	Monoazo Ni-Complex		Yellow
P.V.23 (51319)	Dioxazine		Bluish Violet

P.Y.139, P.Y.138, P.Y.150, 보라색 계열의 P.V.23 등의 조색 안료를 사용하고 있다. 안료 분산형 컬러 필터에서의 기술적 이슈는 색재현율 및 투과도 증가, 공정 적합성을 들 수 있다. 현재 색재현 영역은 노트북 컴퓨터 40~50%, 일반 모니터 55~65%, TV의 표준이 72%이지만, 좀 더 자연에 가까운 색을 재현하기 위해 보다 높은 색 재현율을 요구하고 있다. 다소 공정이 복잡해지는 문제가 있으나 재현율을 높이기 위해서 RGB(Red, Blue, Green) 삼원색 외에 CMY(Cyan, Magenta, Yellow)를 이용한 6원색으로 거의 100%에 가까운 색재현율을 나타내고 있다[1,2,4,6,8]. 또한 새로운 공정 개발에 의한 제조비용의 최소화를 위해서 장비 및 재료비 부담이 크고, 공정 처리 시간이 많이 소요되는 사진식각 공정을 대체하기 위해서 잉크젯 프린팅 공정 및 물 프린팅 공정 기술이 주목받고 있다. 컬러 필터 시장은 LCD 산업의 지속적 성장과 함께 빠르게 커나갈 것으로 예상되며, 이를 위해서는 제반 물성이 우수한 안료의 개발을 포함한 핵심 재료의 개발이 요구된다[2,3,7].

2-2. OLED용 발광재료[1,3-6,8,11,12]

OLED(Organic Light Emitting Diode)는 유기물 박막에 양극과 음극을 통하여 주입된 전자와 정공이 재결합(Recombination)하여 여기자(Exciton)를 형성하고, 형성된 여기자의 에너지에 의해서 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상을 이용한 자체 발광형 디스플레이 소자이다. 유기 단분자 OLED가 1987년 Kodak의 Tang에 의해, 그리고 유기고분자 박막을 이용한 OLED가 1990년 Cambridge 대학의 Friend 교수팀에 의해 처음 개발된 이후, 1997년 파이오니아 전자회사에서 단색 OLED를 이용한 디스플레이 시제품을 발표하였고, 그 후 Full Color, 고효율, 장수명 OLED를 구현하기 위한 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다.

OLED는 CRT, PDP, LCD 등의 디스플레이 비해서 제조 공정이 단순하고, 동작 온도 범위가 -30~80 °C로 넓으며, 자체 발광으로 백라이트를 부착할 필요가 없으며, 시야각이 넓고, 응답 속도가 빠르며, 높은 해상도, 경량 및 박형 디스플레이 제작이 가능하다는 많은

Fig. 1. OLED layers.

장점으로 해서 차세대 평판 디스플레이로 각광 받고 있다. Fig. 1의 OLED 기본 소자 구조에서 보이는 것처럼 일반적인 유기 EL의 구조는 양극(anode)/정공 수송층(HTL; Hole Transporting Layer)/발광층(EML; Emitting Layer)/전자 수송층(ETL; Electron Transporting Layer)/음극(cathode)으로 구성된다[3,11,12].

이 소자에 효율을 높이기 위해서는 상기의 구조에 정공 주입층(HIL; Hole Injection Layer)이나 전자 주입층(EIL; Electron Injection Layer), 정공 속박층(HBL; Hole Blocking Layer) 또는 발광 호스트에 도판트(doping agent)를 추가로 사용하기도 한다. 이 소자에 전원이 공급되면 전자가 이동하면서 전류가 흐르게 되는데 음극에서는 전자(electron)가 전자 주입층을 통해 전자 수송층을 거쳐 발광층으로 이동하고, 양극에서는 정공(hole)이 정공 주입층을 통해 정공 수송층의 도움으로 발광층으로 이동하게 된다. 발광층에서는 전자와 정공이 결합하여 여기자(exciton)를 형성하게 되고, 여기자의 이동 확산에 따라 발광이 일어나게 된다. 에너지 전달에 의해서 발광 특성이

Fig. 2. Full color EL display.

