



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0113302
(43) 공개일자 2024년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 7/12 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C30B 29/54 (2006.01) H10K 85/30 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C30B 7/12 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2023-0005695
(22) 출원일자 2023년01월13일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 조선대길 126(서석동, 산학협력단)
(72) 발명자
나서정
광주광역시 남구 서문대로701번길 21, 202동 201호 (진월동, 한신2차아파트)
신동찬
광주광역시 남구 화산로 115, 303동 401호(진월동, 진아리채아파트)
(74) 대리인
이윤직

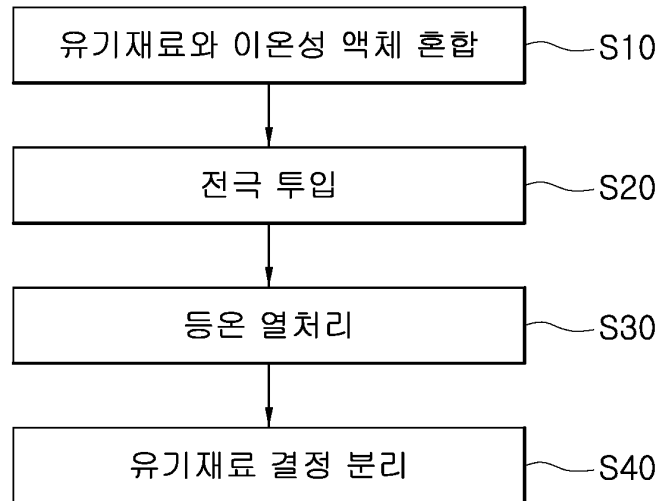
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유기재료 결정 성장 방법

(57) 요약

본 발명은 이온성 액체를 이용하여 유기재료 결정을 성장시키는 방법에 관한 것으로서, 유기재료와 이온성 액체를 혼합하여 일정한 농도를 갖는 혼합물을 형성하는 혼합 단계; 상기 혼합물에 서로 다른 전위 값을 갖는 한 쌍의 전극을 투입하는 전극 투입 단계; 상기 한 쌍의 전극이 투입된 혼합물을 소정 시간동안 등온 열처리하는 열처리 단계; 및 상기 열처리 단계에 의하여 결정화 및 성장된 상기 유기재료의 결정을 상기 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 29/54 (2013.01)

H10K 85/324 (2023.02)

C09K 2211/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345341782
과제번호	2021RIS-002
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(광주전남지역혁신플랫폼)전남대학교
기 여 율	1/1
과제수행기관명	광주전남지역혁신플랫폼 미래형운송기기육성사업단
연구기간	2022.05.01 ~ 2023.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

유기재료와 이온성 액체를 혼합하여 일정한 농도를 갖는 혼합물을 형성하는 혼합 단계;

상기 혼합물에 서로 다른 전위 값을 갖는 한 쌍의 전극을 투입하는 전극 투입 단계;

상기 한 쌍의 전극이 투입된 혼합물을 소정 시간동안 등은 열처리하는 열처리 단계; 및

상기 열처리 단계에 의하여 결정화 및 성장된 상기 유기재료의 결정을 상기 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계를 포함하는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 분리 단계에 의하여 분리된 상기 유기재료 결정은,

상기 한 쌍의 전극 전선 연결 여부 및 상기 소정 시간 중 적어도 하나에 따라 상이한 형태를 가지는 것을 특징으로 하는 유기재료 결정 성장 방법.

청구항 3

제2항에 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 4

제1항에 있어서,

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

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 성장된 유기재료 결정.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 성장된 유기재료 결정을 기반으로 한 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 유기재료 결정을 성장시키는 방법에 관한 것으로, 특히 이온성 액체와 전극을 이용하여 다양한 형태

[0001]

로 유기재료 결정을 성장시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기 반도체 재료(유기재료)는 높은 이온 전도성과 우수한 열 안정성, 유연성 및 경량성 등의 다양한 이점으로 무기 반도체 재료를 대체할 소재로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 유기물 결정을 반도체 소자에 활용하면 높은 규칙성 배열, 높은 전하 이동도, 높은 열 안정성을 가지게 되는데, 특히 분자 구조 모양에 따라 광전자적 특성을 제어할 수 있어 적층 구조 및 적층 모양 제어를 통해 유기 반도체 자체 성능 또한 조절할 수 있다.
- [0003] OLED(Organic Light Emitting Diode)는 유기재료, 보다 구체적으로 유기 화합물을 기반으로 한 발광 소자의 일종으로, 사용되는 유기 화합물의 결정 모양, 결정 크기, 상(phase) 등이 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_3 는 두 개의 이성질체meridional structure(mer- Alq_3)와 facial structure(fac- Alq_3)가 존재하며, 총 5개의 결정상(α -, β -, γ -, δ -, ϵ -)이 존재한다.
- [0005] Alq_3 의 다양한 상을 HR-XRD로 측정한 결과는 도 10과 같다.
- [0006] 이 중, α -, β -, ϵ -상은 mer- Alq_3 구조를 갖고, γ -, δ -상은 fac- Alq_3 구조를 갖는다. mer- Alq_3 구조와 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.
- [0007] 일반적으로, Alq_3 를 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 높은 단점이 있다.
- [0008] 따라서 이를 대체할 방법으로 이온성 액체(Ionic liquids, ILs)를 이용한 정제법이 사용된다. 이온성 액체를 이용한 정제법은 이온성 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.
- [0009] 이온성 액체는 증기압이 거의 0에 가까워 일반적인 용매가 증발하는 고온(400 °C)에서도 액체로 존재할 수 있고, 비휘발성 특성을 가져 유기물임에도 불구하고 불연성인 화학적으로 안전한 물질이다. 또한, 다양한 양이온과 음이온의 조합에 따라 10^{18} 개 이상의 다양한 특성을 가지는 이온성 액체를 제조할 수 있기 때문에 “Designer Solvent”로 불리기도 한다.
- [0010] 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 전도도가 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.
- [0011] 이러한 이온성 액체에 유기재료를 혼합한 용액을 전해질로 사용하여 전지 환경(셀 환경)을 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

- [0012] 본 발명은 다양한 형태 및 크기로 유기재료 결정을 성장시킬 수 있는 유기재료 결정 성장 방법을 제공하고자 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 공정 설계 및 제어가 용이하고 다양한 유기재료에 대응할 수 있는 유기재료 결정 성장 방법을 제공하고자 한다.

