

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 15일 (15.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/200108 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 51/00 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/005975
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 7일 (07.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0082405 2015년 6월 11일 (11.06.2015) KR
- (71) 출원인: 조선대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, CHOSUN UNIVERSITY) [KR/KR]; 61452 광주시 동구 필문대로 309 (서석동), Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 신동찬 (SHIN, Dong Chan); 61711 광주시 남구 화산로 115 진아리채아파트 303동 401호, Gwangju (KR). 오용택 (OH, Yong Taeg); 57965 전라남도 순천시 덕암삼거리길 64, Jeollanam-do (KR). 박세연 (PARK, Se Yeon); 61101 광주시 북구 서강로 160 우성아파트 102동 1906호, Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 박건우 (PARK, Keon Woo) 등; 06235 서울시 강남구 테헤란로 16길 14 엠스리빌딩 7층, Seoul (KR).

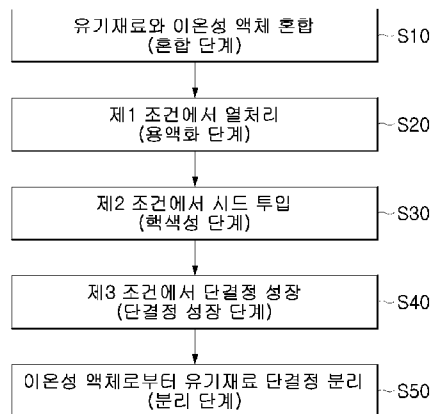
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR GROWING ORGANIC MATERIAL MONOCRYSTALS USING IONIC LIQUID

(54) 발명의 명칭 : 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법 및 장치



- S10 ... Mix organic material and ionic liquid (mixing step)
S20 ... Thermal treatment under first condition (solutionization step)
S30 ... Feed seeds under second condition (nucleation step)
S40 ... Grow monocrystals under third condition (monocrystalline growth step)
S50 ... Separate organic material monocrystals from ionic liquid (separation step)

(57) Abstract: The present invention relates to a method and apparatus for growing high-purity organic material monocrystals using an ionic liquid, the method comprising: a mixing step for mixing an organic material with an ionic liquid; a solutionization step for solutionizing the organic material mixed with the ionic liquid through thermal treatment under the first condition; a nucleation step for feeding seeds into the ionic liquid, which contains the solutionized organic material, under the second condition; a monocrystalline growth step for growing monocrystals under the third condition; and a separation step for separating the grown organic material monocrystals from the ionic liquid, and thus, organic material monocrystals are obtained that are purified at high purity compared with before the mixing with the ionic liquid. According to the present invention, high-purity organic material monocrystals can be grown at low costs through a simple process.

(57) 요약서: 본 발명은 이온성 액체를 이용하여 고순도 유기재료 단결정을 성장하는 방법 및 장치에 관한 것으로서, 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계, 제1 조건에서 열처리하여 상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를

[다음 쪽 계속]



용액화시키는 용액화 단계, 제 2 조건에서 상기 용액화된 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 시드를 투입하는 핵생성 단계, 제 3 조건에서 단결정을 성장시키는 단결정 성장 단계 및 성장된 유기재료 단결정을 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계를 포함하여, 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료 단결정을 얻는 것을 특징으로 하는 것이다. 본 발명에 의하면, 간단한 공정에 의해 저비용으로 고순도의 유기재료 단결정을 성장시킬 수 있는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법 및 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 유기재료 단결정을 성장시키는 방법 및 장치에 관한 것으로, 특히 이온성 액체에 유기재료를 혼합한 후 단결정을 성장시키는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기 전계 발광(EL; Electroluminescence) 소자, 유기 반도체 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 센서 소자 등 전자 소자에 유기재료를 사용하는 예가 점점 증가하면서, 단결정 유기재료에 대한 관심이 커지고 있다. 그러나, 효율적인 유기재료 단결정 성장 기술의 부재로 인해 유기전자소자에는 대부분 비정질 상태의 유기재료가 사용되고 있는 실정이다.
- [3] 종래의 유기재료 단결정 성장 방법으로는 용매에 유기재료를 용해시킨 후 일정 온도에서 서서히 용매를 휘발시킴으로써 단결정이 성장되도록 하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법은 단결정 성장 시간이 너무 오래 걸릴 뿐만 아니라, 고품질의 단결정을 성장시키기 위해 필요한 공정 제어도 어려운 문제가 있다. 이러한 문제들은 결국 단결정 성장 비용의 증가로 이어지므로, 유기재료 단결정이 산업적으로 이용되는데 걸림돌이 되고 있다.
- [4] 또한, 종래의 유기재료 단결정 성장 방법은 불순물 제거가 용이하지 않다는 문제가 있다. 따라서, 고순도 단결정을 얻기 위해서는 논문[H.J.Wagner, et al., Journal of Materials Science, 17, 2781 (1982)]에 개시된 승화정제법 등의 방법으로 유기재료를 우선 고순도로 정제한 후에 단결정 성장을 해야 하는 번거로움이 있었다.
- [5] 따라서, 종래 기술이 가지고 있는 다양한 문제점들을 해결하고 저비용의 간단한 공정으로 유기재료를 정제하면서 동시에 단결정을 성장시킬 수 있는 새로운 방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 상기와 같은 종래의 정제방법이 가지고 있는 문제점을 해결할 수 있는 새로운 유기재료 단결정 성장 방법 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 구체적으로는, 1회의 공정만으로도 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도 유기재료 단결정을 성장시킬 수 있는 단결정 성장 방법 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 또한 본 발명은 저비용으로 고순도 유기재료 단결정을 효율적으로 성장시킬 수

있는 단결정 성장 방법 및 장치를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

- [9] 또한 본 발명은 공정 설계 및 제어가 용이하고 다양한 유기재료에 대응할 수 있는 단결정 성장 방법 및 장치를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일측면에 따른 유기재료 단결정 성장 방법은, 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계; 제1 조건에서 열처리하여 상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 용액화키는 용액화 단계; 제2 조건에서 상기 용액화된 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 시드를 투입하고 시드 표면에 핵을 생성시키는 핵생성 단계; 제3 조건에서 단결정을 성장시키는 단결정 성장 단계; 및 성장된 유기재료 단결정을 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계(S50)를 포함하여, 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료 단결정을 얻는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 제1 조건, 제2 조건 또는 제3 조건은 시간에 따라 변화하는 조건일 수 있다.
- [11] 본 발명에 있어서, 이온성 액체에 투입되는 상기 시드는 결정화 대상인 유기재료와 동일한 물질의 단결정이거나 또는 중공의 마이크로 튜브일 수 있으며, 상기 용액화는 용해 또는 용융 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [12] 또한, 상기 혼합 단계, 용액화 단계, 핵생성 단계, 단결정 성장 단계 및 분리 단계를 1회 진행하는 것에 의해 99% 이상의 고순도 단결정 유기재료가 얻어질 수 있고, 이온성 액체로부터 분리된 상기 유기재료 단결정을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [13] 상기 분리 단계 이후에는 상기 분리된 유기재료 단결정의 표면 불순물을 제거하기 위한 스웨팅 공정을 더 진행할 수 있으며, 상기 용액화 단계 및 상기 핵생성 단계 사이에 용액화되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링 단계를 더 진행할 수 있다.
- [14]
- [15] 본 발명의 다른 측면에 따른 유기재료 단결정 성장 장치는, 스테이지; 상기 스테이지에 의해 지지되며 유기재료와 이온성 액체의 혼합물이 수용되는 용기 본체; 상기 용기 본체에 수용된 유기재료와 이온성 액체의 혼합물을 가열하는 온도조절부; 상기 용기 본체에 수용된 유기재료와 이온성 액체의 혼합물에 시드를 투입되는 시드가 단부에 고정된 시드 홀더;를 포함하며, 상기 용기 본체 및 상기 시드 홀더는 상대 이동 가능한 것을 특징으로 한다.
- [16] 여기서, 상기 시드는 상기 유기재료와 동일한 물질의 단결정 또는 중공의 마이크로 튜브일 수 있고, 상기 상대 이동은 상하 이동 및 회전 운동 중 하나 이상일 수 있다.
- [17] 또한, 상기 용기 본체 내부로 기체를 인입하기 위한 기체 인입부; 및 상기 용기 본체 내부로부터 기체를 배출하기 위한 기체 배출부를 더 포함할 수 있다.
- [18]

