



[UCI]1804:24011-200000265207



2016년 2월

석사학위 논문

OLED 재료의 재결정화를 위한 이온성 액체의 재사용

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 은 선



OLED 재료의 재결정화를 위한 이온성 액체의 재사용

Reuse of Ionic Liquid for the Recrystallization of OLED Materials

2016년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 은 선





OLED 재료의 재결정화를 위한 이온성 액체의 재사용

지도교수 신 동 찬

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함 2015년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 은 선





김은선의 석사학위논문을 인준함

위원	관장	조선대학교	교 수	이 종 국 (인)
위	원	조선대학교	부교수	<u> 강 현 철 (인)</u>
위	원	조선대학교	교 수	<u> 신 동 찬 (인)</u>

2015년 11월

조선대학교 대학원





목 차

List of Tables ·······III
List of Figures IV
Abstract ····································
제 1 장 서 론 ·································
1. 연구 목적
제 2 장 이론적 배경
제 1 절 이온성 액체
1. 이온성 액체의 개요2
2. Imidazolium계 이온성 액체4
제 2 절 OLED 재료 7
제 3 절 OLED 재료 정제방법
1. 승화정제방법
2. 이온성 액체를 이용한 OLED 재료 정제
제 3 장 실험 재료 및 방법
제 1 절 실험재료 및 기기





Collection @ chosun

		1. 실험 재료
		2. 실험 기기 ~~~~~ 17
	제	2 절 실험방법
		1. 실험과정
제	4	장 결과 및 고찰
	제	1 절 열처리 시간에 따른 NPB 결정상의 변화 22
	제	2 절 C₂mim[TFSI]의 재사용에 따른 NPB의 재결정화··
	••••	28
	제	3 절 C ₁₂ mim[TFSI]의 재사용에 따른 NPB의 재결정화
	••••	
제	5	장 결론
•••	-	



List of Tables

Table	1.	Unit cel	l dimensions	of NPB ······	 10
Table	2.	Process	condition		 20





Fig.	1. The structure of ionic liquid cation
Fig. 2	2. The structure of 1-alkyl-3-methylimidazolium cation 5
Fig. 3	3 . The structure of anion (a)hydrophilic (b)hydrophobic … 6
Fig.	4. Low molecular weight light emitting materials 8
Fig.	5. Low molecular charge transport materials
Fig.	6. A schematic diagram of sublimation process 12
Fig.	7. A schematic diagram of OLED material purification
	method with ionic liquids14
Fig.	8. Chemical structure of ionic liquid a) C ₂ mim[TFSI] b)
	C ₁₂ mim[TFSI] 16
Fig.	9. Chemical structure of NPB material
Fig.	10. Digital heating mantle
Fig.	11. A schematic diagram of experimental procedure 21
Fig.	12. Recrystallization NPB XRD data by C ₂ mim[TFSI]
	Process holding time
Fig.	13. FWHM of [110] by Process holding time 25
Fig.	14. Microstructure of recrystallization of NPB by
	C ₂ mim[TFSI] Process holding time a) reference b)1h
	c)2h d)4h e)8h26
Fig.	15. Recrystallization NPB XRD data by C ₁₂ mim[TFSI]
	Process holding time



조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



- Fig. 24. Relative intensity of recrystallization NPB by





	$C_{12}m$	im[TFS]	[] reuse	times	•••••	•••••	•••••	•••••	38
Fig.	25.	Micro	ostructure	e of	re	ecrystalliz	zation	NPB	by
	$C_{12}m$	im[TFS]	[] reuse	times	a) 1	reference	NPB	b) 1	time
	c) 2	times	d) 3 t	imes	e) 4	times	f) 5	times	g) 6
	times	h) 7	times i)	8 tim	les j)	9 times		•••••	39





ABSTRACT

Reuse of ionic liquid for the recrystallization of OLED materials

Eun-Sun Kim

Advisor : Prof. Dong-Chan Shin, Ph.D. Department of Advanced Materials Engineering Graduate School of Chosun University

OLED is thin and has a fast response and a wide viewing angle than the previous display but the high price has disadvantages. Due to sublimation purification using a method for purifying an OLED material. When using this method, the sublimation temperature point, and using the difference to achieve the desired purity, the user must repeat the process over a 3 to 5 times and 6 times. So the raw material is expensive due to the large loss of material during the purification process. However, in the present study give the imidazolium-based Ionic Liquid and OLED materials which was investigated in the crystalline phase and the purity of the OLED material through recycling of the ionic liquid. imidazolium alkyl chain is based ionic liquid was used C_{2} mim[TFSI] and C_{12} mim[TFSI]. OLED materials are used the NPB. the ionic liquid was set to 3 wt% of NPB. Conditions for recrystallization of NPB was 170°C for 1 hour holding time, the atmosphere was carried out in a nitrogen atmosphere. At this time, the resulting crystal phase is a crystal phase analysis by XRD was a crystal phase through the SEM, and evaluated for purity via HPLC. First an C₂mim[TFSI] and NPB was used to indicate the result of the





