

GOVP1200617617

2005 Tech-Issue



Emerging S&T Report

공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

홍재민 · 이혁재

T0014693

머 리 말

21세기는 지식과 정보가 그 국가의 경쟁력을 좌우하는 지식 기반 산업사회로 나아가고 있으며, 최고가 아니면 살아남을 수 없는 무한경쟁시대가 되어가고 있습니다. 이러한 변화 속에서 각 국가에서는 미래 유망기술(Emerging Technology)을 선정하여 국가 역량을 집중함으로써 차세대 국가경쟁력을 확보하려는 여러 가지 노력을 기울이고 있습니다.

최근 우리나라에서도 미래 유망기술에 대한 관심이 어느 때보다도 증대되고 있는 가운데, 한국과학기술정보연구원에서는 과학계량학적인 방법으로 미래 국가 유망기술을 예측하기 위한 일련의 연구를 수행하고 있습니다.

본 보고서는 과학기술정보데이터베이스(SCIE)에서 최근 6년간 분야별 피인용도가 높은 핵심논문들을 가지고 정보계량학적인 분석을 행하여 선정된 핵심 유망 연구영역에 대해 관련 국내전문가들의 자문을 토대로 작성된 R&D 동향보고서입니다. 본 보고서가 관련 과학기술정보를 국내에 확산시키고, 미래 국가유망기술의 전략적 육성을 위한 연구개발 활동에 작으나마 도움이 되었으면 합니다.

마지막으로 본 보고서를 집필한 저자들의 노고에 감사드리며, 본고의 내용은 한국과학기술정보연구원의 공식의견이 아님을 밝혀둡니다.

2005년 12월

한국과학기술정보연구원

원 장 **조 성 화**

목 차

제1장 서론	1
1. 연구의 배경	1
2. 연구의 방법	2
제2장 기술의 개요	3
1. 전도성 고분자 : "A Synthetic Metal"	3
2. 고분자 전기 발광 디스플레이	5
3. 유기/고분자 복합재료를 이용한 태양전지	6
4. 현안 및 법적 규제 사항	6
제3장 국내외 기술개발동향	9
1. 해외 기술 개발 동향	9
2. 국내 기술 개발 동향	29
3. 특허 동향	33
4. 시장 동향 분석 및 사업성	38
제4장 결론 및 제언	43
1. 기술적 파급효과	43
2. 경제적 파급효과	44
3. 사업매력도 평가	44
4. 국내 기술개발의 방향성 제시	45
5. 제도, 정책적 제언	46
6. 종합 평가 및 결론	46
참고문헌	49

여 백

표 목차

〈표 3-1〉 고분자계와 저분자계 유기발광재료의 비교	17
-------------------------------------	----

그림 목차

〈그림 2-1〉 도핑 메카니즘과 관련 응용분야	5
〈그림 3-1〉 Novel Prize in Chemistry 2000	9
〈그림 3-2〉 저분자 및 고분자 유기EL의 적층 구조	11
〈그림 3-3〉 폴리플루오렌	14
〈그림 3-4〉 비공액 고분자 (인광 계열) 발광 재료의 대표적 구조	16
〈그림 3-5〉 PPV와 C60의 유도체를 이용하여 Interpenetrating networks of Donor/acceptor heterojunction을 유도한 Sariciftci의 유기태양 전지	20
〈그림 3-6〉 Alivisatos 그룹에서 발표한 CdSe Nanostructure를 이용한 유기 무기 하이브리드형 태양전지	21
〈그림 3-7〉 Dye-sensitized (Grätzel-type) Solar Cell	21
〈그림 3-8〉 IPN donor/acceptor network에서의 Bulk Heterojunction 형성과 이에 따른 photo-induced energy transfer	22
〈그림 3-9〉 Planar, mixed, bulk heterojunction	23
〈그림 3-10〉 MDMO PPV/C60 필름의 surface morphology	24
〈그림 3-11〉 MPlI-based liquid 및 gel을 이용한 DSSC의 photocurrent density-voltage 특성	28
〈그림 3-12〉 프린팅 프로세스 예시도	30
〈그림 3-13〉 OLED분야 국내특허 주요 전체출원인	34
그림 3-14〉 OLED소재의 기술분야별	35

〈그림 3-15〉 OLED 관련 클러스터별 특허출원 수의 연도별 변화	36
〈그림 3-16〉 염료감응형 태양전지	37
〈그림 3-17〉 PMOLED Revenue by application	39
〈그림 3-18〉 AMOLED Revenue by application)	40
〈그림 3-19〉 OLED manufacturing capacity 현황	40
〈그림 3-20〉 World photovoltaic module production	41
〈그림 3-21〉 Laboratory-scale photovoltaic device의 효율 향상 추이	41



제 1 장

서 론

1. 연구의 배경

- 21세기 지식기반사회에서 과학기술경쟁력은 국가경쟁력의 원천이며, 이에 세계 각국들은 미래의 경쟁에 살아남기 위해 핵심기술과제를 선정하여 연구개발에 박차를 가하고 있음.
- 우리나라 과학기술부도 2005년 6월 ‘미래국가유망기술위원회’를 구성하여 ‘과학기술예측조사(2005-2030)’ 결과(2005년 5월, 국가과학기술위원회 보고)에서 도출된 기술후보군을 바탕으로 『미래 국가유망기술 21』을 선정하여 발표한 바 있음.
- 또한 한국과학기술정보연구원(KISTI)에서는 2005년 SCIE 논문데이터베이스를 이용한 정보계량학적 분석을 통해 『미래 유망연구영역 선정연구』를 시도하였으며, 본 보고서는 그 결과에 기초하여 최근 2~3년간 논문의 인용도가 급속히 높아지고 있는 유망 연구영역을 중심으로 기술논평 형식으로 풀이한 심층적 Expert Review임.

2 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

2. 연구의 방법

- 한국과학기술정보연구원에서는 SCIE 데이터베이스에 등록된 논문(1999~2005년 상반기까지 발표된 논문) 중에서, 각 연도 및 각 분야별(저널분류 22분야)로 피인용수가 상위 1%인 고인용 논문(HCP: Highly cited papers)을 추출하고 공인용분석(Co-citation analysis) 및 동시단어분석(Co-word analysis) 등의 과학계량학적 방법들과 전문가 평가(Expert evaluation)를 통해 ‘미래 유망연구영역’을 도출하였다.
- 상기 도출된 미래 유망연구영역 중에서 통계학적 방법으로 최근 논문의 인용도가 급격히 상승하는 연구영역을 과학기술 분야별로 추출하여 본 테크이슈 보고서의 주제로 삼았다.
- 본 보고서는 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술 분야에 있어서 최근 많이 발표되고 있는 논문들을 종합하여 관련 분야 연구에 대한 기초 지식과 함께 세계적인 연구동향을 개괄적으로 살펴보고, 미래 핵심기술로 자리잡기 위한 연구개발 전략을 제시하였다.

제2장

기술의 개요

1. 전도성 고분자 : "A Synthetic Metal"

○ 전자소재로서의 고분자의 역할 변화

- 반도체 소자의 패키징 재료, 포토레지스트 등으로 사용되는 고분자 전자소재의 경우 우수한 절연성과 낮은 유전상수와 같은 반도체 특성과 가공성이 중요시되어 왔다.
- 1977년 폴리아세틸렌(polyacetylene)의 화학적, 전기화학적 방법에 의한 p-형 및 n-형 도핑이 금속 수준의 전기 전도도를 보인다는 보고^[1] 이후로 현재까지 전도성, 혹은 반도체의 고분자에 대한 연구는 비약적인 발전을 거듭하고 있다.
- 초기 연구단계의 전극소재로서의 응용, 비선형 광학재료, 유기물질을 이용한 전기발광소자, 접거나 말 수 있는 차세대 플라스틱 디스플레이, 광여기 전하이동현상을 이용한 유기박막태양전지에의 응용에 이르기까지 다양한 분야에서 연구 및 기술개발이 진행되고 있다.

○ 금속과 실리콘 등의 반도체를 대체

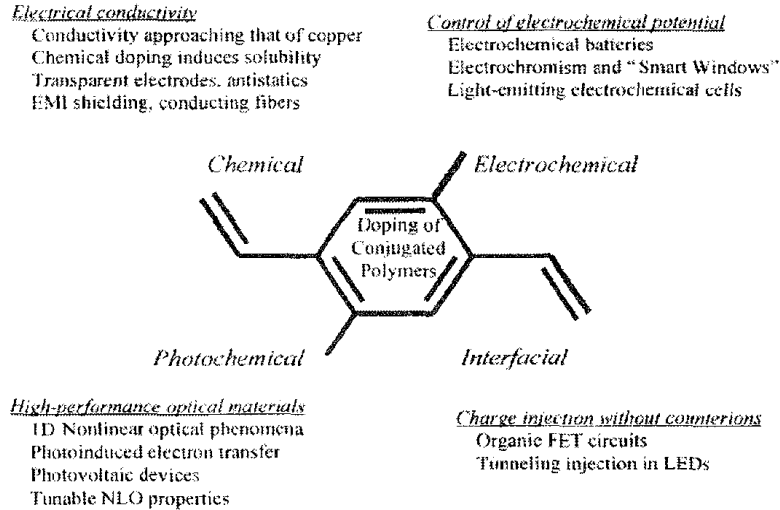
4 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

- 기존의 metal, semiconductor(실리콘 등)를 가공하여 전자소자를 제작하기 위해서는 수차례의 etching 과정이 필요한 photolithography가 필수적이다. 이의 공정 단계에 필요한 step 수 증가는 cost의 증가를 가져오게 되어 차세대 대면적 디바이스의 가격을 상승시키는 요인이 됨.
- Conjugated Polymer를 사용하는 경우 성형물/박막의 유연성 등의 성질이 우수하고 용액공정을 사용하여 소자를 제작할 수 있는 이점이 있으나, 고해상도의 패턴을 얻을 수 있는 경제적인 공정이 아직 개발되어 있지 않다는 문제점이 있다.

○ Conjugated Polymer의 도핑

- 전도성 고분자와 보통의 일반적이 고분자를 구분하는 가장 중요한 특성인 "doping"은 미량의, 일반적으로 10% 미만의 첨가물에 의해 전기/전자, 자기, 광학적, 그리고 구조적 특성이 급격하게 변화되는 현상으로 전하 전달(charge transfer)에 의한 화학적 도핑, 전기화학적 도핑, 광화학적 도핑, 그리고 counter-ion 없이 전하주입이 이루어지는 계면현상적인 도핑으로 구분될 수 있다. <그림 2-1>에 이러한 도핑의 메카니즘과 이에 연관된 응용분야를 도시하였다.

<그림 2-1> 도핑 메커니즘과 관련 응용분야^[2]



2. 고분자 전기 발광 디스플레이

○ 반도체 고분자를 이용한 유기전기발광소자의 발전

- 1990년 영국 캠브리지대학의 Cavendish Laboratory에서 도핑을 시키지 않은 반도체 공액고분자인 poly(1-4-phenylenevinylene)의 박막에 전기를 흘렸을 때 빛을 발하는 현상을 보고하였다.^[3]
- 경량, 박막, 자체발광, 저전압 구동, 빠른 응답 시간 등의 특성과, 저분자형 유기물질을 이용하는 유기발광소자에 비해 제작이 용이한 (용액공정) 장점이 있다.

6 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

3. 유기/고분자 복합재료를 이용한 태양전지

○ 고분자 박막형 유기태양전지

- Polyphenylene 유도체에 Fullerene을 첨가한 복합재료를 이용하여 고효율 광여기 전하이동 현상을 측정하였으며, 이는 효율적인 고분자 태양전지의 제작을 위한 기폭제가 되었다.^[4]
- 고분자와 유기용해성 Fullerene 유도체를 블렌드하여 단색 여기광 하에서 2.9%의 에너지 전환 효율을 갖는 고분자 태양전지를 보고한 바 있다.^[5]
- 고분자 고유의 공정성을 갖는, 다시 말하여 용액공정으로 박막이 도포 가능하고 상온에서의 소자 제작이 용이하며, 대면적, 유연기판에 적용이 가능한 태양전지 및 광전소자를 개발하기 위한 연구가 국외의 여러 연구 그룹에서 이미 활발히 이루어지고 있다.