- [19] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 유기재료 단결정은, 상기한 방법들 중 어느 하나의 방법에 의해 성장된 것일 수 있으며, X선 반치폭이 0.1° 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 의하면, 유기재료를 이온성 액체에 혼합하여 용액화시킨 후 단결정을 성장시키는 방법을 사용함으로써, 종래의 정제방법이 가지고 있는 다양한 문제점들을 해결할 수 있는 효과가 있다.
- [21] 구체적으로는, 1회의 공정만으로도 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도로 유기재료 단결정을 성장시킬 수 있는 효과가 있다.
- [22] 또한 본 발명에 의하면, 저비용으로 고순도 유기재료 단결정을 효율적으로 성장시킬 수 있는 효과가 있다.
- [23] 또한 본 발명에 의하면, 공정 설계 및 제어가 용이하고 다양한 유기재료에 대응할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법의 주요 흐름도이다.
- [25] 도 2는 본 발명에 따른 유기재료 단결정 성장 방법을 진행하기 위한 온도 변화 곡선의 일례이다.
- [26] 도 3은 본 발명에 따른 유기재료 단결정 성장 장치의 개략적인 단면도이다.
- [27] 도 4는 자기-시드(self-seed) 형성을 위한 마이크로 튜브를 사용한 예시도이다.
- [28] 도 5(a)는 본 발명에 따라 성장된 NPB 단결정의 XRD 분석 결과이고, 도 5(b)는 NPB 다결정의 XRD 분석 결과이다.
- [29] 도 6(a)는 본 발명에 따라 성장된 Alq3 단결정의 XRD 분석 결과이고, 도 6(b)는 Alq3 다결정의 XRD 분석 결과이다.
- [30] 도 7(a)는 본 발명에 따라 성장된 Alq3 단결정, 도 7(b)는 Alq3 다결정의 주사전자현미경 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이하의 설명은 구체적인 실시예들을 포함하지만, 본 발명이 설명된 실시예들에 의해 한정되거나 제한되는 것은 아니다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[32]

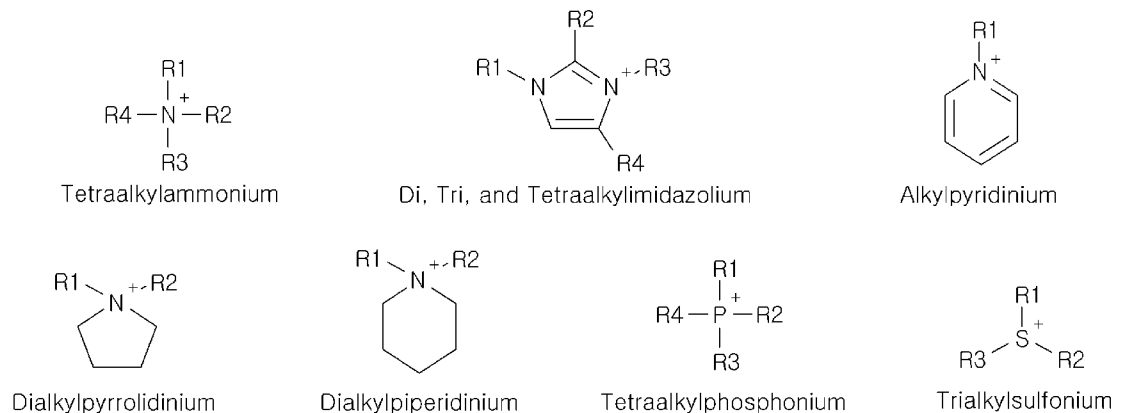
- [33] 본 발명에 따른 유기재료 단결정 성장 방법은 이온성 액체(ionic liquid)에 단결정 성장시키고자 하는 유기재료를 혼합한 다음, 제1 조건에서 열처리하여 유기재료를 용액화시킨 후, 제2 조건에서 단결정 성장을 위한 시드(Seed)를 투입하여 단결정 핵을 생성시키며, 이어서 제3 조건에서 단결정을 성장시키는

과정을 통해 고순도 유기재료 단결정을 성장시키는 것을 특징으로 하는 것이다. 여기서 제1, 2 및 3 조건은 온도, 압력, 공정 분위기 등의 공정 조건을 의미한다.

- [34] 이온성 액체는 이온만으로 구성된 액체를 말하며, 일반적으로 거대 양이온과 보다 작은 음이온으로 이루어져 있는 넓은 의미의 용융염(molten salt)으로서, 특별히 한정하는 것은 아니나 이온성 액체를 구성하는 양이온으로는 다음 [화학식 1]의 양이온이 사용될 수 있다. [화학식 1]에서 R1, R2, R3 및 R4은 탄소수 n개의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기 일 수 있다.

[35] [화학식 1]

[36]



[37]

- [38] 또한, 양이온과 함께 이온성 액체를 구성하는 음이온은 Cl^- , Br^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , AcO^- , CH_3COO^- , CF_3COO^- , CH_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$, $\text{C}_4\text{F}_{10}\text{N}^-$, $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$, $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2^-$, $\text{C}_4\text{F}_{10}\text{NO}_4\text{S}_2^-$, CF_3SO_2^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2^-$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$, $\text{C}_3\text{F}_6\text{NO}_3\text{S}^-$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ 등의 음이온 중 하나 일 수 있다.

- [39] 이온성 액체는 그 구조적 특징으로 인해 낮은 융점을 가지며 증기압이 매우 낮아 넓은 온도 범위에서 안정한 액체로 존재하는 특성이 있다. 또한, 열적 안정성 및 이온 전도성이 뛰어나고, 친수성 및 소수성의 다양한 유기물, 무기물, 고분자 물질들을 녹일 수 있으며, 휘발성이 낮고 난연성이며 폭발성도 낮아 일반 유기용매에 비해 친환경적인 물질이다.

[40]

- [41] 도 1은 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법의 주요 흐름도이다.

- [42] 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 유기재료 단결정 성장 방법을 설명하면, 단결정 성장시키고자 하는 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계(S10), 제1 조건에서 열처리하여 이온성 액체 내에서 유기재료를 용액화시키는 용액화 단계(S20), 제2 조건에서 용액화된 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 시드를 투입하고 시드 표면에 핵을 생성시키는 핵생성 단계(S30), 제3 조건에서 단결정을 성장시키는 단결정 성장 단계(S40) 및 성장된 유기재료 단결정을

이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계(S50)를 포함한다.

- [43] 보다 구체적으로 설명하면, 우선 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계(S10)는, 단결정 성장시키고자 하는 유기재료를 이온성 액체 내에 넣고 혼합하는 단계이다. 이때 고체 상태의 유기재료가 이온성 액체와 보다 균일하게 혼합될 수 있도록 기계 교반, 자기 교반 등의 방법으로 교반을 수행할 수 있다. 유기재료는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 고순도 단결정을 성장시키고자 하는 유기재료로서, 그 물질을 구체적으로 제한하는 것은 아니나 유기 전계 발광 소자의 전자 주입층, 전자 전달층, 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층, 유기 광전 변환 소자의 광 흡수층, 유기 반도체 소자의 유기 반도체층 등에 사용되는 전도성 유기재료인 것이 바람직하다. 또한, 이온성 액체와 혼합되는 유기재료는 불순물이 포함된 저순도 유기재료일 수 있다.
- [44] 또한 이온성 액체는 혼합되는 유기재료에 따라 적절히 선택될 수 있는데, 특히 긴 알킬 치환기를 갖는 이미다졸륨 기반의 이온성 액체가 본 발명의 이온성 액체로 적합하다. 예를 들어 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술포닐아마이드[1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide] (이하 '[Omim][TFSI]'로 약칭함), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술포닐아마이드[1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술포닐아마이드 [(1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide], 1-데실-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술포닐아마이드[1-Decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide], 1-도데실-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술포닐아마이드[1-Dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide] 등이 사용될 수 있다.
- [45] 이온성 액체는 양이온과 음이온의 조합에 의해 이론적으로는 10^{18} 에 이르는 무수한 조합이 가능하므로 다양한 유기재료에 대응할 수 있다. 즉, 고순도 단결정을 성장시키고자 하는 유기재료에 따라 그에 적합한 특성을 갖는 이온성 액체를 선택하여 사용하는 것이 가능하다. 특히, 유기 전계 발광 소자용 전도성 유기재료 등 상업적으로 사용되는 전도성 유기재료는 대부분 유사한 기본구조 및 극성을 가지고 있고 이러한 기본구조를 바탕으로 일부분의 반응기가 치환된 구조여서 비슷한 결정화 거동이 나타나므로, 굳이 다양한 이온성 액체를 설계하지 않더라도 [Omim][TFSI] 등 일부 이온성 액체를 이용하여 공정 조건을 최적화하는 방법으로 본 발명에 따른 단결정 성장 방법은 다양한 전도성 유기재료에 사용될 수 있다.
- [46] 유기재료와 이온성 액체를 혼합한 후에는 제1 조건에서 열처리하여 이온성 액체 내에서 유기재료를 용액화시키는 용액화 단계(S20)를 수행한다. 여기서 용액화는 용해 또는 용융을 의미할 수 있으며, 용해와 용융이 혼합된 형태일

수도 있다. 용해와 용융 중 어느 쪽이 용액화의 주된 메커니즘인가는 유기재료와 이온성 액체 쌍(pair)과 제1 조건에 따라 결정될 수 있다. 제1 조건이란 제1 온도, 제1 압력 및 제1 분위기 조건 등 열처리 공정 조건을 의미하며, 어느 하나의 고정된 조건이 아닌 시간에 따라 변화되는 조건일 수도 있다. 예를 들어 유기재료와 이온성 액체를 혼합한 후 제1 온도로 소정 시간 유지하면서 유기재료를 용액화시킬 수도 있으나, 소정 속도로 온도를 변화시키면서 용액화시킬 수도 있다. 또한 제1 조건은 위치에 따라 균일할 것을 요구하는 것은 아니다. 가령 유기재료와 이온성 액체가 혼합된 용기는 위치에 따라 소정의 온도 구배가 생기도록 열처리될 수도 있다.