정해지므로 소자의 색특성, 효율, 안정성 등은 호스트 및 도판트 물질에 의해서 큰 영향을 받는다. 발광층을 구성하고 있는 유기물질에 따라 발광하는 색이 달라지므로, R,G,B 삼원색을 발하는 각각의 유기물질을 이용하여 Fig. 2와 같이 Full Color를 구현할 수 있다. 발광 재료는 발광 기구에 따라서 일중항 상태의 에너지 전달에 의해 발광하는 형광 재료와 삼중항 상태의 에너지 전달에 의해 발광하는 인광 재료로 구분된다. 여기 상태에서의 일중항 상태와 삼중항 상태가 생길 확률은 각각 25, 75%이다. 따라서 형광을 이용한 발광 재료의 내부양자효율의 한계치는 25%, 인광을 이용한 발광 재료의 내부양자효율의 한계치는 75%이다[3,8,12].

2.2.1 형광 재료[3,11,12]

단일 물질로 발광층을 구성할 경우 분자 간 상호 작용에 의해서 색순도와 효율이 떨어지게 된다. 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 높이기 위해서 발광층을 호스트/도판트 계를 사용한다. Table 4은 대표적인 형광 호스트/도판트 계를 보여 준다.

적색 형광 재료는 Alq₃(Tris-8-quinolinato-aluminum)와 DCJTb [4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)]의 호스트/도판트 계가 사용되고 있으며, DCJTb 계열의 다른 물질도 많이 알려져 있다. 그 외 알려진 적색 형광 재료로는 3-(dicyanomethy-lene)-5,5-dimethyl-1-[(4-dimethylamino)styryl]

Table 4. OLED host and dopant Materials

	B	G	Y	Or	R
Host	 TDK	 Alq-family	 Alq3	 Gaq3	 DCJTb
Dopant	 Perylene, Kodak	 Pioneer	 Mitsubishi	 Mitsubishi	 Mitsubishi
	 Distyrylbiphenyl, Idemitsu	 Mitsubishi

Fig. 3. Phosphorescent host and dopant materials.

cyclohexene(DCDDC), 6-methyl-3-{3-(1,1,6,6-tetramethyl-10-oxo-2,3,5,6,6-tetrahydro-1H,4H,10H-11-oxa-3a-azabenz[de]anthracene-9-yl)acryloyl}pyran-2,4-dione}(AAP), 6,13-diphenylpentacene(DPP), 3-(N-phenyl-N-p-tolylamino)-9-(N-p-styrylphenyl-N-p-tolylamino) perylene(PPA)(PSA)Pe-1, 1,1'-dicyano-substituted bis-styrylnaphthalene (BSN) 등이 보고되고 있다. 녹색 형광 재료는 Alq₃/C545T[10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-benzo-pyran[6,7,8]quinolizin-11-one} 호스트/도펀트계가 사용되며, 그 외 녹색 도펀트로 N,N'-diethylquina-cridone(DEQ), 5,12-diphenyl-tetracene(DPT) 등이 있다. 청색 형광 재료로는 호스트 물질로 DSA(distyrylarylene) 계열의 화합물과 phenylanthracene 계열의 물질이 사용되고 있으며, 도펀트로는 아민이 치환된 DSA 계열과 perylene 계열이 사용되고 있다[3,11,12].

Table 5. Properties and comparison of fluorescent and phosphorescent materials

Materials	color	color coordinate	efficiency (cd/A)	life time (hr)
Fluorescence	R	(0.64, 0.36)	5.0	40,000
	G	(0.30, 0.63)	20	40,000
	B	(0.15, 0.15)	6.0	30,000
Phosphorescence	R	(0.67, 0.33)	12	40,000
	G	(0.31, 0.62)	50	20,000
	B	(0.15, 0.15)	12	-

2-2-2. 인광 재료[1,2,4]