4. 현안 및 법적 규제 사항

- 유기전기발광소자의 경우 법적 규제사항으로 개발이 가속화되는 사안은 없으며, 디스플레이의 초박화, 경량화, 유연성 등 미래 핵심기술로서의 장점을 두루 갖추고 있어 사업성과 기술진보성의 파급효과가 모두 우수한 것으로 평가될 수 있다. 유리기판을 이용한 디스플레이의 제한을 넘어서, 경제적이고 내구성이 강하며 곡면 등에 자

제2장 기술의 개요 7

유롭게 설치할 수 있는 유연 디스플레이 장치는 차세대 정보표시소자의 유망기술 분야로 강력하게 제시되고 있다. 이동의 편의성을 위한 경량과, 이동 중 발생할 수 있는 충격에 둔감(robust)해야 한다는 기술적 요구와 함께 시장 확대를 위한 생산 단가의 인하는 매우 중요한 문제로 대두되었다. 따라서 고분자 소재를 사용한 OLED의 장수명, 고효율화는 현재의 저분자 소재 위주의 유리기판 OLED를 대체하여 향후 flexible display 및 electronic device의 실용화를 위한 가장 중요한 기술 분야 중 하나이다.

- 유기태양전지의 경우 화석연료의 고갈에 따른 에너지 문제를 기본 전제로 하여, 1990년 초 대두되었던 이산화탄소에 의한 온실효과의 심각성과 1997년 일본 교토에서 지구 온실화 방지를 위한 이산화탄소 발생량의 규제를 위한 교토의정서(Kyoto Protocol)는 그린 에너지의 필요성과 함께 태양전지의 상용화를 가속화시키는 계기가 되었다. 미래 에너지원인 태양전지의 상용화가 가속화됨에 따라 저가격 고효율 실용화가 가능한 염료감응 나노결정 태양전지, 고분자 bulk heterojunction 및 유기적층 박막형의 태양전지 개발이 국내 나노기술 발전 및 대체에너지 산업 발전에 큰 보탬이 될 것으로 생각된다.

여 백

제3장

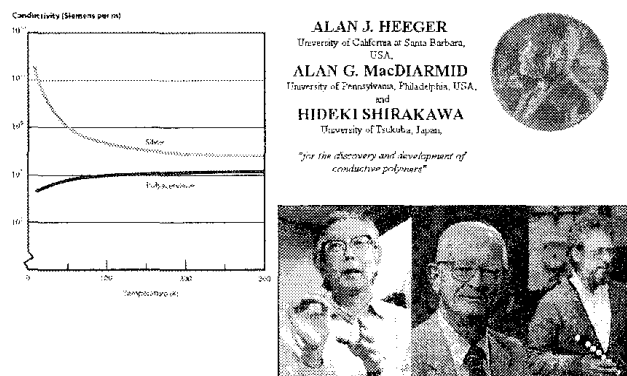
국내외 기술개발동향

1. 해외 기술 개발 동향

○ 고분자 유기EL의 개발 동향

- 오늘날의 고분자 유기 EL재료의 기본은 공역계 고분자다. 공역계 고분자는 <그림 3-1>의 Heeger, MacDiarmid, Shirakawa에 의한 폴리아세틸렌의 연구^[1] 이래 언제나 재료과학계에 화제를 제공해 왔다. 유기물의 상식을 초월한 도전성에 이어 비선형 광학특성이 주목을 받아, 보다 다루기 쉬우며 도핑이 되지 않은 고분자를 목표로 용액프로세스가 가능한 전구체를 경유하는 poly(phenylene vinylene), PPV가 합성되었다.

<그림 3-1> Nobel Prize in Chemistry 2000

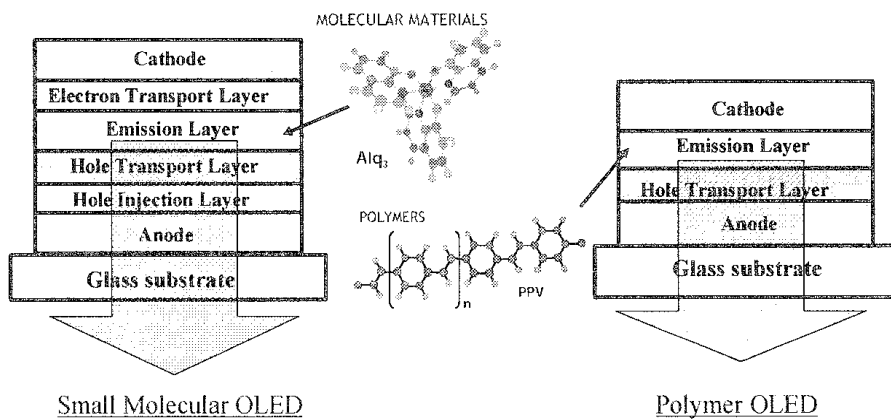


10 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

- 오늘날까지 15년 정도의 연구 기간 동안 그 특성은 급속히 개선되어 왔다. 고분자 유기 EL이 캠브리지대학에서 개발되었을 당시에는 외부양자효율은 0.1% 이하, 수명은 몇 분이었다고 한다. 지금은 첨단재료에서는 5%를 넘으며, 수명은 수만 시간에 달한다. 앞으로의 발전 전망을 예측하여 볼 때 몇 년 안에는 대형TV에의 응용도 가능해질 것이다.
- 고분자 유기 EL은 인쇄법에 의한 패터닝이 가능하다는 장점을 가져, 대형TV패널, 플렉시블 디스플레이에 특히 유리한 재료이다. 또한 현상태의 재료들의 성능 범위에서도 고분자 유기 EL의 원래의 장점, 즉 프로세스가 쉽고 대면적화에 적합하다는 이점을 생각해, 백라이트나 광원, 장식조명에의 응용전개로도 조금씩 움직이고 있다. 2002년에는 필립스사가 Covion사에서 개발한 고분자 유기 EL재료를 이용한 인디케이터를 부착한 면도기가 발매되었다.
- 고분자 유기 EL에서는 <그림 3-2(a)>에 보이는 것처럼, 저분자 유기 EL에 비해 소자를 구성하는 층수가 적다. 이로 인해 구동전압이 낮고 소자형성이 쉬운 반면에 재료개발에서 모노머의 설계, 중합과정 설계, 공중합체의 제작 등 재료개발 과정이 매우 복잡하여 고분자재료의 고순도화가 어려운 등이 난점으로 판단되어 왔다. 또한, 소자수명의 개선에 대해서도 고분자형의 소자에서는 불량해석 및 소자의 모델화가 어렵다고 판단되어 왔다. 저분자 유기 EL에서는 <그림 3-2(b)>에서처럼 전자주입, 전자수송, 홀 수송 등의 기능이 다

층막으로 분리되어 각각의 기능 특성에 의해 소자의 구동이 이루어지는 형태로 되어 있다. 이에 비해 고분자 유기 EL에서는 발광 고분자재료가 몇 가지의 기능을 겸할 필요가 있기 때문에, 최적설계가 어렵다고 생각되어진다.

<그림 3-2> 저분자 및 고분자 유기EL의 적층 구조



- 최근의 저분자소자의 급속한 특성과 수명개선은 소자의 이해(디바이스 물리)와 그에 기초한 재료 최적화에 힘입은 바 크다. 저분자 유기 EL에서는 각 층의 기능 분리가 진행되어, combinatorial engineering을 통해 디바이스의 물리적 현상을 이해하고 각각의 층을 구성하는 재료의 최적화가 진행되고 있다. 이에 비해 고분자 유기 EL에서는 발광고분자의 단일 층에 코팅을 통한 필름 형성성을 높이는 역할, 전하 주입 및 수송능력, 여기자 발생과 발광 등의 여러 기능이 집적화되어 있기 때문에, 저분자 유기 EL과 같은 combinatorial적인 해석수법을 취하기 어렵다는 약점이 있다. 그럼에도 불

12 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

구하고, 본래 고분자와 저분자 모두 기술적으로는 밀접하게 얽혀 있어, 저분자 유기 EL재료에서 전개되는 인광 발광재료나 엑시톤 밀폐 등의 새로운 개념 등은 고분자 유기 EL재료에도 벌써 전개되고 있으므로, 기존의 고분자 유기 EL의 난점은 급속하게 해결되고 있다고 할 수 있다.

○ 유기EL용 공액/비공액 고분자 소재 현황

- Polyfluorene계 재료 : Fukuda와 공동연구진에 의해 처음 얻어진 PF(폴리플루오렌)계 고분자 <그림 3-3>는 9-alkyl 혹은 9,9-alkyl-fluorene 계로 출발하였으나 초기에는 분자량이 높고 순수한 고분자를 합성하기가 용이하지 않았다. 이는 캠브리지대학에서 발단한 벤처기업 Cambridge Display Technology (CDT)사를 중심으로 개발되었으며, 이후 Dow Chemical사 (브랜드명 : Lumation, 현재는 Sumitomo 화학에 합병)의 연구에 의해 Suzuki coupling 방법에 의한 고분자량, 고순도의 재료들의 합성이 가능하게 되면서 많은 종류의 발광 재료들이 보고되기 시작하였다.^[6] Poly-Spiro-Fluorene(폴리스파이로 플루오렌)계 재료는 Covion사(현재는 Merck 소속)에서 개발되고 있으며, 상하 2개의 플루오렌 고리가 직교한 부피가 큰 모노머 유닛을 특징으로 한다. 이로 인한 입체장해 효과는 방향고리의 스택킹을 불가능하게 해, 고분자 사슬의 회합을 막아, 화학안정성과 색도좌표 온도안정성에 기여한다. 또한, 유리전이온도가 높기 때문에($T_g=160\sim 230^{\circ}\text{C}$) 막의 열 안정성이

높다. 나아가, 측면사슬인 플루오렌 고리를 색도조정과 전하수송능력 개선에 이용할 수 있다는 점도 뛰어나다. PF계 고분자는 뛰어난 발광재료로서, 호모폴리머계 재료는 청색발광을 나타내며 이후 여러 가지 공중합체가 합성되면서 황, 녹, 적색에 이르기까지 장수명의 재료가 보고되고 있다. 따라서 풀컬러용 RGB삼색의 조색이 가능해졌으나, 녹색 재료의 색도와 청색 재료의 색도와 수명이 과제이다.