- [47] 단결정 성장을 위해서는 이온성 액체 내에서 유기재료가 우선 용액화되어야 하므로, 높은 공정 수율을 위해 제1 조건은 이온성 재료 내에 혼합된 유기재료의 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 실질적으로 전량 용액화되는 조건으로 설정될 수 있으며, 이는 유기재료가 전량 용액화되기에 충분한 고온으로 제1 온도 조건을 설정하는 것에 의해 달성될 수 있다.
- [48] 용액화 단계(S20) 후에는 용액화된 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 시드를 투입하고 시드 표면에 핵을 생성시키는 핵생성 단계(S30)를 수행한다. 여기서 시드를 투입한다는 것은 시드가 이온성 액체 내에 완전히 잠기는 것을 반드시 의미하는 것은 아니며, 시드의 적어도 일부가 이온성 액체와 접하는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [49] 핵생성 단계는 제2 조건에서 수행되는데, 제2 조건은 시드 표면에서 유기재료 결정의 핵생성이 용이하게 이루어지는 조건일 수 있다. 예를 들어, 용액화의 주된 메커니즘이 용해인 경우, 제2 조건은 제1 조건보다 낮은 온도의 조건일 수 있다. 저온에서 용해도가 감소하는 유기재료의 경우 제1 조건보다 낮은 온도인 제2 조건 하에서는 결정화를 위한 구동력(Driving force)이 증가하므로, 시드 표면에 핵생성이 용이하게 이루어질 수 있다. 또한, 용액화의 주된 메커니즘이 용융인 경우, 제2 조건은 제1 조건보다 높은 온도의 조건일 수 있다. 유기재료-이온성 액체 쌍에 따라서는 용융 온도보다 고온에서 결정화를 위한 구동력이 증가할 수 있으므로, 제1 조건보다 높은 온도의 제2 조건에서 시드 표면에 핵생성이 용이하게 이루어질 수 있다.
- [50] 한편, 제2 조건은 반드시 고정된 조건을 의미하는 것은 아니며, 시간에 따라 변하는 조건일 수 있다. 즉, 제1 조건에서 열처리 후 그보다 낮은 온도 또는 높은 온도로 일정하게 유지하면서 핵생성을 유발시킬 수도 있으나, 온도를 서서히 감소 또는 증가시키면서 핵생성이 이루어지도록 할 수도 있다. 또한 제2 조건은 위치에 따라 균일할 것을 요구하는 것은 아니다. 가령, 시드 투입 방향에 따라 소정의 온도 구배가 생기도록 할 수 있다.
- [51] 시드는 용융된 유기재료와 동일한 물질의 고순도 단결정일 수 있으며, 자기-시드(Self-seed) 형성을 위해 중공의 마이크로 튜브를 사용할 수도 있다. 마이크로 튜브를 사용할 경우, 용융된 유기재료가 마이크로 튜브의 중공

부분으로 모세관 현상에 의해 상승하면서 결정화되어 시드 역할을 할 수 있으며, 이를 위해 마이크로 튜브의 중공 영역 직경은 800 μ m 이하일 수 있다.

- [52] 핵생성 단계(S30) 이후에는 제3 조건에서 단결정을 성장시키는 단결정 성장 단계를 수행한다(S40). 여기서 제3 조건이란 제3 온도, 제3 압력 및 제3 분위기 조건 등 이온성 액체 내에서 용액화된 유기재료의 단결정을 성장시키는 공정 조건을 의미하며, 어느 하나의 고정된 조건이 아닌 시간에 따라 변화되는 조건일 수도 있다. 또한 제3 조건은 위치에 따라 균일할 것을 요구하는 것은 아니다. 가령, 시드 투입 방향에 따라 소정의 온도 구배가 생기도록 할 수 있다.
- [53] 제3 조건은 제1 조건 및/또는 제2 조건과 온도, 압력, 분위기 중 적어도 어느 하나가 상이한 조건일 수 있으며, 압력 및 분위기는 동일하고 온도가 상이한 조건인 것이 바람직하다. 용액화의 주된 메커니즘이 용해인 경우 제3 온도는 제1 온도 또는 제2 온도보다 낮은 온도일 수 있고, 용액화의 주된 메커니즘이 용융인 경우 제3 온도는 제1 온도 또는 제2 온도보다 높은 온도일 수 있다.
- [54] 한편, 핵생성 단계(S20) 및/또는 단결정 성장 단계(S30)에서는 투입된 시드를 유기재료와 이온성 액체가 수용된 용기에 대하여 상대 이동시킬 수 있다. 여기서 상대 이동은 회전 또는 상하 이동을 포함할 수 있다. 예를 들어, 시드를 9rph 이하의 속도로 회전시키면서 시간당 2mm 이하의 속도로 상방향으로 이동시킬 수 있으며, 이 과정에서 시드로부터 단결정이 성장되도록 유도할 수 있다.
- [55] 한편, 이상의 설명에서는 온도를 변화시켜 유기재료를 용액화시키고 단결정을 성장시키는 예를 설명하였으나, 온도 대신 압력을 변화시키거나 온도와 압력을 모두 변화시키는 것에 의해 유기재료의 용액화 및 단결정화를 유도할 수도 있다.
- [56] 단결정 성장 단계(S30)에서는 이온성 액체 내에 용해 또는 용융되었던 유기재료가 불순물이 배제된 상태의 고순도 단결정으로 석출되므로, 불순물을 포함한 이온성 액체로부터 유기재료 단결정을 분리하게 되면 고순도로 정제된 유기재료 단결정을 취득할 수 있다(S50).
- [57] 도 1에는 S50 단계까지만 도시하였으나, 이온성 액체로부터 분리된 유기재료 단결정을 세척한 후 건조하는 공정이 더 수행될 수 있으며, 유기재료 단결정 표면에 포함된 불순물을 제거하기 위하여 적정 온도로 가열하거나 표면 부분만 살짝 용융시키는 등의 스웨팅 공정을 더 진행할 수 있다. 또한, 이온성 액체에 혼합된 유기재료가 용액화 단계(S20)에서 전량 용액화되지 않고 일부가 용해 또는 용융되지 않은 상태에서 단결정을 성장시키는 경우, 분리 단계(S50)에서 저순도 유기재료가 고순도 단결정과 섞일 수 있으므로, 용액화 단계(S20) 및 핵생성 단계(S30) 사이에 용액화되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링 단계를 더 진행할 수 있다.
- [58]
- [59] 많은 양의 유기재료가 용해되거나 용융될 정도의 고온에서는 일반 유기용매의 경우 휘발성이 강하여 안정한 액체상으로 존재하지 않는 경우가 많고, 액체로 존재하더라도 유기재료와의 비율이 일정하게 유지되지 않으며, 유기재료와의

반응 등으로 인한 불순물 혼입 등이 문제가 된다. 반면 이온성 액체는 액체로 안정하게 존재하는 온도 범위가 넓어 상대적으로 고온까지 열처리하는 것이 가능하므로 많은 양의 유기재료를 용해 또는 용융시킬 수 있고, 그러한 고온에서도 특성 변화가 적다. 용해 또는 용융되는 유기재료의 양은 결국 단결정 공정 수율에 영향을 미치므로, 이온성 액체를 이용하여 단결정을 성장시키는 본 발명에 따르면 저비용으로 유기재료 단결정을 성장시키는 것이 가능하다.

[60] 특히 본 발명에 따르면 이온성 액체를 이용하여 단결정을 성장시킴으로써 사전 정제 공정을 거치지 않더라도 고순도 단결정 성장이 가능하다. 후술하는 실시예에 따르면, 이온성 액체 내에서 저순도 유기재료를 용액화한 후 단결정을 성장시키는 1회의 공정만으로 99.9% 이상의 고순도로 유기재료 단결정을 성장시킬 수 있었다.