recrystallization according to the same crystal exhibited the best holding time of 8 hours heat treatment of the crystalline phase in the NPB. Thus, recrystallization of NPB of the recycling of the ionic liquid C₂mim[TFSI] The holding time of 8 hours, C₁₂mim[TFSI] was carried out as in the experiment 1 hour. The crystalline phase of the recrystallization was found C₂mim[TFSI], NPB and recycling the ionic liquid is, but growth to the general direction the same as the reference NPB, C₁₂mim[TFSI] In the [001] growth first in the direction to be grown in the form of a plate that were observed. NPB of the crystal phase of the recycling of the ionic liquid was equal to 8 times, and the purity was also uniform. Therefore, recycling of these ionic liquids is considered would be to lower the cost.





Abstract

OLED 재료의 재결정화를 위한 이온성 액체의 재사용

Eun-Sun Kim

Advisor : Prof. Dong-Chan Shin, Ph.D. Department of Advanced Materials Engineering Graduate School of Chosun University

OLED는 기존의 디스플레이보다 얇은 두께와 빠른 응답성 및 넓은 시야각 을 가지고 있지만 가격이 높다는 단점이 있다. OLED 재료를 정제하는 방법 을 승화 정제법을 사용하기 때문이다. 이 방법을 사용 할 경우 승화 점 온도 차를 이용하고 이용자가 원하는 순도를 얻기 위해서는 3~5회 반복공정을 걸 쳐야 하며 정제과정 중에 재료의 많은 손실로 인하여 원 재료의 6배 정도 비 싸다. 그러나 본 연구에서는 Imidazolium계 이온성 액체를 이용하여 OLED 재 료를 정제하고 이온성 액체의 재사용을 통하여 OLED 재료의 결정상 및 순 도에 대하여 조사하였다. imidazolium계 이온성 액체로 alkyl chain이 2개인 C_mim[TFSI]와 12개인 C12mim[TFSI] 를 사용하였고 OLED 재료는 NPB를 사 용하였다. 이온성 액체 중에서 NPB를 3wt%로 고정하였다. NPB의 재결정화 를 위한 조건으로는 170℃ 유지시간을 1시간, 분위기는 질소 분위기에서 진 행하였다. 이때 얻어진 결정상은 XRD를 통하여 결정상을 분석하였으며 SEM 을 통하여 결정상, HPLC를 통하여 순도를 평가하였다. 먼저 NPB를 이온성 액체 C₂mim[TFSI]을 이용하여 유지시간에 따른 재결정화한 결과 동일한 결정 을 나타내었고 그 중 8시간 열처리 한 NPB에서 가장 좋은 결정상을 나타내 었다. 따라서 이온성 액체의 재사용에 따른 NPB의 재결정화는 C₂mim[TFSI] 에서는 유지시간을 8시간으로 하고 C12mim[TFSI] 에서는 1시간으로 하여 실 험을 진행하였다. 이온성 액체를 재사용하여 NPB를 재결정화 한 결과 C₂mim[TFSI] 에서의 결정상은 reference NPB와 동일하게 전체적인 방향으로 성장하였으나, C12mim[TFSI] 에선 [001]방향으로 우선 성장하여 판상의 형태





로 성장 되는 것을 관찰되었다. 이온성 액체의 재사용에 따른 NPB의 결정상 은 8회까지 동일하였고, 순도 또한 균일 하였다. 따라서 이러한 이온성 액체 를 재사용 하면 원가를 낮출 수 있을 것이라고 사료된다.



제 1장 서론

1. 연구 목적

디스플레이의 종류에는 CRT, PDP, LCD, OLED등 다양하지만 그 중 가장 각광 받고 있는 디스플레이는 OLED이다. OLED의 장점은 얇고, 가벼우며, 선명한 색 재현성, 빠른 응답시간, 적은 적력소모를 갖는다. 하지만 OLED의 높은 가격으로 인 하여 산업시장에서 어려움을 가지고 있다. 현재 OLED의 가격을 낮추기 위하 여 많은 연구가 진행되고 있다. OLED 패널 가격 중 OLED재료가 차지하는 비중 이 높으며 이 물질을 정제 하는데 많은 비용을 필요로 한다. 기존에 많이 사용되 는 정제방법은 승화정제방법으로 OLED 재료의 승화 점 차이를 이용하여 정제하 는 방법이다. 승화정제방법은 사용할 수 있는 고 순도의 재료를 얻기까지 3~5회 반복 공정으로 인하여 재료의 수득률이 낮아 정제 비용이 높다. 이를 개선하고자 이온성 액체를 이용하여 OLED 재료를 정제하는 방법을 고안하였다. 이온성 액 체를 이용한 유기물의 용해 후 재결정화를 통해 OLED 재료의 고 순도화가 가능 한 정제방법이다. 단 한 번의 단순한 공정으로 이루어지므로, OLED 재료의 수득 률이 높아 정제단가를 낮출 수 있다. 그러나 이온성 액체의 높은 가격이 단점으 로 꼽히므로 이온성 액체를 재사용 하는 방법을 적용하여야 한다.