- Poly(phenylene vinylene)계 재료 : PPV 유도체의 합성은 1968년 Wessling group에 의해 처음 발표되었으나 soluble precursor를 코팅한 후 열 제거 반응에 의해 박막을 형성해야 하는 등의 까다로운 조건으로 인하여 이후 용해도가 높은 고분자량 재료 쪽으로 연구가 진행되었다. 1991년 Heeger group에 의해 발표된 MEH-PPV는 최소 두개 중 하나의 알킬기를 길거나 bulky하게 치환시킨 구조가 여러 가지의 유기용매에 용해도가 높다는 결과를 암시하였고, bulky한 알킬 사슬 도입은 PPV의 chain ordering을 방지하여 발광 파장을 적색 쪽으로 변화시킨다는 사실을 밝혔다. 이후에는 합성 및 공정의 용이성을 갖는 고분자의 개발 쪽으로 연구가 이루어져 왔으며, 전하 수송체의 밸런싱, 전력효율, 구동수명의 개선, 발광 파장의 변화를 위한 노력도 함께 진행되고 있다. 발광 색깔은 녹색(G), 황색(Y), 주황색(O), 진홍색(OR)이다.^[7] 대표적인 황색(Y)재료에서는 발광스펙트럼이 넓기 때문에 컬러필터로 분광을 해 R과 G의 표시도 가능하며, 고분자 유기

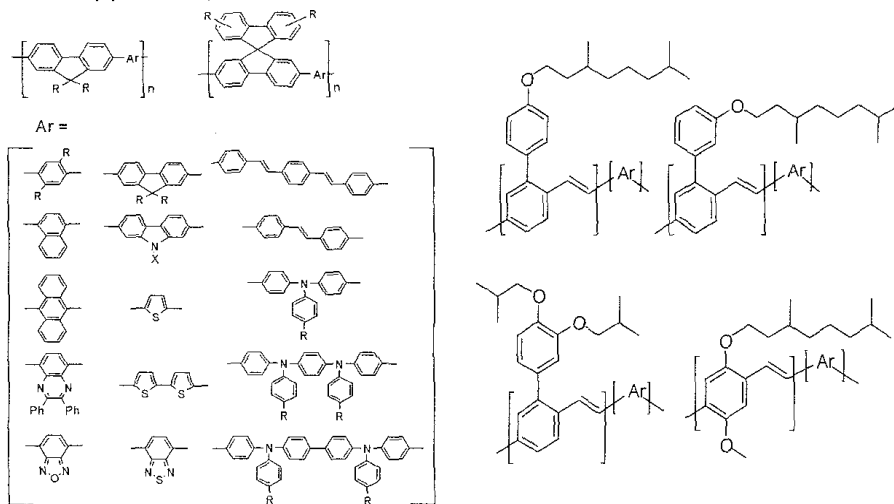
14 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

EL 재료 중에서도 가장 긴 수명을 갖는 재료 중 하나이다. 현재 PPV계 재료는 실제에 이용되고 있는데, Covion사의 Super Yellow라는 상품명의 재료가 필립스사 면도기의 인디케이터 발광재료에 이용되고 있다. 이는 2.7V에서 100Cd/m², 6V에서 10,000Cd/m²의 휘도를 내며 16lm/W의 피크효율, 10,000시간 이상의 작동수명 (100Cd/m² 기준)을 보인다. 필름 형성 특성도 아주 우수하므로 스펀코팅, 잉크젯과 기타 인쇄법에도 사용 가능한 재료다. 표시기, 안내판, 각종 표시 등의 대면적, 단순표시에의 응용 전개가 예상된다. 이 분자 구조에서 청색(B)발광은 어렵다.

<그림 3-3> 폴리플루오렌

(a) 및 폴리페닐렌비닐렌

(b) 계 고분자 발광재료



- Poly(phenylene)계 재료 : poly(1,4-phenylene), PPP는 고분자 발광 소자로 사용될 수 있는 또 하나의 공액 고분자계인데 분자의 밴드갭(band-gap, E_g)이 넓

으므로 폴리플루오렌계 고분자와 함께 주로 청색 발광 재료 쪽의 연구가 많이 진행되었다.^[8] PPP도 PPV와 마찬가지로 유기 용매에의 용해도가 낮아 precursor에 의한 PPP합성 및 bulky한 치환체를 도입한 PPP의 합성 등의 방향으로 연구가 이루어지고 있다.

- 비 공역고분자계 재료 : 저분자 유기재료에서는 발광 효율 향상을 목표로 인광 발광재료의 개발이 활발하다. 고분자인광 발광재료도 개발이 진행되고 있다. 현재 이루어지고 있는 것은 밴드갭이 넓은 고분자재료를 호스트로, 인광 발광재료를 게스트에 이용한다. 공역계 고분자에서는 일반적으로 Eg가 작기 때문에, 특히 청색(B)발광 인광게스트의 호스트에는 쓰기 어렵다. 또한, 주사슬이 단결합으로 구성되는 일반 비닐폴리머에서는 Eg가 너무 커, 전하의 주입이 곤란하다. 비교적 Eg가 낮은 비닐폴리머인 poly(vinyl carbazole):PVK를 이용한 예가 보고되고 있다. 단순히 저분자 인광 발광재료를 PVK 안에 용해 분산시킨 것, 측면사슬에 통합시킨 것 등이 시도되고 있다. 발광효율은 인광재료의 특성을 살린 좋은 결과가 얻어지고 있지만, 현재로서는 구동전압, 고휘도 발광시의 효율저하, 소자수명 등의 과제가 있어, 실용재료는 아직 실현되고 있지 않은 형편이다.

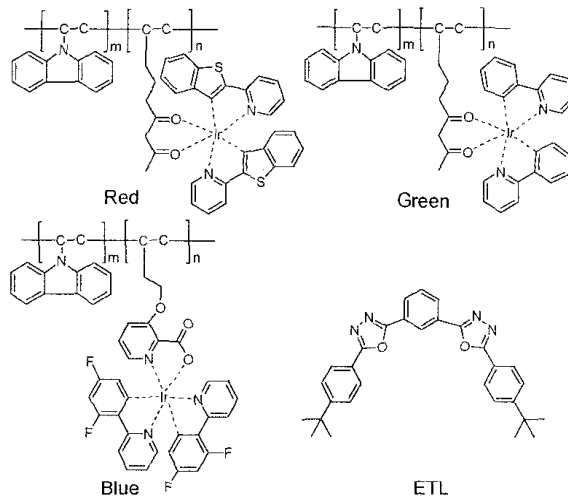
○ 고분자 유기EL 소자의 당면 과제

- 발광색(컬러) : 풀컬러용 RGB재료의 발광색도는 거의 실용 가능한 영역에 도달했다고 말할 수 있을 것이다.

16 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

모노컬러용으로는 황색(Y), 주황색(O), 녹색(G)재료가 실용 가능한 성능을 갖기에 이르렀다. 하늘색(sky/light blue)도 용도에 따라 사용이 가능하다.

<그림 3-4> 비공액 고분자 (인광 계열) 발광 재료의 대표적 구조



- 또한 표시 외에 조명용도에서도 백색(white)발광재료가 기대를 모으고 있다. 저분자 유기 EL에서는 2층(B와 Y)구성이 많은데, 고분자 유기 EL에서는 단일층의 white 개발도 진행되고 있는데, 구동전압, 프로세스 관점에서는 고분자가 저분자에 비해 유리하다. 저분자계에서는 발광색이 다른 2색의 발광재료를 섞으면 발광 에너지가 작은 쪽으로 여기자 에너지이동이 일어나, 단파장재료의 발광이 관찰되지 않고 장파장성분만이 발광하는 경우가 많다. 고분자에서는 발광색이 다른 두 종류의 고분자를 혼합해도 고분자 사슬간 에너지이동이 적기 때문에, 두 종류의 발광이 병존해 관측된다. 이 때문에, 황색(Y)과 청색(B)의 두 종류의 발광고분

자를 혼합해 백색(W)을 얻을 수 있다. 일반적으로 고분자 혼합물에는 마이크로 레벨의 상분리가 일어나, 혼합용액에서의 제막프로세스나 막 온도에 따라 막 표시 면이 거칠어지거나 색이 변하는 경우가 있기 때문에, 블록폴리머화, 코폴리머화 하는 방향으로 개량될 것이다. 고분자 유기 EL의 백색발광재료개발은 프로세스의 용이성 때문에 가격압력이 높은 조명용도에는 앞으로 점점 더 가속도가 붙게 될 것이라 생각된다.

- 발광효율 : 전항에서 소개한 공역계 고분자에서는 구동전압은 2~4V (~100 Cd/m²)로 저분자계에 비해 낮아, 액티브 매트릭스구동에는 유리하다. 실용적 수명을 가진 재료의 전류효율(Cd/A)은 적색(R)이 2~5, 녹색(G)이 10~15, 청색(B)이 3~7이다 (표 1 참조,^[10]).

<표 3-1> 고분자계와 저분자계 유기발광재료의 비교

		고분자	저분자 (형광)	저분자 (인광)
재료	네알상	높다	낮다	낮다
	제조 방법	도포	증착	증착
	순도	낮다	높다	높다
	구조	단층(또는 이중구조)	적층	적층
특성	효율 (Cd/A)	R : 2~3 G : 10~15 B : 3~4	R : 5~6 G : 12~13 B : 5~6	R : 12~13 G : 25~30 B : -
	반감 수명 (H)	R : >5000 (300)* G : >5000 (500)* B : >2000 (200)*	R : >20000 (300)* G : >10000 (500)* B : >10000 (200)*	R : >20000 (300)* G : >10000 (500)* B : - (200)*

18 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

- 수명 : 현재 수명문제는 저분자, 고분자를 불문하고 유기 EL 전체의 최대 과제다. 그러나, 수명을 지배하는 원인에 대해서는 충분히 밝혀져 있지 않은 것이 현상이다. 소자가 수백 nm의 박막적층소자이면서 각 층은 전극을 제외하면 구성원소에서도 구별하기 어려운 유기층이기 때문에 유효한 화학분석수법이 부족한 것이 해석을 더디게 하는 원인 중 하나다. 유기 EL의 약화기구로는 썬 불량 등 외인성 문제를 제외하면 디바이스본체의 약화요인으로는 아래에 기술한 세 가지의 요인을 주로 들 수 있을 것이다.

가. 발광재료의 화학변화

- 최근에 PEDOT에서 고분자발광층으로의 S 혹은 SO₂기의 확산으로 인해, 고분자가 가교 내지 용매 난용성으로 변화해 발광효율이 떨어진다는 보고가 있었다.

나. 전하수송재료(PEDOT:PSS)의 화학변화

- 아직 상세한 화학적 해석은 없는 것 같지만 전기 이온종의 마이그레이션 문제가 우려된다. 발광고분자의 방향족 용매용액을 적층으로 도포할 수 있는 것이 조건이 되는데 새로운 전하수송재료의 탐색개발도 필요하며 현재 미국의 듀폰트(Du Pont)사에서 개발한 정공수송재료는 기존의 PEDOT:PSS에 비해 세 배 이상의 소자 수명과 높은 발광효율을 보고하고 있다.^[11]

다. 각 층 계면의 약화

- 현재 RGB 삼색을 비교하면, 청색(B)의 수명이 짧다. B에서는 밴드갭(E_g)이 크므로 적색(R)이나 녹색(G)에 비해 특히 전자주입장벽이 높다. 이로 인하여 폴리머/음극 계면의 영향을 더 받기 쉬우므로 표면상태와 의도되지 않은 전하의 계면에서의 축적, 화학 반응 등에 의해 소자의 수명과 발광특성이 크게 변화한다. 청색고분자 소자의 수명 약화는 음극에서의 전자주입이 부족한 경우 심해지는 것으로 생각된다.^[12]

이를 방지하는 대책으로는, 음극과 발광고분자의 계면에 매우 얇은 유전체층을 두어 그 분극을 통해 음극전자레벨(작용함수)과 발광고분자의 LUMO 레벨을 가깝게 해 주는 방법과 무기반도체소자에서와 같은 계면 안정화층 도입($n+(p+)$ 접합층) 등을 들 수 있다.

