(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0086331
(43) 공개일자 2024년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 7/12 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C30B 29/54 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C30B 7/12 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0171771
(22) 출원일자 2022년12월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 조선대길 126(서석동, 산학협력단)
(72) 발명자
신동찬
광주광역시 남구 화산로 115, 진아리채 아파트 303동 401호
황선희
부산광역시 기장군 기장읍 청강로85번길 89 스카이캐슬 704
(74) 대리인
박건우, 이윤직

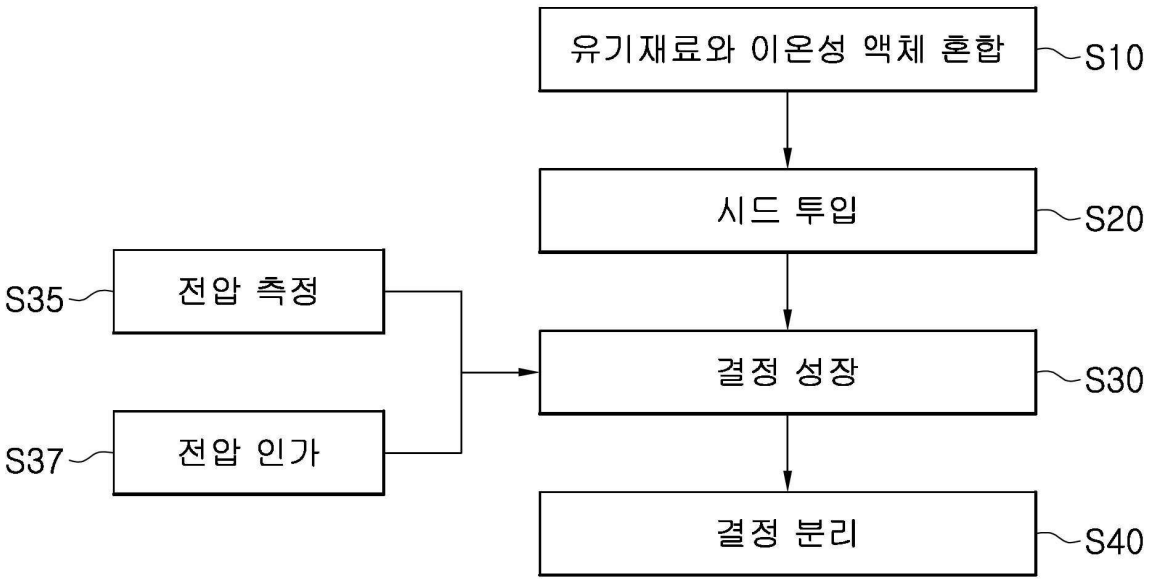
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **유기재료 결정 성장 방법**

(57) 요 약

본 발명은 이온성 액체를 이용하여 유기재료 결정을 성장시키는 방법에 관한 것으로서, 제1 조건으로 유기재료와 이온성 액체를 혼합하는 혼합 단계; 상기 유기재료와 이온성 액체의 혼합물에 시드를 투입하는 시드 투입 단계; 상기 시드가 투입된 상기 혼합물을 제2 조건으로 열처리하여 상기 유기재료를 결정화시키고 성장시키는 결정 성장 단계; 상기 시드에 대하여 제3 조건으로 전압을 인가하는 전압 인가 단계; 및 상기 혼합물과 상기 혼합물 내에 형성된 상기 유기재료 결정을 분리하는 분리 단계를 포함한다. 본 발명에 의하면, 이온성 액체와 유기재료가 혼합된 용액 내 전하의 영향을 제어함으로써 다양한 형태의 유기재료 결정을 성장시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C30B 29/54 (2013.01)
C09K 2211/186 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345356182
과제번호 LINC3.0-2022-43
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 산학연협력고도화지원
연구과제명 3단계산학연협력선도대학육성사업(LINC3.0)(0.5)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 조선대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711171740
과제번호 2022R1F1A1062920
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 이온성 액체를 이용한 유기발광소재(Alq3)의 단결정 성장
기 여 율 1/2
과제수행기관명 조선대학교
연구기간 2022.06.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 조건으로 유기재료와 이온성 액체를 혼합하는 혼합 단계;

상기 유기재료와 이온성 액체의 혼합물에 시드를 투입하는 시드 투입 단계;

상기 시드가 투입된 상기 혼합물을 제2 조건으로 열처리하여 상기 유기재료를 결정화시키고 성장시키는 결정 성장 단계;

상기 시드에 대하여 제3 조건으로 전압을 인가하는 전압 인가 단계; 및

상기 결정 성장 단계에 의하여 성장한 유기재료 결정과 상기 이온성 액체를 분리하는 분리 단계를 포함하는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 시드는 전선과 상기 전선으로 연결되는 두 전극을 포함하는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 두 전극은 서로 다른 산화/환원 전위 값을 갖는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 결정 성장 단계는 상기 두 전극 사이에 형성되는 전압을 측정하는 전압 측정 단계를 더 포함하는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전압 인가 단계는,

상기 전압 측정 단계에 의하여 측정되는 전압이 0 V에 도달하는 순간에 상기 두 전극에 대하여 전압을 인가하는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 조건, 상기 제2 조건 및 상기 제3 조건 중 적어도 어느 하나는 소정 시간동안 유지되는 조건인 것을 특징으로 하는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 분리 단계에 의하여 분리된 상기 유기재료 결정은,

상기 제1 조건, 상기 제2 조건 및 상기 제3 조건 중 적어도 어느 하나에 따라 상이한 형태를 가지는 것을 특징으로 하는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기재료 결정의 형태는,

결정의 형상(모양), 결정의 크기, 결정의 밀도, 결정의 구조 및 결정의 상(phase) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 액체로부터 분리된 상기 유기재료 결정을 건조 및 세정하는 단계를 더 포함하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 성장된 유기재료 결정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기재료 결정을 성장시키는 방법에 관한 것으로, 특히 이온성 액체와 전극을 이용하여 다양한 형태로 유기재료 결정을 성장시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기재료(유기 반도체 재료)는 분자 구조를 조절함으로써 광전자적 특성을 제어할 수 있고, 유연성 및 경량성 등의 다양한 이점으로 무기물 반도체를 대체할 소재로 인식 받고 있다. 종래에는 낮은 전하 이동도와 구동의 불안정성으로 인해 상용화에 제약이 있다고 알려져 있었지만, 최근에는 고성능 유기 반도체의 개발과 소자 자체의 특성 개선에 관한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 특히, 유기 반도체는 적층 구조 및 재료의 변형을 통해서 자체 성능을 다양하게 조절할 수 있다.

[0003] 자체발광 차세대 디스플레이라고 불리는 OLED(Organic Light Emitting Diode)는 유기발광다이오드로 스스로 빛을 내는 유기물질이다. LCD(Liquid Crystal Display)와 달리 백라이트가 필요 없기 때문에 얇고, 색 재현율이 높은 패널을 만들 수 있다. 항상 백라이트가 켜진 LCD보다 소비전력이 낮고, 폐기물 배출량도 적어 친환경 디스플레이(Eco-Friendly Display)로도 불린다. OLED 분야에는 유기재료가 사용되고, 사용되는 유기재료의 결정 모양, 결정 크기, 상(phase) 등은 디바이스의 특성에 영향을 미친다.

[0004] Alq_3(Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium)는 우수한 전자 수송 특성과 열적 안정성 때문에 OLED의 발광 소재로 주로 사용된다. Alq_3는 두 개의 이성질체meridional structure(mer-Alq_3)와 facial structure(fac-Alq_3)가 존재하며, 총 5개의 결정상(α-, β-, ɣ-, δ-, ε-)이 존재한다. α-, β-, ε-상은 mer-Alq_3구조를 갖고, ɣ

-, δ-상은 fac-Alq_3 구조를 갖는다. mer-Alq_3구조와 fac-Alq_3 구조는 산소의 위치에 따라 구분되는데, mer-Alq_3 구조는 산소 원자끼리 서로 마주하고 있지만, fac-Alq_3 구조는 산소 원자가 질소 원자와 마주하고 있다. 이러한 이성질체는 원소의 종류 및 개수, 분자식은 같지만 다른 원자 배열과 입체 구조로 인해 서로 다른 물리/화학적 성질을 가질 수 있다.

[0005] 일반적으로, Alq_3를 포함하는 유기재료를 OLED에 적용하기 위해서는 유기재료를 고순도로 정제하는 과정이 필수적이고, 유기재료의 고순도화를 위해 승화 정제법이 많이 이용된다. 승화 정제법은 재료의 승화점 차이를 이용해 불순물을 정제하는 방법이다. 그러나 승화 정제법은 낮은 수율과 오랜 공정 시간 등으로 인하여 생산원가가 높다는 문제가 있다.

[0006] 따라서 이를 대체할 방법으로 이온성 액체(Ionic liquids, ILs)를 이용한 정제법이 사용된다. 이온성 액체를 이용한 정제법은 액체 내에서 용해도 차이를 이용하여 불순물을 정제하는 방법으로, 1회 공정으로도 정제 수율 90% 이상을 얻을 수 있고 단일 장비로 자동화 공정이 가능해 생산 원가를 낮출 수 있다.

[0007] 이온성 액체는 증기압이 거의 0에 가까워 일반적인 용매가 증발하는 고온(400℃)에서도 액체로 존재할 수 있다. 또한, 비휘발성이기 때문에 유기물임에도 불구하고 불연성이다. 다양한 양이온과 음이온의 조합에 따라 10^{18}개 이상의 다양한 특성을 가지는 이온성 액체를 제조할 수 있기 때문에 “Designer Solvent”로 불리기도 한다.

[0008] 이온성 액체의 중요한 특성 중 하나는 그 자체로 전해질과 전해질 용매로 동시에 작용할 수 있다는 것이다. 전해질 물질로 사용하기 위한 중요한 기본 물성은 전기화학적 안정도와 전도도이다. 현재 상용화되고 있는 액상 전해질은 가연성과 휘발성이 높고 누액으로 인한 장기 안정성에 대한 단점이 있다. 고체 전해질은 액상의 전해질에 비해 열적 안정성이 높고 부피 비 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 장점이 있으나 액체 전해질에 비해 전도성이 낮아 전지 내의 분극 저항이 유발되며, 전극과 전해질 사이 높은 계면 저항을 갖는 단점이 있다. 이에 반해 이온성 액체는 고밀도의 이온 운동성이 높아 양호한 이온 전도성(~1 mS/cm)을 갖기 때문에 전기 화학적으로 안정하다.

[0009] 이러한 이온성 액체에 유기재료를 혼합한 용액을 전해질로 사용하여 전지 환경을 형성하면, 유기재료를 고순도의 결정으로 성장시킬 수 있다. 결정 상태의 유기재료는 높은 규칙적 결정 배열, 높은 전하 이동도, 높은 열 안정성을 가지므로 보다 우수한 특성의 소자를 제작할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 다양한 형태로 유기재료 결정을 성장시킬 수 있는 유기재료 결정 성장 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 보다 효율적으로 유기재료를 결정화하고 성장시킬 수 있는 유기재료 결정 성장 방법을 제공하고자 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 공정 설계 및 제어가 용이하고 다양한 유기재료에 대응할 수 있는 유기재료 결정 성장 방법을 제공하고자 한다.

[0013] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 제1 조건으로 유기재료와 이온성 액체를 혼합하는 혼합 단계; 상기 유기재료와 이온성 액체의 혼합물에 시드를 투입하는 시드 투입 단계; 상기 시드가 투입된 상기 혼합물을 제2 조건으로 열처리하여 상기 유기재료를 결정화시키고 성장시키는 결정 성장 단계; 상기 시드에 대하여 제3 조건으로 전압을 인가하는 전압 인가 단계; 및 상기 결정 성장 단계에 의하여 성장한 유기재료 결정과 상기 이온성 액체를 분리하는 분리 단계를 포함하는 유기재료 결정 성장 방법이 제공될 수 있다.

[0015] 일 실시예에서, 상기 시드는 전선으로 연결한 두 전극을 포함하고, 상기 두 전극은 산화/환원 전위차를 가질 수 있다.

[0016] 일 실시예에서, 상기 시드 투입 단계에 의하여 상기 두 전극 중 하나의 전극에는 산화 반응이 일어나고 나머지

하나에는 환원 반응이 일어날 수 있다.

[0017] 일 실시예에서, 상기 결정 성장 단계는 상기 두 전극 사이에 형성되는 전압을 측정하는 전압 측정 단계를 더 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에서, 상기 전압 인가 단계는, 상기 전압 측정 단계에 의하여 측정되는 전압이 0V에 도달하는 순간에 상기 두 전극에 대하여 전압을 인가할 수 있다.

[0019] 일 실시예에서, 상기 제1 조건, 상기 제2 조건 및 상기 제3 조건 중 적어도 어느 하나는 일정 시간동안 유지되는 조건일 수 있다.

[0020] 일 실시예에서, 상기 분리 단계에 의하여 분리된 상기 유기재료 결정은, 상기 제1 조건 상기 제2 조건 및 상기 제3 조건 중 적어도 어느 하나에 따라 상이한 형태를 가질 수 있다.

[0021] 일 실시예에서, 상기 유기재료 결정의 형태는, 결정의 형상(모양), 결정의 크기, 결정의 밀도, 결정의 구조 및 결정의 상(phase) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0022] 상기 유기재료 결정 성장 방법은, 상기 이온성 액체와 분리된 상기 유기재료 결정을 건조 및 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 이온성 액체와 유기재료를 혼합한 용액 내부에 전선으로 연결한 서로 다른 두 전극을 투입함으로써 형성한 셀 환경에서 유기재료를 결정화 및 성장시킴으로써, 유기재료의 결정 형태를 다양하게 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 실시예에 의하면, 유기재료의 결정 성장 과정에서의 조건 제어를 통해 전하를 조절함으로써 결정의 모양, 크기, 상(phase) 등을 제어할 수 있다. 특히, 전하의 영향을 증가시킴으로써 보다 저온, 저농도, 짧은 공정 시간을 적용하여 보다 효율적으로 유기재료를 성장시킬 수 있는 효과가 있다.

[0025] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 유기재료 결정 성장 방법의 주요 흐름도이다.

도 2는 도 1을 적용하기 위한 유기재료 결정 성장 장치를 개략적으로 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1에 의한 시간에 따른 전압 측정 그래프이다.

도 4는 본 발명의 비교예 1에 의하여 성장된 Alq_3 결정의 주사전자현미경 사진이다.

도 5 내지 도 9는 본 발명의 실시예 1에 의하여 성장된 Alq_3 결정의 주사전자현미경 사진이다.

도 10은 본 발명의 비교예 2에 의한 시간에 따른 전압 측정 그래프이다.

도 11은 본 발명의 비교예 2에 의하여 성장된 Alq_3 결정의 주사전자현미경 사진이다.

도 12 내지 도 15는 본 발명의 실시예 2에 의하여 성장된 Alq_3 결정의 주사전자현미경 사진이다.

도 16은 본 발명에 의한 입자 성장 과정을 도시한다.

도 17 및 도 18은 실시예 2에 의하여 성장된 Alq_3 결정의 XRD 분석 결과이다.

도 19 및 도 20은 Alq_3의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 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 공지기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한

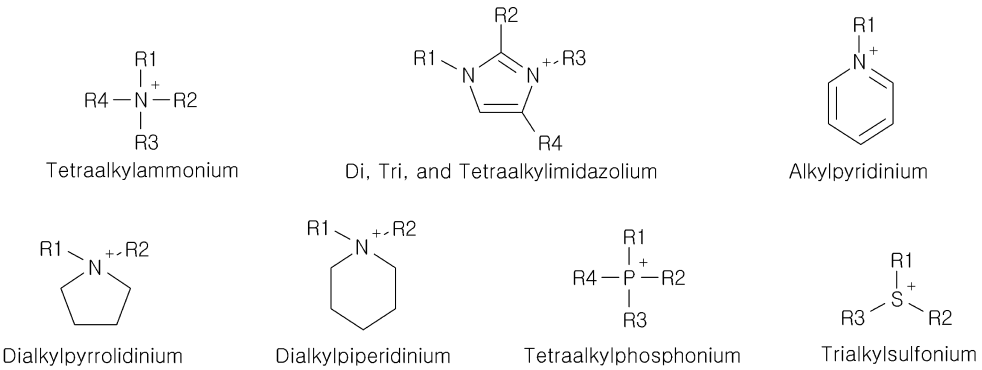
다.