본 연구에서는 기존의 OLED 재료 정제방법 중 승화정제방법의 단점인 고가의 정제비용을 극복하기 위하여 이온성 액체를 이용한 OLED 재료의 정제방법을 채 택하였다. Imidazolium계 이온성 액체 중 양이온의 alkyl chain 길이가 다른 2종류 의 이온성 액체를 재사용에 하여 OLED 재료 중 NPB의 재결정화에 대하여 조사 하였다.

- 1 -





제 2장 이론적 배경

제 1절 이온성 액체

1. 이온성 액체의 개요

이온성 액체는 양이온과 음이온으로 결합되어진 녹는점이 100℃ 이하인 이온 성 염으로 실온에서 액체 상태로 존재한다[1]. 양이온, 음이온은 종류에 따라 이 온성 액체의 특성이 달라지는데 이온성 액체의 점성, 극성, 녹는점, 친수성 등의 물리적 성질이 달라진다. 즉 사용자의 목적에 맞게 양이온과 음이온을 선택적으 로 합성하여 사용할 수 있는 Designer Solvent이다. 이온성 액체의 특성 중 하나 인 점성은 불순물의 영향도 있지만, 양이온이 영향을 많이 미친다. 어떤 양이온 을 선택하느냐에 따라서 이온성 액체의 점성의 특성을 활용 할 수 있다. 이온성 액체는 극성용매로서 높은 극성을 갖고 있다. 대표적인 극성 용매인 물보다는 극 성의 크기가 작지만 극성을 띄고 있다. 이러한 이온성 액체는 극성유기용매로 solvating power가 높아 유기물의 용해에 용이하다[2]. 또한 이온성 액체는 높은 화학적 및 열적 안정성, 넓은 전기화학적 창의 성질을 갖고 있다. 이러한 안정적 인 특성을 이용하여 이온성 액체는 여러 분야에서 이용되어 진다. 단백질 정제 같은 생체재료 분야, 금속촉매, 전해질, 이산화탄소 포집 역할로도 이용되어 진 다. 또한 초임계이산화탄소/이온성 액체, 액체/액체 2상을 이용한 분리기술에서도 많은 이용이 되고 있다[3]. 이온성 액체를 이용할 때, 가장 큰 장점은 증기압이 낮아 진공상태에서 휘발되지 않는다는 점이다. 일반적인 용매는 끓는점이 낮아 온도가 높아지는 환경에서는 증발을 하여 독성을 배출하여 사용할 수 없지만, 이 온성 액체는 휘발성이 낮기 때문에 증발하지 않아 고온공정에 용이하게 사용될 수 있다. 기존의 휘발성이 강해 증발하며 독성이 있는 유기용매를 대체할 수 있 는 용매이다. 그러므로 휘발하지 않아 무독성의 친환경적인 이온성 액체는 'Green solvent'로도 불리어진다. 이온성 액체는 유기용매를 대체할 수 있는 장점 에도 불구하고, 고가의 가격이 단점으로 대두된다. 이온성 액체의 가격자체가 고





가이므로 이온성 액체의 재사용하는 연구가 지속적으로 진행되고 있다[4].





2. Imidazolium계 이온성 액체

이온성 액체의 다양한 양이온을 Fig.1에 나타내었다[5]. 양이온의 종류에 따라 Imidazolium계, Pryidium계, Pyrrolidinium계, Ammonium계, Phosphonium계로 분류되 어지는데, 그 중 Imidazolium계 이온성 액체는 양이온의 Imidazole 1,3 위치에 치 화된 질소 원자에 alkyl chain을 포함하는 이온성 액체이다. 이러한 imidazolium 양이온은 Fig.2에 나타내었다. Imidazolium계 이온성 액체는 합성이 쉽기 때문에 많이 사용 되고 있다[6][7]. 또한 양이온에 치환된 alkyl기의 alkyl chain 길이에 따 라 이온성 액체의 특성이 달라져 사용할 목적에 맞게 선택적으로 사용할 수 있 다[8]. 이온성 액체의 점성은 음이온의 크기나 종류에 상관없이 영향을 미치지 않고 양이온에 의해서 결정되어 진다[9]. alkyl 치환기의 길이가 길어지면 이온성 액체의 무극성도가 증가한다. 이온성 액체 자체는 극성을 띠고 있으나, alkyl chain은 무극성을 띄고 있으므로 무극성도가 증가된다. 또한 이온성 액체의 점성 이 높아진다. 이온성 액체의 양이온의 alkyl chain이 상대적으로 짧으면 열 안정 성이 뛰어나다[10].