○ 유기/고분자 복합재료를 이용한 태양전지

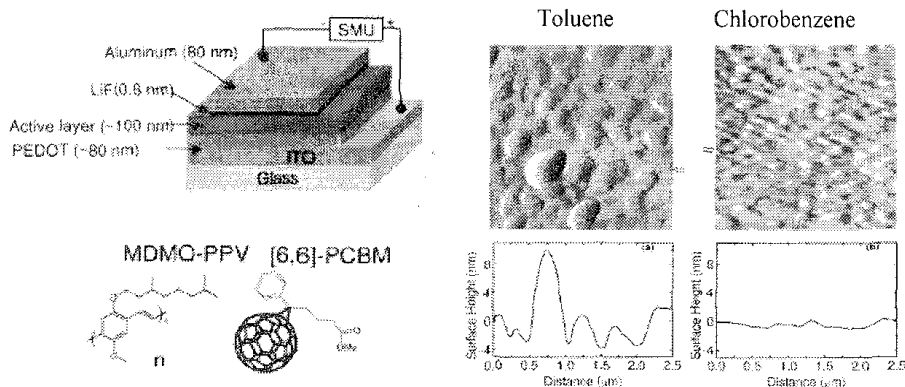
- 유기 색소·금속 산화물 복합 태양전지는 코닥사의 Tang 박사에 의한 copper-phthalocyanine과 페릴렌(perylene) 색소를 혼합막으로 만들어 유기 박막 태양전지(변환효율 ~1%)에서 시작되었다.^[13] 최근의 연구 성과에서는 Sariciftci 박사 등의 플라렌 유도체 분자와 폴리파라페닐렌비닐렌 유도체(~2.5%)^[14], (<그림 3-5>), Alivisatos 박사 등의 폴리티오펜 유도체와 세렌화 카드뮴(CdSe)으로 구성되는 태양전지(변환효율

20 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

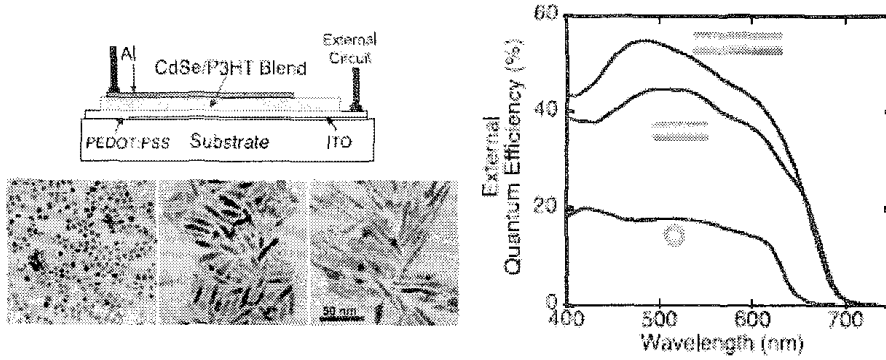
1.7%, <그림 3-6>^[15]의 개선된 변환효율이 주목받는데 모두 전자 전달계 색소와 정공 수송 색소 물질을 모두 혼합해 벌크 내 3차원 다공질 헤테로 계면에서의 전하 분리 효율 향상에 성공하였다.

- 염료 감응형 유기 태양전지는 빛 에너지를 받으면 전자를 방출하는 염료를 이용한 것으로, 방출된 염료가 반도체 속으로 들어가서 전기를 발생시키는 원리로 작동된다. 이러한 유기 태양전지가 처음 선보인 것은 1991년 스위스 그레첼 그룹이 만든 염료감응 태양전지이다. 그레첼 그룹이 만든 유기 태양전지는 위에 기술한 유기 색소·금속 산화물 복합 태양전지에 비해서는 효율이 높으나, 기존의 실리콘 태양전지보다는 비용면에서 저렴한 대신 효율이 낮은 것이 단점이었다. 실리콘 태양전지가 10-30%의 에너지 전환율을 내는데 비해 유기 태양전지의 효율은 아직 11%에 머무르고 있는 실정이다 <그림 7>.^[16]

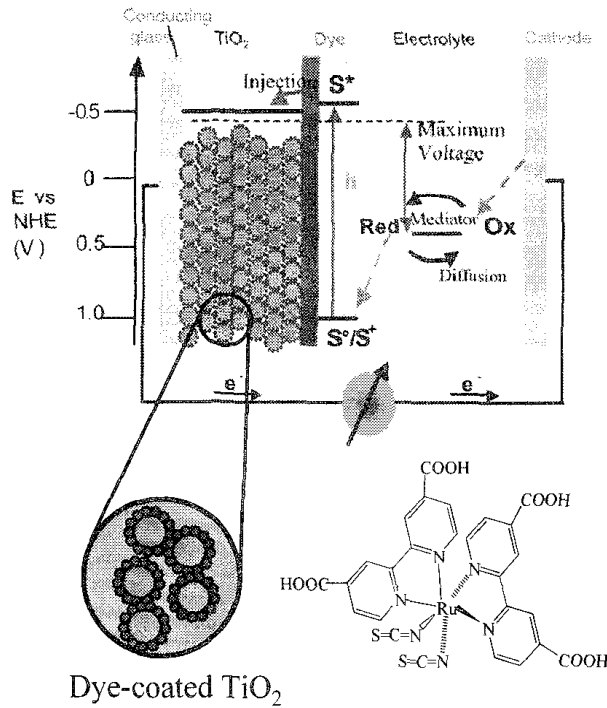
<그림 3-5> PPV와 C60의 유도체를 이용하여 Interpenetrating networks of Donor/acceptor heterojunction을 유도한 Sariciftci의 유기태양전지



<그림 3-6> Alivisatos 그룹에서 발표한 CdSe Nanostructure를 이용한 유-무기 하이브리드형 태양전지 (Power conversion efficiency = 1.7 % under A.M. 1.5 Global solar condition)

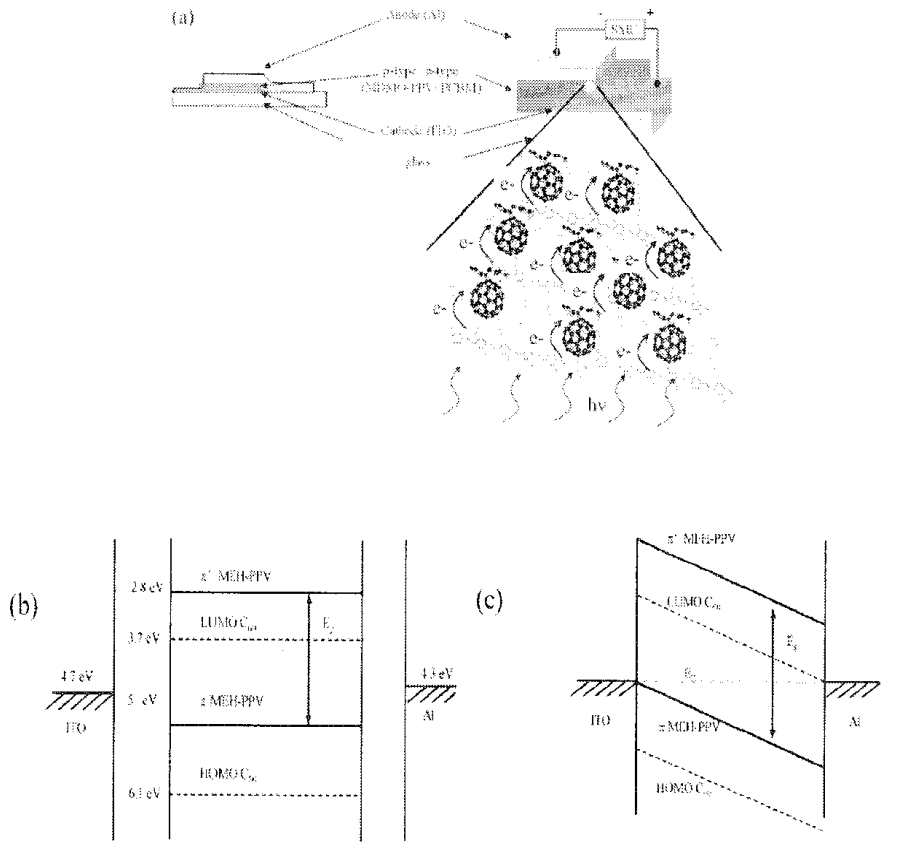


<그림 3-7> Dye-sensitized (Grätzel-type) Solar Cell



22 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

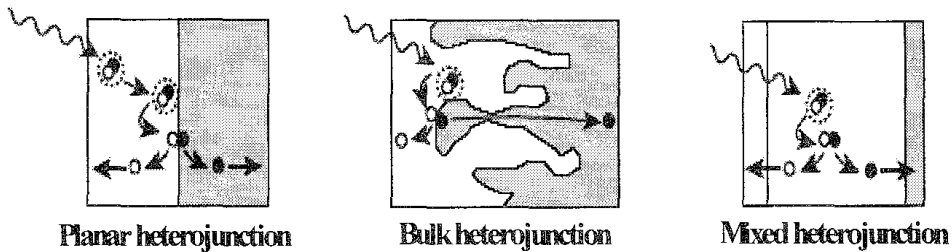
<그림 3-8> IPN donor/acceptor network에서의 Bulk Heterojunction 형성과 이에 따른 photo-induced energy transfer (a); MDMO-PPV/C60 bulk heterojunction 시스템에서의 energy level diagram : under flat band condition (b), short circuit condition (c).



- Bulk Heterojunction 개념 : 2005년에 미국 프린스턴대학의 Forrest교수팀이 구리프탈로시아닌과 fullerene을 p-i-n 구조의 hybrid planar-mixed molecular heterojunction을 만들어 약 5%의 광전변환효율을 나타냄을 보고하였다.^[17] 이들은 단순한 재료만을 사용하여 소자의 구조개

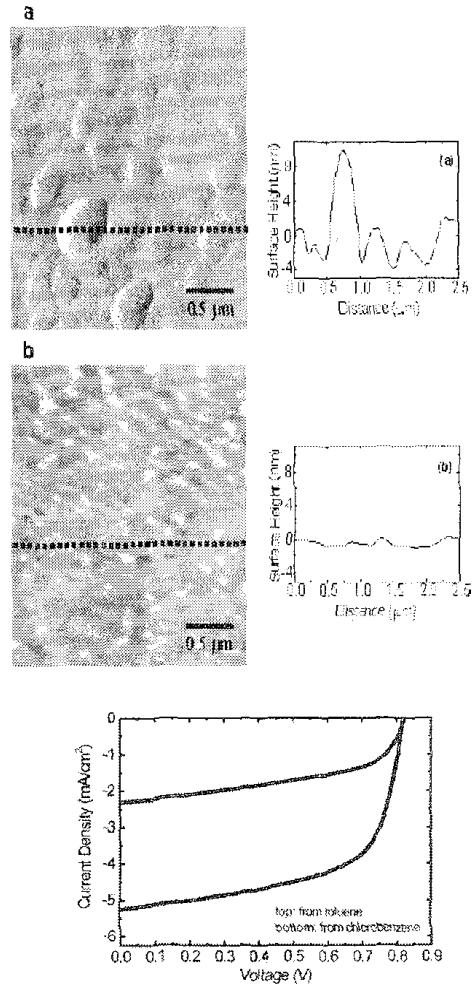
선을 통하여 이와 같은 높은 광전효율을 얻었다. 이에 의하면 나노사이즈의 균일한 이중접합 중간층이 광전효율 증가의 핵심임을 알 수 있다. <그림 3-8>의 모식도에서는 MDMO-PPV/C60 bulk heterojunction 에서의 전하주입/에너지 전달 현상을 나타내었고 이 소자에서의 에너지 준위를 도시하였다^[18] 여기서 상분리(phase separation)로 인한 morphology 조절에 의해 형성되는 상호침투성(inter-penetrating) network <그림 3-9>는 bulk material 내부에서의 매우 높은 interfacial area가 생기는 중요한 이유이며 이상적인 photovoltaic device의 구조라 할 수 있다.^[19] <그림 3-10>에 기술한 바와 같이 bulk heterojunction에서의 interface morphology는 광전 변환효율을 결정짓는 매우 중요한 인자이다.^[18]

<그림 3-9> Planar, mixed, bulk heterojunction



24 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

<그림 3-10> MDMO PPV/C60 필름의 surface morphology



<그림 3-10>(a)의 경우 용매로 toluene을, (b)의 경우 chloroform을 사용함. 우측 graph는 두 가지 경우 photovoltaic device의 소자 특성을 비교한 것으로 toluene solution으로부터 제조한 소자는 $J_{sc} = 2.33 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.82 \text{ V}$, $FF = 0.50$, $\eta_{AM1.5} = 0.9\%$; 이에 비하여 chlorobenzene solution 사용시 $J_{sc} = 5.25 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.82 \text{ V}$, $FF = 0.61$, $\eta_{AM1.5} = 2.5\%$ 의 특성 향상을 나타내었다.^[18]

최근 프린스턴 대학의 Forrest교수가 MRS Bulletin에 투고한 유기광전변환소자의 효율의 최고점이 어느 정도인가 하는 논문에서 약 20%까지 가능하며 조만간 10%가 초과되는 “궁극적 목표”에 도달할 수 있을 것으로 예측하고 있다.^[17] 이 수치는 태양전지 업계에서 상업화가 가능하다고 보는 수치 이상이다. 이것은 실리콘 태양전지나 최근에 주목받고 있는 염료 감응형 태양전지 보다 더 싼 가격으로 태양광 발전이 가능하다는 것을 의미한다.