[61] 또한, 이온성 액체는 증기압이 매우 작아 고온으로 열처리하여도 유기재료와의 비율이 일정하게 유지되므로 공정 설계 및 제어가 용이하며, 화학적으로 안정하여 유기재료 결정 내에 불순물로 혼입되는 양도 무시할만한 수준이다. 이러한 효과들은 일반 유기용매를 사용하는 종래의 단결정 성장 방법에서는 기대할 수 없는 특성이다.

[62]

[63] 도 2는 본 발명에 따른 유기재료 단결정 성장 방법을 진행하기 위한 온도 변화 곡선의 일례이다. 도 2를 참조하면, 이온성 액체에 유기재료를 혼합한 후 소정의 속도로 제1 온도(T_1)까지 승온하여 일정 시간(t_2-t_1) 유지함으로써 유기재료를 용액화시킨다. 제1 온도는 유기재료 및 이온성 액체의 조합에 따라 유기재료가 가급적 전량 용액화될 수 있을 정도의 온도로 설정할 수 있으며, 이온성 액체를 사용하는 것에 의해 유기재료의 용액화 온도를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 혼합된 유기재료에는 저품질의 초기 결정이 포함되어 있을 수 있으므로 제1 온도(T_1)로 유지시키는 시간은 초기 결정을 포함한 유기재료가 전량 용액화될 수 있도록 충분한 시간으로 설정하는 것이 바람직하다.

[64] 제1 온도(T_1)에서의 유지 시간이 종료된 후에는 시드 투입 후 단결정 성장 온도인 제2 온도(T_2)까지 소정 속도로 강온시키고, 제2 온도(T_2)에서 일정 시간(t_4-t_3) 유지시킨다. 제2 온도(T_2)에 따라 단결정 성장 속도 및 성장된 단결정 품질은 각각 다를 수 있으며, 결정의 순도도 차이가 날 수 있다. 고순도의 단결정이 형성되도록 하기 위해서는 제2 온도(T_2)가 가급적 높은 것이 바람직하다. 한편 제1 온도(T_1)에서 제2 온도(T_2)에서 강온시키는 과정 또는 제2 온도(T_2)에서 유지되는 동안 핵생성 및 단결정 성장이 진행되게 되므로, 제2 온도(T_2)에서 유지시키는 시간은 용액화된 유기재료가 대부분 결정화될 수 있을 정도로 충분한 시간으로 설정하는 것이 바람직하다.

[65] 제2 온도(T_2)에서 단결정 성장을 진행한 후에는 소정의 속도로 온도를 내려 분리 단계(S50)을 진행할 수 있다.

[66] 도 2의 온도 변화 곡선은 단지 예시일 뿐이며, 본 발명은 이에 한정되는 것이

아니다. 예를 들어, 유기재료의 용액화를 위해 제1 온도에서 일정 시간 유지하는 대신, 소정의 속도로 제1 온도까지 승온시키는 과정에서 용액화되도록 할 수도 있으며, 이 경우 승온 속도는 상대적으로 작게 하는 것이 좋다. 또한, 도 2에서는 제2 온도가 제1 온도보다 낮은 것으로 도시하였으나 제2 온도는 제1 온도보다 높은 온도일 수도 있으며, 제2 온도에서 일정 시간 유지하는 대신 소정의 속도로 온도를 변화시키는 과정에서 단결정 성장이 이루어지도록 할 수도 있다. 혼합 단계(S10) 및 분리 단계(S50)가 이루어지는 온도도 상온으로 한정하는 것은 아니며, 예를 들어 제1 온도(T1)에서 이온성 액체에 유기재료를 혼합할 수도 있다.

[67]

[68] 이상 설명한 본 발명에 따른 유기재료 단결정 성장 방법에 의하면, 이온성 액체 내에 유기재료를 혼합하여 용액화한 후 시드를 투입하여 단결정 성장을 진행하기만 하면 되므로, 저비용의 간단한 공정으로 고순도의 유기재료 단결정을 성장시킬 수 있다. 특히, 실시예를 통해 설명하는 바와 같이, 본 발명에 따른 방법에 의하면 1회의 공정만으로도 99.9% 이상에 이를 정도의 고순도 단결정 성장이 가능하다.

[69] 또한, 이온성 액체를 이용한 이와 같은 공정은 상압 또는 저진공에서 단시간에 이루어질 수 있고 원재료의 손실이 거의 없어 공정 수율도 높으므로, 종래의 단결정 성장 또는 정제 방법 대비 소요 비용 측면에서 장점이 있다.

[70] 공정 조건의 설계 및 제어의 용이성 측면에서도 본 발명은 유리한 효과가 있다. 즉, 일반 유기용매는 휘발성이 크기 때문에, 용액화에 고온이 필요한 유기재료에는 적용하기 곤란하고, 열처리 과정에서 유기용매가 휘발되어 분균일한 핵생성 등 설계한 대로 공정이 이루어지지 않는 반면, 이온성 액체는 대부분의 유기재료에 대응이 가능하고 넓은 온도 범위에서 액체상으로 존재할 뿐만 아니라 화학적으로 안정하여 이온성 액체와 유기재료의 혼합비가 열처리 과정에서도 사실상 동일하게 유지된다.

[71]

[72] 도 3은 본 발명의 다른 측면에 따른 유기재료 단결정 성장 장치의 개략적인 단면도이다. 도 3을 참조하여 설명하면 본 발명에 따른 유기재료 단결정 성장 장치(100)는, 스테이지(110), 상기 스테이지에 의해 지지되며 유기재료와 이온성 액체의 혼합물(200)이 수용되는 용기 본체(120), 상기 용기 본체(120) 주위에 구비되어 유기재료와 이온성 액체의 혼합물(200)을 가열하는 온도조절부(130), 상기 용기 본체(120) 내부로 기체를 인입하기 위한 기체 인입부(140), 상기 용기 본체(120) 내부로부터 기체를 배출하기 위한 기체 배출부(150), 상기 용기 본체(120)를 덮어 밀폐시키기 위한 용기 커버(160), 시드(310)를 고정시키기 위한 시드 홀더(300)를 포함하여 구성된다.

[73] 보다 구체적으로 설명하면, 스테이지(110)는 용기 본체(120)를 지지하는 구성으로서 상하 이동 및/또는 회전 이동이 가능하도록 구성될 수 있다. 용기

본체(120)는 단결정을 성장시키고자 하는 유기재료를 혼합한 이온성 액체를 내부에 수용한다. 용기 본체(120)는 세라믹 등 내열성이 우수한 재질로 형성될 수 있으며, 고온 가열 시 이온성 액체 및 유기재료와 반응하지 않는 재질로 형성되는 것이 바람직하다. 온도조절부(130)는 유기재료를 이온성 액체 내에서 용액화시키기 위해 가열하기 위한 구성으로, 저항가열식 히터일 수 있다. 도 3에는 온도조절부(130)가 용기 본체(120) 둘레를 감싸는 코일 형태 히터로 도시하였으나, 온도조절부(130)의 형태나 종류, 설치 위치는 이에 한정되는 것은 아니다. 온도 조절부(130)는 400°C 이상 승온 가능한 히터일 수 있으며, 용기 본체(120)의 모든 방향에서 온도 구배가 일정하도록 설계된 것일 수 있다.

[74] 기체 인입부(140) 및 기체 배출부(150)는 용기 본체(140) 내부의 기체 분위기를 조절하기 위한 구성이다. 예를 들어, 기체 인입부(140)를 질소, 아르곤 등 비활성 가스 공급원에 연결하여 용기 본체(140) 내부를 비활성 가스 분위기로 유지한 상태에서 공정을 진행할 수 있다. 기체 배출부(150)에는 진공 펌프를 연결하여 용기 본체(140) 내부를 진공 분위기로 유지한 상태에서 공정을 진행할 수도 있다. 용기 본체(140) 내부 분위기나 압력을 유지하기 위해서는 밀폐 공간을 형성할 필요가 있는데, 용기 커버(160)는 용기 본체(140) 상부를 덮어 밀폐 공간을 형성하기 위한 것이다.

[75] 시드 홀더(300)는 단부에 시드(310)를 고정하여 이온성 액체에 시드를 투입하기 위한 구성으로, 상하 이동 및/또는 회전 이동이 가능하도록 구성될 수 있다. 시드(310)는 단결정 성장시키고자 하는 유기재료와 동일한 물질의 고순도 단결정일 수 있다.

[76] 한편 시드 홀더(300)의 단부에 시드(310)를 고정하는 대신 자기-시드(self-seed) 형성을 위한 마이크로 튜브를 고정하여 이온성 액체에 투입할 수도 있는데, 이를 도 4에 도시하였다. 도 4와 같이, 시드 홀더(300) 단부에는 시드(310) 대신 중공의 마이크로 튜브(320)가 고정되어 있으며, 그 중공 영역의 직경은 800 μ m 이하일 수 있다. 이러한 마이크로 튜브를 유기재료가 용액화되어 있는 이온성 액체에 투입하면 모세관 현상에 의해 유기재료 용액이 마이크로 튜브의 중공 영역으로 상승하면서 미세한 온도 차이에 의해 결정화되어 시드(330)를 형성할 수 있다. 이처럼 마이크로 튜브를 사용하면, 별도의 단결정 시드(310) 없이도 유기재료 단결정을 성장시킬 수 있다.