음이온의 영향으로 이온성 액체는 소수성, 친수성의 성질이 결정되어진다[8]. Fig.2에 대표적인 친수성, 소수성의 성질을 띠는 음이온을 나타내었다. 이러한 음 이온 중 F의 개수가 많아질수록 소수성의 성질이 강해진다. F의 개수에 따라 [BF4]⁻ < [TFSI]⁻ < [PF6]⁻ 순서로 소수성 성질이 강하다.









Fig.1. The structure of ionic liquid cation[5]



Fig.2. The structure of 1-alkyl-3-methylimidazolium cation[6]





a)

J



chloride

Trifluoromethane-sulfonate

b)





Hexaflouro-phosphate

Bis(triflouomethane-sulfonyl)amide

Fig.3. The structure of anion[9](a) hydrophilic (b)hydrophobic





제 2절 OLED 재료

OLED의 구조는 투명 기판 위에 형성된 양극 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 정공 지지층, 전자 주입층, 음극의 구조이다. 각 층에 사용되는 일반적인 재료는 중 저분자 발광재료는 Fig.4에 나타내었다. 저분자 형광 발광재료로는 Perylene, Quinacridone, Rubrene이 있고, 저분자 인광 발광재료는 Firpic, Ir(ppy)₃ 이 있다. Fig.5는 저분자 전하 수송재료를 나타내었다. 정공 주입재료로는 CuPc가 있고, 정공 수송재료는 NPB, 전자 수송재료로는 Alq3, PyPySPyPy가 있다[11]. 이 러한 OLED재료는 유기화합물로서 산소, 수분에 취약한 성질을 갖고 있으므로 수분이 있는 환경에서는 조심히 다뤄줘야 한다[12]. 이 중 NPB는 청색 발광 재 료이며 C44H32N2의 화학 구조를 갖고, 분자량은 588.74g/mol 이다[13]. 결정 구조 는 Triclinic 구조를 갖으며 NPB unit cell의 dimensions은 Table.1에 나타내었다.









(b)



(b)

(a)



cuPC



NPB





(c)



Fig.5. Low molecular charge transport materials[5](a) Hole injection material(b) Hole transport material(c) Electron transport material





	a=10.3077	α=82.339(2)°
Unit Cell dimensions	b=11.3545	β=77.657(2)°
	c=14.4778	γ=75.526(2)°

Table 1.Unit cell dimensions of NPB[11]





제 3절 OLED 재료 정제방법

1. 승화정제방법

OLED 재료의 정제방법 중 널리 사용되는 방법은 Fig.6에 나타낸 승화정제법 이다. 승화정제방법은 저분자 OLED 재료의 정제방법에 주로 사용되며, 승화정제 방법은 재료의 분자량에 따라 승화 점 차이로 chamber내 증착이 되면 chamber 내에 증착된 재료를 인력을 통해 OLED 재료를 수득하는 방법이다[14]. 이러한 승화정제 방법은 OLED 소자로서 사용할 수 있는 고 순도의 재료를 얻기까지 3~5회 반복공정이 이루어져야 한다[9]. 그에 따른 유기물의 손실과 반복 공정으 로 인하여 정제 단가가 높게 요구되어진다[15].







Fig.6. A schematic diagram of sublimation process



2. 이온성 액체를 이용한 OLED 재료 정제방법

승화정제방법이 가지는 반복 정제와 유기물의 낮은 수율로 인한 높은 정제 단 가를 낮추는 방법으로 고안된 방법으로 Fig.7은 이온성 액체를 이용한 OLED 재 료 정제방법이다. 이온성 액체와 OLED 재료를 혼합 한 뒤 열처리 하여 OLED 재료 용해 후 냉각을 통하여 OLED 재료는 재결정화가 이루어진다. 이러한 공정 을 통하여 OLED 소자에 사용 할 수 있는 정도의 고 순도화의 OLED 재료를 얻 을 수 있다. 이온성 액체는 휘발성이 낮아 고온의 공정에서 사용가능하므로 고온 에서 OLED재료의 용해도를 높일 수 있다. 포화된 용액을 노냉하여 용해도 차이 에 의해 석출된 OLED재료는 단 한 번의 공정으로 고순도화가 이루어지고 그에 따른 유기물의 손실이 없으므로 OLED재료의 수득률이 높다. 또한 정제장비 및 공정이 단순하여 재료별 최적화가 용이하다[16].