- 유기 태양전지의 작동원리 및 고효율화를 위한 필수 요건

유기 고분자 태양전지, <그림 3-5>과 같이 PPV 고분자 사슬과 Fullerene(C60)의 bulk heterojunction으로 구성된 소자 구조에서의 광전기력 효과는 빛의 흡수, 전자/정공의 분리, 그리고 전하의 수집이라는 세 가지 과정에 의해 설명된다.^[20]

1. 빛의 흡수 : valence band-conduction band 사이의 에너지 간격(밴드갭)과 비슷한, 1.5~3.0eV 정도의 가시광 영역에서의 에너지를 갖는 빛을 쬐어주면 pi-pi* 전이에 의한 전자-정공 pair가 형성된다.

2. 전자-정공의 분리 : 광여기 전하 이동에 의해 설명되며, 이는 반도체 고분자의 에너지 밴드갭 이상의 에너지를 가진 빛을 쬐어 주었을 때 고분자(electron donor)로부터 매우 전자 친화도가 우수한 Fullerene(electron acceptor)으로 이동하는 현상이다. Fullerene으로의 전자 이동은 ~10⁻¹⁴s로 정공과 다시 재결합하는 시간 scale인 ~10⁻³s에 비해 매우 빠르며 이

26 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

는 매우 높은 효율의 광여기 전하이동을 설명해 준다.

3. 전하수집-내부 전기장 형성 : 이렇게 생성된 전자는 Fullerene의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위로 이동하고 정공은 고분자 사슬에 남아서, 소자 구조에서 형성된 내부 전기장에 의해 각각 음극(알루미늄)과 양극(ITO)으로 이동한다.

이와 같은 유기태양전지의 고효율화를 위해서는 다음의 항목들이 원활히 이루어지도록 소자의 구조와 물질 합성이 이루어져야 할 것이다.

1. Ability of photon absorption
2. Electron-hole charge separation ability at p-n interface
 - 전자와 정공으로 분리 능력
 - Photoactive한 영역에서 여기자의 생산
 - 전자와 정공의 재결합 방지
3. Charge transportation
 - 생성된 전하의 효율적인이며 균등한 운반
 - 반도체와 ohmic 접촉이 필요
4. Exciton diffusion bottleneck
 - IPN(Inter-penetrating Network) 형성 등을 통한 bulk heterojunction 형성이 필요
5. Mismatch with solar spectrum
 - molecular tailoring을 통하여 lower bandgap을 갖는 semiconductor 물질을 합성하여야 함

○ 염료 감응형 태양전지 - 전해질의 고체화

- Titanium dioxide(TiO_2)를 사용한 염료 감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)에서는 다공질 TiO_2 전극에서 확산계수와 전자 수명 측정에서 요구되는 전자의 확산 길이가 수 μm 로 크고, 그 결과 전극 두께가 수 μm 인 다공질 전극을 사용해 높은 변환효율을 제공한다.
- DSSC의 정공 수송 전해질 : 요오드화물(I^-/I_3^-) 산화환원 전해질은 색소 계면의 레독스 기능 외에 전자의 캐소드 대극에서 산화된 증감 색소 분자로의 수송(증감 색소 분자에 생긴 정공 캐소드 대극으로의 수송)에도 기여한다. 특히 증감 색소 분자 계면에서의 전자 수수에 I^-/I_3^- 산화환원쌍이 뛰어난 기능을 발휘함과 동시에 요소, 요드화물 이온종이 구성하는 이온종 I^- 와 I_3^- 의 교환 기구로 전자를 수송하는 기구(Grotthuss Mechanism)를 통해 높은 전자 전도성을 얻을 수 있다.
- I^-/I_3^- 를 어느 정도 고농도로 용해할 수 있고 또 점도가 낮고 유동성이 높은 아세트니트릴계가 이용되었다. 그러나 용매의 휘발성과 요드의 승화성은 DSSC의 장기, 고온 안정성 확보를 곤란하게 한다. 특히 대면적 모듈로 실용화하려면 휘발·승화성 전해질의 완전 밀봉이 과제이다.
- 전해질의 고상화 : CuI 나 CuSCN 으로 대표할 수 있는 p형 화합물 반도체를 용해해 나노 스페이스에 침적해 고체화시키는 방법이 검토되었으나, 실용화할 수 있는

28 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

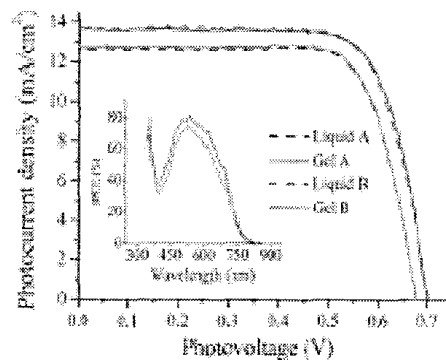
변환효율 달성에 성공하지 못했다. 전해질로 DSC 내부에서 전해질을 가교 고분자화하는 방법, 불소계 유전성 고분자로 전해질을 고상화하는 방법, 유기 흡수층제를 이용하는 방법, 용매를 이용하지 않는 고분자 전해질을 이용하는 방법이 검토되었다. Graetzel group에서는 ionic liquid인 1-methyl-3-propylimidazolium iodide(MPII)와 silica nanoparticle을 사용하여 gelation시킨 quasi-solid state의 전해질을 사용하여 AM 1.5 태양광 조건에서 7%대의 변환효율을 발표하였다.^[21]

<그림 3-11> MPII-based liquid 및 gel을 이용한 DSSC의 photocurrent density-voltage 특성 (AM 1.5 (99.2 mW/cm²) illumination.). 삽입그림은 MPII-based gel electrolytes를 이용한 DSSC의 IPCE spectra).

Cell active area: 0.152cm²

Table 1. Device Efficiencies of DSSCs at Varied Sunlight Irradiation and Electrochemical Properties of MPII-Based Electrolytes

electrolyte	η (%) at different light intensities			E_{on} (mV)	D_{app} (10 ⁻¹ cm ² /s)	
	0.1 sun	0.5 sun	1.0 sun		t_c	t_p
liquid A	6.1	6.3	6.0	0	1.88	3.07
liquid B	7.0	7.2	7.0	26	8.21	14.1
gel A	6.3	6.4	6.1	0	1.89	3.09
gel B	6.9	7.1	7.0	26	8.21	13.9



2. 국내 기술 개발 동향

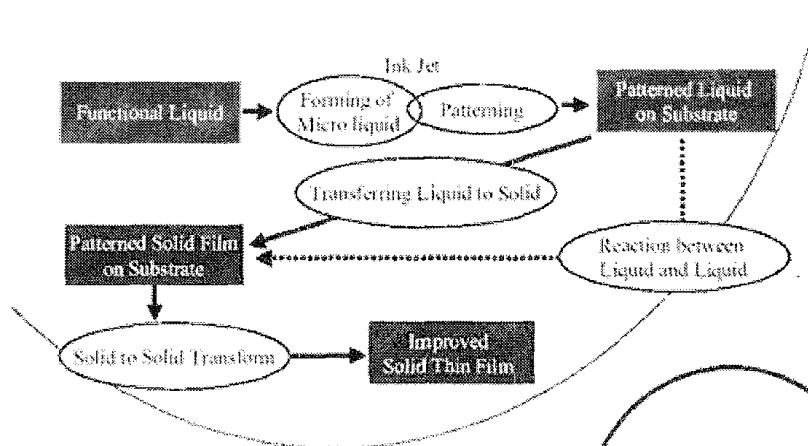
○ 고분자 유기EL 연구개발 동향

- 1990년대 중반 이래로 국내의 몇몇 연구진에 의해 고분자 전기발광 재료의 합성에 대한 연구가 시작되었고, 현재까지 계속되고 있다. KAIST의 심홍구 교수, 경상대학교의 권순기 교수, 부산대학교의 진성호 교수 연구팀 등의 대학과 전자통신연구소, 한국과학기술연구원 등의 국책연구기관에서 주로 PPV 계열 고분자 합성에 대한 연구가 진행되어 온 바 있다. 기업체에서의 연구는 삼성SDI, LG philips LCD, 네스디스플레이 등에서 1998~ 2000년 사이에 고분자 유기전기발광 소자의 연구가 시작되어 PM 및 AM형 기판과 결합된 몇 가지 풀칼라 시제품을 출시하였으나 상업화를 목표로 하기에 소자의 특성과 내구성이 저분자형 소자에 비해 우수하지 못한 이유로 연구개발 투자가 점차 줄어들어 가는 추세이다. 국내에서의 고분자 발광재료에 대한 연구는 (주) SK 대덕연구소, 삼성종합기술원 등에서 Polyfluorene 계열의 소재에 대해 이루어지고 있으며 최근에는 인광계열 고분자에 대한 연구가 산업자원부의 부품소재기술개발사업에 의해 새롭게 시작된 바 있다.
- 고분자 유기발광 소자의 제작에서 가장 중요한 inkjet 기술은 직접 patterning deposition이 가능하고 최소한의 재료 소비가 가능하며 공정의 간소화를 이룰 수 있는 장점이 있다. 이는 continuous type과 on-demand type으로 나뉘며 각각 Hz, continuous, digital과 thermal,

30 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

piezo, electrostatic, acoustic으로 나뉠 수 있다, 프린팅 기술의 주요 3요소로서는 하드웨어 컨트롤, 잉크, 기판을 꼽을 수 있으며 최근 이 핵심기술 요소(잉크 배합, 헤드, 인쇄알고리즘)의 조합이 완성되어 상용화에 매우 근접하고 있으며, 삼성종합기술원의 연구팀에 의해 활발히 연구되고 있다.<그림 3-12> 현재 OLED 및 타 디스플레이에서도 생산 비용 절감을 위해 inkjet 신기술을 통한 원가 경쟁력 확보에 주목하고 있으나, 이와 같은 inkjet 신기술은 세이코엡슨, HP 등의 메이저 프린팅 업체가 주도하고 있으며 프린팅 업체의 디스플레이 사업 진출율이 증가하고 있는 실정이다.

<그림 3-12> 프린팅 프로세스 예시도^[22]



○ 유기/고분자 박막 태양전지 및 염료감응형 태양전지

- 일반 태양전지는 여러 산·학·연에서 연구개발 중이며 염료를 사용한 태양전지의 경우 한국전자통신연구원과 한국과학기술연구원을 비롯하여 몇몇 대학에서

기초 연구가 수행되고 있으며 전반적으로 선진국 연구 수준에는 못 미치는 형편이다.