[0014] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 유기재료와 이온성 액체를 혼합하여 일정한 농도를 갖는 혼합물을 형성하는 혼합 단계; 상기 혼합물에 서로 다른 전위 값을 갖는 한 쌍의 전극을 투입하는 전극 투입 단계; 상기 한 쌍의 전극이 투입된 혼합물을 소정 시간동안 등은 열처리하는 열처리 단계; 및 상기 열처리 단계에 의하여 결정화 및 성장된 상기 유기재료의 결정을 상기 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계를 포함하는 유기재료 결정 성장 방법이 제공될 수 있다.

[0016] 일 실시예에서, 상기 분리 단계에 의하여 분리된 상기 유기재료 결정은, 상기 한 쌍의 전극 전선 연결 여부 및 상기 소정 시간 중 적어도 하나에 따라 상이한 형태를 가질 수 있다.

[0017] 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.

[0018] 일 실시예에서, 상기 유기재료 결정 성장 방법은 상기 액체로부터 분리된 상기 유기재료 결정을 건조 및 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 유기재료 결정 성장 방법에 의하여 성장된 유기재료 결정이 제공될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 유기재료 결정 성장 방법에 의하여 성장된 유기재료 결정을 기반으로 한 발광 소자가 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의하면, 이온성 액체와 유기재료를 혼합한 혼합물 내부에 한 쌍의 전극을 투입하고 열처리 함으로써 유기재료를 결정화 및 성장시킴으로써, 유기재료의 결정 형태를 다양하게 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 실시예에 의하면, 유기재료의 결정 성장 과정에서의 조건 제어를 통해 얻어지는 유기재료 결정의 모양, 크기, 상(phase) 등을 제어할 수 있다. 따라서, 유기재료의 형태 제어를 통해 이를 활용한 유기 반도체 성능을 향상시킬 수 있다.

[0023] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 유기재료 결정 성장 방법을 도시한 흐름도이다.

도 2는 초기 분말 상태의 AlQ_3 결정의 SEM 이미지이다.

도 3은 도 1을 적용하기 위하여 형성한 셀 환경의 일 예를 개략적으로 도시한 것이다.

도 4는 도 1을 적용하기 위하여 형성한 셀 환경의 다른 예를 개략적으로 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 의하여 성장된 AlQ_3 결정의 SEM 이미지이다.

도 6은 도 5의 HR-XRD 분석 결과이다

도 7은 본 발명은 실시예 2에 의하여 성장된 AlQ_3 결정의 SEM 이미지이다.

도 8은 도 7의 HR-XRD 분석 결과이다

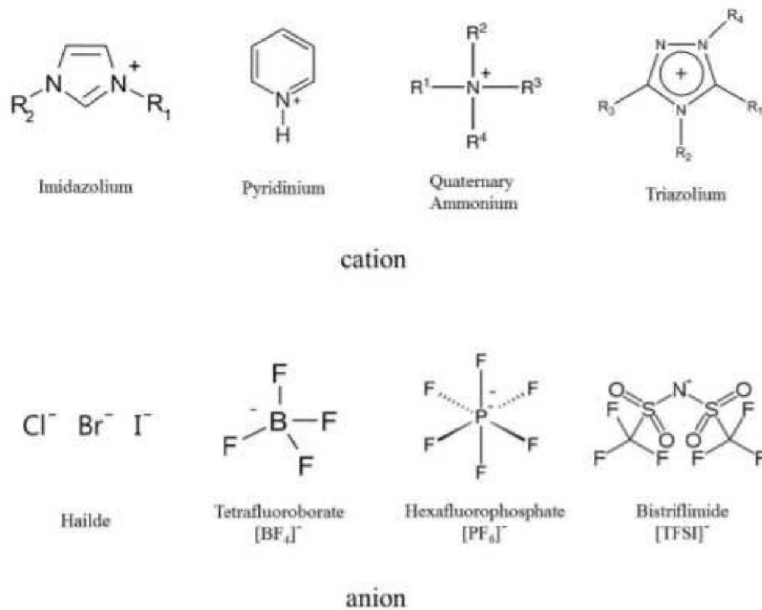
도 9는 열처리 시간에 따른 AlQ_3 결정상의 단면 구조를 관찰한 SEM 이미지이다.

도 10은 Alq₃ 결정의 다양한 상을 HR-XRD로 측정한 결과이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 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 생략하기로 한다.
- [0026] 본 발명에 따른 유기재료 결정 성장 방법은 이온성 액체(ionic liquid)에 결정 성장시키고자 하는 유기재료를 혼합한 다음, 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 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 성장을 위한 구동력(Driving force)은 전해질(유기재료를 포함하는 이온성 액체)에 투입된 두 전극의 산화-환원 반응에서 발생하는 전하일 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.
- [0027] 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 양이온 및 음이온으로는 다음 화학식 1의 이온이 사용될 수 있다. 화학식 1에서 R1, R2, R3 및 R4는 탄소수 n개의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기 일 수 있다.

화학식 1



- [0028]
- [0029] 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.
- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 유기재료 결정 성장 방법의 주요 흐름도이다.
- [0031] 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 유기재료 결정 성장 방법을 설명하면, 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계(S10), 전극 투입 단계(S20), 열처리 단계(S30) 및 결정 분리 단계(S40)를 포함한다.
- [0032] 혼합 단계(S10)는 결정 성장시키고자 하는 유기재료를 이온성 액체와 혼합하여 일정한 농도를 갖는 혼합물을 형

성하는 단계로, 고체 상태의 유기재료가 이온성 액체와 보다 균일하게 혼합될 수 있도록 기계 교반, 자기 교반 등의 방법으로 교반을 수행할 수 있다.