Fig.7. A schematic diagram of OLED material with ionic liquid purification method





제 3장 실험 재료 및 방법

제 1절 실험 재료 및 기기

1. 실험 재료

본 실험에서 사용된 이온성 액체는 Fig.8와 같이 imidazolium계 양이온 1-dodecyl-3-methylimidazolium(C₁₂mim[TFSI]) 과 음이온 bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(TFSI)으로 결합된 [C₁₂mim][TFSI](IoliTec Co.99%) 와 1-ethyl-3-methylimidazolium(C₂mim[TFSI]) bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(TFSI), [C₂mim][TFSI](IoliTec Co.99%)의 2종류를 사용하였다.

OLED 재료는 Fig.9과 같은 구조를 가진 N' -Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(NPB)(Jilin Co.99%) 를 사용 하였다.





a)



b)

Fig.8. Chemical structure of ionic liquid a) C₂mim[TFSI] b) C₁₂mim[TFSI]



Fig.9. Chemical structure of NPB material





2. 실험 기기

이온성 액체의 재사용 및 NPB의 재결정화를 위한 장치는 Fig.10와 같이 Digital Heating Mantle(DMB-JM, MS-DM)을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 맨틀 은 일반적으로 사용되는 heating chamber나 furnace에 비교해서 OLED 재료의 재 결정화 할 때 이온성 액체의 열처리 과정을 육안으로 관찰 할 수 있다는 장점이 있다.

재결정화 된 NPB의 미세 구조 분석을 위하여 FE-SEM (S-4800, Hitachi)을 통해 확인하였고 재결정화 된 NPB의 색 변화를 육안 및 이미지 사진으로 관찰하였다. 또한 이온성 액체의 재사용에 따른 색 변화도 동일한 방법을 사용하였다. 재결정 화 된 NPB의 결정상의 평가는 X-ray Diffraction(XRD)(X'PertPro, PANaly tical)을 이용하여 분석하였다[17]. 분석조건은 5°~45°, scan speed는 0.02이다. 재결정화 된 OLED 재료의 평가를 순도 위해 High Performance Liquid Chromatography(HPLC)(Prominence, Shimadzu)를 사용하여 분석하였다. HPLC의 분 석조건으로는 무극성 컬럼을 사용하여 254nm UV파장에서 용매 피크를 제외하고 적분하여 상대적인 주 피크의 퍼센티지로 분석하였다.







Fig.10. Digital heating mantle





제 2절 실험 방법

1. 실험 과정

NPB는 유발을 사용하여 분쇄 후 이온성 액체 대비 3wt%로 정량하여 magnetic bar를 이용하여 1시간동안 stirring 하여 혼합하였다. 이온성 액체의 재사용에 따 른 NPB의 재결정화 실험을 Table 2의 조건과 Fig.11에 도시된 공정 과정에 의해 실험을 진행하였다. C₂mim[TFSI]와 3wt% NPB를 질소 분위기에서 170℃ 온도로 열처리 시간별로 1, 2, 4, 8시간 열처리 후 노냉하여 OLED 재료를 재결정화 하 였고, 수득된 결정을 XRD로 분석하여 결정성을 비교하여 열처리 시간을 결정하 였다. C₂mim[TFSI]의 경우는 8시간이 필요하고, C₁₂mim[TFSI]는 1시간 열처리 하 면 NPB가 재결정화 일어나는 것을 확인 하였다. 따라서 재결정화 온도는 170℃ 에서 C₂mim[TFSI]는 8시간, C₁₂mim[TFSI]는 1시간 열처리하여 NPB의 재결정화 및 이온성 액체의 재사용 실험을 하였다. 재결정화 된 유기물을 이온성 액체와 분리시키기 위하여 가압식필터를 이용하여 분리시켰다. 분리된 NPB는 Isopropyl Alchol(IPA)를 사용하여 NPB에 묻어있는 이온성 액체를 세척하였다. 세척한 NPB 는 70℃ 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 또한 분리된 이온성 액체는 재사용을 위하여 이온성 액체 대비 NPB를 3wt% 혼합 시킨 후 재결정화 처리를 하였다. C₂mim[TFSI]는 총 7회 재사용 하였고, C₁₂mim[TFSI]는 9회 재사용 하였다.