인광 재료로는 일중항 또는 삼중항 여기 상태에서 삼중항 여기 상태로의 계간전이(Intersystem crossing) 또는 에너지 전이가 잘 일어나는 전이 금속이 포함된 유기금속착체를 사용한다. 주로 이리듐(Ir), 백금(Pt), 유로피움(Eu), 터비움(Tb)계 화합물이 알려져 있으며, 그 중에서 이리듐계열이 효율 및 수명 안정성이 우수하다고 보고되어 있다. Fig. 3은 대표적인 인광 호스트/도펀트 계를 나타낸다. 적색 인광 재료로 처음 알려진 재료는 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-12H,23H-porphine platinum(PtOEP)이다. PtOEP 이후, 다양한 이리듐계 적색인광 재료가 보고되고 있으며, 호스트 물질로는 카바졸계 화합물이나 bis(2-methyl-8-quinolino-lato)(p-phenylphenolato)-aluminum(Balq)이 호스트 물질로 사용된다. 녹색 인광 재료로는 fac-tris(2-phenylpyridine)iridium(Irppy₃)가 알려져 있으며, 호스트로는 카바졸계를 주로 사용한다. 청색 인광 재료로는 fac-tris[2-(4,5'-difluorophenyl)pyridine-N, C'3]iridium-(FIrpic)이 잘 알려져 있으며, 호스트로는 실리콘이 들어있는 화합물을 사용한다. Table 5에 형광 및 인광 소자에 대한 색좌표, 효율, 수명을 나타냈다. 인광 재료는 형광에 비해서 효율은 뛰어나나, 수명이 낮은 것이 단점이다. 실용화를 위해서는 고효율, 장수명의 재료를 개발하는 것이 요구된다[3,8,11,12].

2.3 PDP용 색소[1-4,6,11-13]

PDP(Plasma Display Panel)는 기체(Xe, Ne) 방전시 발생되는 플라즈마로부터 나오는 진공 자외선(Vacuum Ultraviolet)을 이용하여 무기 형광체(적색, 녹색, 청색)를 여기 시켜서 나오는 광으로 문자 또는 그래픽을 표시하는 소자를 말한다. Fig. 4는 PDP 구조를 나타낸다. PDP는 전기 에너지, 플라즈마, 진공 자외선, 가시광선의 형태로 여러 에너지변환과정을 거치는데, 각 단계에서 에너지 손실이 발생하기 때문에 세트의 방전 효율이 1% 정도이다. 따라서 다른 디스

Fig. 4. Scheme of PDP display [13].

플레이에 비해서 발광 효율이 상대적으로 낮고, 이미지 표현 능력이 제한적이며, 제조원가가 상대적으로 높은 문제점이 있다. 그러나 최근 가격 및 기술 안정성에 대한 문제점이 보완되면서 40급 이상 대형 TV 시장에서 시장 규모를 확대하고 있다[3,12].

PDP가 최근 LCD, SED(Surface Emission Display), OLED 등의 디스플레이와의 경쟁에서 우위를 점하기 위해서는 고효율화, 고화질화, 저가격화와 관련된 기술 개발이 필요하다. PDP에 사용되는 색소 소재로는 플라즈마 방전시 생성되는 황색(Orange)과 근적외선 파장을 차단하기 위해서 네온 차단(Neon Cut) 또는 오렌지 차단(Orange Cut) 색소와 근적외선흡수 색소(Near Infrared Absorbing Dye: NIR Dye)가 사용되며, RGB 색상을 구현하기 위해서 무기 형광체가 필요하다. 네온 차단 색소는 네온 방전에 의한 황색 발광 파장을 차단함으로써 색 순도를 높이는 기능을 하며, NIR 색소는 850~1100nm 파장 대의 근적외선 영역을 차단함으로써 NIR 레이저를 사용하는 기기의 오작동을 방지시키는 기능을 한다[3,6,8].

Fig. 5는 PDP용 근적외선 흡수 색소, Fig. 6은 네온 차단 색소에 대한 구조를 나타낸다. 근적외선 흡수 색소로는 시아닌(Cyanine)계, 디티올(Dithiol) 금속 착체, 다이모늄(Diimmonium) 계열 등의 화합물이 사용되며 네온 차단 색소는 시아닌, 포피린(Porphyrin) 계열이 사용되는 것으로 보고된다. Fig. 6은 플라즈마 방전시 생성되

Fig. 5. NIR (Near Infrared) absorbing dyes for PDP.

Fig. 6. Neon cutting dyes.