- [0033] 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.
- [0034] 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-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](이하 '[C₁₂mim][TFSI]'로 약칭함) 등이 사용될 수 있다.
- [0035] 일 예로, 본 발명에 사용되는 이온성 액체는 [C₁₂mim][TFSI])이고, 결정 성장시키고자 하는 유기재료는 Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium)일 수 있다.
- [0036] [C₁₂mim][TFSI]와 Alq₃를 균일하게 혼합하기 위하여, [C₁₂mim][TFSI] 용매에 Alq₃를 첨가한 후 자기 교반기를 이용하여 45분동안 교반을 수행할 수 있다.
- [0037] 유기재료와 이온성 액체를 혼합한 후에는 유기재료와 이온성 액체가 혼합된 혼합물에 전극을 투입하는 전극 투입 단계(S20)를 수행한다. 여기서 전극을 투입한다는 것은 전극이 혼합물 내에 완전히 잠기는 것을 반드시 의미하는 것은 아니며, 전극의 적어도 일부가 혼합물에 접촉하는 것을 의미하는 것일 수도 있다.
- [0038] 혼합물에 투입되는 전극은 서로 다른 전위 값을 갖는 한 쌍의 전극일 수 있다. 구체적으로, 서로 다른 산화/환원 전위 값을 갖는 한 쌍의 전극일 수 있다. 두 전극의 전기 음성도 차이로 인하여 하나의 기판은 (+)극인 환원 전극, 다른 하나의 기판은 (-)극인 산화 전극으로 작용할 수 있다. 일 예로, 두 전극으로는 ITO 기판과 주철 기판이 사용될 수 있다. 이때, ITO기판은 (+)극인 환원 전극, 주철은 (-)극인 산화 전극으로 작용할 수 있다. 각 기판의 크기는 20×50 mm²이고, 각 기판의 두께는 1 mm일 수 있다. 두 기판은 전선으로 연결되거나 연결되지 않을 수 있다. 두 기판이 전선으로 연결되는 경우, 기판에 대한 접촉 저항을 최대한 감소시키기 위하여, 두 기판을 연결하는 전선은 실버 페이스트와 동테이프를 제작될 수 있다.
- [0039] 전극 투입 단계(S20)에 의하여 유기재료를 포함하는 이온성 액체에 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 발생할 수 있다. 산화-환원 반응에서 발생하는 전하의 이동은 유기재료의 결정화 및 결정 성장을 위한 구동력으로 작용할 수 있다.
- [0040] 이때, 산화 전극을 반응성이 큰 주철 기판으로 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 전위차를 크게 형성하여 셀 포텐셜을 증가시킴으로써 셀 내부 전하의 영향을 증가시킬 수 있다.
- [0041] 유기재료와 이온성 액체의 혼합물에 전극을 투입한 후에는 유기재료를 결정화 및 성장시키기 위한 열처리 단계(S30)를 수행한다. 열처리 단계(S30)는 전극 투입 단계(S20) 직후에 수행될 수 있다. 열처리 단계(S30)는 소정 시간동안 수행될 수 있고, 열처리 온도는 일정하게 유지될 수 있다. 열처리 단계(S30) 수행 시간은 설계 조건으로서 제어될 수 있다. 일 예로, 열처리 단계(S30)는 유기재료와 이온성 액체의 혼합물을 160℃로 등은 열처리하는 단계일 수 있다.
- [0042] 열처리 단계(S30)에서 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 결정화 및 결정 성장을 위해서는 이온성 액체 내에서 유기재료가 우선 용액화되어야 하므로, 높은 공정 수율을 위해 열처리 단계(S30)는 이온성 액체 내에 혼합된 유기재료의 80% 이상, 바람직

하계는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 실질적으로 전량 용액화되도록 수행될 수 있으며, 이는 유기재료가 전량 용액화되기에 충분한 시간으로 충분한 온도로 열처리 조건을 설정하는 것에 의해 달성될 수 있다. 이하, 설명의 편의를 위하여 용액화된 이온성 액체와 유기재료의 혼합물을 전해질 또는 전해질 용액이라고 한다.

[0043] 일 예로, 열처리 단계(S30)가 수행되는 소정 시간은 15min, 20min, 30min, 1h, 2h, 24h 중 하나일 수 있다.

[0044] 열처리 단계(S30)가 수행되는 동안, 전해질 용액과 전극 사이에 발생하는 반응에 의하여 유기재료가 결정화 및 성장할 수 있다. 이때, 이온성 액체에 용해 또는 용융되었던 유기재료는 불순물이 배제된 상태의 고순도 결정으로 이온성 액체와 함께 전극 표면에 석출될 수 있다.

[0045] 소정 시간동안 수행되는 열처리 단계(S30)가 완료되면 성장한 유기재료 결정을 이온성 액체와 분리하는 분리 단계(S40)를 진행한다. 열처리 단계(S30)에서 성장된 유기재료는 불순물이 배제된 상태의 고순도 결정으로 석출되므로 유기재료 결정을 이온성 액체로부터 분리함으로써 고순도로 정제된 유기재료 결정이 취득될 수 있다.

[0046] 분리 단계(S40)는 이소프로판올(Isopropyl alcohol, IPA)을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 전극 표면에 형성된 유기재료의 석출 상은 이온성 액체와 유기재료 결정이 혼합된 상태일 수 있다. 전극을 이소프로판올로 세척함으로써 이온성 액체와 유기재료 결정을 분리할 수 있다.

[0047] 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.