[0028] 본 발명에 따른 유기재료 결정 성장 방법은 이온성 액체(ionic liquid)에 결정 성장시키고자 하는 유기재료를 혼합한 다음, 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 산화/환원 전위차를 갖는 두 전극을 투입하고 열처리하여 유기재료를 결정화(핵생성)시키고 성장시키는 과정을 통해 고순도 유기재료 결정을 성장시키는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 유기재료 결정 성장 방법에서 결정화 및 결정 성장의 구동력(Driving force)은 전해질(유기재료를 포함하는 이온성 액체)에 투입된 두 전극의 산화-환원 반응에서 발생하는 전하의 이동일 수 있다. 특히, 이 과정에서 전해질 내 전하를 조절할 수 있는 파라미터(조건)를 제어하여 효율적으로 고순도 유기재료 결정을 성장시키는 것을 특징으로 한다. 이때, 파라미터는 전해질의 열처리 온도, 전극에 인가하는 외부 전압의 크기, 전해질의 농도를 포함할 수 있다.

[0029] 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 1의 양이온이 사용될 수 있다. 화학식 1에서 R1, R2, R3 및 R4은 탄소수 n개의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기 일 수 있다.

화학식 1

[0030]



[0031] 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^-, $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $C_3F_7COO^-$, $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$, $C_4F_{10}N^-$, $C_2F_6NO_4S_2^-$, $C_2F_6NO_6S_2^-$, $C_4F_{10}NO_4S_2^-$, $CF_3SO_2^-$, $C_4F_9SO_2^-$, $C_2H_6NO_4S_2^-$, $C_3F_6NO_3S^-$, $CH_3CH(OH)CO_2^-$ 등의 음이온 중 하나 일 수 있다.

[0032] 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.

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 유기재료 결정 성장 방법의 주요 흐름도이다.

[0034] 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 유기재료 결정 성장 방법을 설명하면, 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계(S10), 시드 투입 단계(S20), 결정 성장 단계(S30) 및 결정 분리 단계(S40)를 포함한다.

[0035] 혼합 단계(S10)는 결정 성장시키고자 하는 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 단계로, 고체 상태의 유기재료가 이온성 액체와 보다 균일하게 혼합될 수 있도록 기계 교반, 자기 교반 등의 방법으로 교반을 수행할 수 있다. 혼합 단계(S10)에서 유기재료와 이온성 액체는 제1 조건으로 혼합되고, 제1 조건은 이온성 액체와 유기재료가 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 대한 유기재료의 농도를 의미하며, 소정 시간동안 고정되는 조건일 수 있다. 제1 조건은 유기재료의 결정화 또는 결정 성장을 위한 구동력에 영향을 미칠 수 있다. 제1 조건 값이 클수록 전해질 용액 내 발생하는 수소 이온의 수가 증가할 수 있다. 일 예로, 제1 조건은 1 mol%, 4 mol%, 8 mol%

중 하나일 수 있고, 소정 시간은 24시간일 수 있다.

[0036] 유기재료는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 결정을 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. 이온성 액체와 혼합되는 유기재료는 불순물이 포함된 저순도 유기재료일 수 있다.

[0037] 이온성 액체는 혼합되는 유기재료에 따라 적절히 선택될 수 있는데, 특히 긴 알킬 치환기를 갖고 전기화학적, 열 안정성이 입증된 이미다졸 기반의 이온성 액체가 본 발명의 이온성 액체로 적합하다. 예를 들어 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술포닐이미드[1-octyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide], 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술포닐이미드[1-butyl-3-methylimidazoliumbis(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 트리 플로로메틸술포닐아마이드[1-Dodecyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide](이하 '[C_{12}mim][TFSI]'로 약칭함) 등이 사용될 수 있다.

[0038] 일 예로, 본 발명에 사용되는 이온성 액체는 [C_{12}mim][TFSI])이고, 결정 성장시키고자 하는 유기재료는 Alq_3 (Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium)일 수 있다.

[0039] [C_{12}mim][TFSI]와 Alq_3를 균일하게 혼합하기 위하여, [C_{12}mim][TFSI] 용매에 Alq_3를 첨가한 후 자기 교반기를 이용하여 45분동안 교반을 수행할 수 있다.

[0040] 유기재료와 이온성 액체를 혼합한 후에는 유기재료와 이온성 액체가 혼합된 혼합물에 시드를 투입하는 시드 투입 단계(S20)를 수행한다. 여기서 시드를 투입한다는 것은 시드가 혼합물 내에 완전히 잠기는 것을 반드시 의미하는 것은 아니며, 시드의 적어도 일부가 혼합물에 접하는 것을 의미하는 것일 수도 있다.

[0041] 시드는 전선으로 연결한 서로 다른 두 전극일 수 있다. 서로 다른 두 전극은 산화/환원 전위차를 갖는다. 전선으로 연결한 산화/환원 전위차를 갖는 두 전극을 이온성 액체를 포함하는 혼합물에 투입함으로써 두 전극 중 하나의 전극에는 산화 반응이 일어나고 나머지 전극에는 환원 반응이 일어날 수 있다. 일 예로, 두 전극으로는 ITO 기판(또는 TCO 기판)과 주철 기판이 사용될 수 있다. 각 기판의 크기는 20×50 mm^2이고, 각 기판의 두께는 1 mm일 수 있다. 기판에 대한 접촉 저항을 최대한 감소시키기 위하여, 두 기판을 연결하는 전선은 실버 페이스트와 동테이프로 제작될 수 있다. 두 기판 사이의 이격된 거리는 13 mm로 고정될 수 있다. 두 전극의 전기 음성도 차이로 인하여 ITO 기판은 환원 전극(Cathode), 주철은 산화 전극(Anode)으로 작용할 수 있다.

[0042] 시드 투입 단계(S20)에 의하여 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 전선으로 연결한 서로 다른 두 전극이 투입되고, 유기재료를 포함하는 이온성 액체가 전해질로 사용될 수 있으므로 셀(cell, 전지) 환경이 형성될 수 있다. 셀 환경에 의한 자발적인 산화-환원 반응에 따라 유기재료를 포함하는 이온성 액체 내 전하의 이동이 발생하고, 산화-환원 반응에서 발생하는 전하의 이동은 유기재료의 결정화 및 결정 성장을 위한 구동력으로 작용할 수 있다.

[0043] 이때, 산화 전극을 반응성이 큰 소재(예: 주철)로 사용함으로써 셀 포텐셜(Cell potential)을 증가시킬 수 있고, 이에 따라 셀 내부 전하의 영향을 증가시킬 수 있다. 즉, 서로 다른 두 전극 사이에 형성되는 전압을 크게 형성하여 셀 포텐셜을 증가시킴으로써 셀 내부 전하의 영향을 증가시킬 수 있다.

[0044] 유기재료와 이온성 액체의 혼합물에 시드를 투입한 후에는 제2 조건으로 열처리하고 유지함으로써 유기재료를 결정화시키고 성장시키는 결정 성장 단계(S30)를 수행한다. 결정 성장 단계(S30)는 시드 투입 단계(S20) 직후에 수행될 수 있다. 제2 조건은 열처리 공정의 온도 조건을 의미하며, 결정 성장 단계(S30)는 유기재료를 포함하는 이온성 액체의 온도를 제2 조건으로 형성한 후 제2 조건으로 소정 시간 동안 유지할 수 있다.

[0045] 제2 조건을 형성하는 과정에서 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 대한 열처리가 수행됨으로써 유기재료와 이온성 액체의 혼합물이 용액화될 수 있다. 여기서 용액화는 용해 또는 용융을 의미할 수 있으며, 용해와 용융이 혼합된 형태일 수도 있다. 유기재료의 결정 성장을 위해서는 이온성 액체 내에서 유기재료가 우선 용액화되어야 하므로, 높은 공정 수율을 위해 제2 조건은 이온성 액체 내에 혼합된 유기재료의 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 실질적으로 전량 용액화되는 조건으로 설정될 수 있으며, 이는 유기재료가 전량 용액

화되기에 충분한 고온으로 제2 조건을 설정하는 것에 의해 달성될 수 있다. 이하, 설명의 편의를 위하여 용액화된 이온성 액체와 유기재료의 혼합물을 전해질 또는 전해질 용액이라고 한다.

[0046] 제2 조건을 형성하는 과정에서 유기재료를 포함하는 이온성 액체의 온도가 상승하고, 용액화에 의하여 전해질의 농도가 증가함에 따라 셀 환경에 의한 자발적인 산화-환원 반응 속도가 S20 단계 직후에 비해 증가할 수 있다.

[0047] 제2 조건은 유기재료의 결정화 또는 결정 성장을 위한 구동력에 영향을 미칠 수 있다. 이온성 액체는 제2 조건 값이 클수록 양이온에서 C2-position의 탈 양성자화로 인해 전해질 용액 내 발생하는 수소 이온이 증가하고, 발생한 수소 이온은 환원 극에 흡착되며 전하의 흐름을 방해할 수 있다. 일 예로, 제2 조건은 100℃, 130℃, 160℃ 중 하나의 온도일 수 있고, 소정 시간은 24시간일 수 있다.

[0048] 결정 성장 단계(S30)에서는 제2 조건에서 전해질 용액과 전극 사이에 발생하는 반응에 의하여 유기재료가 결정화되고 성장할 수 있다. 이때, 이온성 액체에 용해 또는 용융되었던 유기재료는 불순물이 배제된 상태의 고순도 결정으로 이온성 액체와 함께 전극 표면에 석출될 수 있다.

[0049] 소정 시간 동안 수행되는 결정 성장 단계(S30)가 완료되면 성장한 유기재료 결정을 이온성 액체와 분리하는 분리 단계(S40)를 진행한다. 결정 성장 단계(S30)에서 성장된 유기재료는 불순물이 배제된 상태의 고순도 결정으로 석출되므로 유기재료 결정을 이온성 액체로부터 분리함으로써 고순도로 정제된 유기재료 결정이 취득될 수 있다.

[0050] 한편, 결정 성장 단계(S30)는 전압 측정 단계(S35)를 포함할 수 있다. 전압 측정 단계(S35)는 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 투입된 두 전극 사이에 형성되는 전압을 측정한다. 전압의 유지가 전하의 이동이 지속적으로 일어나고 있음을 의미하므로 전압 측정 단계(S35)에 의하여 전하의 이동을 확인할 수 있다. 일 예로, 전압 측정은 임피던스(Impedance)를 이용하여 수행될 수 있다. 전압 측정 단계(S35)는 결정 성장 단계(S30)의 시작 지점부터 완료 지점까지 수행될 수 있다. 또는, 전압 측정 단계(S35)는 전해질 용액에 시드가 투입된 순간부터 시작될 수도 있다.

[0051] 본 발명에 따른 유기재료 결정 성장 방법은, 전압 인가 단계(S37)를 더 포함할 수 있다.

[0052] 전압 인가 단계(S37)는 결정 성장 단계(S30)에서 전압 측정 단계(S35)에 의하여 측정되는 전압이 0 V인 순간에 제3 조건으로 두 전극에 대하여 전압을 인가할 수 있다. 제3 조건은 인가하는 외부 전압의 크기 조건을 의미하며, 두 전극에 인가하는 전압의 크기를 제3 조건으로 소정 시간동안 유지할 수 있다. 제3 조건은 유기재료의 결정화 및 결정 성장을 위한 구동력에 영향을 미칠 수 있다. 제3 조건값이 클수록 전해질 용액 내 전하가 증가하고, 이에 따라 유기재료의 결정화 및 결정 성장을 위한 구동력이 증가할 수 있다.

[0053] 일 예로, 제3 조건은 1.0 V, 3.0 V, 5.0 V, 6.0 V, 8.0 V, 10.0 V 중 하나일 수 있고, 소정 시간은 24 시간일 수 있다. 일 예로, 전압 인가 단계(S37)에서는 주철 기판을 (-)극, ITO 기판을 (+)극으로 하여 전압을 인가함으로써 ITO 기판에서 주철 기판으로 전류가 흐를 수 있도록 전압을 인가할 수 있다. 전압 인가 단계(S37)는 DC 전원 공급기를 이용하여 수행될 수 있다.

[0054] 분리 단계(S40)는 이소필알코올(Isopropyl alcohol, IPA)을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 시드로 제공된 전극에 형성된 유기재료의 석출 상은 이온성 액체와 유기재료 결정이 혼합되어 있다. 전극을 이소필 알코올로 세척함으로써 이온성 액체와 유기재료 결정을 분리할 수 있다.

[0055] 분리된 유기재료 결정을 세척한 후 건조하는 공정이 더 수행될 수 있다. 일 예로, 분리된 유기재료 결정을 DIW로 세척한 후 소정 온도로 소정 시간동안 건조할 수 있다. 일 예로, 이온성 액체와 분리된 유기재료 결정은 드라이 오븐에서 60℃ 의 온도로 24시간동안 건조될 수 있다.

[0056] 상술한 유기재료 결정 성장 방법에 의하여 성장한 유기재료 결정은, 제1 조건, 제2 조건, 제3 조건 중 적어도 어느 하나에 따라 상이한 형태로 형성될 수 있다. 여기서 형태란 결정의 모양(shape)과 크기, 밀도, 구조 및 상(phase) 등을 포함할 수 있다. 상술한 유기재료 결정 성장 방법에서, 제3 조건은 소정 시간동안 일정하게 유지되며, 일정한 제3 조건에 대하여 제1 조건을 변경하는 경우 제2 조건은 일정하게 유지하고, 일정한 제3 조건에 대하여 제2 조건을 변경하는 경우 제1 조건은 일정하게 유지할 수 있다. 제1 조건, 제2 조건, 제3 조건 중 적어도 하나를 제어함으로써 전해질 용액 내 전하를 조절할 수 있다.

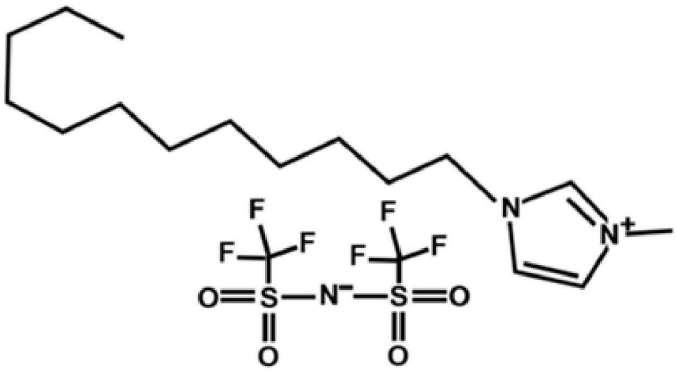
[0058] 이하, 본 발명에 따라 이온성 액체를 이용하여 유기재료 결정을 성장시킨 결과를 비교예와 실시예들을 통해 설

명한다.