Ionic Liquid	C ₂ mim[TFSI], C ₁₂ mim[TFSI]			
OLED material	NPB	NPB		
process temperature	170°C	170°C		
atmosphere	50ccm N ₂ atm			
haling times	C ₂ mim[TFSI]	8h		
noting times	C ₁₂ mim[TFSI]	1h		
Davias timos	C ₂ mim[TFSI]	7 times		
Reuse times	C ₁₂ mim[TFSI]	9 times		

Table 2. Process condition







Fig.11. A schematic diagram of experimental procedure





제 4장 결과 및 고찰

제 1절 열처리 시간에 따른 NPB 결정상의 변화

Fig.12는 C₂mim[TFSI]대비 3wt% NPB를 N₂ 분위기의 열처리 온도 170℃에서 열처리 시간을 1시간, 2시간, 4시간, 8시간 열처리하여 재결정화 된 NPB 시료에 대한 XRD 측정결과를 나타낸다[14]. XRD 데이터를 통해 열처리 전(reference) NPB는 triclinic상을 가지고 있으며 1시간, 2시간, 4시간, 8시간 열처리하여 얻어진 재결정화 된 NPB는 reference NPB의 결정상과 동일한 결정상을 나타내었다. Fig.13는 XRD 결과로부터 메인피크인 19°의 [110]면의 FWHM을 계산한 결과를 그래프로 나타낸 것이다. Fig.13의 그래프에서 보여주는 것처럼 reference NPB의 FWHM은 0.23이였으나 열처리 시간이 증가할수록 FWHM 값이 작아져 8시간 열 처리한 시료에서는 0.15로 FWHM 값이 가장 작은 것을 확인하였다. 이와 같이 메인피크의 결정상의 FWHM이 작다는 것은 결정상의 결정성이 우수하다는 것을 의미한다. Fig.14는 C_mim[TFSI] 중에서 열처리시간에 따라 재결정화한 NPB 시 료의 SEM 사진을 나타낸다. Fig.14의 (a)의 reference에서는 평균 결정입자의 크기 가 1㎞였는데 이온성 액체 중에서 재결정화한 NPB 시료의 평균입자 크기는 1h 열처리 결과 2,4, 2시간 열처리 결과 3,4, 4시간 열처리 결과 3,4, 8시간 열처리 4㎞이었다. 열처리 시간이 증가할수록 NPB의 결정상이 모든 방향으로 성장하는 것을 알 수 있다. 열처리 시간에 따른 NPB의 재결정화는 결정상의 형상, 결정상 의 메인 피크 19°에서의 FWHM을 평가하였을 때 8시간 열처리한 시료에서 가장 우수한 결정상이 형성되었음을 판단하여 C_mim[TFSI]의 재사용에 따른 NPB의 재결정화 시간을 8시간으로 결정하였다.

Fig.15는 C12mim[TFSI] 대비 3wt% NPB을 혼합하여 1시간 열처리 한 시료의XRD 결과를 나타낸다. XRD결과에서도 보여주는 것처럼 C2mim[TFSI]에서는

- 22 -





reference NPB와 재결정화 된 NPB의 결정상의 변화가 거의 없으나 C₁₂mim[TFSI]에서는 C₂mim[TFSI]와 달리 1시간 열처리 하여도 10°의 [001]면이 우선 성장한 동일한 결정상임을 확인하였다. 또한 Fig.16의 SEM 사진에서도 마 찬가지로 C₂mim[TFSI]에서 재결정화 한 NPB는 전체적으로 성장된 반면 C₁₂mim[TFSI]에서는 판상형을 나타내었다. 이와 같이 이온성 액체의 양이온의 alkyl chain이 달라짐에 따라 결정상의 형성과 재결정화 시간이 달라지는 것을 확 인 하였다. 따라서 C₁₂mim[TFSI]의 재사용에 필요한 재결정화 시간은 1시간으로 결정하였다.







Fig.12. Recrystallization NPB XRD data by C₂mim[TFSI] Process holding time







Fig.13. FWHM of [110] by Process holding time







Fig.14. Microstructure of recrystallization of NPB by C₂mim[TFSI] Process holding time a) reference b) 1h c) 2h d) 4h e) 8h







Fig.15. Recrystallization NPB XRD data by C12mim[TFSI] Process holding time



Fig.16. Microstructure of recrystallization of NPB by C₁₂mim[TFSI] Process holding time