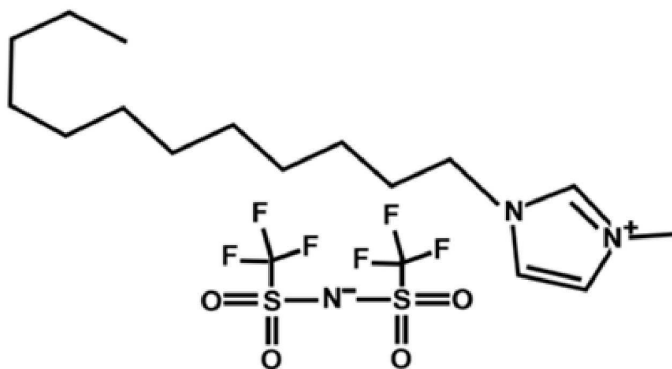
[0048] 상술한 유기재료 결정 성장 방법에 의하여 성장한 유기재료 결정은, 전극의 연결 여부와 제1 조건 중 적어도 어느 하나에 따라 상이한 형태로 형성될 수 있다. 여기서 형태란 결정의 모양(shape)과 크기, 밀도, 구조 및 상(phase) 등을 포함할 수 있다.

[0050] 이하, 본 발명에 따라 이온성 액체를 이용하여 유기재료 결정을 성장시킨 결과를 비교예와 실시예들을 통해 설명한다.

[0051] [결정 성장 실험]

[0052] 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 ([C₁₂mim][TFSI], JSI, 99%)를 사용하였다. [C₁₂mim][TFSI]의 구조를 아래 [화학식 2]에 나타내었다.

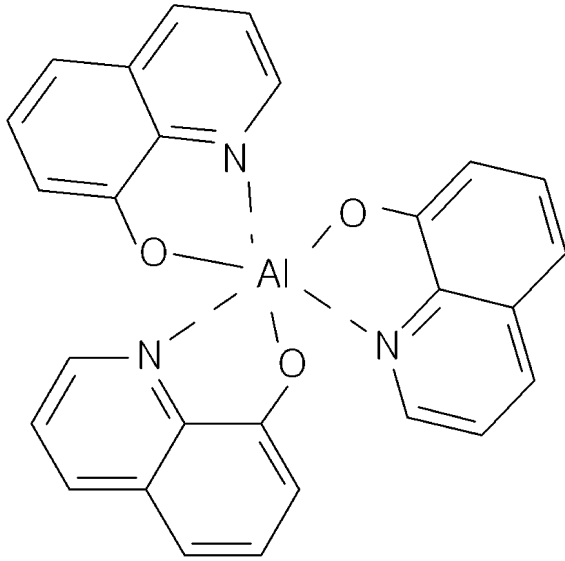
화학식 2



[0053]

[0054] 유기재료는 우수한 유기 전계 발광 소자 특성과 고효율, 저전압에서 높은 밝기를 가지며 두 개의 이성질체를 가지는 Tris(8-hydroxyquinolino) aluminum(Al(C₉H₆NO)₃) (Alq₃, ITASCO, 99%)을 사용하였다. Alq₃는 Al을 중심으로 3개의 8-하이드록시퀴놀린(8-hydroxyquinoline)이 리간드 결합을 하고 있고, 퀴놀린 고리에 붙은 치환기는 발광 특성에 영향을 미친다. Alq₃의 구조를 아래 화학식 3에 나타내었다.

화학식 3



[0055]

[0056]

열처리 전 Alq_3 는 초기 분말 상인 α , β - Alq_3 로 존재했다. 열처리 전 Alq_3 을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지를 도 2에 도시하였다.

[0057]

결정 성장 실험은 도 3 및 도 4에 도시된 장비를 이용하여 진행하였다. 도 3은 전해질 용액([C12mim][TFSI] + Alq_3)에 전선으로 연결한 전극이 투입된 장비의 일 예를 도시하고, 도 4는 전해질 용액에 전선으로 연결하지 않은 전극이 투입된 장치의 일 예를 도시한다. 전극으로는 동일한 사이즈의 IT0($10\Omega/\square$) 기판과 주철(Cast iron) 기판을 각각 사용하였으며, 기판의 크기는 $20 \times 50 \text{ mm}^2$, 두께는 1 mm 이다. 기판에 대한 접촉 저항을 최소화하기 위하여 도 3에서 두 전극을 연결한 전선은 실버 페이스트와 동 테이프를 사용하였다. 두 기판 사이 거리는 고정하였다.

[0058]

[C12mim][TFSI]와 Alq_3 의 혼합은 [C12mim][TFSI]에 Alq_3 를 첨가하여 자석 교반기를 이용하여 45분동안 혼합하였다. 농도는 전해질 용액 12g에 대해 Alq_3 3mol%를 유지해주었다.

[0059]

Alq_3 결정을 성장시키기 위해 혼합 용액을 heating mantel로 160°C 에서 n시간 등은 열처리하였다. 열처리 시간을 다르게 설정하여 초기 열처리 시간에 따라 결정 성장 모양 및 변화를 관찰하였다. 전선과 기판의 연결은 실버 페이스트와 동테이프를 사용하였고, 열처리가 끝난 전극은 이소프로필 알코올(IPA)을 사용하여 [C12mim][TFSI]과 Alq_3 결정을 분리하였으며, 분리된 결정은 60°C 온도로 24시간 동안 건조하였다.

[0060]

분리된 Alq_3 결정의 형태를 확인하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope, S-4800, HITACHI)을 사용하였고, 상(Phase) 분석을 위해 고해상도 X선 회절계(HR-XRD; High Resolution X-ray Diffractometer, X'Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 이용하여 $5^\circ \sim 35^\circ$ 범위에서 얻어진 회절 픽(peak)을 확인하였다.

[0061]

전선을 연결하지 않는 전극에 대해서도 같은 방법으로 변화를 관찰하였다.