[0059] [결정 성장 실험]

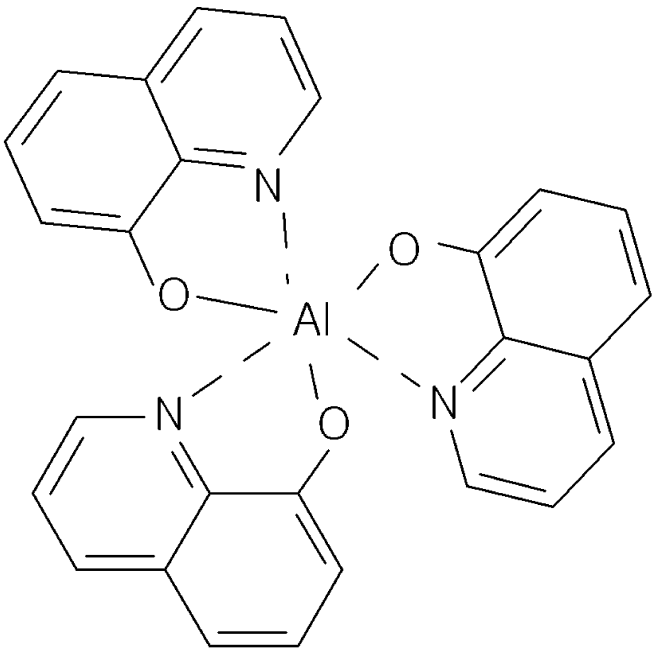
[0060] 이온성 액체는 전기 화학적, 열 안정성이 입증된 이미다졸계 양이온과 강한 소수성 특성에 의하여 수분에 약한 OLED 재료의 열화를 줄이는 [TFSI] 음이온으로 구성된 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide ([C_{12}mim][TFSI], 99%)를 사용하였다. [C_{12}mim][TFSI]의 구조를 아래 [화학식 2]에 나타내었다.

화학식 2

[0061] 

[0062] 유기재료는 우수한 유기 전계 발광 소자 특성과 고효율, 저전압에서 높은 밝기를 가지며 두 개의 이성질체를 가지는 Tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum(Al($C_9H_6NO)_3$); Alq_3)을 사용하였다. Alq_3는 Al을 중심으로 3개의 8-하이드록시퀴놀린(8-hydroxyquinoline)이 리간드 결합을 하고 있고, 퀴놀린 고리에 붙은 치환기는 발광 특성에 영향을 미친다. Alq_3의 구조를 아래 화학식 3에 나타내었다.

화학식 3

[0063] 

[0064] 본 발명에 따른 유기재료 결정 성장 방법에 의한 유기재료 결정의 성장을 확인하기 위하여 도 2와 같은 셀 장비

를 이용하여 진행하였다. 전극으로는 동일한 사이즈의 ITO(10Ω/□) 기판과 주철(Cast iron) 기판을 각각 사용하였으며, 기판의 크기는 20×50 mm^2, 두께는 1 mm 이다. 기판에 대한 접촉 저항을 최소화하기 위하여 실버 페이스트와 동 테이프를 사용한 전선으로 두 전극을 연결하였고, 두 기판 사이 거리는 13 mm로 고정하였다.

[0065] 두 기판의 전기 음성도 차이에 의하여, ITO 기판은 환원 전극, 주철은 산화 전극으로 작용한다.

[0066] 도 2(a)는 전해질 용액([C_{12}mim][TFSI] + Alq_3)에 전선으로 연결한 전극(ITO, Cast iron)이 투입된 상태 및 용액 내 전자의 이동을 도시하고, 도 2(b)는 셀 장비의 일 예를 도시한다.

[0067] [C_{12}mim][TFSI]와 Alq_3의 혼합은 [C_{12}mim][TFSI]에 Alq_3를 첨가하여 자석 교반기를 이용하여 45분동안 혼합하였다.

[0068] [C_{12}mim][TFSI]와 Alq_3의 혼합물에 전선으로 연결된 ITO 기판과 주철 기판을 넣고 24시간 동안 Alq_3의 결정 성장 형태를 관찰하였다.

[0069] 반응 완료 후 ITO 기판과 주철 기판은 이소프로필로 세척함으로써 Alq_3 결정을 이온성 액체로부터 분리하였고, 최종적으로 이온성 액체와 분리된 Alq_3 결정은 건조기(Dry oven, Lab Tech)에서 60℃의 온도로 24시간동안 건조하였다.

[0070] 분리된 Alq_3 결정의 형태를 확인하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope)을 사용하였고, 상(Phase) 분석을 위해 고해상도 X선 회절계(HR-XRD; High Resolution X-ray Diffractometer)를 이용하여 5° ~ 35° 범위의 회절 픽(peak)을 확인하였다. 또한, 전압의 유지가 전하의 지속적인 이동을 의미하기 때문에 각 조건 변화에 따라 임피던스(Impedance)를 이용하여 전압을 측정하였다.

[0071] 임피던스에 의하여 측정된 전압이 0 V로 감소한 지점을 기점으로 전압이 마이너스 전압으로 감소하지 않도록 외부 전압을 인가하였다. 이때 ITO 기판에서 주철 기판으로 전류가 흐를 수 있도록 전압을 인가하였다. 즉, 주철 기판은 (-)극으로 산화 반응이 일어나 전선을 통해 전자가 나가고, ITO 기판은 (+)극으로 환원 반응이 일어나 전선을 통해 전자가 들어오도록 설정하였다. 전압 인가는 DC power supply를 이용하였다.

[0072] 제1 조건(유기재료의 농도), 제2 조건(열처리 온도) 및 제3 조건(외부 전압의 크기)은 셀 환경 내 전하에 영향을 미칠 수 있다.

[0074] <비교예 1: 일정한 제1 조건(1 mol%)에 대하여 제2 조건의 변화>

[0075] 도 3(a) 및 도 3(b)는, 제1 조건을 1 mol%로 고정하고, 상이한 제2 조건(100℃, 130℃, 160℃)에 따라 측정한 시간에 따른 전압 그래프이다. 이때, 인가되는 외부 전압은 없다. 즉, 제3 조건은 0.0 V 이다. 도 3(b)는 도 3(a)의 확대 그래프이다.

[0076] 도 3(a) 및 도 3(b)를 참조하면, 제2 조건에 따라 전압이 0 V에 도달하는 시간이 상이한 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 제2 조건이 100℃인 경우, 160 분, 130℃인 경우 78 분, 160℃인 경우 20 분 만에 0 V에 도달하는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 이온성 액체는 온도가 증가할수록 양이온에서 C2-position의 탈 양성자화로 인해 수소 이온(H+)이 증가하여 pH 값이 산성으로 변한다. 발생한 수소 이온은 환원 전극인 ITO 기판에 붙어 전하의 흐름을 방해한다. 또한, 셀 환경에서의 자발적 산화-환원 반응을 통해 주철 전극에서 발생한 Fe 이온과 Alq_3의 결정이 환원 전극에 쌓임에 따라 전압 감소에 영향을 주는 것으로 예측할 수 있다.

[0078] 도 3(b)를 참조하면, 30분 지점 이전의 초기 구간은 온도 변화와 상관없이 3가지 제2 조건 모두 전압이 감소하다가 다시 증가하면서 안정화되는 것을 확인할 수 있다. 전압이 감소하는 구간은 제2 조건을 형성하는 동안 전해질 용액의 온도가 상승하면서 전해질 용액 내 다량의 Alq_3 미세 핵이 급격하게 생성되는 구간이라 판단된다. Alq_3 핵들이 전류의 흐름을 방해하여 짧은 순간 전압이 급격히 감소되다가 다시 안정화되는 모습을 확인할 수 있다. 시간이 지나면서 전압은 0 V가 아닌 마이너스 전압으로 흐르는데, 이는 전하의 지속적인 이동이 일어난다는 것을 의미한다. 즉, 전선을 통해 주철 기판에서 ITO 기판으로 흐르던 전자가 반대 방향으로 흘러 산화 극과 환원 극이 변경된 것으로 예측된다.

[0079] 도 3(c)는 Stainless steel과 ITO를 전극으로 사용했을 때의 열처리 시간에 따른 전압 변화를 그래프를 도시한 것이다. 도 3(c)의 (1)은 이온성 액체에 전극을 투입하여 측정한 열처리 시간에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이고 (2)는 이온성 액체와 Alq_3를 혼합 후 전극을 투입하여 측정한 열처리 시간에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

[0080] 도 3(c)의 (2) 그래프를 참조하면, 본 연구의 제2 조건 중 하나와 같은 조건인 100℃ 경우에 전압이 감소하다가 20시간(1200분)이 되면 약 0.04 V에서 안정화되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 Stainless steel보다 산화 반응이 잘 일어나는(반응성이 큰) 주철로 전극을 변경함으로써 셀 포텐셜(Cell potential)이 증가하였고, 이로 인해 셀 내부 전하의 영향도 증가한 것을 알 수 있다.

[0081] 도 4는 제1 조건을 1 mol% 고정하고 상이한 제2 조건(100℃, 130℃, 160℃)으로 24시간 동안 등온 열처리하여 주사전자현미경으로 관찰한 유기재료 Alq_3 결정의 미세구조이다. 이때, 인가되는 외부 전압은 없다. 즉, 제3 조건은 0.0 V 이다.

[0082] 도 4(a) 및 도 4(b)는 제2 조건이 100℃일 때의 SEM 이미지이다.

[0083] 제2 조건이 100℃일 때, 평균 결정 크기가 5 내지 9 ㎛인 불규칙한 결정상을 확인할 수 있었다.

[0084] 도 4(c) 및 도 4(d)는 제2 조건이 130℃일 때의 SEM 이미지이다.

[0085] 제2 조건이 130℃일 때, 100℃보다 상대적으로 Alq_3 입자 수는 많아졌지만, 평균적인 입자 크기가 0.5 ㎛ 이하인 콜로이드 결정을 확인할 수 있었다.

[0086] 도 4(e) 및 도 4(f)는 제2 조건이 160℃일 때의 SEM 이미지이다.

[0087] 제2 조건이 160℃일 때, Alq_3의 평균 결정 크기는 0.5 내지 1 ㎛였고, 130℃와 마찬가지로 자기조립된 콜로이드 결정을 확인할 수 있었다.

[0088] 앞서 설명한 바와 같이 이온성 액체는 온도가 올라갈수록 양이온의 탈 양성자화로 인하여 pH 값이 산성으로 변하게 된다. 용액 내의 pH 값이 낮아질수록, 즉 수소 이온이 많아질수록 제타 포텐셜(Zeta potential)은 증가한다. 제타 포텐셜과 콜로이드의 관계는 다음과 같다.

$$\zeta = \frac{f_H \eta V_e}{\varepsilon_r \varepsilon_0 E}$$

V_e= 입자의 전기 영동 속도
E= 전기장
η = 점성도
f_H= Henry constant

$$k^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 K_b T}{F^2 \sum N_i Z_i^2}\right)^{1/2}$$

ε_r= 물 유전상수
ε_0= 공기 유전상수
N= 이온가
T= 절대온도
F= Faraday constant
K_b= Boltzmann constant

Zeta Potential	High= Colloid	전기 영동속도 ↑
		전기장 ↓
		pH가 ↓ (H+↑)
	low= Not colloid	전기 영동속도 ↓
		전기장 ↑
		pH가 ↑ (OH-↑)
Electric double layer Thickness	High= Colloid	이온농도↓
		Np 전하 ↓
	low= Not colloid	이온농도↑
		Np 전하 ↑

[0089]

[0090] 전위 값이 증가하면 입자끼리의 반발력이 증가하여 콜로이드 시스템으로 안정화되기 때문에 160℃의 조건에서 Alq_3 콜로이드 결정상이 형성된 것으로 예측할 수 있다. 형상(shape) 측면에서는 도 4(e)는 제로겔(Xerogel), 도 4(f)는 반고체 상태의 콜로이드 겔에서 발생하는 에어로겔(Aerogel)과 유사한 것으로 판단된다.

[0092] <실시예 1: 일정한 제1 조건에 대하여 제2 조건 또는 제3 조건의 변화>

[0093] 도 5는 제1 조건이 1 mol%, 제2 조건이 100℃일 때, 전압이 0 V에 도달하는 지점에서 상이한 제3 조건(1.0 V, 3.0 V, 5.0 V, 6.0 V, 8.0 V, 10.0 V)을 인가하여 주사전자현미경으로 관찰한 유기재료 Alq_3 결정의 미세구조이다. 즉, 전극 투입 후 160분 지점에서 상이한 제3 조건을 각각 인가한 결과이다(도 3(b) 참조).

[0094] 도 5를 참조하면, 전압의 크기와 상관없이 약 0.5 내지 4 ㎛ 정도 크기의 막대상 결정을 확인할 수 있다. 이에 반해 도 5와 동일한 제1 조건 및 제2 조건을 갖고 인가되는 외부 전압이 없는 비교예 1에서는, 불규칙한 결정상을 확인할 수 있다(도 4(a), 도 4(b)). 즉, 제3 조건(외부 전압)을 제외한 모든 변수가 동일하지만 다른 형태의 유기재료 결정이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0095] 이와 같은 결과에 의하면, 제1 조건이 1 mol%, 제2 조건이 100℃인 경우, 유기재료를 포함하는 이온성 액체의 온도가 100℃에 도달하는 동안 Alq_3 핵들이 생성되었지만, 낮은 농도로 인해 성장 구동력이 충분하지 않았고, 외부에서 인위적으로 전압을 인가함으로써 전해질 내 증가된 전하의 영향으로 핵 생성 및 결정 성장에 대한 구동력 및 핵 생성 속도가 증가함에 따라 핵 반지름이 증가하였고, 이로 인해 평형 모양이 아닌 종횡비가 큰 Alq_3

성장 모양의 막대상 결정이 생성된 것으로 예측할 수 있다.

[0096] 도 6은 제1 조건이 1 mol%, 제2 조건이 130℃일 때, 전압이 0 V에 도달하는 지점부터 상이한 제3 조건(1.0 V, 3.0 V, 5.0 V, 6.0 V, 8.0 V, 10.0 V)을 인가하여 주사전자현미경으로 관찰한 유기재료 Alq_3 결정의 미세구조이다. 즉, 전극 투입 후 78분 지점에서 상이한 제3 조건을 각각 인가한 결과이다(도 3(b) 참조).

[0097] 도 6을 참조하면 약 2 내지 10 ㎛로 크기와 형태가 불규칙한 Alq_3 결정상을 확인할 수 있었다.

[0098] 도 7은 제1 조건이 1 mol%, 제2 조건이 160℃일 때, 전압이 0 V에 도달하는 지점부터 상이한 제3 조건(1.0 V, 3.0 V, 5.0 V, 6.0 V, 8.0 V, 10.0 V)을 인가하여 주사전자현미경으로 관찰한 유기재료 Alq_3 결정의 미세구조이다. 즉, 전극 투입 후 20분 지점에서 상이한 제3 조건을 각각 인가한 결과이다(도 3(b) 참조).

[0099] 도 7을 참조하면 인가 전압 크기에 따라 0.5 내지 7 ㎛의 불규칙한 결정상, Agglomerated 및 Aggregated colloid와 같은 형태의 결정을 확인할 수 있다. 이에 반해 도 7과 동일한 제1 조건 및 제2 조건을 갖고 인가되는 외부 전압이 없는 비교예 1에서는 제로겔 및 에어로겔 형태의 입자를 확인할 수 있었다(도 4(e), 도 4(f)).

[0100] 도 5 내지 도 7을 도 4와 비교하면 외부에서 인가된 전압에 따라 생성되는 Alq_3 결정 모양이 달라지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 외부에서 인가되는 전압에 의한 전하의 영향으로 유기재료 결정의 핵 생성 속도와 핵 반지름의 크기가 달라짐에 따라 최종적으로 형성되는 결정 모양에 영향을 미치는 것으로 예측할 수 있다.

[0101] 도 8은 제2 조건(열처리 온도)과 제3 조건(외부 전압의 크기)에 따른 결정상의 형태를 도시한 것이고, 아래의 표 1은 제2 조건(열처리 온도)에 대한 제3 조건(외부 전압의 크기) 별 콜로이드 결정의 유무를 정리한 표이다.

표 1

[0102]

Temperature	Voltage	1.0 V	3.0 V	5.0 V	6.0 V	8.0 V	10.0 V
160 ℃ Colloid	Applying voltage to 0V for 23 h 40 min	Colloid (agglomerated particles)	Colloid (agglomerated particles)	Not colloid	Not colloid	Not colloid	Colloid (aggregated particles)
130 ℃ Colloid	Applying voltage to 0V for 22 h 42 min	Colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid
100 ℃ Not colloid	Applying voltage to 0V for 21 h 20 min	Colloid	Colloid	Colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid

[0103] 도 8을 참조하면, 각각의 제2 조건(열처리 온도)에서 콜로이드가 형성되다가 특정 지점을 지나면서 콜로이드가 생성되지 않는 구간이 발생한다.