는 황색 발광파장과 NIR 영역이 포함된 스펙트럼과 네온 차단과 근적외선 차단 필름을 사용한 후의 스펙트럼을 보여 준다.

3. 염료 감응형 태양전지[1-3,7,8,12-15]

염료 감응형 태양전지(Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)는 TiO_2 를 주성분으로 하는 반도체 나노 입자, 태양광 흡수용 염료, 전해질, 투명전극 등으로 구성되어 있는, 식물의 광합성 원리를 응용한 전지이다. 이 전지가 기존의 태양전지와 다른 근본적인 차이점은, 기존의 태양전지에서 태양 에너지의 흡수 과정과 전자-정공 쌍이 분리되어 전기의 흐름을 만드는 과정이 반도체 내에서 동시에 일어나는 것에 비해, 태양 에너지의 흡수 과정과 전자 이동 과정이 분리되어 태양 에너지 흡수는 염료가 담당하고, 전하의 이동은 전자의 형태로 반도체에서 담당한다는 것이다[3,7]. 현재 주로 연구되어지고 있는 고효율 염료 감응형 태양전지의 개발은 1980년부터 스위스 로잔에 있는 Ecole Polytechnique Fédérale의 Grätzel 교수의 연구팀에 의해 이루어졌다[14,16]. 그들은 저가의 나노 기공 TiO_2 반도체를 도전성 유리 위에 접착시키고, Ru계 염료 및 I^-/I_3^- 전해질을 사용함으로써 1993년 효율 10% 대의 최고 효율을 지닌 전지를 개발하였다[3,8,14,16]. 이 때문에 염료 감응형 태양전지를 통칭하여 Grätzel 전지라고 부르고 있다. 염료 감응형 태양전지의 기본구조는 Fig. 7에서 보는 것과 같이 샌드위치 구조 속에, 투명유리 위에 코팅된 투명 전극에 접착되어 있는 나노 입자로 구성된 다공질 TiO_2 입자 위에 단분자층으로 코팅된 염료 분자, 그리고 두 전극 사이에 있는 50~100 μm 두께의 공간을 채우고 있는 산화-환원용 전해질 용액이 들어있는 형태를 지니고 있다. 전극은 양쪽을 모두 투명 전극을 사용하기도 하지만, 일반적으로 에너지 효율을 높이기 위하여 태양광이 입사하는 반대쪽 전극은 반사도가 좋은 백금을 사용하고 있다[3,7,14,16].

태양광이 전지에 입사되면 광양자는 먼저 염료분자에 의해 흡수

Fig. 7. General scheme of DSSC [15].

Fig. 8. Dyes for DSSC.

된다. 염료는 태양광 흡수에 의해 여기 상태로 되고 전자를 TiO_2 의 전도대로 보낸다. 전자는 전극으로 이동하여 외부회로로 흘러가서 전기 에너지를 전달하고, 에너지를 전달한 만큼 낮은 에너지 상태가 되어 상대 전극으로 이동한다. 염료는 TiO_2 에 전달한 전자수 만큼 전해질 용액으로부터 공급받아 원래의 상태로 돌아가게 되는데, 이 때 사용되는 전해질은 iodide/triiodide 쌍으로써 산화-환원에 의해 상대 전극으로부터 전자를 받아 염료에 전달하는 역할을 담당한다[7,8,14]. Fig. 8은 DSSC에 사용하고 있는 염료의 구조를 나타낸다. DSSC에 사용되는 염료는 Grätzel 그룹에서 발표한 루테늄계 유기금속착화합물, 순수 유기화합물 색소 등이 알려져 있다. DSSC용 염료가 갖추어야 할 조건은 가시광선 전영역의 폭 넓은 흡수 밴드를 가져야 하며, 나노입자 반도체 표면과 견고한 결합을 하고 있고, 열 및 광에 대한 안정성이 높아야 한다[8,12-15].

지금까지 알려진 염료 중에는 루테늄계 유기금속착화합물이 가장 우수한 것으로 보고되고 있다. 대표적인 루테늄계 염료로는 적색의 N3, N719, 검정색의 N749가 있다. 금속착체계 외에도 쿠마린, 인돌, 시아닌 계열의 색소가 보고되고 있다. 순수 유기물로 된 염료는 금속착체계 염료에 비해서 내후성이 떨어지는 단점을 갖고 있으나, 이러한 문제점이 해결된다면 고가의 금속을 사용하는 금속착체계에 비해서 가격 경쟁력 면에서 우수한 소재가 될 수 있다[3,7,14,16].