- 국내에서 유기/고분자 복합재료 박막형 태양전지에 대한 연구는 2000년 전후로 시작되었다. 대표적인 사례로 2002년 인하대 연구팀은 단분자인 CuPc와 C60의 double layer 구조를 이용한 유기 태양전지를 보고하였다.
- 2003년 부산대학교 연구팀은 반도체 고분자인 MEH-PPV와 C60 유도체를 1:1 비율의 복합재료 제작한 태양전지에 대한 논문을 발표하였다. 부산대 플라스틱정보소재연구센터 이진국, 진성호 교수팀 (화학교육과)은 플라스틱을 기판으로 하는 유기 태양전지를 개발하고 있다. 이 교수팀은 지난 2003년부터 정보통신부, 학술진흥재단의 지원을 받아 태양전지 개발을 하고 있으며 현재 염료감응형 태양전지, 고분자 복합형 태양전지 2가지 종류를 만들어 냈다. 현재 실험 결과 이 두 개의 태양전지 1×1 cm 셀 6개를 붙이면 3V의 전압이 일어난다.
- 최근에는 한국과학기술연구원, 한국화학연구원, 서울대, 고려대 등에서 유기 태양전지에 대한 연구가 활성화되고 있다. 한양대학교 강용수 교수 연구팀은 염료 감응형 태양전지에 기존의 액체 전해질 대신 고분자 전해질을 사용했다. 액체 전해질은 전해액 누수와 용매 증발이라는 문제뿐만 아니라 액체를 전지모듈에 주입하는 과정이 까다로워 연속공정이 힘들다는 단점이 있기 때문이었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 분자량 1천 정도의 '올리고머'라는 물질을 이용해 나노 크

32 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

기의 미세한 기공이 있는 반도체 층으로 전해질이 잘 들어갈 수 있게 함으로써 염료와 전해질의 계면접촉성을 크게 향상시키고 전해질의 이온전도도도 향상시켰다.

- 서강대에서는 2001년부터 n형 물질로 CdS 나노입자를, p형 물질로 polypyrrole을 이용한 유기-무기 하이브리드형 태양전지에 대한 연구를 수행해 오고 있다. 또한 한국과학기술연구원의 광전자재료연구센터 연구팀에서도 고분자 나노템플레이트를 이용한 고분자 이종접합 나노구조 광전변환소재에 관한 연구를 2003년부터 수행해오고 있다.
- 광주과학기술원(GIST)에서는 A.J. Heeger교수 그룹과 플라스틱 전자공학 공동 연구 협약을 맺고, 첨단 신소재 개발에 착수하고 있다. GIST는 2005년 6월 ‘히거신소재연구센터 (센터장 알란 제이 히거)’를 개설, 향후 5년간 플라스틱 전자공학을 이용한 △반도체성 및 금속성 폴리머 △산화물 반도체 △유기태양전지 △휘어지는 발광소자(LED) 등의 신소재를 개발할 계획이다. 히거 교수가 근무하는 미국 캘리포니아대학 산타바바라 캠퍼스에도 같은 연구센터를 설치, 서로 인력과 연구성과를 교류하기로 했다. 광주과기원 현직 교수 20여명과 박사 후 과정인력 100여명이 히거신소재연구센터를 중심으로 활동할 예정이다. 김동유 광주과기원 교수와 이광희 부산대학교 교수 (현 캘리포니아대학 방문)가 각각 현지 부센터장으로서 연구를 주도하고 있다.

3. 특허 동향

○ 고분자 유기EL 관련 특허기술 동향

- 시장조사기관인 iSuppli에서 1987년부터 2003년까지 OLED 특허현황을 조사, 발표한 결과에 따르면, 국내 기업이 보유한 OLED관련 특허보유규모는 3.7%로 대만의 7.5%, 중국의 12%에도 크게 미달하는 것으로 조사 되었다. 초기 OLED 특허권 최대 보유국은 코닥을 비롯한 핵심특허를 보유한 미국이었으나 특허 연한이 만료되고, 일본기업들이 90년대부터 꾸준히 특허를 출원하여 현재는 이 분야 최다 누적특허 보유국가이다. 우리나라의 특허동향 또한 외국인 출원건 중에서도 단연 일본이 압도적인 우위를 보이고 있으며 주요 특허분야는 핵심에 해당되는 유기발광 고분자 재료에 집중되어 있다.
- OLED 시장조사기관인 OLEDNET이 올 1월부터 6월까지 한국과 일본, 미국에서의 OLED 관련 공개/등록 특허를 분석해 내놓은 2005년 상반기 OLED 특허 분석 보고서에 따르면 지난 상반기에 한국 출원인의 해외 공개/등록 특허 출원이 지난해 하반기 대비 2배 이상 증가했다. 전체적으로는 일본의 비중이 여전히 높지만 한국이 출원 건수와 출원인 비율에서 증가율을 보여 OLED 연구개발에 상당한 진척을 보이고 있다고 할 수 있다. 한국은 올 상반기 전체 공개특허에서 567건, 등록특허에서 215건을 기록해 2004년 하반기 435건, 95건에 비해 크게 증가했다. 또한 미국 공개/등록

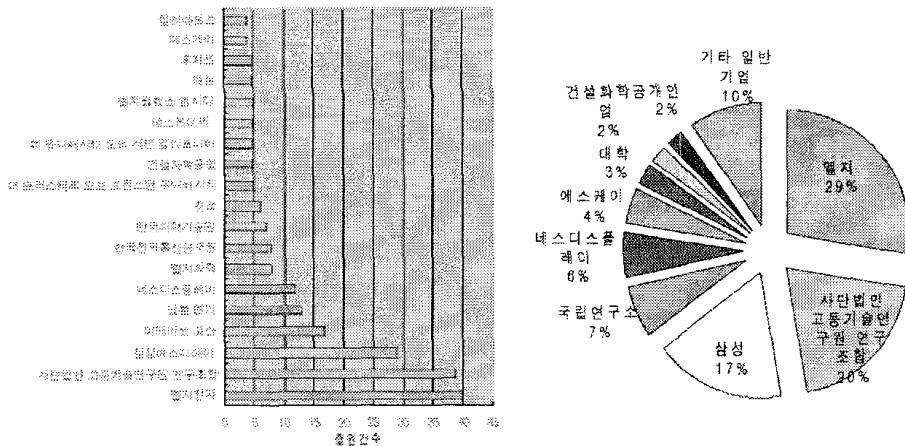
34 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

특허에서 각각 170건, 83건을 출원해 지난해 하반기의 72건, 39건 대비 2배 이상 증가했다. 비율상에서도 한국은 미국 공개특허에서 25%를 차지, 미국을 제치고 2위를 차지했다. 이는 지난해 하반기의 12%(3위)에서 크게 올라간 수치임. 한편, 일본은 전체 공개특허에서 47%를 차지해 가장 높은 비율을 나타냈다. 일본은 자국 내 공개특허에서 75%로 1위, 미국 공개특허에서 44%로 1위, 한국 공개특허에서 29%로 2위를 차지해 강세를 보였다^[23].

<그림 3-13> OLED분야 국내특허 주요 전체출원인

(a) 출원건수

(b) 국내출원인 분석

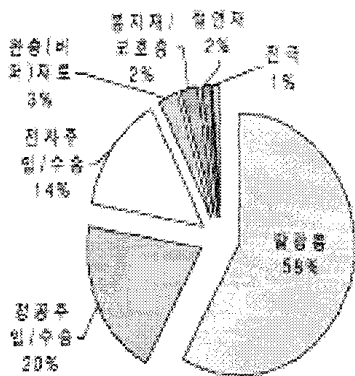


출처 : 한국특허정보원^[24]

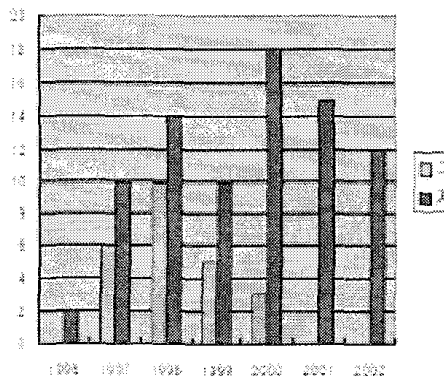
- <그림 3-13> <그림 3-14>에 나타낸 바와 같이 국내출원인의 경우 몇몇 메이저 업체가 다수의 출원비율을 차지하고 있으며, 발광층 및 정공수송층 재료, 저분자

재료에 집중되는 현상을 보이고 있다. 고분자의 경우 상대적으로 영국, 미국 등의 선진사 및 이의 모태가 되었던 Cambridge 대학 등에서 원천특허 및 이의 관련기술이 독점되었기 때문으로 보인다. 또한 응용기술 분야일수록 특허 출원수가 급격히 증가하는 것을 알 수 있으며 <그림 3-15> 유기발광재료 합성 기술의 경우 발광효율 기능 개선 재료, 고분자화 등으로 전개가 이루어진다고 보고하고 있다^[24].

<그림 3-14> OLED소재의 기술분야별



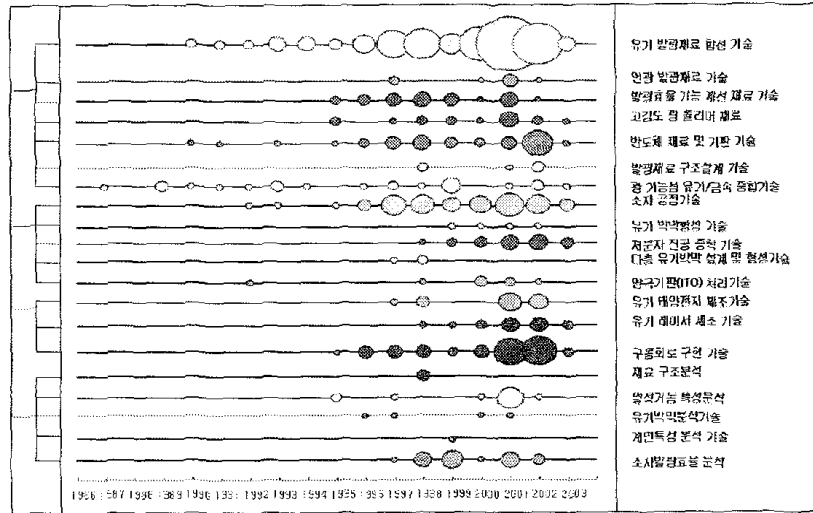
(a) 출원비율



(b) 고분자 및 저분자 소재의 출원비중

출처 : 한국특허정보원^[24]

36 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

<그림 3-15> OLED 관련 클러스터별 특허출원 수의 연도별 변화^[25]

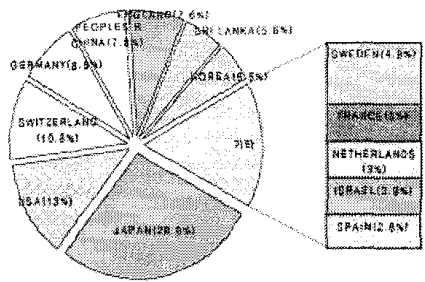
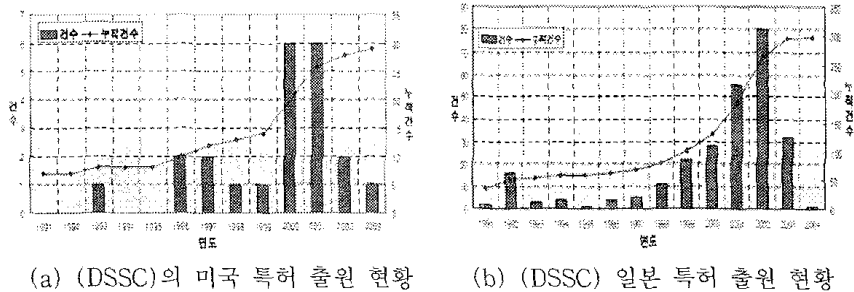
○ 유기태양전지 관련 특허기술 동향