[0104] 콜로이드의 전기 이중층(Electrical double layer) 이론에 따르면, 전기장이 넓어지게 되면 콜로이드 결정이 형성되지 않는다. 즉, 전압을 증가시킴에 따라 전기장이 넓어지기 때문에 콜로이드 결정은 전압이 증가할수록 관찰되지 않는다. 물론, 적절한 전압에서는 콜로이드 입자(NP)는 정전기적으로 안정화되어 응집되지 않고 콜로이드 시스템을 유지하기도 한다. 그러나 전압이 증가할수록 전기장이 넓어지고, 전하의 양과 흐름은 증가하게 된다. 즉, 적절한 인력과 척력을 통해 안정적으로 유지되는 콜로이드 시스템이 특정 지점을 지나면서 유지되지 못하게 되는 것으로 예측된다.

[0105] 특히, 160℃의 제2 조건에서 콜로이드가 생성되다가 5.0 V의 제3 조건을 기준으로 콜로이드가 형성되지 않고, 다시 10.0 V의 제3 조건에서 콜로이드가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이는 다시 Agglomerated colloid와 Aggregated colloid로 구분할 수 있다.

[0106] 일반적으로 Agglomerated colloid와 Aggregated colloid를 혼용해서 사용하기도 한다. 거시적인 관점에서는 이러한 두 가지 콜로이드 결정 형태가 용액 내 입자의 자기조립(Self-assembly)에 의해 주기적인 배열을 가진 2, 3차원 구조를 가진다는 점에서 같다. 그러나 미시적으로 보았을 때, Agglomerated colloid는 원자, 분자 여러 개가 모여 하나의 덩어리가 된 Cluster가 먼저 응집하고, 또 다시 Cluster가 약한 결합을 하는 형태이다. 반면

에 Aggregated colloid는 입자(particle)들이 강한 결합으로 바로 뭉치는 경우에 생기는 형태들을 의미한다.

[0107] 도 9는 1 mol%의 제1 조건 및 160℃의 제2 조건에서 전압이 0 V에 도달한 지점에서 1.0 V의 제3 조건(도 9(a), (b)) 및 10.0 V의 제3 조건(도 9(c), (d))을 인가하여 관찰한 Alq_3의 미세구조이다. 형상(shape) 측면에서 도 9(b)는 Agglomerated colloid, 도 9(d)는 Aggregated colloid와 유사한 것으로 판단된다. 160℃는 100℃와 130℃에 비해 높은 온도를 가지므로 빠른 자발적 산화-환원이 일어날 것이고, 그만큼 용액 내 전하의 흐름도 빨라질 것이다. 이러한 환경에 10.0 V의 과전압을 인가하게 되면 전하의 영향이 더욱 증가하게 되고, 이로 인해 빠르게 커진 입자가 강한 결합으로 뭉치게 되기 때문인 것으로 예측할 수 있다.

[0109] <비교예 2: 일정한 제2 조건(100℃)에 대하여 제1 조건의 변화>

[0110] 도 10(a) 및 도 10(b)는, 제2 조건을 100℃로 고정하고, 상이한 제1 조건(1 mol%, 4 mol%, 8 mol%)에 따라 측정한 시간에 따른 전압 그래프이다. 이때, 인가되는 외부 전압은 없다. 즉, 제3 조건은 0.0 V 이다. 제1 조건이 1 mol%인 경우, 전극 투입 후 160 분, 제1 조건이 4 mol%인 경우 전극 투입 후 55 분, 제1 조건이 8 mol%인 경우 전극 투입 후 60 분 지점에서 0 V에 도달하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 농도의 증가와 전압의 감소 속도는 비례하지 않았다.

[0111] 도 10(b)는 도 10(a) 그래프의 초기 4 시간에 대해 확대한 그래프이다. 비교예 1과 마찬가지로 비교예 2에서도 모두 공정 초기에 전압이 감소하다가 다시 증가하면서 안정화되는 것을 확인할 수 있다. 전압이 감소하는 구간은 제2 조건을 형성하는 동안 이온성 액체 온도가 상승하면서 용액 내 다량의 Alq_3 미세 핵이 급격하게 생성되는 구간으로 예측된다.

[0112] 도 11은 제2 조건을 100℃로 고정하고 상이한 제1 조건(1 mol%, 4 mol%, 8 mol%)으로 24시간 동안 등온 열처리하여 주사전자현미경으로 관찰한 유기재료 Alq_3 결정의 미세구조이다. 이때, 인가되는 외부 전압은 없다. 즉, 제3 조건은 0.0 V 이다.

[0113] 도 11(a) 및 도 11(b)는 제1 조건이 1 mol%일 때의 SEM 이미지이다.

[0114] 제1 조건이 1 mol%일 때 평균 결정 크기가 5 내지 9 ㎛인 불규칙한 결정상을 확인할 수 있었다.

[0115] 도 11(c) 및 도 11(d)는 제1 조건이 4 mol%일 때의 SEM 이미지이다.

[0116] 도 11(c)를 참조하면, 제1 조건이 4 mol%일 때 ITO 기판에서 약 30 ㎛ 크기의 Alq_3 링을 여러 부분에서 확인할 수 있었다. 이는 콜로이드에서 발생하는 “Coffee ring” 효과로 설명 가능하다. 온도가 상승하면 인터페이스는 입자 확산보다 더 빠른 속도로 증발하게 된다. 증발된 인터페이스 빈자리로 가장자리 입자를 끌어당기면 천천히 쌓여 Particle ring이 형성된다. 이는 확산 중앙의 콜로이드 입자가 액체 분자와 같이 천천히 가장자리의 빈 곳으로 이동하면서 쌓이는 것으로 예측된다. 도 11(d)를 참조하면 비교적 작고 가벼운 입자들이 가장자리에 많이 쌓였고, 상대적으로 크고 무거운 입자들은 중앙 자리에 모여 있는 것을 확인할 수 있다. 중앙 자리 입자들은 대부분 타원체(Ellipsoid) 모양이었고, 크기는 약 1 내지 2 ㎛ 정도 크기의 자기조립된 콜로이드 결정이었다.

[0117] 도 11(e) 및 도 11(f)는 제1 조건이 8 mol%일 때의 SEM 이미지이다.

[0118] 제1 조건이 8 mol%일 때, 입자 크기가 10 내지 20 ㎛로 제1 조건이 4 mol% 일 때에 비해 5배 이상 증가한 것으로 확인된다. 하지만 제1 조건이 4 mol%인 경우에서 관찰된 콜로이드 입자는 발견할 수 없었다. 콜로이드 입자(NP)는 정전기적 안정화를 위해 동일한 양 또는 음의 표면 전하를 가진 콜로이드 입자(NP) 사이에 서로 반발력을 가지고 있기 때문에 응집되지 않고 콜로이드 시스템으로 안정화된다. 그러나 전해질 농도가 증가할수록 전기이중층의 상대이온(Counter ion)이 증가하면서 반발 포텐셜(Repulsive potential)이 크게 감소한다. 이로 인해 콜로이드 입자(NP) 사이의 거리가 줄어들어 콜로이드 입자들이 서로 응집한다. 제1 조건이 8 mol%인 경우, 농도가 증가하면서 어느 순간 정전기적 인력이 더 증가하는 농도가 되었을 것이다. 이로 인해 반대로 충전된 입자들끼리 응집되어 제1 조건이 4 mol%인 경우에 비해 5배 이상 크기가 커진 모양이 형성된 것으로 예측할 수 있다.

[0120] <실시예 2: 일정한 제2 조건에 대하여 제1 조건 및 제3 조건의 변화>

[0121] 아래의 표 2는 제1 조건(Alq_3의 농도)에 대한 제3 조건(외부 전압의 크기) 별 콜로이드 결정의 유무를 정리한

표이다.

표 2

Temperature	Voltage	1.0 V	3.0 V	5.0 V	6.0 V	8.0 V	10.0 V
1 mol% Not colloid	Applying Voltage to 0V for 21 h 20 min	Colloid	Colloid	Colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid
4 mol% Colloid	Applying Voltage to 0V for 23 h 5 min	Not colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid
8 mol% Not colloid	Applying Voltage to 0V for 23 h	Not colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid	Not colloid

[0122]

[0123] 인가되는 외부 전압이 없을 때, 4 mol%의 제1 조건에서는 콜로이드 결정이 관찰되지만 8 mol%의 제1 조건에서는 콜로이드 결정이 관찰되지 않는다. 콜로이드의 전자 이중층 이론에 따르면, 콜로이드 입자(NP)의 전하와 이온 농도가 감소하면 전기 이중층 두께가 증가하고, 콜로이드가 생성된다.

[0124] 제1 조건(Alq_3의 농도)을 증가시킬 경우, Alq_3 입자가 많아지게 되지만 그에 따라 이온성 액체 내에서 각 Alq_3가 가질 수 있는 전하의 양은 감소하게 된다. 그렇기 때문에 제1 조건이 4 mol%인 경우, 제1 조건이 1 mol%인 경우에 비해 전하와 이온 농도가 감소하게 되면서 콜로이드가 만들어진다. 이론에 의하면 제1 조건이 8 mol%이 되면 각 Alq_3가 가질 수 있는 전하의 양이 감소하면서 콜로이드 입자가 생성되어야 한다. 하지만 8 mol%의 제1 조건에서는 콜로이드 입자가 확인되지 않았다. 콜로이드 입자(NP)는 정전기적으로 안정화되어 응집되지 않고 콜로이드 시스템을 유지한다. 즉, 적절한 인력과 척력이 균형을 이루고 있을 때 안정적인 콜로이드 시스템이 유지된다. 그러나 제1 조건이 8 mol%이 되면 과농도가 되면서 이온성 액체 내의 Alq_3 입자 간 거리가 급격히 가까워지게 되어 이중층이 깨지며 콜로이드 시스템이 유지되지 못하게 된 것으로 예측된다.

[0125] 제2 조건에 대해서와 마찬가지로, 동일한 제1 조건에 대하여 제3 조건이 증가할수록 콜로이드 입자가 확인되지 않는다. 콜로이드의 전기 이중층 이론에 따라 전압을 인가하게 되면 전기장이 넓어지게 되기 때문에 콜로이드 결정이 형성되지 않은 것으로 예측된다.

[0126] 도 12는 제1 조건이 4 mol%, 제2 조건이 100℃일 때, 전압이 0 V에 도달한 지점부터 상이한 제3 조건(1.0 V, 3.0 V, 5.0 V, 6.0 V, 8.0 V, 10.0 V)을 인가하여 주사전자현미경으로 관찰한 유기재료 Alq_3 결정의 미세구조이다. 즉, 전극 투입 후 55분 지점에서 상이한 제3 조건을 각각 인가한 결과이다(도 10(b) 참조).

[0127] 앞서 설명한 비교예 2에서, 인가된 외부 전압이 없을 때는 링을 이루고 있는 타원체(Ellipsoid) 형태의 결정을 확인할 수 있었다(도 11(c), 도 11(d)). 그러나 도 12를 참조하면, 외부 전압을 인가하게 되면, 1.0 V를 제외하고 약 20 ㎛의 막대상을 확인할 수 있다.

[0128] 도 13은 제1 조건이 8 mol%, 제2 조건이 100℃일 때, 전압이 0 V에 도달하는 지점부터 상이한 제3 조건(1.0 V, 3.0 V, 5.0 V, 6.0 V, 8.0 V, 10.0 V)을 각각 인가하여 주사전자현미경으로 관찰한 유기재료 Alq_3 결정의 미세구조이다. 즉, 전극 투입 후 60분 지점에서 상이한 제3 조건을 각각 인가한 결과이다(도 10(b) 참조).

[0129] 비교예 2에서, 인가된 외부 전압이 없을 때는 불규칙한 결정상 및 구 형태의 입자가 관찰되는 반면(도 11(e), 도 11(f)), 도 13을 참조하면 외부 전압을 인가하게 되면 1.0 V를 제외하고 약 20 ㎛의 막대상을 확인할 수 있다.

[0130] 도 13을 참조하면, 제1 조건이 8 mol%, 제2 조건이 100℃일 때, 다른 제3 조건에 비해 제3 조건이 8.0 V인 경우(도 13(e))와 제3 조건이 10.0 V인 경우(도 13(f))에 관찰되는 Alq_3 입자가 확연하게 줄어든 것을 확인할 수 있다. 4 mol%와 8 mol%의 제1 조건은 유기재료의 결정화(핵 생성) 및 결정 성장에 대한 충분한 구동력을 가지기 때문에 전해질 용액 내에서 Alq_3 의 핵 생성과 성장이 일어나 ITO 기판에 Alq_3 결정이 흡착될 것으로 예상된다. 하지만, 8 mol%의 제1 조건에 의해 이미 높은 구동력을 가진 환경에 직접적으로 ITO 기판에 10.0 V의 과전압을

인가하면서 ITO 기판에서 Alq_3 결정이 떨어진 것으로 예측할 수 있다. 이에 대한 근거로서 용액 내에서 성장한 Alq_3 입자를 관찰하기 위해 용액을 필터 페이퍼(Filter paper)에 걸러 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 제3 조건이 8.0 V인 경우와 제3 조건이 10.0 V인 경우 모두 Alq_3 결정이 막대상으로 성장한 것을 확인할 수 있었다(도 14 및 도 15).

[0131] 도 16은 제1 조건에 따른 입자 성장 과정을 도식화 한 것이다.

[0132] 도 16(a)는 제1 조건이 1 mol%인 경우를 도시한다. 낮은 농도로 인해 상대적으로 구동력이 부족하기 때문에 시간이 지남에 따라 ITO 기판 표면에서 핵생성과 성장이 일어나는 불균일 핵생성 및 성장(Heterogeneous nucleation and growth)이 발생하는 것으로 예측된다. 1 mol%의 제1 조건에 대하여 외부전압을 인가하게 되면 제2 조건(100℃, 130℃, 160℃)에 따라 막대상, 불규칙한 결정상, Agglomerated 및 Aggregated colloid 등 여러 모양을 가진 Alq_3 결정을 확인할 수 있었다.

[0133] 도 16(b)는 제1 조건이 4 mol% 그리고 8 mol%인 경우를 도시한다. 제1 조건이 1 mol%인 경우에 비해 높은 농도로 인해 구동력이 크고, 일반적으로 핵생성 구동력이 커지면 불균일 핵생성(Heterogeneous nucleation)보다 균일 핵생성(Homogeneous nucleation)이 주된 핵생성 기구가 된다. 농도의 증가로 인해 셀 내의 구동력이 증가하게 되었고, 이로 인해 용액 내(균일상)에서 핵 생성과 성장이 일어나는 균일 핵생성 및 성장(Homogeneous nucleation and growth)가 발생한 것으로 예측된다. 구동력이 증가된 환경에 외부전압을 인가하게 되면 제1 조건이 4 mol%인 경우와 제1 조건이 8 mol%인 경우 모두 Alq_3 결정이 막대상으로 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 표 3은 Alq_3의 상(Phase) 별 X선 회절픽(X-ray diffraction peak)을 나타낸다.

표 3

X-ray diffraction peaks in Alq3 phase identification		
Alq_3 phase	High Intensity Diffraction Peaks for Phase Identification 2-theta Position (degrees)	Low Intensity Diffraction Peaks for Phase Identification 2-theta Position (degrees)
α	6.4, 7.4, 7.9	8.0, 11.3, 12.8, 13.9, 15.1, 15.9, 16.8, 18.0, 19.2, 19.9, 20.7, 22.0
β	7.2, 9.1, 9.6	7.1, 12.0, 13.4, 13.5, 14.2, 14.7, 16.0, 16.7, 18.9, 19.3, 20.5, 20.8, 21.4, 22.0
γ	7.1	
δ	6.7, 7.4, 7.7	7.0, 7.3, 7.6, 11.7, 13.4, 14.3, 14.7, 15.3, 15.4, 15.7, 15.9, 16.8, 17.7, 18.4, 18.6, 19.2, 19.5, 20.2, 20.7, 21.6, 22.1
ϵ	6.4, 7.0, 7.4, 7.9	9.1, 9.8, 10.0, 10.3
unkown	10.3, 15.5, 18.5, 21.2, 22.5	9.1, 13.4, 16.0, 16.8, 17.5, 19.7

[0136]

[0137] Alq_3의 상(Phase) 분석을 위하여 고해상도 X선 회절계(HR-XRD)를 사용하여 5° ~ 35° 범위의 회절 픽으로 분석한 제1 조건 별 XRD 결과를 도 17 및 도 18에 도시했다.