[77] 단결정 성장 단계에서는 용기 본체(12)와 시드 홀더(300)를 상하 또는 회전 방향으로 상대 이동시킬 수 있으며, 상하 이동 속도는 시간당 2mm 이하, 회전 속도는 9 rph 이하일 수 있다. 도 3에는 스테이지(110) 및 시드 홀더(300) 모두 상하 이동 및 회전 운동할 수 있는 것으로 도시하였으나, 필요에 따라 어느 한쪽만 상하 이동 또는 회전 운동할 수 있도록 구성할 수 있다.

[78] 도 3의 장치는 예시적인 것으로, 본 발명에 따른 유기재료 단결정 성장 장치라도 3의 구성으로 한정되는 것이 아님을 이해하여야 한다. 도 3의 일부 구성이 생략 또는 변경되거나, 도 3에 도시되지 않은 구성이 부가될 수 있다. 예를 들어

용기 본체(120) 또는 용기 커버(160)에는 온도, 압력 등 공정 조건을 측정할 수 있는 측정부가 설치될 수 있고, 상기 측정부의 측정 결과를 전달받아 온도조절부(130) 등을 제어하는 제어장치가 구비될 수 있다.

[79]

[80] 이하 본 발명에 따라 이온성 액체를 이용하여 고순도 유기재료 단결정을 성장시킨 결과를 실시예를 통해 설명한다.

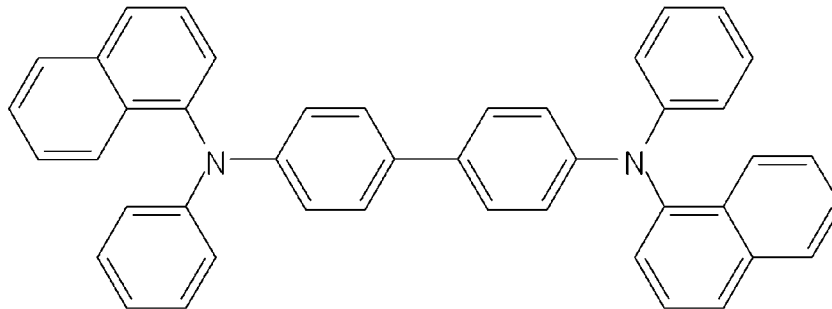
[81]

[82] <실시예 1>

[83] 실시예 1은 유기 전계 발광 소자의 재료로 사용되는 전도성 유기재료인 N,N'-bis-(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (이하 'NPB'로 약칭함)를 [Omim][TFSI] 이온성 액체를 이용하여 단결정 성장시킨 예이다. NPB의 화학식을 아래 [화학식 2]에 나타내었다.

[84] [화학식 2]

[85]



[86]

[87] 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope) 관찰 결과 이온성 액체와 혼합하기 전의 NPB 입자는 1~2 μm 정도의 무정형 형상이었으며, HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 순도 분석 결과 82.4 %의 저순도였다.

[88] 정제 전의 저순도 NPB를 분쇄하여 [Omim][TFSI] 이온성 액체에 10 wt%의 혼합비로 혼합한 후, 아르곤(Ar) 가스 분위기로 유지되는 열처리로에서 상온부터 260°C까지 5°C/min의 속도로 승온하면서 NPB를 용액화시켰다. 다음 마이크로 튜브를 투입한 후 230°C까지 10°C/h의 속도로 서냉하면서 핵생성을 유도하고, 230°C에서 12시간 동안 등온 열처리하여 단결정을 성장시켰다. 형성된 NPB 단결정을 이온성 액체로부터 분리하여 이소프로필알콜(IPA)로 세척하고 60°C 오븐에서 24시간 동안 건조함으로써 최종 NPB 결정을 얻었다. 이렇게 얻어진 결정의 결정화도를 X-선 회절분석법(XRD; X-ray Diffractometry)으로 분석하고, HPLC로 그 순도를 확인하였다.

[89] 도 5(a)는 실시예 1에 의해 성장된 NPB 단결정의 XRD 분석 결과이며, 비교를 위해 NPB 다결정의 XRD 분석 결과를 도 5(b)에 나타내었다. 도 5에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 방법에 의해 X선 반치폭이 0.1° 이하인 우수한 NPB 단결정이 성장되었다. 또한 HPLC 순도 분석 결과 성장된 NPB 단결정은

99.92%의 고순도임이 확인되었다. 즉, 본 발명의 방법에 의한 경우, 단 1회의 간단한 열처리 공정을 통해 99.9% 이상의 고순도 NPB 단결정을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

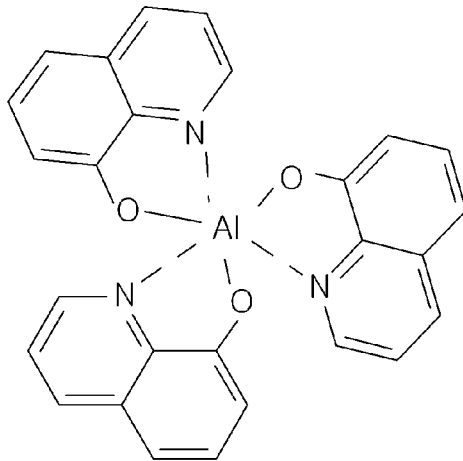
[90]

[91] <실시예 2>

[92] 실시예 2은 유기 전계 발광 소자의 재료로 사용되는 전도성 유기재료인 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum(이하 'Alq3'로 약칭함)를 [Oimim][TFSI] 이온성 액체를 이용하여 정제한 예이다. 실시예 1과 비교하면 유기재료가 NPB에서 Alq3로 바뀌었을 뿐, 나머지 공정 조건은 동일하게 진행하였다. Alq3의 화학식을 아래 [화학식 3]에 나타내었다.

[93] [화학식 3]

[94]



[95]

[96] 도 6(a)는 실시예 2에 의해 성장된 Alq3 단결정의 XRD 분석 결과이며, 비교를 위해 Alq3 다결정의 XRD 분석 결과를 도 6(b)에 나타내었다. 도 6에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 방법에 의해 X선 반치폭이 0.1° 이하인 우수한 Alq3 단결정이 성장되었다. 또한 HPLC 순도 분석 결과 성장된 Alq3 단결정의 순도도 NPB 단결정과 유사한 수준의 고순도임이 확인되었다.

[97] 도 7(a) 및 도 7(b)는 각각 실시예 2에 의해 성장된 Alq3 단결정 및 Alq3 다결정의 주사전자현미경 사진이다. 도 7로부터, Alq3 다결정은 수 μm 이하 크기의 침상인 반면, 본 발명에 따른 단결정 성장 공정 후에는 수백 μm 이상 크기의 결정 성장이 이루어졌음이 확인되었다.

[98]

[99] 이상의 결과로부터, 본 발명에 개시된 이온성 액체를 이용한 단결정 성장 방법을 사용하면 유기재료를 단 1회의 간단하면서도 저비용의 공정을 통해 대략 99.9%에 이를 정도의 고순도 단결정으로 성장시키는 것이 가능함을 알 수 있고, 이는 종래의 방법이 가지고 있는 근본적인 한계를 극복한 것이라는 점에서 매우 중요한 의미가 있다. 실시예에서는 NPB 및 Alq3의 정제 결과만을 개시하였으나

이는 예시적인 것이며, 본 발명에 따른 단결정 성장 방법은 유기 전계 발광 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 반도체 소자 등에 사용되는 유기재료들 대부분에 효과적으로 적용될 수 있다. 이온성 액체를 이용한 단결정 성장 방법에 의해 이러한 우수한 효과가 나타나는 이유는 완전히 규명된 것은 아니나, 유기 전계 발광 소자 등에 사용되는 전도성 유기재료의 경우 이온성 액체와 구성 성분 및 분자량이 유사하므로 혼합이 용이하고, 용액 내에서 속도론(kinetics) 적으로 매우 유리하여, 결정화에 있어서 우수한 거동을 보이기 때문으로 추측할 수 있다.