[0063]

<실시예 1: 일정한 농도 및 열처리 온도에서 열처리 시간의 변화>

[0064]

도 5는 유기재료 Alq_3 농도를 3mol%로 고정하고, 열처리 온도를 160°C 로 등은 열처리하여 열처리 시간에 따른 SEM 이미지이다. 각 이미지 왼쪽 상부에 열처리 시간이 기재되어 있다. 도 6은 도 5에서 관찰된 결정의 상(phase) 분석을 위한 HR-XRD 측정 결과이다. 이때, 도 3에 도시된 바와 같이 전극을 전선으로 연결한 상태로 실험을 진행하였다.

[0065] 열처리 전 Alq_3 분말은 α - 및 β -상의 혼합물이었다. 도 5 및 도 6을 참조하면, 초기 α -, β - 상이 열처리 시간이 지남에 따라 열역학적으로 더 안정한 meridional 형태의 단일 β - 상을 가졌다가(15min), 더 시간이 지나면 β -, γ - 상을 가지고, 24h 후에는 최종적으로 δ - 상으로 변화하는 것을 알 수 있다. 여기서, 15분은 목표 온도인 $160^\circ C$ 에 다다르는 최소한의 시간이다. 도 5 및 도 6에 의하면 같은 물질, 같은 온도에서 열처리 시간이 결정 모양에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 즉, 열처리 시간에 따라 핵 생성 속도와 핵의 크기, 핵의 모양이 달라질 수 있고, 열처리 시간이 결과적으로 얻어지는 결정 형태에 영향을 미칠 수 있음을 예상할 수 있다.

[0067] <실시예 2: 전극을 서로 연결하지 않았을 때의 결정 성장>

[0068] 도 7은 유기재료 Alq_3 농도를 3mol%로 고정하고, 열처리 온도를 $160^\circ C$ 로 등온 열처리하였을 때의 열처리 시간에 따른 SEM 이미지이다. 각 이미지 왼쪽 상부에 열처리 시간이 기재되어 있다. 도 8은 도 5에서 관찰된 결정의 상(phase) 분석을 위한 HR-XRD 측정 결과이다. 이때, 도 4에 도시된 바와 같이 전극을 전선으로 연결하지 않은 상태로 실험을 진행하였다. 즉, 실시예 2는 한 쌍의 전극을 서로 연결하지 않은 것을 제외한 모든 조건을 실시예 1과 동일하게 형성하여 관찰한 것이다.

[0069] 아래의 표 1은, 도 5와 도 7을 참조하여 열처리 시간에 따라 비슷한 모양을 갖는 결정들을 동일 상의 결정이라고 가정하고 그 크기를 측정한 것이다.

표 1

	bare(μm)	15min(μm)	20min(μm)	30min(μm)	1h(μm)	2h(μm)	24h(μm)
Without connection	13	97	73	208	194	125	55.6
Connection		66	70	166	104	122	52

[0070]

[0071] 표 1을 참조하면, 전선으로 서로 연결된 전극(Connection)에 의해 생성 및 성장된 결정들의 크기가, 전선으로 연결되지 않은 전극(Without connection)에 의해 생성 및 성장된 결정들의 크기에 비해 작은 것을 확인할 수 있다.

[0072] 이와 같은 결과는, 전극을 전선으로 연결하는 경우가 연결하지 않는 경우에 비해 전하의 영향이 높아져 두 전극 간 전위차가 커지고, 두 전극 간 전위차는 두 전극 간 표면 전하를 유도하는 전류의 흐름에 영향을 미쳐 유기재료의 결정화, 즉 핵 생성을 더욱 촉진시킬 수 있다. 이에 따라 더 작은 크기의 결정들이 많이 생성된 것으로 예측된다.

[0073] 도 8과 도 6을 비교하면, 유기 재료의 상 변화 거동은 열처리 시간에 따라 거의 동일한 것을 확인할 수 있었다.

[0074] 도 9는 열처리 시간에 따른 Alq_3 결정상의 단면 구조를 관찰한 SEM 이미지이다.

[0075] 열처리 전 α -, β - 상으로 존재하던 Alq_3 는 로 존재하던 열적으로 더 안정한 상태인 meridional 형태의 β - 상을 지나 γ - 상을 거쳐 최종적으로 δ - 상으로 상변화 하는 것을 관찰할 수 있었다.

[0076] 이상의 결과로부터, 이온성 액체를 이용한 유기재료 결정 성장 방법은 동일 온도 및 동일 농도 조건에서 열처리 시간만을 변화시켜도 전극 표면에서 성장된 유기재료 결정의 구조, 밀도, 크기, 모양, 배열, 상(phase) 등이 다르게 형성될 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 열처리 시간은 유기재료 결정의 형태에 영향을 미칠 수 있다. 전반적인 유기재료 결정 성장 패턴은 성장 패턴은 meridional과 facial의 서로 다른 이성질체의 변화 형상을 따른다. 열적으로 더 안정한 상태인 meridional 형태의 β - 상을 지나 γ - 상을 거쳐 최종적으로 δ - 상으로 상변화 하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 이성질체 형상과 구조에 따라 비슷한 모양의 결정이 생성되는 것을 관찰하였다.

[0077] 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 서로 다른 전위 값을 갖는 두 전극을 이용하여 불타 전지(Voltaic cell) 환경을 형성하고, 반응성이 큰 전극을 적용하여 셀 포텐셜을 증가시키고 전극에 외부 전압을 인가함으로써 전하의 영향을 증가시키면 기존 열처리 방법보

다 저온, 저농도, 짧은 공정 시간 안에 상변화 및 결정 성장을 촉진할 수 있다.

[0078] 따라서, 본 발명은 이온성 액체 내에서 유기재료 결정의 형태 및 결정의 구조를 제어하는데 활용될 수 있는 효과가 있다. 특히, 유기재료 결정의 모양, 크기, 상 등을 제어하는 것이 OLED 재료의 전기적 특성에 영향을 미치기 때문에, 일부 조건을 변경함으로써 동일한 출발물질에서 다양한 모양과 크기의 결정 구조를 얻을 수 있는 성장 메커니즘을 이해한다면 OLED 분야 연구에 기여할 수 있을 것이다.