[0138] 1 mol%의 제1 조건은 채취되는 분말의 양이 적어 XRD 분석을 진행하지 못했지만, 기존 선행 연구들과 Alq_3의 상전이 순서 및 형태 비교하면 β-상으로 추정된다. 도 17은 제1 조건이 4 mol%, 제2 조건이 100℃인 경우의 XRD 결과이고, 도 18은 제1 조건이 8 mol%, 제2 조건이 100℃인 경우의 XRD 결과이다.

[0139] 제1 조건이 4 mol%인 경우 인가된 외부전압이 없거나, 1.0 V의 제3 조건에서는 단일 β-상이 나타난다. 그러나 3.0 V부터 10.0 V까지의 제3 조건에서는 전체적으로 β-상이지만 7.1 degree 구간에 ɣ 픽(peak)의 강도

(intensity)가 증가하므로 γ-상이 섞여있다고 사료된다. 마찬가지로 제1 조건이 8 mol%인 경우, 1.0 V, 3.0 V, 5.0 V, 6.0 V의 제3 조건에서 β-, γ- 상으로 확인된다. 그러나 제3 조건을 8.0 V, 10.0 V로 증가시키게 되면 6.7, 7.3, 7.7 degree 구간에서 δ 픽(peak)의 강도(intensity)가 증가하게 되어 β-상은 잔존하지만 γ- 상은 δ-상으로 상전이 한 것으로 판단된다.

[0140] 도 19는 Alq_3 bare powder의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석 데이터이다. 도 19를 참조하면, 351.4℃부터 Alq_3의 상전이가 일어나는 것을 확인할 수 있다. Alq_3의 결정상에 관한 많은 선행연구들에서 α-Alq_3은 365℃, β-Alq3은 290℃, γ-Alq3은 389℃ 이상, δ-Alq3은 380℃ 이상, ε-Alq_3는 330℃에서 열처리하여 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 이처럼 일반적으로 상변화에 사용되고 있는 기상법 및 용액법은 고온에서 긴 공정 시간동안 상전이가 진행된다. 그러나 본 발명에 의하면 이온성 액체를 사용하여 100℃의 낮은 온도에서도 외부 전압을 조절함으로써 기상이나 용액법 같은 기존 열처리 방법에 비해 저온, 짧은 공정 시간 안에 상전이를 촉진할 수 있다.

[0141] 도 20에 나타낸 DSC 상변화 데이터를 참조하면 Alq_3 상전이는 β → γ → δ 순으로 변화한다. 이는 본 실험 결과의 상전이 순서와 같으며, 단일 γ-, δ-상으로의 상전이를 위해서는 열처리 시간을 늘리거나, 전극에 인가하는 전압의 크기를 조절하여 전하의 양과 흐름을 증가시켜야 할 것으로 예상할 수 있다.

[0143] 4. 결론

[0144] 이상의 결과로부터, 본 발명에 개시된 이온성 액체를 이용한 유기재료 결정 성장 방법 및 장치를 사용하면 유기재료와 이온성 액체가 혼합된 전해질 용액과 전선으로 연결된 서로 다른 두 전극에 의하여 자발적으로 일어나는 산화-환원 반응에 의하여 유도되는 표면 전하가 유기재료의 결정화 및 결정 성장을 위한 구동력으로 작용할 수 있음을 알 수 있다. 특히, 유기재료의 결정 성장 형태는 표면 전하에 영향을 미치는 조건(파라미터)을 제어함에 따라 다양하게 형성할 수 있는 효과가 있다. 구체적으로, 전해질 용액 내 유기재료의 농도, 열처리 온도, 전극에 인가하는 외부 전압의 크기 중 적어도 어느 하나에 따라 성장된 결정의 구조, 밀도, 크기, 모양, 배열, 상(phase) 등이 다르게 형성될 수 있다.

[0145] 또한, 종래의 결정 모양, 결정 크기, 결정의 상(phase)의 제어를 위해 열처리 방법으로 사용되고 있는 기상법 및 용액법은 고온, 고농도, 긴 공정 시간을 요구한다. 그러나 유기재료와 이온성 액체가 혼합된 전해질 용액 및 전선으로 연결한 서로 다른 두 전극을 이용하여 볼타 전지(Voltaic cell) 환경을 형성하고, 반응성이 큰 전극을 적용하여 셀 포텐셜을 증가시키고 전극에 외부 전압을 인가함으로써 전하의 영향을 증가시키면 기존 열처리 방법보다 저온, 저농도, 짧은 공정 시간 안에 상변화 및 결정 성장을 촉진할 수 있다.

[0146] 따라서, 본 발명은 이온성 액체 내에서 유기재료 결정의 형태 및 결정의 구조를 제어하는데 활용될 수 있는 효과가 있다. 특히, 유기재료 결정의 형태 및 상은 전반적인 OLED 디바이스의 특성 향상에도 영향을 미치기 때문에 향후 관련 분야에 적용할 수 있는 효과가 있다.

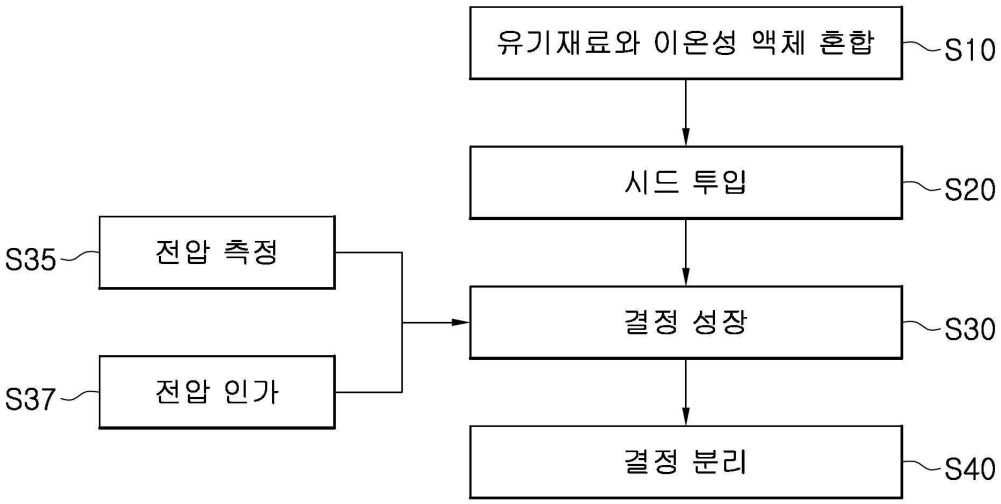
[0147] 이상 한정된 실시예 및 도면을 참조하여 설명하였으나, 이는 실시예일뿐이며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 다양한 변형 실시가 가능하다는 점은 통상의 기술자에게 자명할 것이다.

[0148] 실시예에서는 Alq_3에 대한 결과만을 개시하였으나 이는 예시적인 것이며, 본 발명에 따른 정제 방법은 유기 전계 발광 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 반도체 소자 등에 사용되는 전도성 유기재료들, 결정화 유도가 어려운 저분자 전도성 유기재료, 비결정성 유기재료 또는 그 외의 유기재료의 결정화에도 효과적으로 사용될 수 있다.

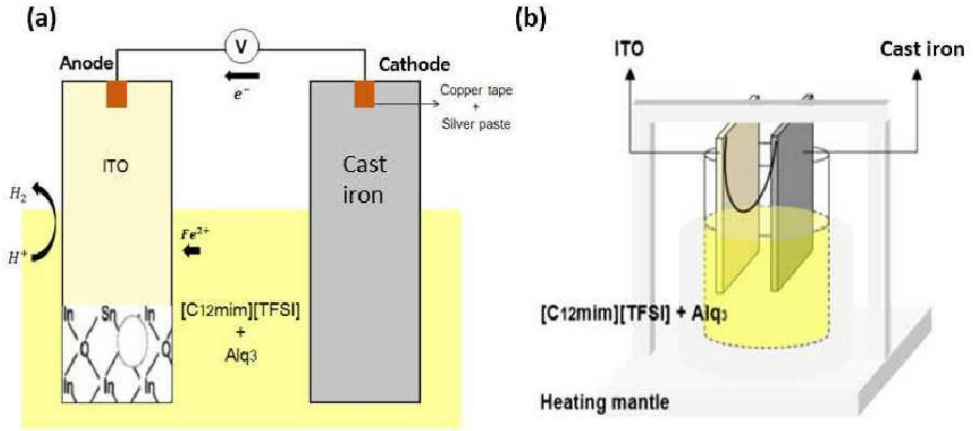
[0149] 또한, 본 발명은 결정화에 사용되는 이온성 액체로 복수 종류의 이온성 액체를 혼합하여 사용하거나 다른 용매와 혼합하여 사용하는 것을 배제하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 특허청구범위의 기재 및 그 균등 범위에 의해 정해져야 한다.

도면

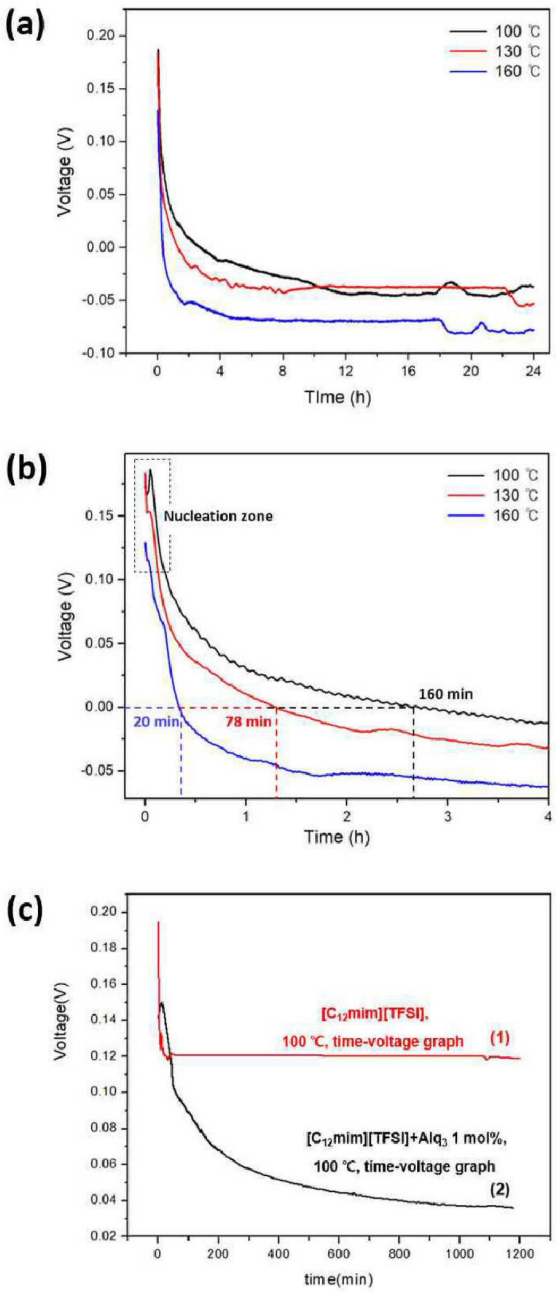
도면1


유기재료와 이온성 액체 혼합
S10
시드 투입
S20
S35
전압 측정
S37
전압 인가
결정 성장
S30
결정 분리
S40

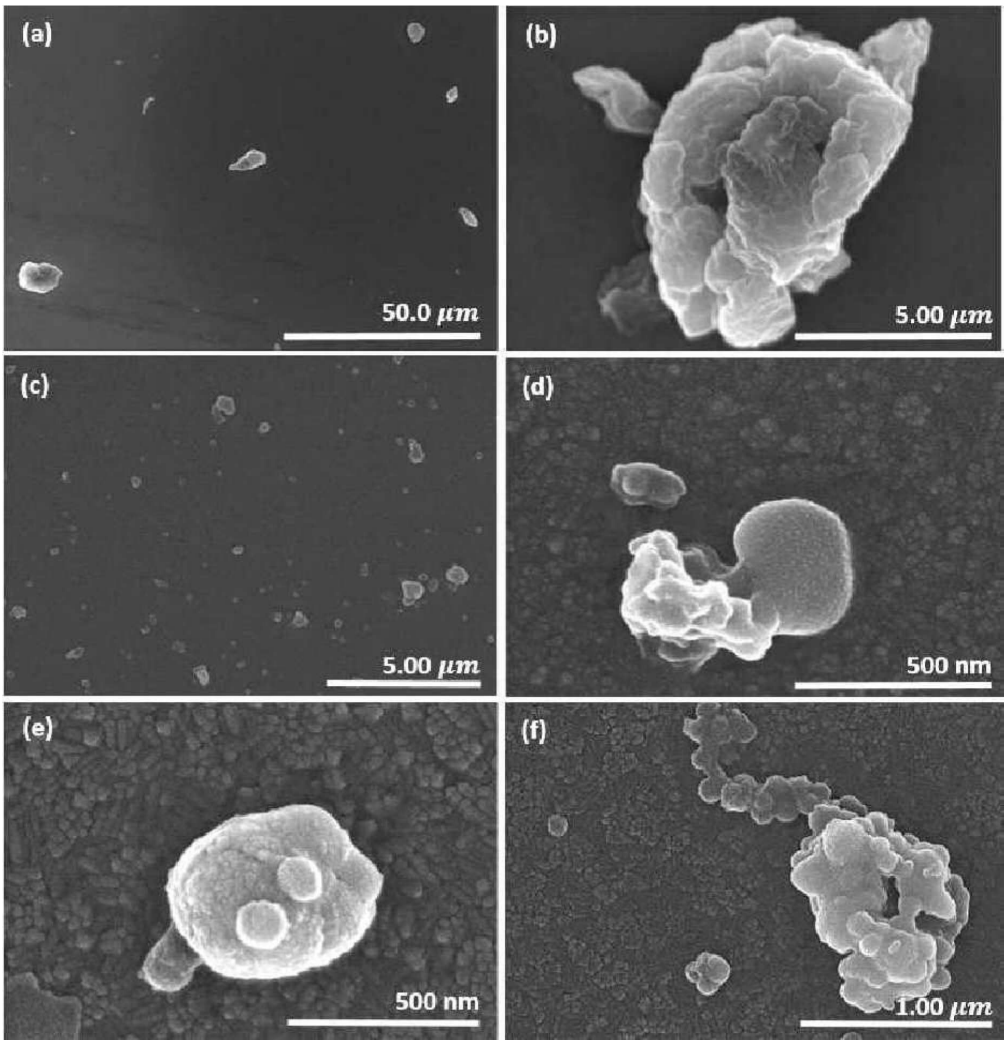
도면2


(a)
Anode
V
Cathode
Copper tape
+
Silver paste
ITO
Cast iron
H_2
H^+
Fe^{2+}
[C12mim][TFSI]
+
Alq3
In
Sn
O
(b)
ITO
Cast iron
[C12mim][TFSI] + Alq3
Heating mantle