[100]

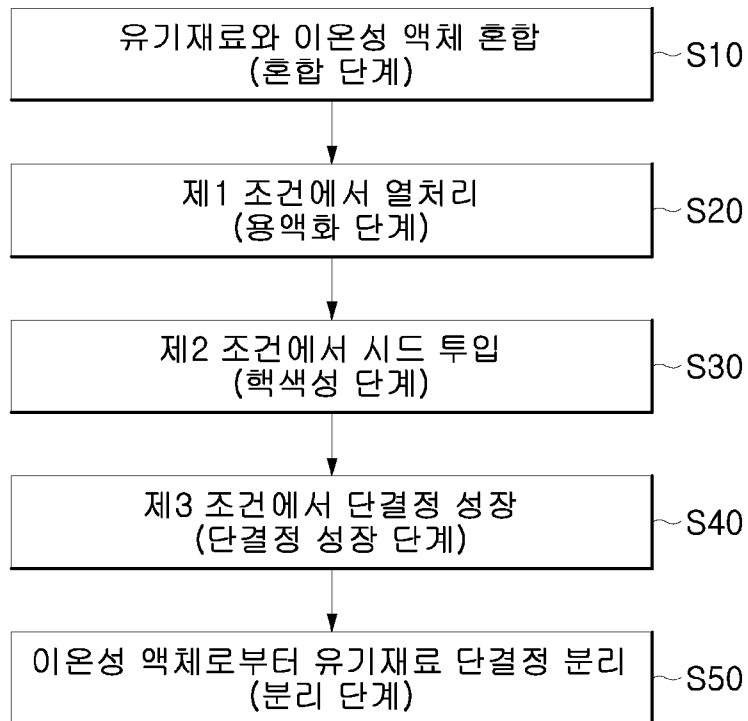
[101] 이상 한정된 실시예 및 도면을 참조하여 설명하였으나, 이는 실시예일뿐이며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 다양한 변형 실시가 가능하다는 점은 통상의 기술자에게 자명할 것이다. 예를 들어, 본 발명은 이온성 액체로 복수 종류의 이온성 액체를 혼합하여 사용하거나 다른 용매와 혼합하여 사용하는 것을 배제하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 특허청구범위의 기재 및 그 균등 범위에 의해 정해져야 한다.

청구범위

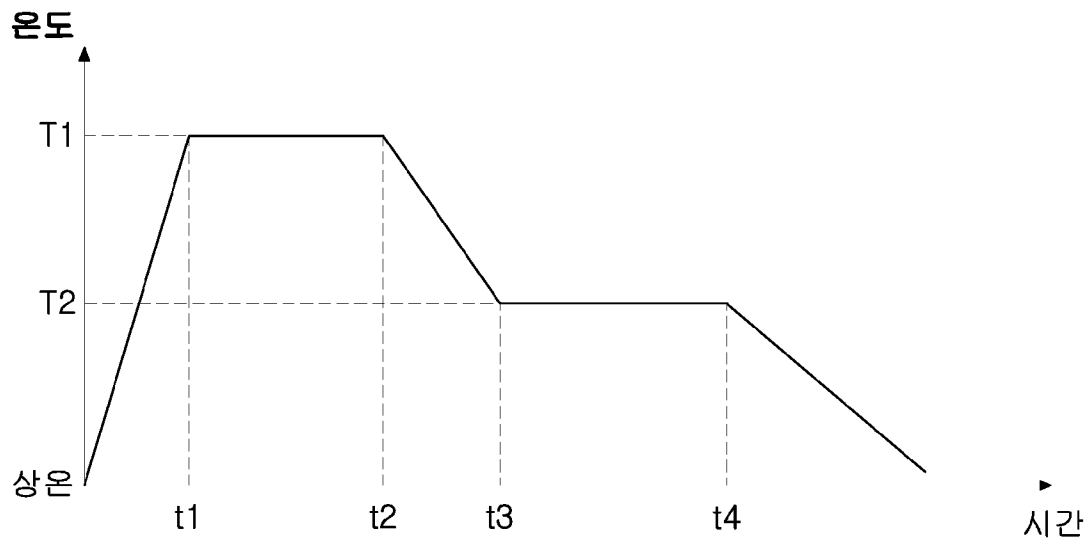
- [청구항 1] 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계;
제1 조건에서 열처리하여 상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 용액화시키는 용액화 단계;
제2 조건에서 상기 용액화된 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 시드를 투입하고 시드 표면에 핵을 생성시키는 핵생성 단계;
제3 조건에서 단결정을 성장시키는 단결정 성장 단계; 및
성장된 유기재료 단결정을 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계(S50);
를 포함하여,
이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료 단결정을 얻는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 시드는 상기 유기재료와 동일한 물질의 단결정 또는 중공의 마이크로 튜브인 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 용액화는 용해 또는 용융 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 혼합 단계, 용액화 단계, 핵생성 단계, 단결정 성장 단계 및 분리 단계를 1회 진행하는 것에 의해 99% 이상의 고순도 단결정 유기재료가 얻어지는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
이온성 액체로부터 분리된 상기 유기재료 단결정을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1 조건, 제2 조건 또는 제3 조건은 시간에 따라 변화하는 조건인 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 분리 단계 이후에, 상기 분리된 유기재료 단결정의 표면 불순물을 제거하기 위한 스웨팅 공정을 더 진행하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 용액화 단계 및 상기 핵생성 단계 사이에,

- 용액화되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링 단계를 더 진행하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 단결정 성장 방법.
- [청구항 9] 스테이지;
 상기 스테이지에 의해 지지되며 유기재료와 이온성 액체의 혼합물이 수용되는 용기 본체;
 상기 용기 본체에 수용된 유기재료와 이온성 액체의 혼합물을 가열하는 온도조절부;
 상기 용기 본체에 수용된 유기재료와 이온성 액체의 혼합물에 시드를 투입되는 시드가 단부에 고정된 시드 홀더;
 를 포함하며,
 상기 용기 본체 및 상기 시드 홀더는 상대 이동 가능한 것을 특징으로 하는 유기재료 단결정 성장 장치.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 시드는 상기 유기재료와 동일한 물질의 단결정 또는 중공의 마이크로 튜브인 것을 특징으로 하는 유기재료 단결정 성장 장치.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
 상기 상대 이동은 상하 이동 및 회전 운동 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기재료 단결정 성장 장치.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,
 상기 용기 본체 내부로 기체를 인입하기 위한 기체 인입부; 및
 상기 용기 본체 내부로부터 기체를 배출하기 위한 기체 배출부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기재료 단결정 성장 장치.
- [청구항 13] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법에 의해 성장된 유기재료 단결정.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
 X선 반치폭이 0.1° 이하인 것을 특징으로 하는 유기재료 단결정.

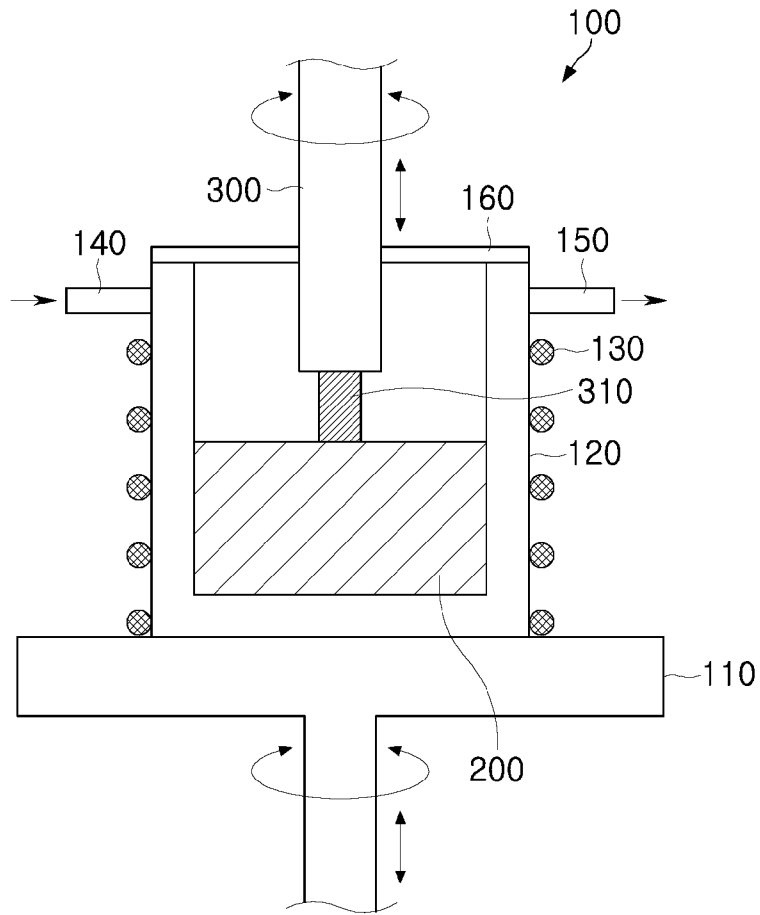
[도1]