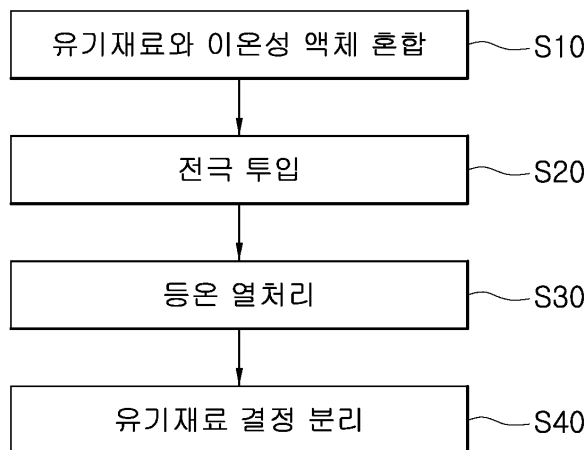
[0079] 이상 한정된 실시예 및 도면을 참조하여 설명하였으나, 이는 실시예일뿐이며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 다양한 변형 실시가 가능하다는 점은 통상의 기술자에게 자명할 것이다.

[0080] 실시예에서는 Alq_3 에 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.

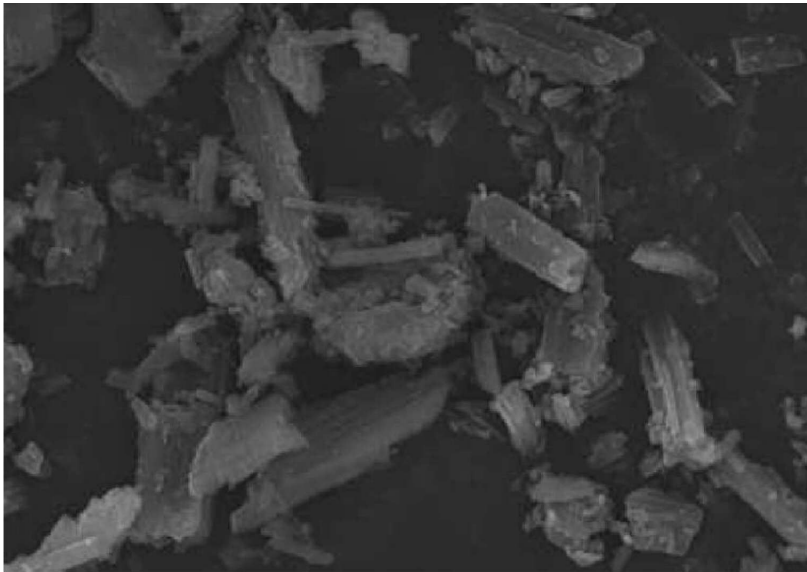
[0081] 또한, 본 발명은 결정화에 사용되는 이온성 액체로 복수 종류의 이온성 액체를 혼합하여 사용하거나 다른 용매와 혼합하여 사용하는 것을 배제하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 특허청구범위의 기재 및 그 균등 범위에 의해 정해져야 한다.