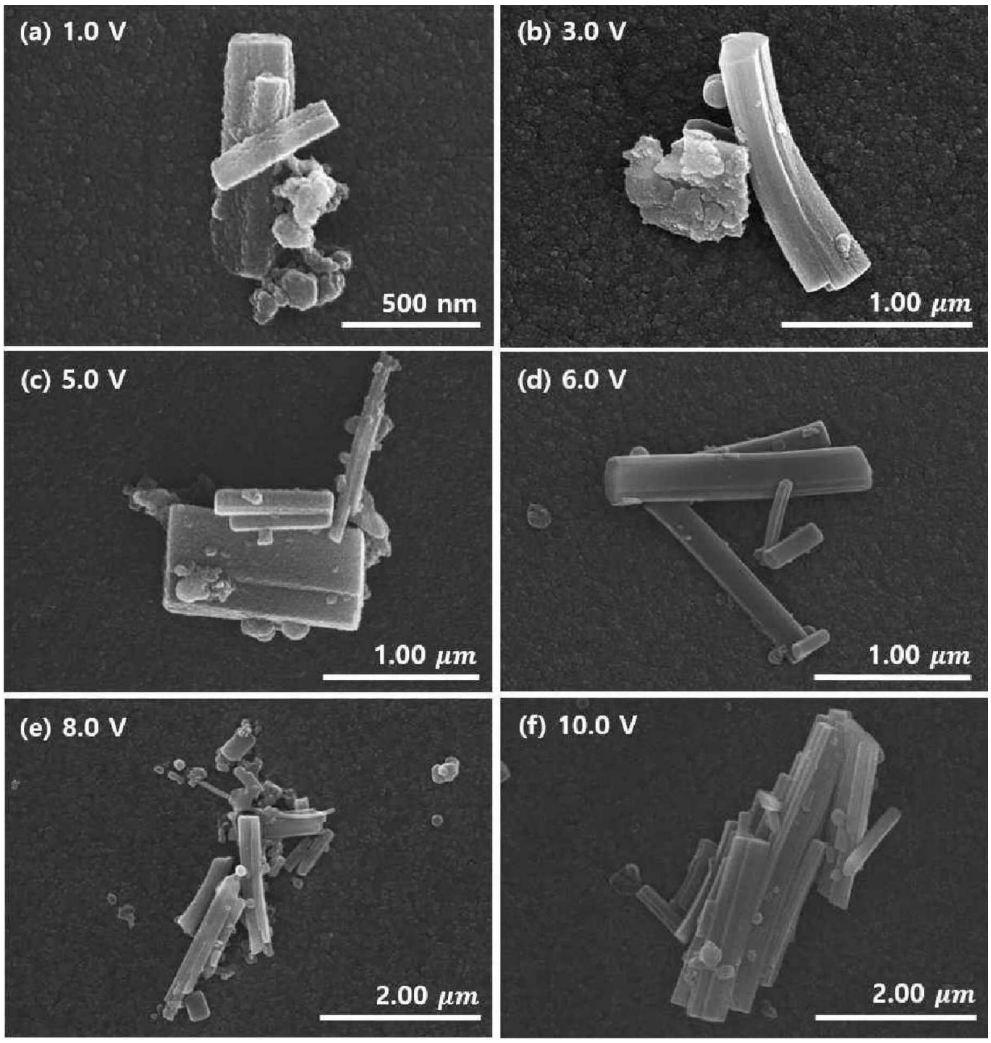
도면3


(a)
100 ℃
130 ℃
160 ℃
Voltage (V)
Time (h)
(b)
100 ℃
130 ℃
160 ℃
Nucleation zone
160 min
20 min
78 min
Voltage (V)
Time (h)
(c)
[C12mim][TFSI],
100 ℃, time-voltage graph
(1)
[C12mim][TFSI]+Alq3 1 mol%,
100 ℃, time-voltage graph
(2)
Voltage(V)
time(min)

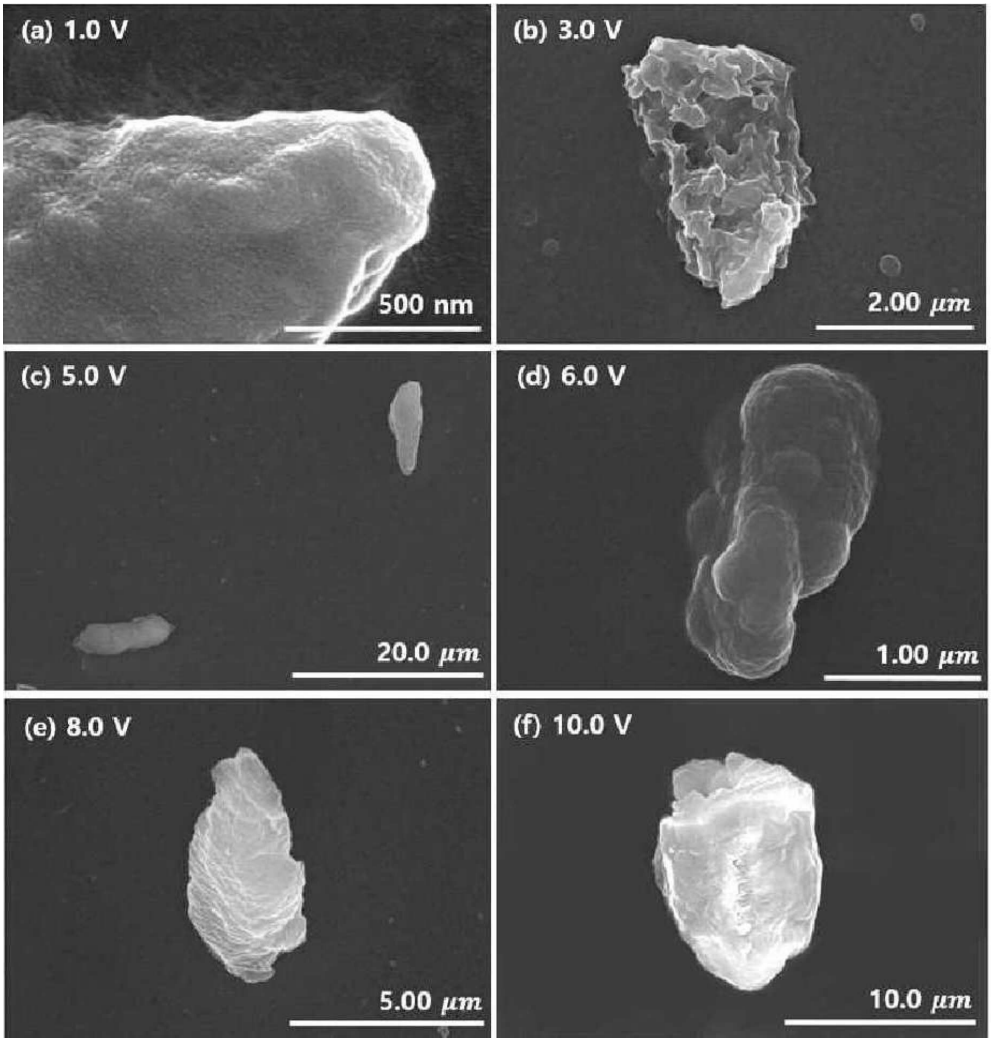
도면4



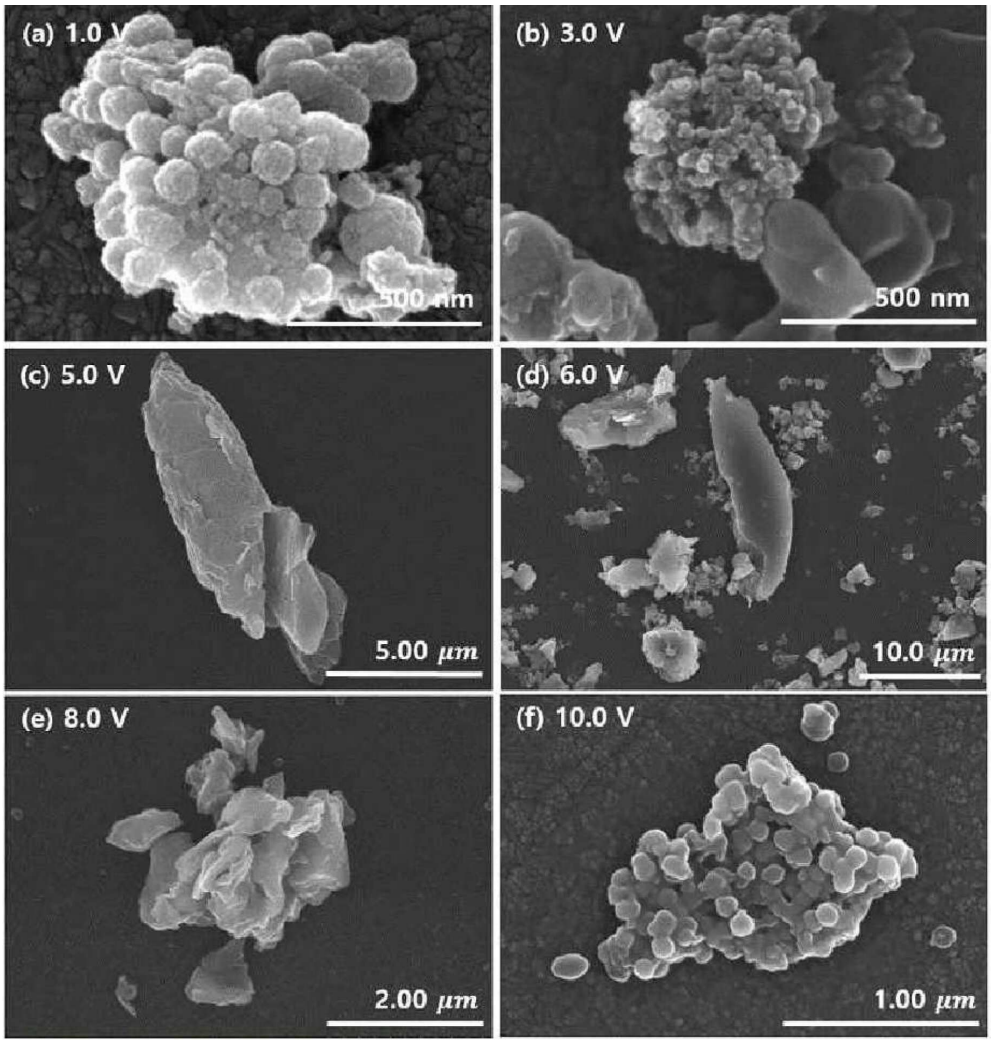
도면5


(a) 1.0 V
500 nm
(b) 3.0 V
1.00 μm
(c) 5.0 V
1.00 μm
(d) 6.0 V
1.00 μm
(e) 8.0 V
2.00 μm
(f) 10.0 V
2.00 μm

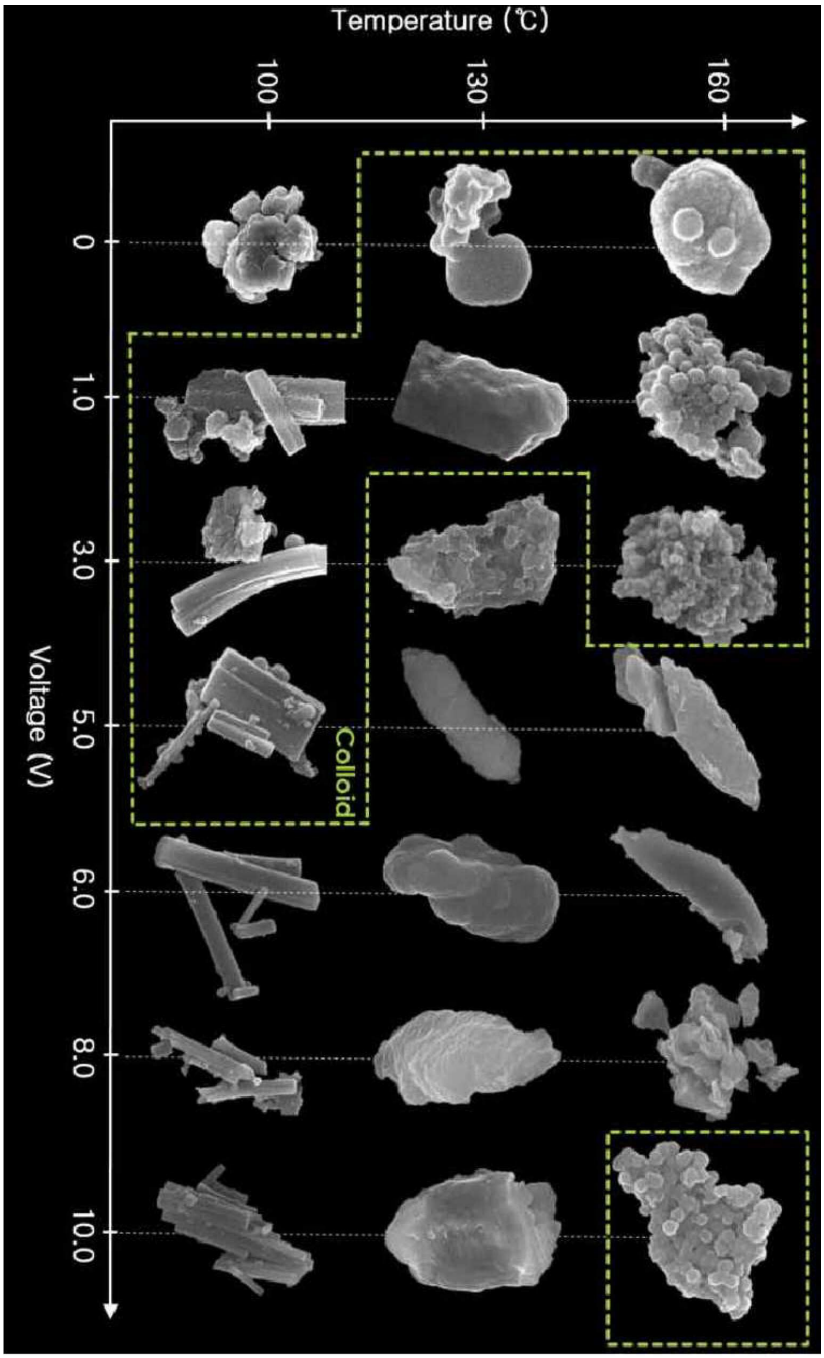
도면6


(a) 1.0 V
500 nm
(b) 3.0 V
2.00 μm
(c) 5.0 V
20.0 μm
(d) 6.0 V
1.00 μm
(e) 8.0 V
5.00 μm
(f) 10.0 V
10.0 μm

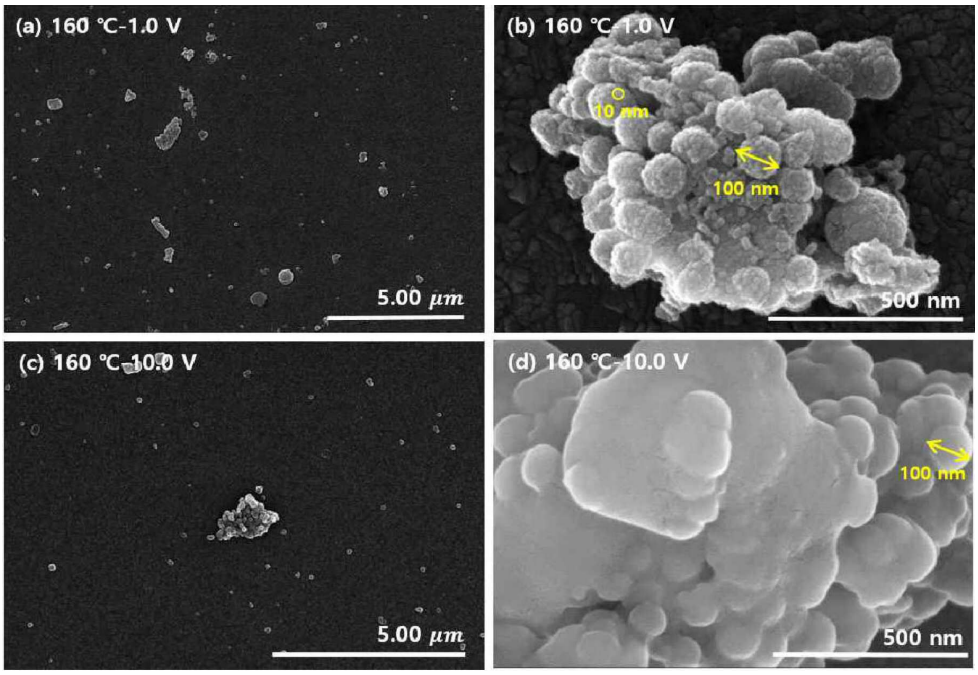
도면7


(a) 1.0 V
500 nm
(b) 3.0 V
500 nm
(c) 5.0 V
5.00 μm
(d) 6.0 V
10.0 μm
(e) 8.0 V
2.00 μm
(f) 10.0 V
1.00 μm