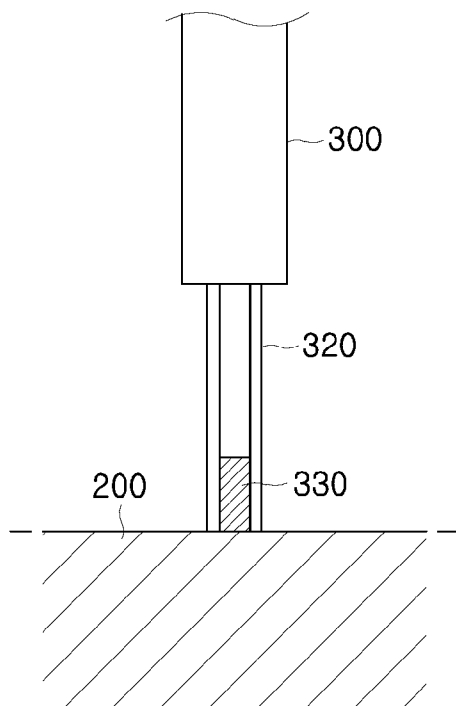
[도2]



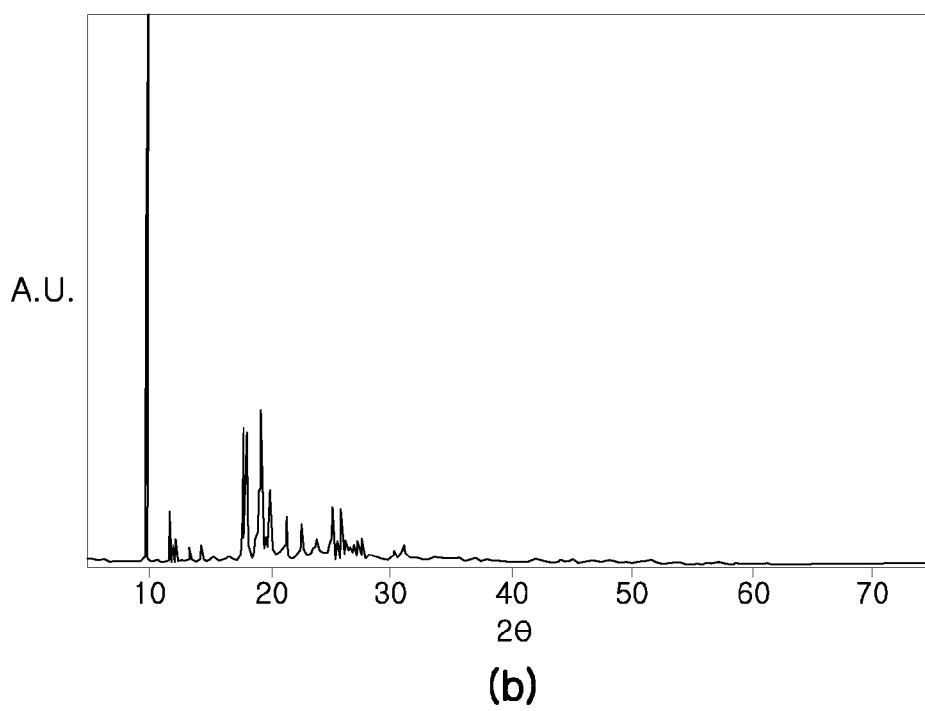
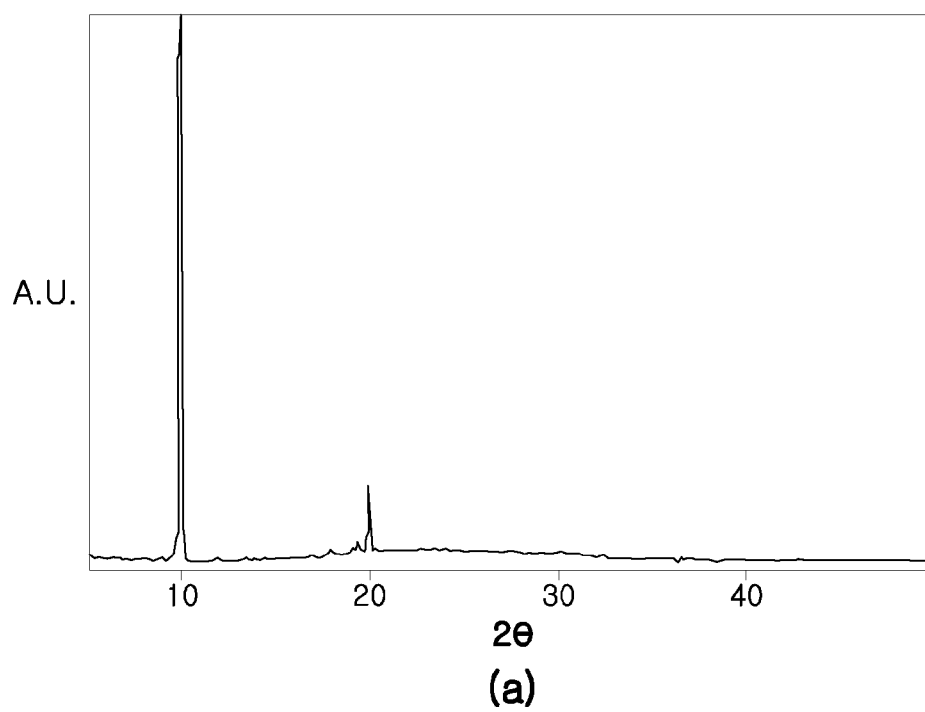
[도3]



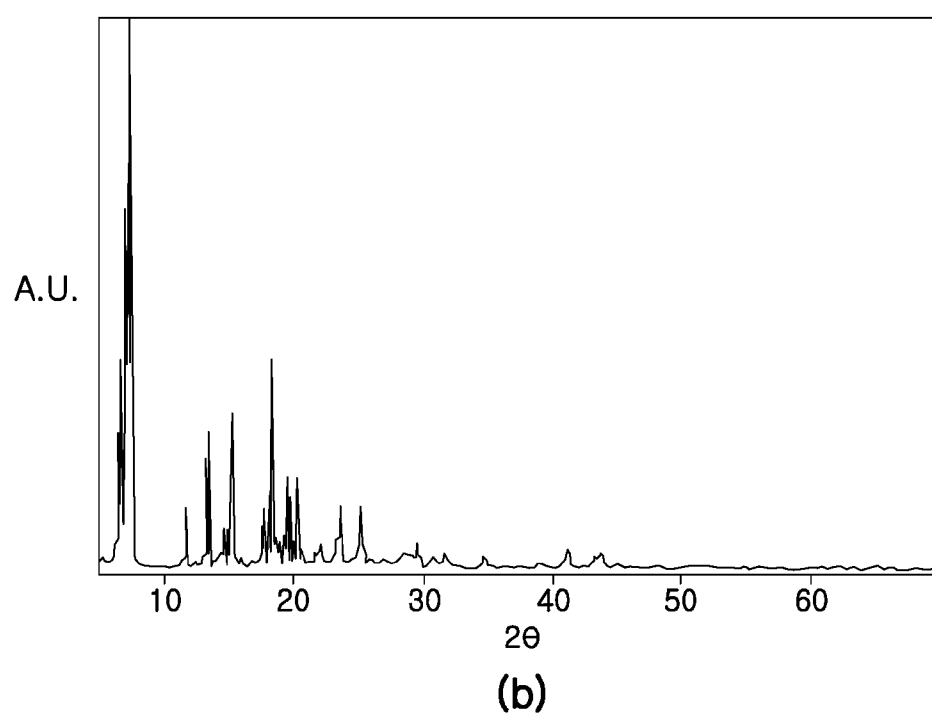
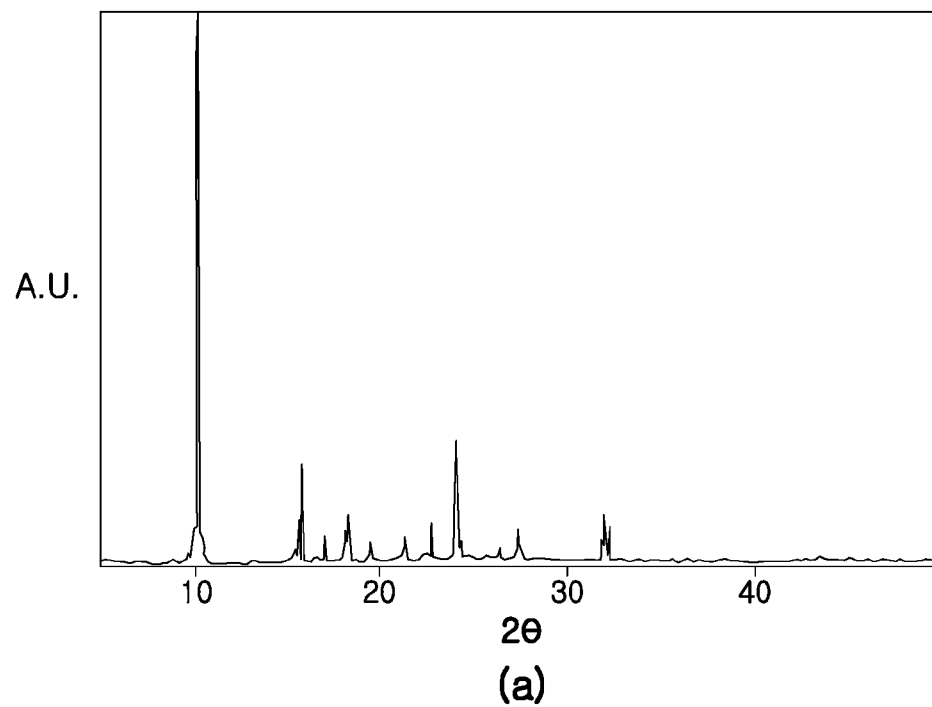
[도4]