도면

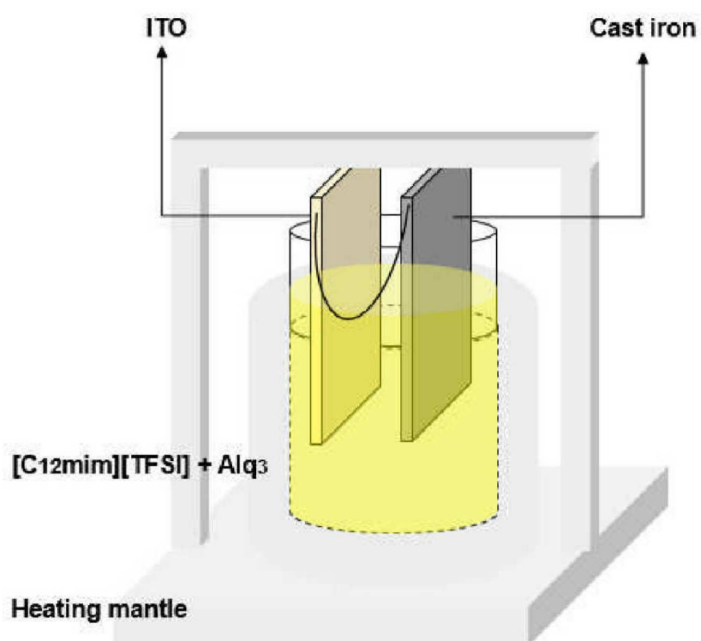
도면1



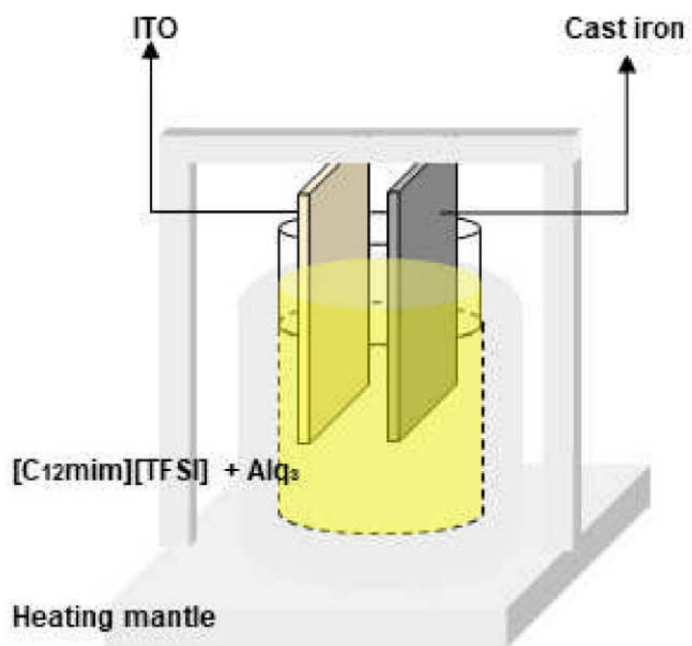
도면2



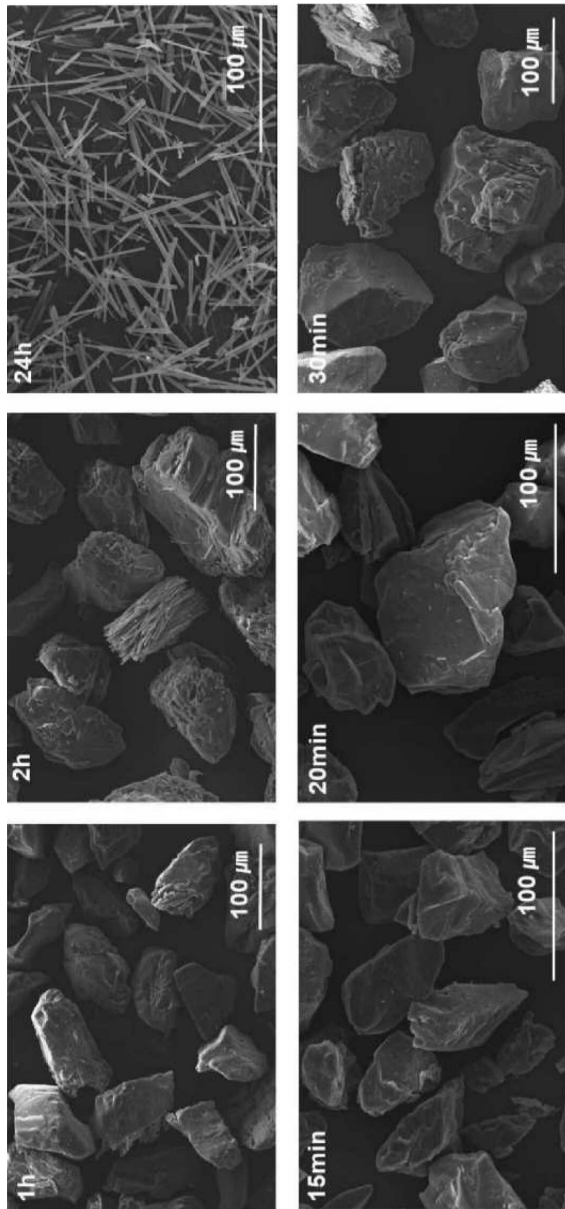
도면3



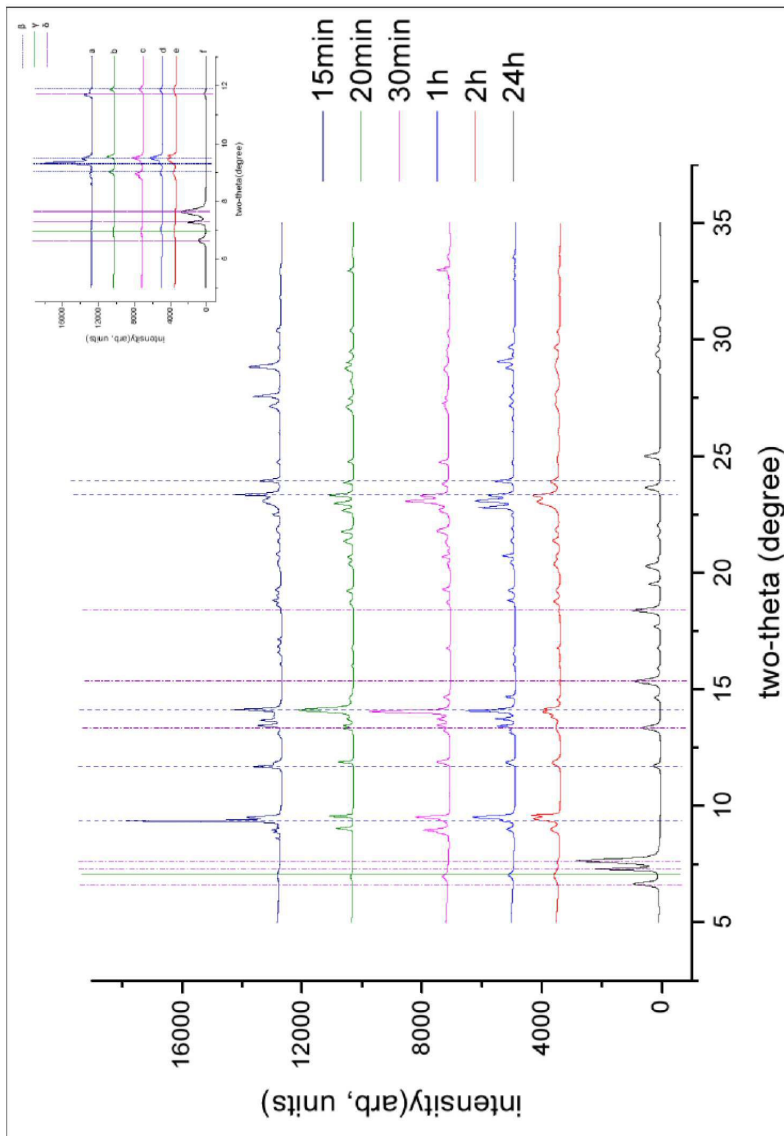