제 2절 C₂mim[TFSI]의 재사용에 따른 NPB의 재결정화

Fig.17은 재결정화 온도 170℃에서 C₂mim[TFSI]를 7회까지 재사용에 의한 이온 성 액체와 재결정화 된 NPB의 색변화 사진이다. (a)와 같이 열처리 전 이온성 액 체는 투명하였고 (b)reference NPB는 연한 노란색을 나타내었다. 이온성 액체의 재사용 횟수가 증가하여도 이온성 액체의 색은 연한 노란색을 띄고 있으며 재결 정화 된 NPB도 reference와 마찬가지로 연 노란색을 띠고 있다[19]. Fig.18은 C₂mim[TFSI]을 재사용하여 NPB를 170℃에서 8시간 등온 열처리하여 재결정화 한 NPB시료에 대한 XRD 측정 결과를 나타낸다. 열처리 전 reference NPB와 C_mmm[TFSI]을 7회까지 재사용하여 재결정화 된 NPB도 reference NPB와 동일한 결정상인 tricling상을 나타내었다. Fig.19은 Fig.18의 XRD 측정결과를 통해 10° peak [001]면과 19° peak [110]면의 Intensity를 비교해보았다. C₂mim[TFSI]를 1회부 터 7회까지 재사용 하는 동안 재결정화 된 NPB는 [001]면 보다 [110]면의 Intensity가 항상 높게 나타났다. 즉, reference NPB와 같이 [110]면의 성장이 잘 이 루어졌다. 이렇게 재 결정화 된 NPB의 미세구조를 분석하기 위하여 SEM을 통하 여 X10.0K의 배율로 Fig.20에 재결정화 된 NPB의 미세구조를 분석하였다. Fig.20 에서 보여주는 것처럼 열처리전의 reference NPB의 평균입자크기가 1/파정도 이었 으나 C2mim[TFSI]을 재사용하여 재결정화 된 NPB는 0.5/ ~ 2/ 의 크기를 나타 내며 C₂mim[TFSI]의 재사용 횟수에 상관없이 일정하다. Fig.21은 C₂mim[TFSI]을 7회까지 재사용하여 재결정화 된 NPB의 순도를 HPLC을 통하여 측정한 결과를 나타낸다. referencd NPB의 순도는 99.788% 이였고, C_mim[TFSI]의 재사용 횟수 가 증가하여도 재결정화 된 NPB 결정상의 순도는 reference와 비교하여 0.014% 정도의 차이를 보였으며 이와 같은 차이는 측정오차범위에 들어가기 때문에 C₂mim[TFSI]을 재사용 하여도 순도의 변화는 없었다.

Collection @ chosun





Fig.17. Color Change of C₂mim[TFSI] and NPB by reuse times (a),(b) Reference (c),(d) 1time (e),(f) 4times (g),(h) 7times







Fig.18. XRD peak of recrystallization NPB to C₂mim[TFSI] by reuse times







Fig.19. Relative intensity of recrystallization NPB by C₂mim[TFSI] reuse times







Fig.20. Microstructure of recrystallization NPB by C₂mim[TFSI] reuse timesa) reference NPB b) 1 time c) 2 times d) 3 timese) 4 times f) 5 times g) 6 times h) 7 times







Fig.21. Purity of recrystallization NPB by C2mim[TFSI] reuse times





제 3절 C12mim[TFSI]를 재사용한 NPB의 재결정화

Fig.22는 따른 이온성 액체의 C₁₂mim[TFSI] 재사용에 색 변화이고, C12mim[TFSI]를 재사용하여 재결정화 된 NPB 분말의 접사사진을 나타낸다. Cl_mim[TFSI]는 초기에 투명했던 Cl_mim[TFSI]에서 유기물 재결정화의 영향으로 dark yellow으로 변색이 이루어지다 9번 재사용 후 색상이 black이 되었다. C12mim[TFSI]의 색 변화의 원인으로는 이온성 액체에 다른 불순물의 유입이 없 불순물의 영향보다는 이온성 액체를 재사용함에 따라 변색이 되었다. 으므로. 이온성 액체가 검은색으로 변색 되었고, 그에 따라 이온성 액체가 NPB의 표면에 묻어있으므로 NPB의 색이 어두워졌다. Fig.23은 C₁₂mim[TFSI]를 1회부터 9회까지 재사용하여 재결정화 된 NPB의 XRD이다. C12mim[TFSI]를 사용하여 재결정화 시킨 NPB와 reference NPB를 비교하여 보면, 다방면으로 성장한 reference NPB 와 달리 C12mim[TFSI]를 이용하여 재결정화 된 NPB는 [001]면으로 우선 성장되 었다. reference NPB의 peak와 위치가 변함이 없는 것을 보아 구조적인 변함이 없 이 C12mim[TFSI]가 3wt% NPB를 용해시키며 재결정화가 될 때, 여러 방면으로 성장해 있던 NPB가 [001]면으로 우선 성장하여 재결정화가 된 것을 의미한다. 우선 성장된 면을 확인하기 위하여 Fig.24를 통하여 10°의 [001]면과 19°의 [110] 면의 Intensity를 확인해 보았다. C12mim[TFSI]를 1회부터 9회까지 재사용 하는 동 안 재결정화 된 NPB는 [001]면이 [110]면 보다 Intensity가 높게 나타났다. 즉 재 결정화 된 NPB는 [001]면이 우선 성장된 형태임을 확인하였다. 이렇게 재결정화 된 NPB의 미세구조를 관찰하기 위하여 Fig.25을 통하여 재 결정화된 NPB의 SEM 이미지 이다. 분석 결과, reference NPB와 비교하여 재결정화 된 NPB는 50 /m 이상의 크기를 가진 판상의 형태를 띤다. XRD data를 통해 Intensity가 큰 재 된 NPB는 얇고 큰 판상의 형태를 결정화 갖는다. 즉, C₂mim[TFSI]와 Cl_mim[TFSI]의 재사용에 따른 재결정화 된 NPB의 XRD data를 비교하여 보면 결정상은 변하지 않지만, C_mim[TFSI]를 재사용하여 재결정화 된 NPB는 여러 방