- 염료감응 태양전지에 대한 미국특허는 90년 이전에 출원된 7건을 포함하여 총 29건이 출원되었으며, 90년대 중반 이후로 주로 출원되고 있으며, 2000년과 2001년도에 각각 6건씩 출원되었다. 전체 29건의 특허출원에서 특허출원기관은 25개이며, 출원기관당 평균 1.2개의 특허를 출원하고 있다. 특허 출원인 분석에서 Sharp Co.가 3건으로 선두를 차지하고 있으며, Univ. of New Jersey와 Toshiba Co.가 각각 2건, 그리고 22개 기관에서 각각 1건씩 출원하고 있다.^[25]
- 염료감응 태양전지에 대한 일본특허의 경우 90년 이전에 출원된 33건을 포함하여 총 297건이 출원되었으며, 90년대 후반부터 지속적인 증가세를 나타내면서 1999년부터 2003년 까지 5년 동안 전체특허의 73%가 출원되었고, 특히 2002년도에 가장 많이 출원되었다. 전체

제3장 국내외 기술개발동향 37

297건의 특허출원에서 특허출원기관은 90개이며, 출원 기관당 평균 3.3개의 특허를 출원하고 있다. 특허 출원인 분석에서 Fuji Photo Film Co.가 44건으로 선두를 차지하고 있으며, 다음으로 Aisin Seiki Co.가 20건, Toyota Central Research & Development Laboratory Inc.가 19건, Sharp Co.가 17건, Mita Industry Co.가 16건을 출원하였다. 국내특허의 경우에는 전체 11건의 특허출원에서 특허출원기관은 6개이며, 특허 출원인 분석에서 한국전자통신연구원이 2000년부터 출원하기 시작하여 6건으로 선두를 차지하고 있으며, 한국과학기술연구원, 엘지전자 주식회사, 기산비티시, 주식회사 엘지아이 및 이영환이 각각 1건씩 출원하고 있다.^[26]

<그림 3-16> 염료감응형 태양전지^[26]



38 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

○ 유기/고분자 박막 태양전지의 특허 동향

- Polymer bulk heterojunction, 유기물 적층형 태양전지 등 유기박막 형태의 태양전지에 대한 특허출원은 국외의 몇몇 선도적 연구그룹에 의해 주도되고 있다. Princeton 대학의 S. Forrest 교수, Cambridge대학의 R.H. Friend 교수, Linz대학(Austria)의 C. J. Brabec 교수, N. S. Sariciftci 교수(Konarka사 공동) 미국 UC 산타바바라의 Heeger 교수 및 공동연구진 등에서 활발히 특허 및 논문이 발표되고 있으며, 이들의 연구 결과가 학계 및 연구소의 벤치마킹 표준이 되고 있다. 아직까지는 미국, 일본 등의 우수 재료업체에서 유기 EL용 소재와 같이 집중적인 투자와 특허 선점은 이루어지지 않고 있는 분위기이다.

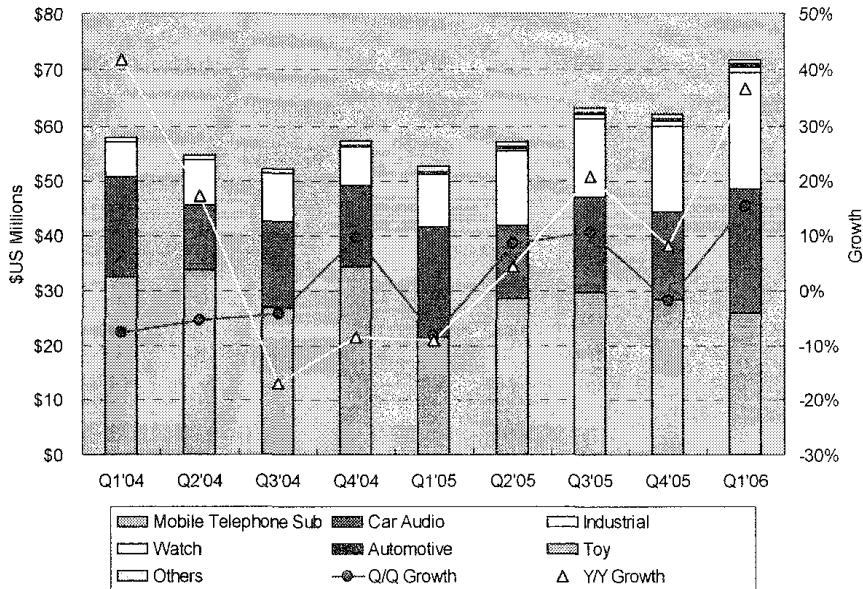
4. 시장 동향 분석 및 사업성

○ 고분자 유기EL 관련

- 고분자 유기EL 부문에서의 세계 시장 규모는 아직까지는 독립적으로 추정되어 발표되지 않고 있다. OLED의 경우 현재까지는 소형 mobile display에만 적용되는 패시브 매트릭스(PMOLED)형 제품의 시장이 주도하고 있으며 2005년 말부터 본격적인 AMOLED시장이 형성될 것으로 전망된다. PM 및 AMOLED에 대하여 Displaysearch사에 따른 각각의 application별 revenue 예측치는 각각 아래 도시한 그림 3-17, 18과 같다.

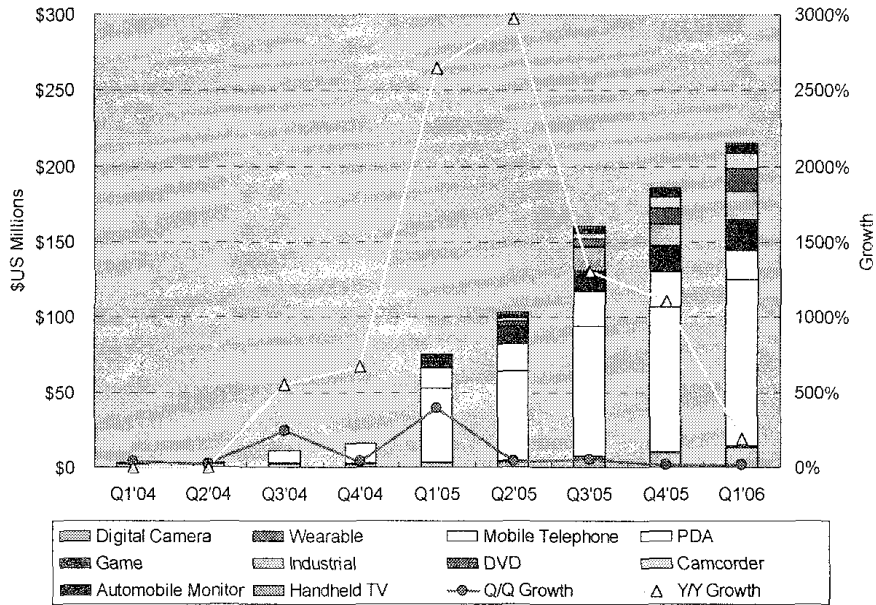
2004년 Q1에서의 수익은 \$57.1M이며 소규모의 AMOLED를 합하여 0.4%의 FPD 시장을 형성 하였다. 일본 Pioneer와 TDK의 subdisplay, car-audio 적용 제품을 들 수 있으며 향후 Philips, Osram 등에서의 industrial display의 시장진입 예상 된다. 이에 따라 패시브형 위주의 생산 capacity 현황 (그림 3-19) 로부터 일본, 한국, 대만의 major 평판디스플레이 생산업체 위주로의 설비규모 재편이 예상되고 있다.

<그림 3-17> PMOLED Revenue by application (\$US Ms), Quarterly Worldwide Flat Panel Display Forecast Report (Displaysearch, Aug. 2004)^[27]



40 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

<그림 3-18> AMOLED Revenue by application (\$US Ms), Quarterly Worldwide Flat Panel Display Forecast Report (Displaysearch, Aug. 2004)^[27]



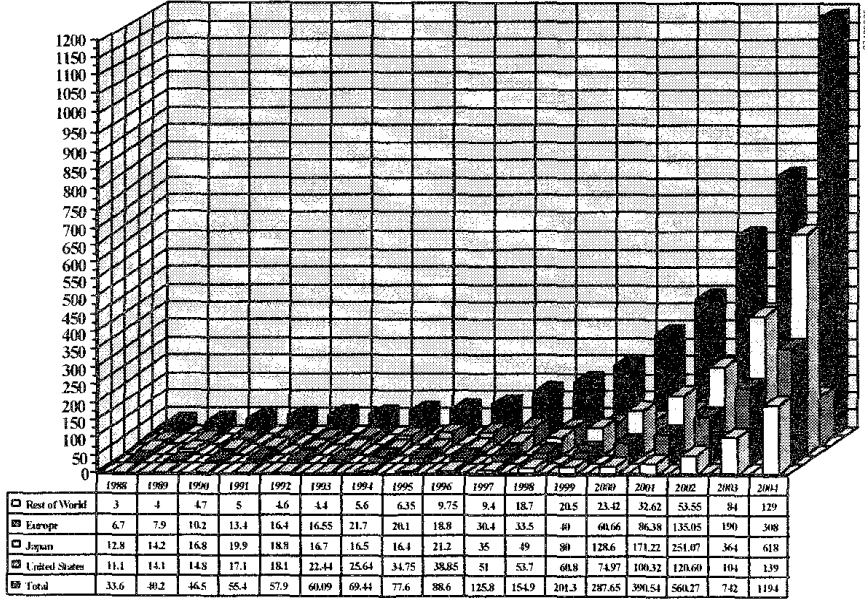
<그림 3-19> OLED manufacturing capacity 현황 (출처: iSuppli, 2004)^[28]

Company	Sheet Size (mm)	Sheets/Month (unyielded)	Material Type
Delta Opto	300 x 300	3,000	Polymer
eMagin	8-inch wafers		SM
LG Electronics	370 x 470	15,000	SM
NESS Display	300 x 400	3,000	SM
Nippon Seiki/Adeco	400 x 400	2,000	SM
Opto Tech	370 x 470 370 x 370	12,000 12,000	SM
Osram	370 x 470	7,000	Polymer
Philips	370 x 370	5,000	Polymer
Pioneer	300 x 420 300 x 420	6,000 6,000	SM
BitDisplay	400 x 400 370 x 470	15,000 15,000	SM
SK Display	300 x 400	4,000	SM
Samsung OLED*	370 x 470 370 x 470	15,000 12,000	SM
TDK	400 x 400	5,000	SM
Teco	370 x 470	2,000	SM
Univision	370 x 470	2,000	SM

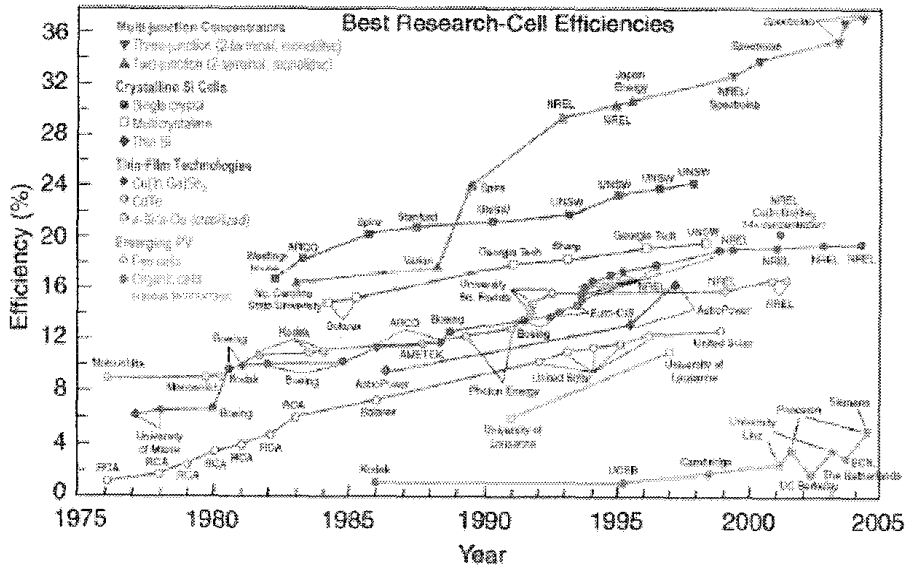
* Wholly-owned subsidiary of Samsung SDI

Source: iSuppli Corp. | September 2004

<그림 3-20> World photovoltaic module production [29]



<그림 3-21> Laboratory-scale photovoltaic device의 효율 향상 추 [30]



42 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

○ 유기태양전지 관련

- 세계 시장규모 추이 : 최근 수년동안 태양전지 모듈의 전세계적 생산 (<그림 3-20>참조)은 빠르게 증가하여 왔으며, 일본의 경우 전체 생산량의 수위를 차지하고 있다. 현재의 주력은 single-crystal & polysilicone module이 전체 market의 94%를 점유하고 있다. 실리콘 웨이퍼 상에 제조하는 이러한 “제 1세대” 디바이스는 AM1.5 solar spectrum, $1000\text{W}/\text{m}^2$ (1 sun)의 intensity 조건에서 이론적으로 가능한 전환효율 ~31% 에 근접하고 있다고 볼 수 있다. <그림 3-21>에는 1970년대 말 이후로 research-scale에서의 crystalline photovoltaic device의 효율향상 추이를 나타내었다. 하부에 도시된 유기태양전지의 효율 보고치는 아직 매우 낮으나, cost reduction-economies in scale의 상관관계를 생각할 때 10%대 이상의 효율이 어느 정도 scale의 device에서 얻어지면 충분히 경쟁력이 있을 것으로 보인다.