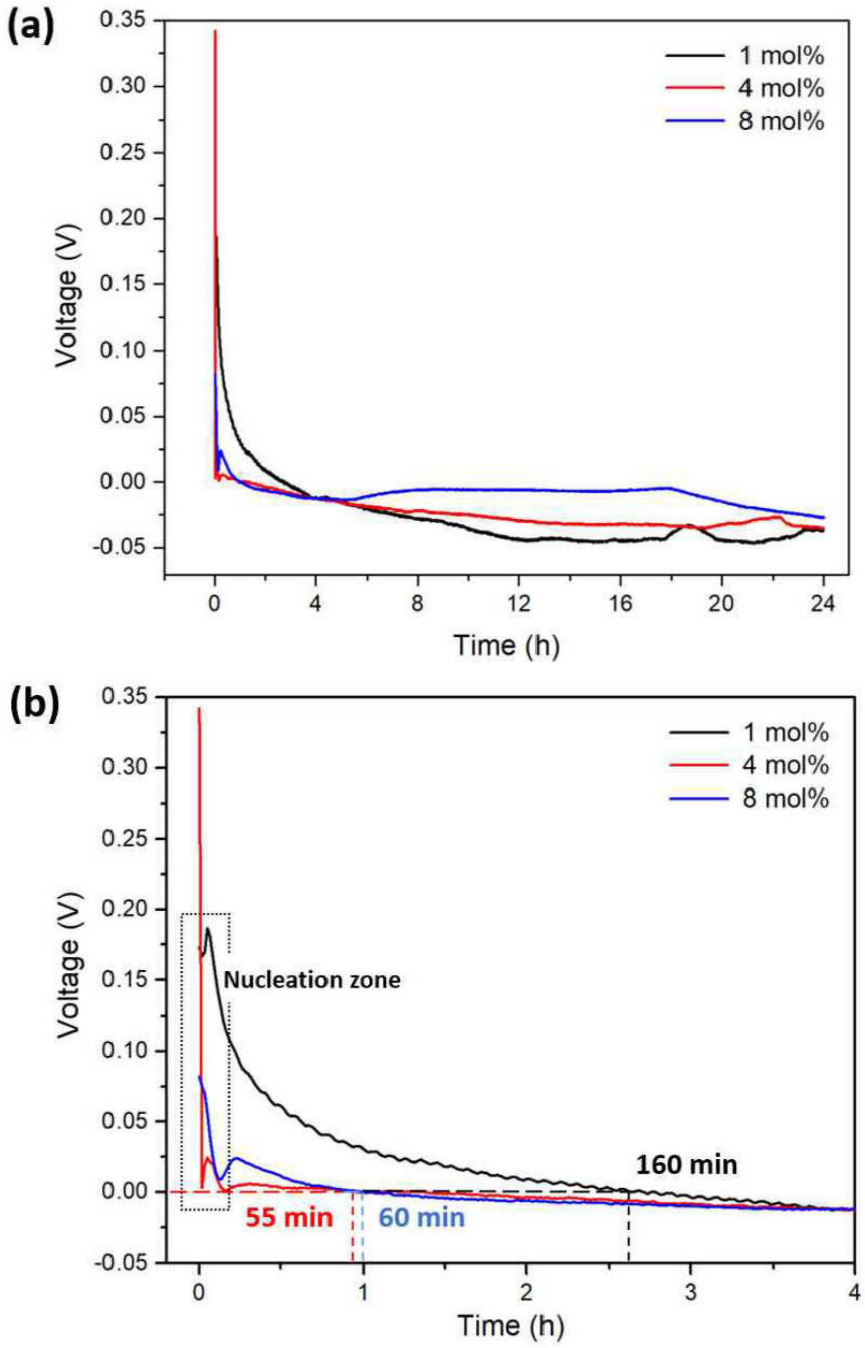
도면8



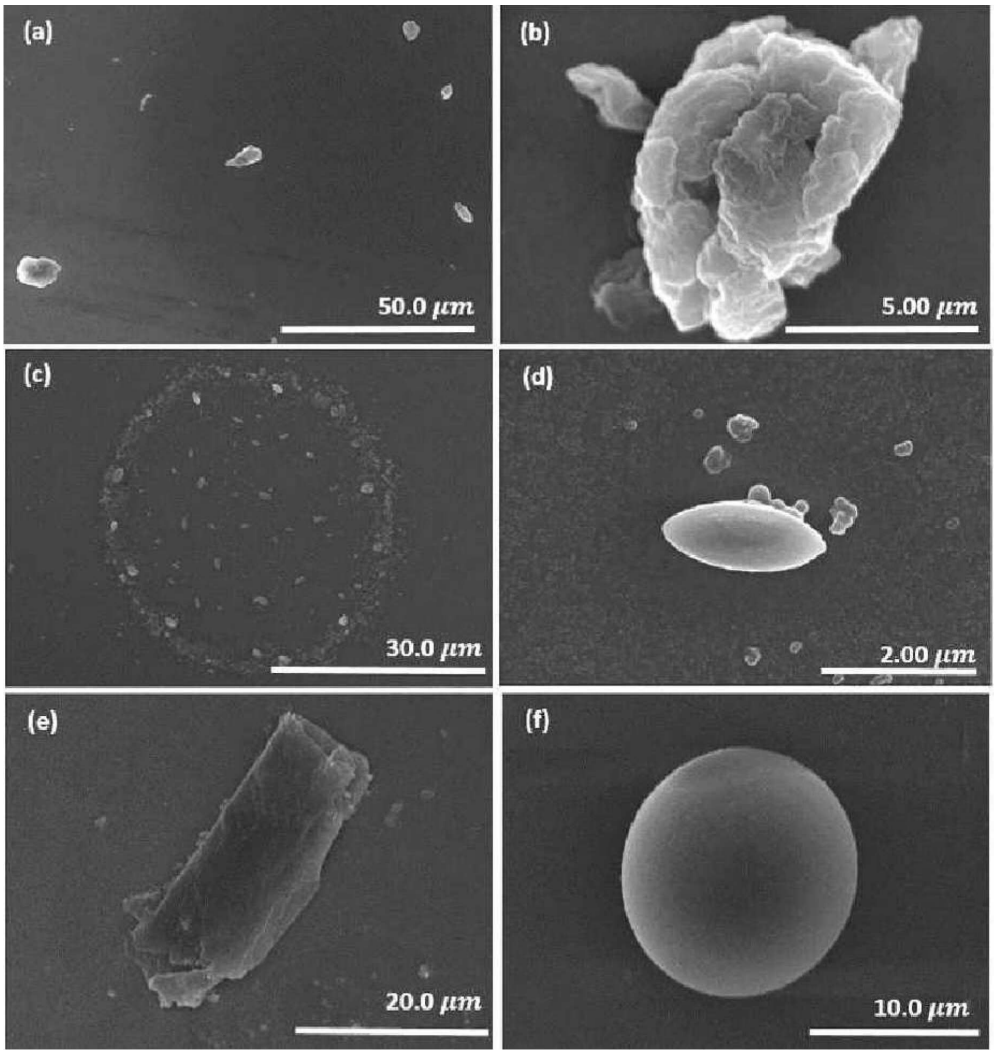
도면9


(a) 160 ℃-1.0 V
5.00 μm
(b) 160 ℃-1.0 V
10 nm
100 nm
500 nm
(c) 160 ℃-10.0 V
5.00 μm
(d) 160 ℃-10.0 V
100 nm
500 nm

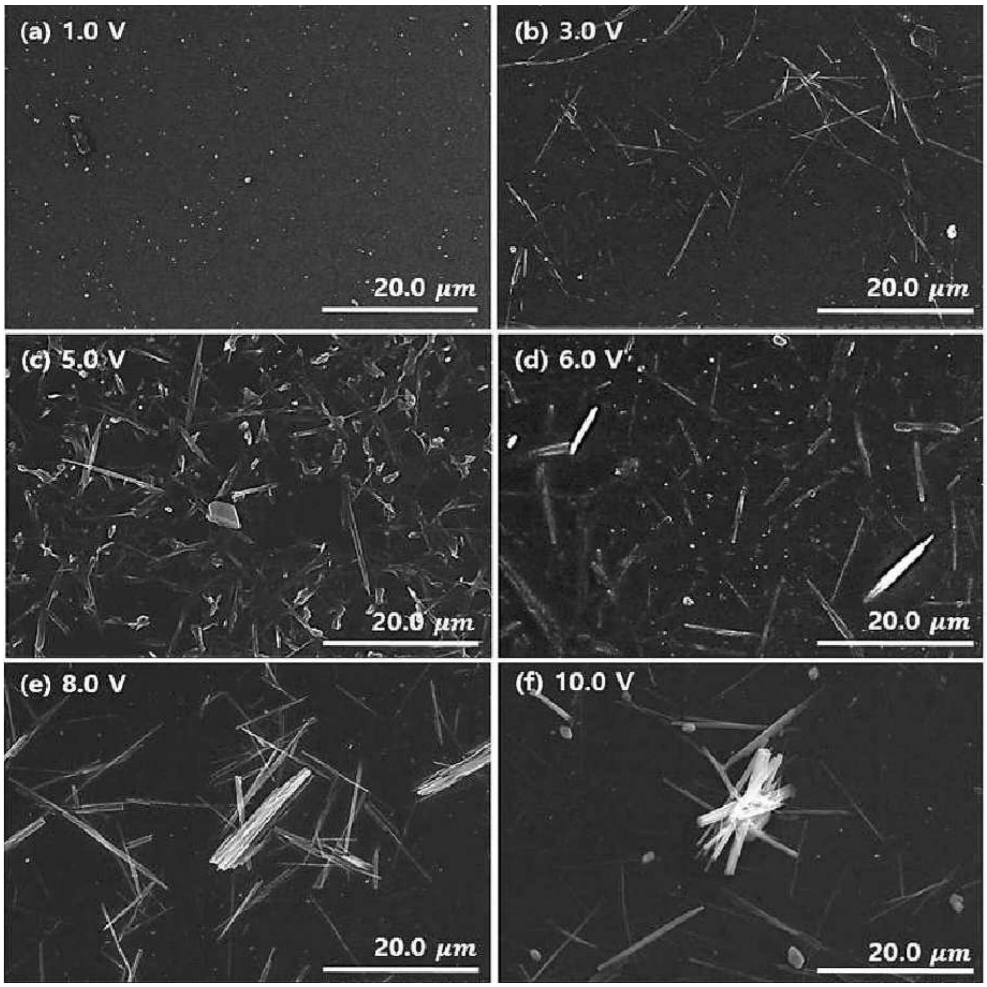
도면10


(a)
1 mol%
4 mol%
8 mol%
Voltage (V)
Time (h)
(b)
1 mol%
4 mol%
8 mol%
Nucleation zone
160 min
55 min
60 min
Voltage (V)
Time (h)

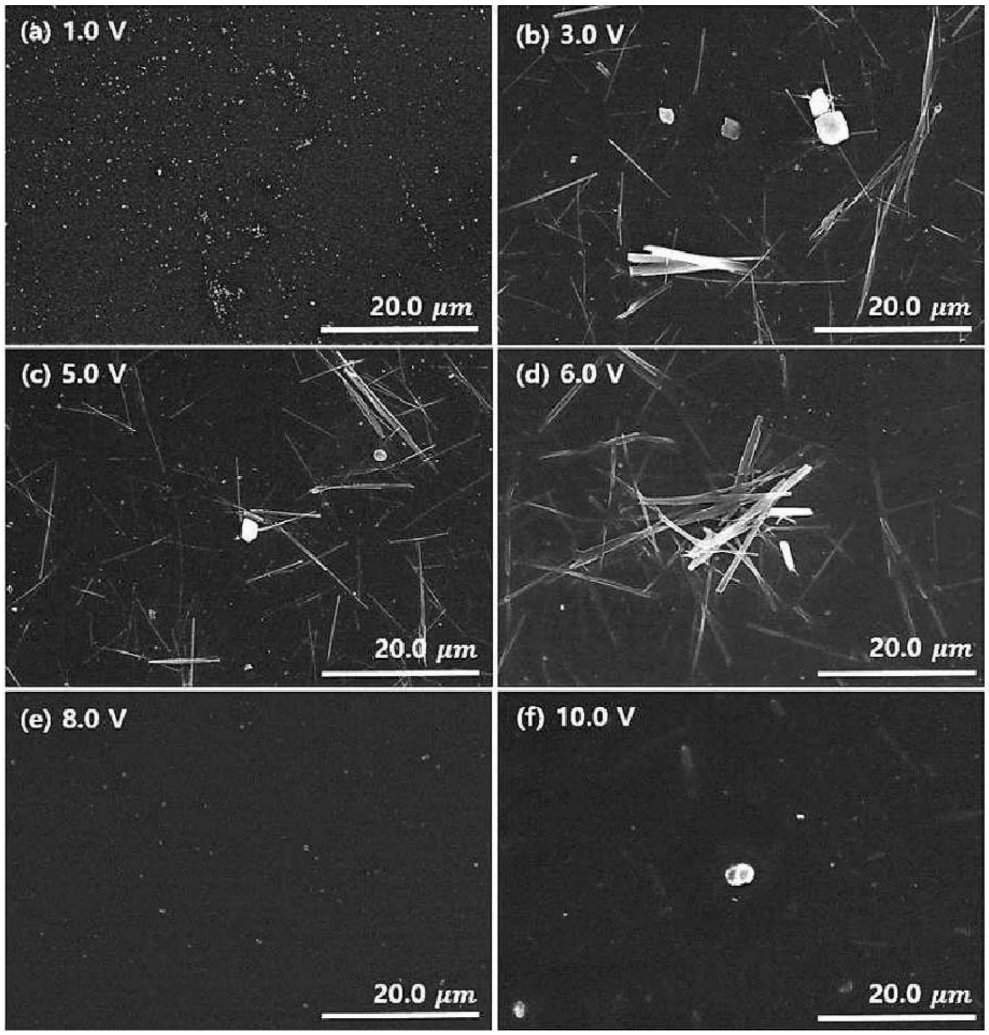
도면11



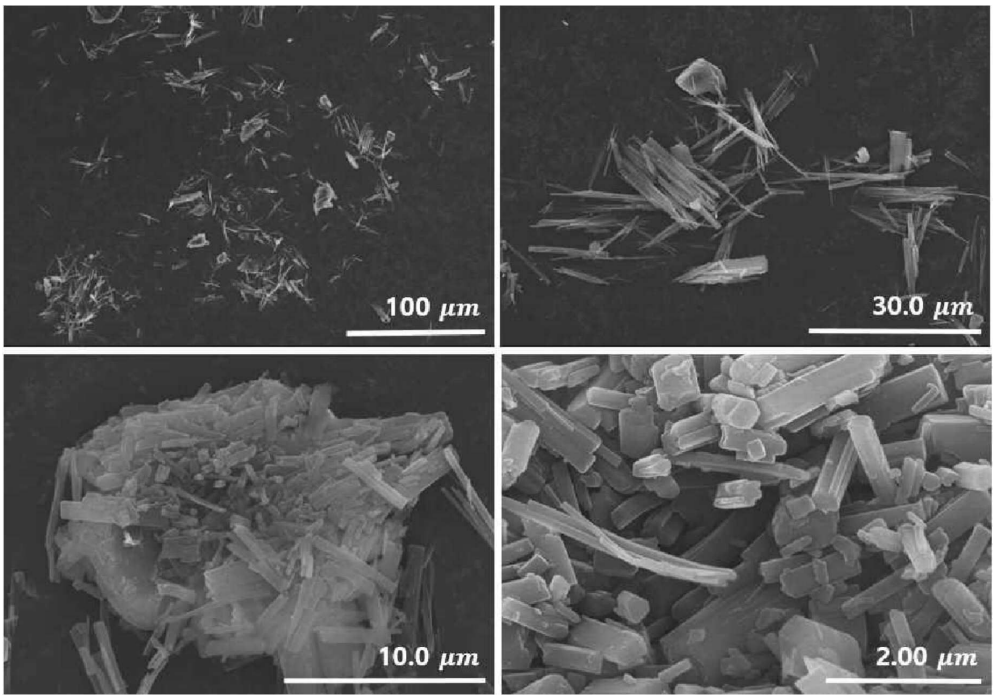
도면12


(a) 1.0 V
20.0 μm
(b) 3.0 V
20.0 μm
(c) 5.0 V
20.0 μm
(d) 6.0 V
20.0 μm
(e) 8.0 V
20.0 μm
(f) 10.0 V
20.0 μm