도면4



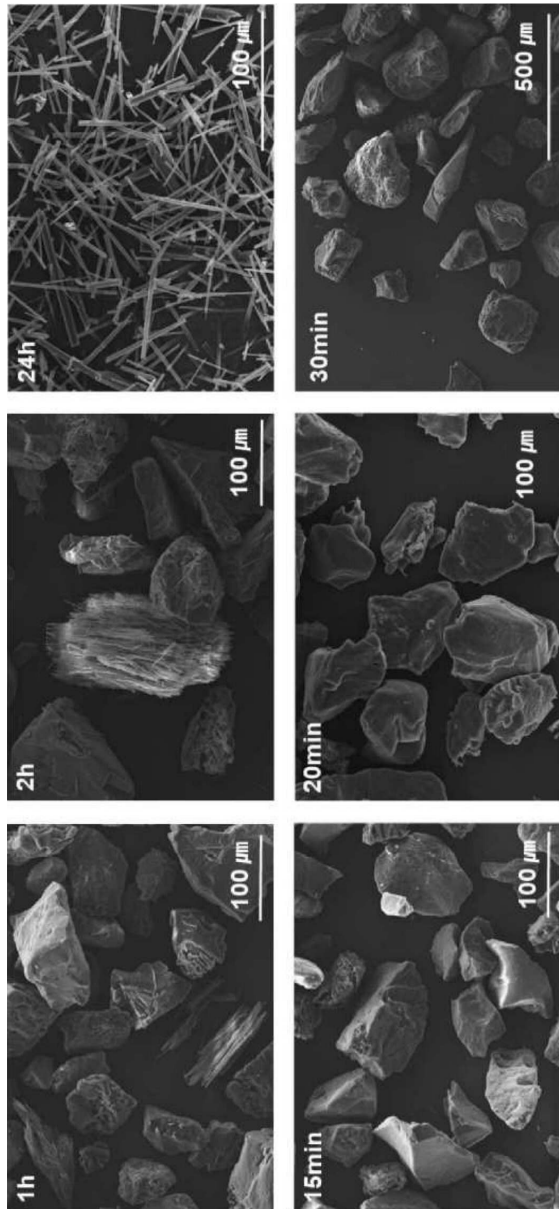
도면5



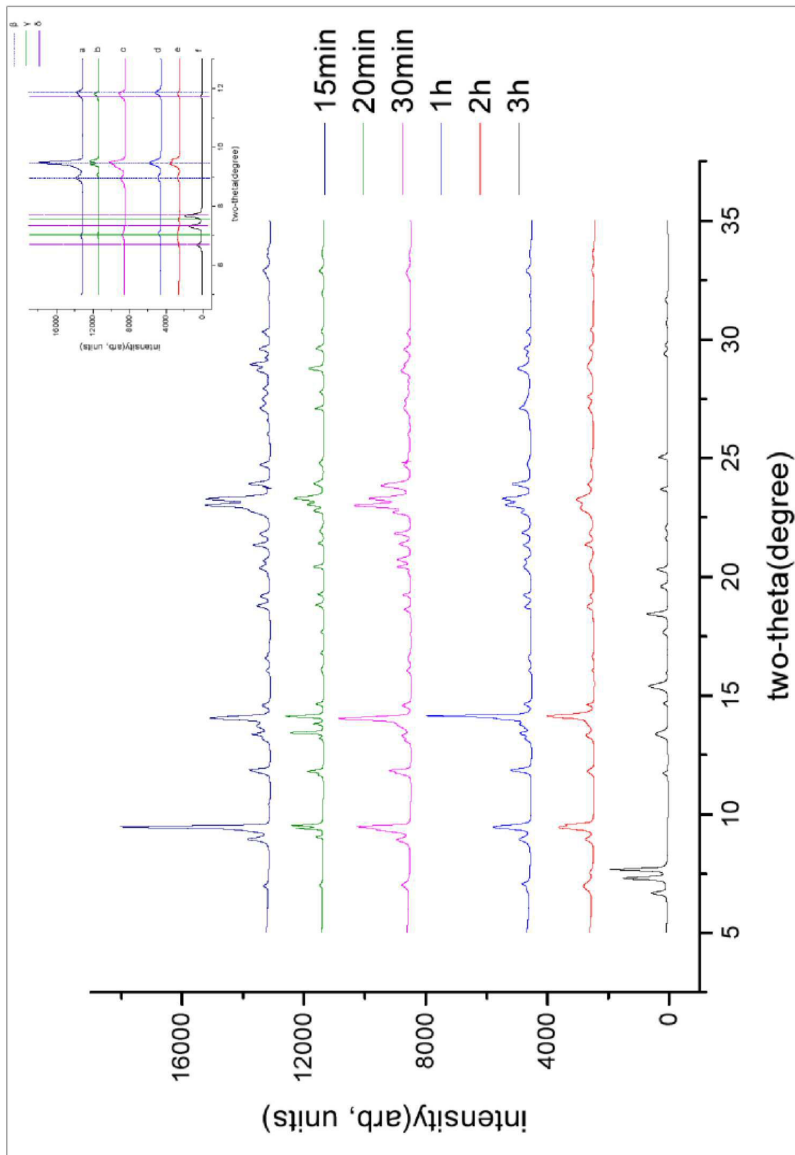
도면6



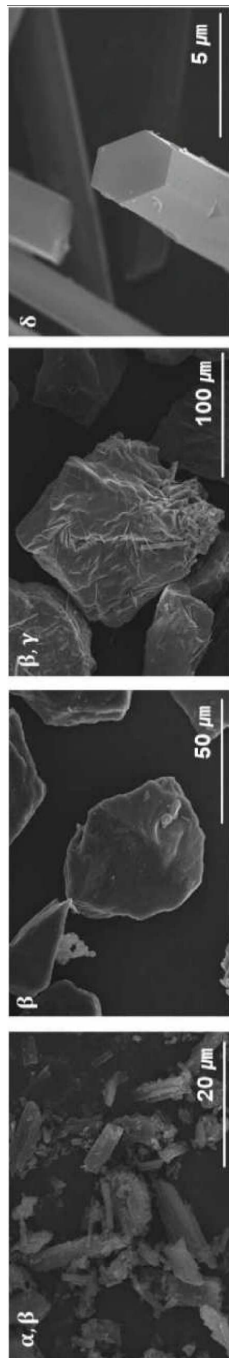
도면7



도면8



도면9



도면10