제4장

결론 및 제언

1. 기술적 파급효과

- 고분자 유기EL용 소재기술은 단순히 발광소재 및 소자에의 적용을 뛰어넘어 차세대 메모리 소자, 유기트랜지스터, 기능성 센서, 박막/유연디스플레이 등 관련되는 분야에의 기술적 연관성이 매우 높다.
- 유기태양전지의 경우 현재까지는 고분자/저분자 유기EL용 소재 등이 그대로 사용되면서 일부 Fullerene 및 그 유도체 등과 같은 알려진 전자 accepter가 적용되었는데, 향후 관련 소재기술에 대한 needs가 증가하는 추세이며 이는 소자기술의 발전, 효율증가 등으로 이어질 것으로 예상된다. 향후 이 방식으로 이론치의 광전변환 효율에 근접하는 값을 달성하고 이를 적용한 모듈 생산기술이 개발될 경우 실리콘 태양전지나 최근에 주목받고 있는 염료 감응형 태양전지 보다 더 싼 가격으로 태양광 발전이 가능할 수 있을 것이다.

44 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

2. 경제적 파급효과

- 고분자 유기EL 소재 및 소자 기술은 Flexible display 및 electronic device의 실용적/경제적 제작을 위한 필수 불가결한 기술이다. 따라서 새로운 응용분야의 창출로 인한 수출증대 효과가 있을 것으로 예측되며, 고분자 발광소재 이외에도 유연 OLED를 위한 전극재료, 봉지재료 등 다양한 소재가 개발되고 있기 때문에 조만간 유연 OLED의 상용화뿐 아니라 그 시장의 확대가 가능할 것으로 판단된다. 특히 이를 위한 최적의 발광소재와 이의 프린팅 공정 등이 개발될 경우 차세대 디스플레이 산업 전반에 큰 영향을 줄 것이 확실하다.

3. 사업매력도 평가

- 성장 가능성 : 전체 OLED 시장에 대해서 2003년에 약 15억불 정도의 규모에서 2005년은 40억불 이상으로 성장하였고 2007년에는 100억불 이상으로 고성장이 기대되고 있다. 국내시장도 유사한 양상으로 전개되고 있다.
- 경쟁상황 : 현재의 소형 휴대용 제품용 PM 및 AMOLED는 모두 저분자 유기 소재를 사용하여 shadow mask를 적용한 칼라 패터닝으로 제품을 생산 혹은 준비단계에 있다. 이 방법은 설비투자비가 높고 대형화에 어려움이 있으나 고분자 소재에 비해 소자의 수명 및 효율이 우수

하다. 따라서 정교한 패터닝 못지 않게 소재의 내구성과 효율이 향상된 고분자계 소재의 개발이 요구되고 있다.

4. 국내 기술개발의 방향성 제시

- 공액 고분자 재료의 용도는 발광소재, 메모리, 유기트랜지스터, 센서 및 특수 기능성 indicator 등 다양하다. 현재 적용되고 있는 분야는 연구 단계이지만 발광소재와 유기트랜지스터 부분에서 국내 연구개발이 활발한 것으로 조사되었다.
- 세계적으로는 발광재료 부분에서 고분자계 물질을 연구/개발하는 회사의 수가 줄거나 타회사에 합병되는 사례가 있으며, 이는 관련소재를 사용하는 디바이스의 시장 진입이 늦어지고 앞서 기술한 바와 같이 경쟁상대인 저분자계 소재를 사용한 제품 개발이 가속화하기 때문으로 볼 수 있다.
- 그러나 고분자계 소재는 손쉽게 대형 면적에 도포할 수 있고 잉크젯, 인쇄법 등 간단한 방법으로 패터닝이 가능하므로 절대로 고분자 발광 및 기능소재의 개발에 관련된 노력을 게을리해서는 안 된다. 국내 기업 및 연구소, 학계에서는 저분자계 소재를 이용한 상품개발에 보조적으로 사용될 수 있는, 예를 들면 일부 소재의 대체품이나 봉지재, 표면개질 등으로 사용되는 기능성 공액고분자 소재의 상품화부터 시작하여 점차 고효율 발광재를 고분자 소재로 개발하고 궁극적으로 전유기, 유연기판 소자에의 적용에 적합한 소재 및 소자구조를 개발하는 노력

46 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

을 경주하여야 할 것이다.

5. 제도, 정책적 제언

- 디스플레이 디바이스, 태양전지 모듈 등 소자 산업 부문에서 국내 연구진 및 업계의 개발 능력은 세계적으로도 인정받는 수준이다. 그러나 부품소재 분야에서는 아직까지 매우 높은 수입 의존도를 보이고 있다. 고분자/저분자 발광소재, 유기트랜지스터 및 유기박막형 태양전지소재, 그리고 염료감응형 태양전지에 사용될 고체 전해질 등 공액 및 비공액계의 전도성, 반도체 고분자와 관련된 소재기술 부분은 종합적인 정부차원에서의 과제 도출과 아울러 각 응용분야별로 차별화된 소재 개발 추진 전략을 수립하고 산·학·연 협력에 의해 서로 간에 부족한 부분을 충족시키는 연구개발-산업화의 win-win 전략이 필요하고 이를 목적으로 정부주도형 및 산업체 전담 클러스터의 형성 및 발전이 지속되어야 한다.

6. 종합 평가 및 결론

- 공액 고분자의 도핑에 의한 고전도성 소재 개발, 비선형 광학소재 기술 등에 발전에 뒤이어 1990년대 이래 가속화된 발광소재, 태양광 발전 소재 및 소자기술의 발전은 유기 및 무기물질을 사용한 디스플레이, 태양전지 등을 값싼 공정 비용과 유연성, 박형 등의 이점으로 대체할

수 있는 미래의 신소재 가공 기술임

- 현재의 체제에서는 OLED 디스플레이의 경우 저분자형 유기재료를 사용한 기술이 앞서 상업화를 추진 혹은 추진 중에 있으며 유기태양전지의 경우 염료 감응형이 효율 등 모든 면에서 유기박막, bulk heterojunction 형의 고분자 태양전지에 비해 우수하나 박형, 유연성, 저가격 생산 면에서 유기박막형 고분자 태양전지의 경쟁성은 앞으로의 기술개발 성공 여부에 따라 크게 향상될 것으로 전망된다.

여 백

참고문헌

1. C. K. Chiang et al. Phys. Rev. Lett. 39, pp198, 1977
2. A. J. Heeger, Angew. Chem. Int. Ed. 40 pp2591-2611, 2001
3. J. H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N.Marks, K. Mackay, R.H.Friend, P.L.Burn, A.B.Holmse, Nature, 347 p539, 1990
4. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J.Heeger, F. Wudl, Science, 258, pp1474, 1992
5. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A.J.Heeger, Science, 270, pp1789, 1995
6. M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, Adv. Mater. 12, pp1737, 2000
7. H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder, Macromolecules, 32, pp4925, 1999
8. D. Gin, V. Conticello, Trends Polym. Sci. 4, pp217, 1996
9. S. Tokito, M. Suzuki, M. Kamachi, K. Shirane, F. Sato, Digest of EL 2002 Meeting, p283, 2002
10. 서민철, 권장혁, 한국정보디스플레이학회지, 4(1), pp 15-21, 2003
11. S. H. Kim, " Highly efficient and stable polymer light emitting display", Digest of Technical Papers, International Meeting of Information Display (IMID) pp1044-1045, 2005
12. B. D. Chin, D. Lian, M. H. Kim, S. T. Lee, H. K. Chung, Appl. Phys. Lett. 85(19), pp 4496-4498, 2004
13. C.W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48, pp183, 1986
14. N. S. Sariciftci et al., Appl. Phys. Lett., 78, pp841, 2001
15. Alivisatos et al., Science, 295, pp2425, 2002

50 공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

16. M.Graetzel: J.Photochem. Photobiol. A, Chem, 164, 1(2004)
17. S. Forrest, MRS Bulletin, 30, 28 (2005)
18. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. c. Hummelen, Adv. Fun. Mater. 11(1), pp 15-26, 2001
19. G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Science, 270, pp1789, 1995
20. 김희주, 이광희, 고분자과학과 기술, 14(1). pp15-21
21. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc., 125, pp1166-1167, 2003
22. <http://www.displaybank.com/new2004/conference>
23. <http://www.olednet.com> 2005년 상반기 OLED 특허 분석:한국, 일본, 미국,
24. 박희웅, "유기EL (OLED)신소재에 사용되는 고분자 재료 특허 기술동향, 한국특허정보원, 2004
25. 윤문섭, 이우형, 김윤명, 오해영, 손성혁, 신기술 연구기획 사전 타당성 분석을 위한 지식맵 작성 방법론 개발 및 활용방안, 과학기술정책연구원 (STEPI), 2004
26. 염료감응 태양전지, 과학기술부 특정연구개발사업 "나노기술종합정보지원체계 구축사업" 보고서, 한국과학기술정보연구원, 2005. 4.
27. Quarterly Worldwide Flat Panel Display Forecast Report, Q2, 2004, Displaysearch
28. Organic Light Emititng Diode Display: semi-annual report, 2H 2004, iSuppli,
29. P. Maycock, PV News (Feb., 2003)
30. S. E. Shaheen, D. S. Ginley, G. E. Jabbour, MRS Bulletin, 30, 10 (2005)

저자소개

홍재민

- 공학박사
- 현, 한국과학기술연구원 책임연구원

이혁재

- 이학박사
- 전, 한국과학기술기획평가원 선임연구원
- 현, 한국과학기술정보연구원 선임연구원
- 저서: BT분야 국가연구개발 심층분석
및 평가 등

자문위원

진병두

- 공학박사
- 현, 한국과학기술연구원 선임연구원

BB098

홍재민 · 이혁재

공액고분자를 이용한 태양전지 및 유기 전기발광 소재 기술

2005년 12월 19일 인쇄

2005년 12월 23일 발행

발행처



서울특별시 동대문구 청량리동 206-9

☎ 130-742

전화 : 3299-6114

등록: 1991년 2월 12일 제5-258호

발행인

조영화

인쇄처

영신기획