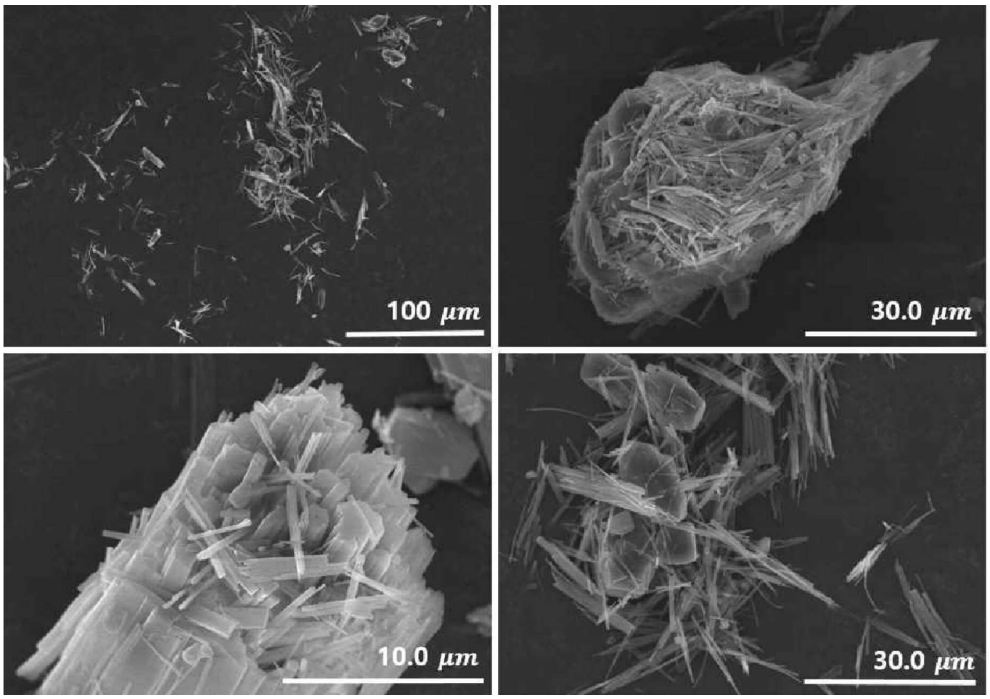
도면13


(a) 1.0 V
20.0 μm
(b) 3.0 V
20.0 μm
(c) 5.0 V
20.0 μm
(d) 6.0 V
20.0 μm
(e) 8.0 V
20.0 μm
(f) 10.0 V
20.0 μm

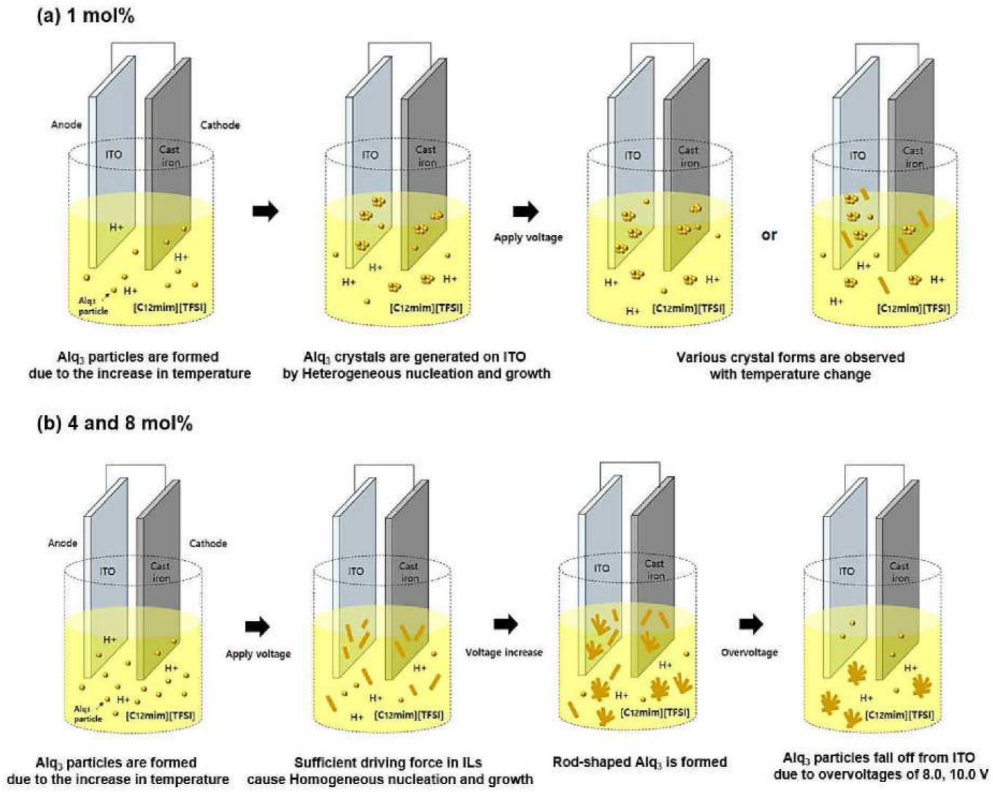
도면14


100 μm
30.0 μm
10.0 μm
2.00 μm

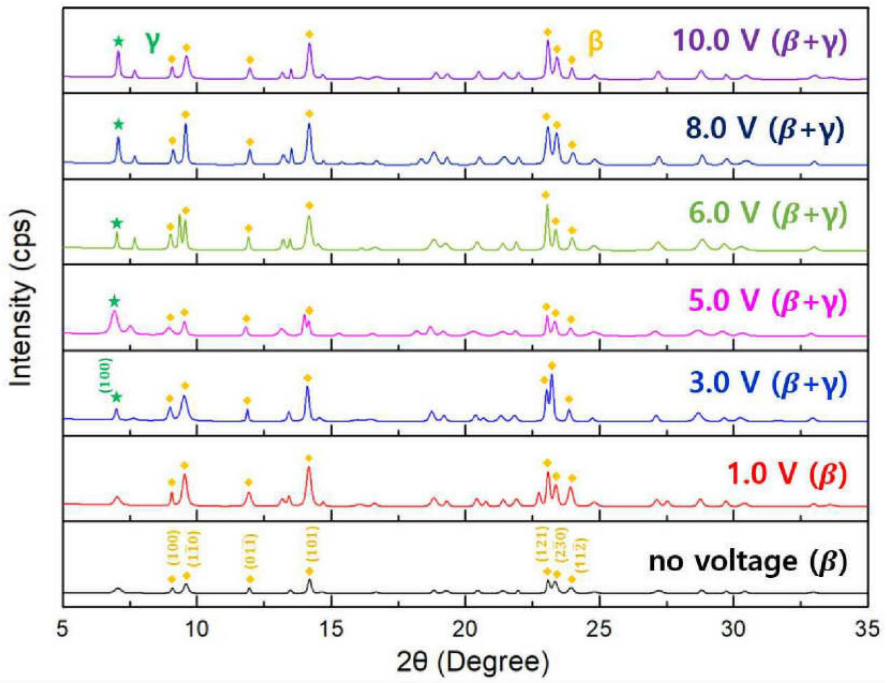
도면15


100 μm
30.0 μm
10.0 μm
30.0 μm

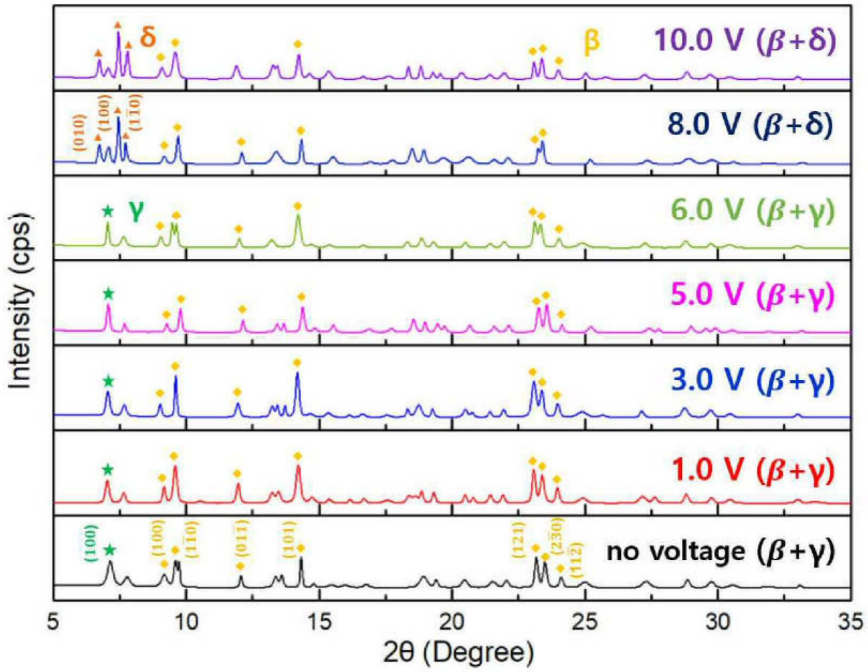
도면16


(a) 1 mol%
Anode
Cathode
ITO
Cast iron
H+
Alq3 particle
[C12mim][TFSI]
Apply voltage
or
Alq3 particles are formed due to the increase in temperature
Alq3 crystals are generated on ITO by Heterogeneous nucleation and growth
Various crystal forms are observed with temperature change
(b) 4 and 8 mol%
Apply voltage
Voltage increase
Overvoltage
Alq3 particles are formed due to the increase in temperature
Sufficient driving force in ILs cause Homogeneous nucleation and growth
Rod-shaped Alq3 is formed
Alq3 particles fall off from ITO due to overvoltages of 8.0, 10.0 V

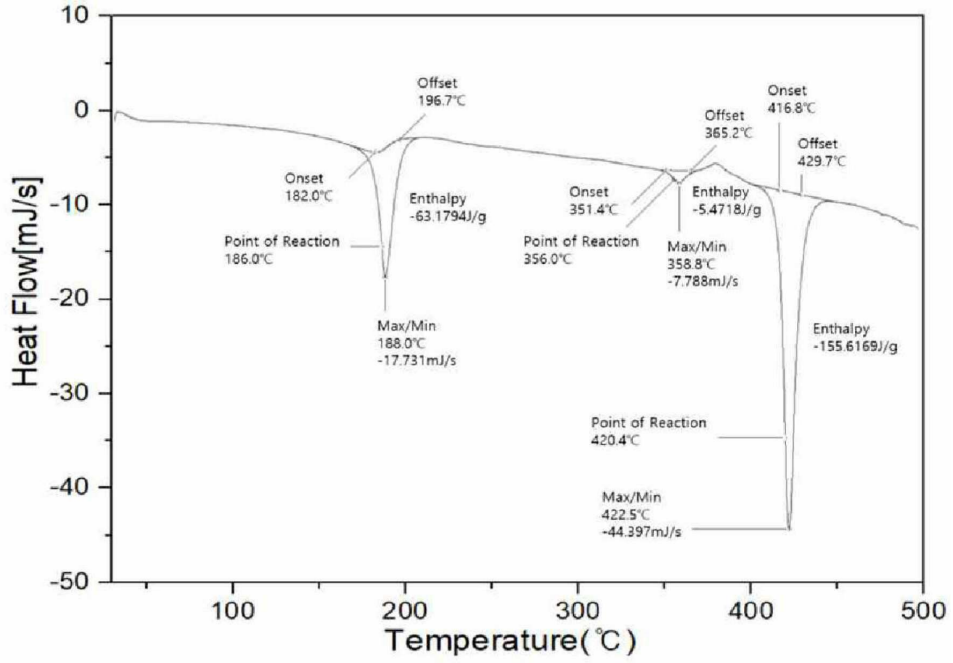
도면17


γ
β
10.0 V (β+γ)
8.0 V (β+γ)
6.0 V (β+γ)
5.0 V (β+γ)
3.0 V (β+γ)
1.0 V (β)
no voltage (β)
(100)
(100)
(1$\bar{1}$0)
(01$\bar{1}$)
(101)
(121)
(230)
(11$\bar{2}$)
Intensity (cps)
5
10
15
20
25
30
35
2θ (Degree)

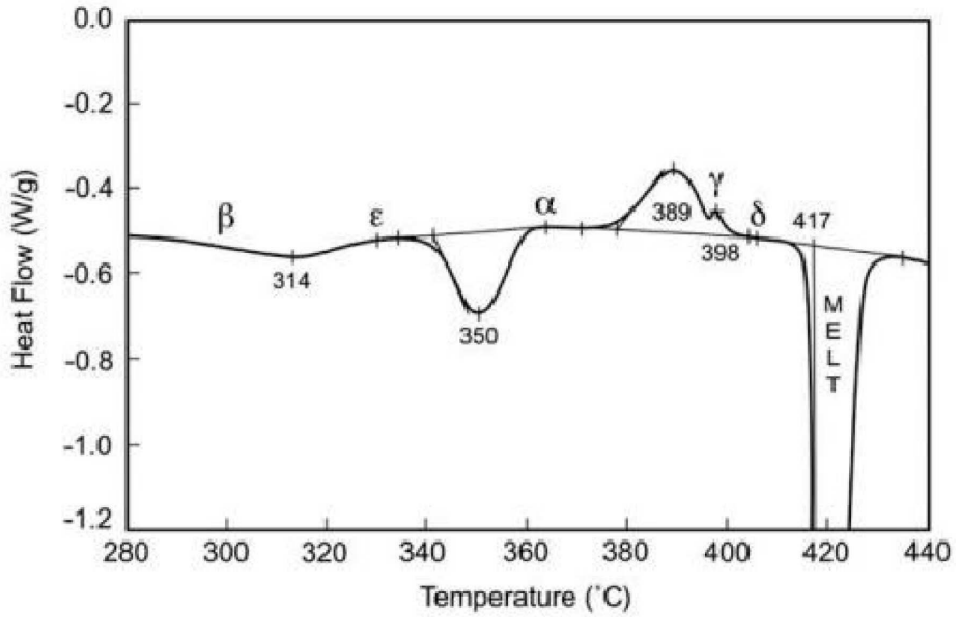
도면18


δ
β
10.0 V (β+δ)
(010)
(100)
(1$\bar{1}$0)
8.0 V (β+δ)
γ
6.0 V (β+γ)
5.0 V (β+γ)
3.0 V (β+γ)
1.0 V (β+γ)
(100)
(100)
(110)
(01$\bar{1}$)
(101)
(121)
(230)
(11$\bar{2}$)
no voltage (β+γ)
Intensity (cps)
5
10
15
20
25
30
35
2θ (Degree)

도면19


Heat Flow[mJ/s]
Temperature(℃)
Offset
196.7℃
Onset
182.0℃
Enthalpy
-63.1794J/g
Point of Reaction
186.0℃
Max/Min
188.0℃
-17.731mJ/s
Onset
351.4℃
Offset
365.2℃
Enthalpy
-5.4718J/g
Point of Reaction
356.0℃
Max/Min
358.8℃
-7.788mJ/s
Onset
416.8℃
Offset
429.7℃
Enthalpy
-155.6169J/g
Point of Reaction
420.4℃
Max/Min
422.5℃
-44.397mJ/s

도면20


Heat Flow (W/g)
Temperature (˚C)
β
ε
α
γ
δ
314
350
389
398
417
MELT