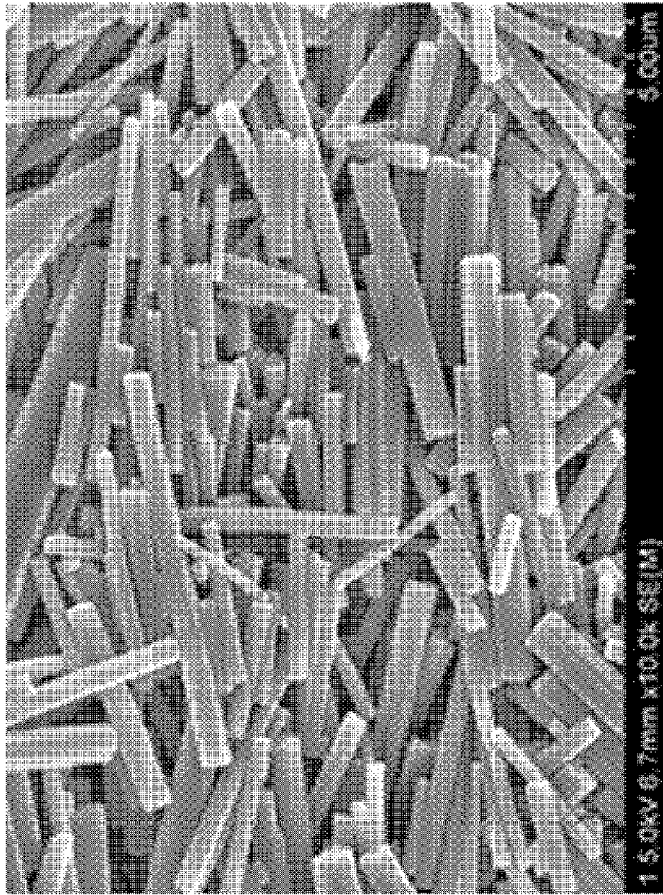
[도5]



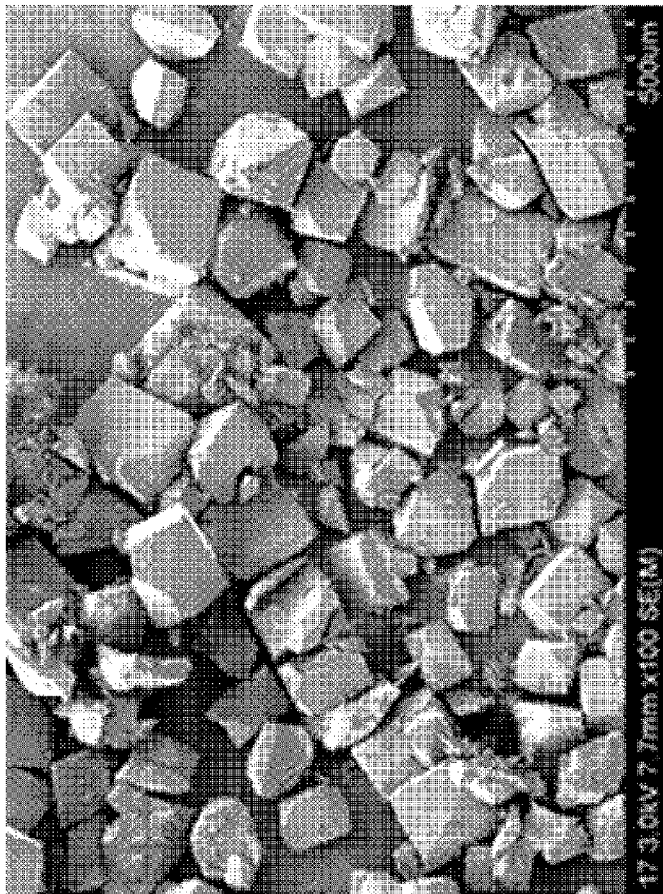
[도6]



[도7]



(b)



(a)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/005975**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 51/00(2006.01)i, H01L 21/02(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/00; H01L 51/05; C30B 29/54; H01L 33/00; C07D 211/58; H01L 51/56; H05B 33/10; C07B 63/04; B01D 9/00; H01L 21/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic material, ionic liquid, seed, nucleus, single crystal, high purity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0128676 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 06 November 2014 See paragraphs [0017]-[0044], claim 1 and figure 3.	1-14
Y	JP 2002-068899 A (UNIV. OSAKA) 08 March 2002 See paragraph [0004].	1-14
Y	KR 10-2009-0057381 A (SULZER CHEMTECH AG.) 05 June 2009 See paragraphs [0018], [0019] and claims 1, 15.	1-14
A	KR 10-1495119 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 24 February 2015 See paragraphs [0012]-[0015] and claim 1.	1-14
A	KR 10-2013-0023870 A (NTS CO., LTD.) 08 March 2013 See paragraphs [0037]-[0041] and figure 5.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 SEPTEMBER 2016 (19.09.2016)

Date of mailing of the international search report

19 SEPTEMBER 2016 (19.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/005975

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0128676 A	06/11/2014	NONE	
JP 2002-068899 A	08/03/2002	JP 03502905 B2	02/03/2004
KR 10-2009-0057381 A	05/06/2009	CN 101511441 A	19/08/2009
		CN 101511441 B	22/02/2012
		CN 102553289 A	11/07/2012
		CN 102553289 B	15/10/2014
		EP 2066416 A2	10/06/2009
		EP 2066416 B1	31/08/2011
		JP 2010-502754 A	28/01/2010
		JP 2013-147506 A	01/08/2013
		TW 200902137 A	16/01/2009
		TW 1460000 B	11/11/2014
		US 2011-0259043 A1	27/10/2011
		US 8333809 B2	18/12/2012
		WO 2008-031246 A2	20/03/2008
KR 10-1495119 B1	24/02/2015	NONE	
KR 10-2013-0023870 A	08/03/2013	KR 10-1292703 B1	02/08/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**H01L 51/00(2006.01)I, H01L 21/02(2006.01)I****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/00; H01L 51/05; C30B 29/54; H01L 33/00; C07D 211/58; H01L 51/56; H05B 33/10; C07B 63/04; B01D 9/00; H01L 21/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기재료, 이온성 액체, 시드, 핵, 단결정, 고순도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0128676 A (한국생산기술연구원) 2014.11.06 단락 [0017]-[0044], 청구항 1 및 도면 3 참조.	1-14
Y	JP 2002-068899 A (UNIV. OSAKA) 2002.03.08 단락 [0004] 참조.	1-14
Y	KR 10-2009-0057381 A (솔저 캠프테크 악티엔게젤샤프트) 2009.06.05 단락 [0018], [0019] 및 청구항 1, 15 참조.	1-14
A	KR 10-1495119 B1 (한양대학교 산학협력단) 2015.02.24 단락 [0012]-[0015] 및 청구항 1 참조.	1-14
A	KR 10-2013-0023870 A (주식회사 엔티에스) 2013.03.08 단락 [0037]-[0041] 및 도면 5 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 09월 19일 (19.09.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 09월 19일 (19.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김도원

전화번호 +82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0128676 A	2014/11/06	없음	
JP 2002-068899 A	2002/03/08	JP 03502905 B2	2004/03/02
KR 10-2009-0057381 A	2009/06/05	CN 101511441 A	2009/08/19
		CN 101511441 B	2012/02/22
		CN 102553289 A	2012/07/11
		CN 102553289 B	2014/10/15
		EP 2066416 A2	2009/06/10
		EP 2066416 B1	2011/08/31
		JP 2010-502754 A	2010/01/28
		JP 2013-147506 A	2013/08/01
		TW 200902137 A	2009/01/16
		TW 1460000 B	2014/11/11
		US 2011-0259043 A1	2011/10/27
		US 8333809 B2	2012/12/18
		WO 2008-031246 A2	2008/03/20
KR 10-1495119 B1	2015/02/24	없음	
KR 10-2013-0023870 A	2013/03/08	KR 10-1292703 B1	2013/08/02