4. 결 론

염-안료 산업은 섬유산업과 더불어 70, 80년대에 우리나라 경제 성장을 주도하는 주요 핵심 산업이었다. 그러나 성장 동력이 기존의 자본, 노동 중심에서 지식, 기술로 이행되고 범용 화학제품의 발전 단계가 성숙 단계에 접어들어 따라 노동 집약적이고 장치산업 중심의 기존 산업 생산이 저임금을 바탕으로 하는 중국을 비롯한 동남아 국가로 대부분 전환됨으로 해서 국내 염-안료 산업 및 섬유산업이 다소 침체되어 있는 실정이다. 따라서 이를 극복하고, 새로운 도약의

계기를 마련하기 위해서는 지속적인 신개념의 제품 및 신기술을 시장에 내놓음으로써 고부가가치 첨단 산업 구조로 발전시키는 것이 필요하다. 섬유 산업용 염-안료 개발 외에도 실제 이들 기술을 바탕으로 하는 전자 산업용 색소 소재기술은 해당 산업 경쟁력의 근간이 되며, 해당 제품의 성능과 기능을 좌우하는 핵심 소재이다. 소재 산업은 산업 구조상 전방산업에 미치는 파급 효과가 큰 뿌리 산업이며, 실제 대일 무역 적자의 상당부분이 핵심 기초 소재 및 부품 소재의 수입에 기인한다. 광 및 광화학 반응을 이용하는 정보 전자, 광전 변환, 의료용 화학 소재 및 관련 산업에는 광 및 광화학 반응에 대응하는 색소가 핵심 소재로 사용된다. 일본, 미국, 유럽 등 선진국의 경우 정보전자 산업 및 관련 산업이 앞서 발달된 관계로 이들 산업에 응용되는 색소에 대한 원천 특허를 거의 선점하고 있는 상태이다.

관련 시장에서의 국가경쟁력을 유지하기 위해서는 해당 산업의 핵심 소재인 색소에 대한 원천 핵심 기술 확보가 필수적이며, 이를 위해서는 염-안료 산업 종사자를 중심으로 국가적인 지원 아래 산학연이 연계하여 지속적이고 과감한 연구개발이 이루어진다면 세계 시장을 선도하는 핵심 색소소재가 개발될 것으로 판단된다.

References

1. Zollinger, H., *Color Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, New York, NY(2003).
2. Tokita, S., *Organic Colorants for Electronics*, CMC(1998).
3. Kim, S. H., *Functional Dyes*, Elsevier, Oxford(2006).
4. Nakazumi, H., *Functional Dyes in Advanced Technologies*, CMC (2003).
5. Gregory, P., *High-Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum Press, New York(1991).
6. Matsuoka, M., *Infrared Adsorbing Dyes*, Plenum Press, New York (1990).
7. Avakawa, H., *Recent Advances in Research and Development for Dye - Sensitized solar cells*, CMC(2001).
8. Hunger, K., *Industrial Dyes*, Wiley-VCH(2003).
9. Haughland, R. P., *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals* 6th ed., Molecular Probes Inc., (1996).
10. Mody T. D. and Sessler, J. L., *Texaphyrins: a New Approaches to Drug Development*, *J. Porphyrins. Phthalocyanines*, **5**, 134-142(2001).
11. Sato, Y., *Organic Electroluminescence Materials and Technologies*, CMC(2004).
12. Nalwa, H. S. and Rohwes, L. S., *Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices. vol. 1 : Organic Light Emitting Diodes*, American scientific publishers(2003).
13. http://www.hitachi-hitec.com/global/science/fl/fl_acc_2.html.
14. Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Humphry-Baker, R., Miller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. and Gratzel, M., Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382-6390(1993).
15. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fd/Dye_Sensitized_Solar_Cell_Scheme.png.
16. Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Liska, P. and Gratzel, M., Investigation of Sensitizer Adsorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Solar Cell, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8981-8987(2003).