- 34 -

Collection @ chosun



향으로 성장된 형태를 띠고, C₁₂mim[TFSI]를 재사용하여 재결정화 된 NPB는 [001]면이 우선 성장된 NPB이다[21][22]. 그에 따른 SEM 이미지를 비교하여 보면 C₂mim[TFSI]를 재사용하여도 결정의 모양의 일정하고, C₁₂mim[TFSI]로 재결정화 NPB는 50/m 이상의 결정크기가 큰 판상으로 성장한 형태를 띠게 된다.







Fig.22. Color Change of C₁₂mim[TFSI] and NPB by reuse times (a),(b) Reference (c),(d) 1time (e),(f) 2times (g),(h) 3times (i),(j) 4time (k),(l) 5times (m),(n) 6times (o),(p) 7times (q),(r) 8times (s),(t) 9time







Fig.23. XRD peak of recrystallization NPB to C12mim[TFSI] by reuse times







Fig.24. Relative intensity of [001]and[110] by reuse times to C₁₂mim[TFSI]







Fig.25. Microstructure of recrystallization NPB by C₁₂mim[TFSI] reuse times
a) reference NPB b) 1 time c) 2 times d) 3 times e) 4 times
f) 5 times g) 6 times h) 7 times i) 8 times j) 9 times





제 5장 결론

OLED 재료는 일반적으로 승화정제방법을 이용하여 정제되고 있는데 정제과정 에서의 재료의 수득률 문제와 복잡한 정제과정에 따라 가격이 높게 요구되어진 다. 이러한 OLED 재료의 비용을 낮추기 위해서 본 연구에서는 이온성 액체의 재사용을 통한 OLED 재료의 재결정화에 대하여 조사 하였다. 먼저 Comim[TFSI], Cl_mim[TFSI]을 이용하여 OLED 재료 중 NPB의 재결정화를 위한 열처리 시간을 조사한 결과 C₂mim[TFSI]에서는 8시간 등온 열처리 하고, C₁₂mim[TFSI]에서는 1 시간의 등온 열처리를 하면 용해 후 재결정화 되어 [001],[110]면의 FWHM이 적 고 우수한 NPB가 얻어지는 것을 알 수 있다. 따라서 이온성 액체의 재사용 실험 에 필요한 시간을 C₂mim[TFSI]는 8시간, C₁₂mim[TFSI]는 1시간 등온 열처리 하여 이온성 액체의 재사용에 따른 NPB의 재결정화 실험을 진행하였다. C2mim[TFSI] 는 등온 열처리 시간을 8시간으로 하여 이온성 액체의 재사용 횟수를 7회 반복 하였다. 재결정화 된 NPB의 XRD 피크는 reference와 동일한 20에서 관찰되었으 며 [001][110]면의 상대적강도 비교 결과 [110]가 높게 나타나, 여러 방면으로 성 장되었음을 확인하였다. 또한 재결정화 된 NPB의 순도는 99.78%의 동일한 순도 를 갖는 결정상을 얻었다. C_{l2}mim[TFSI]의 경우는 1시간 동안 등온 열처리하여 이온성 액체의 재사용에 대한 특성평가를 한 결과다. 결정상은 [001]면으로 우선 성장 하였으며 결정상의 형태는 판상형으로 성장하는 것을 확인되었다. 또한 C_mim[TFSI]와 다르게 C12mim[TFSI]의 경우에는 사용 횟수가 증가할수록 이온성 액체의 색의 변화가 일어났으며 이에 따라 NPB의 색도 진한 노란색으로 되는 것을 육안으로 관찰하였다. 그러나 이온성 액체의 재사용 횟수가 9회에서는 이온 성 액체가 검은색으로 변화하였으며 이온성 액체 중에서 재결정화 된 NPB에도 영향을 주었다. 따라서 이온성 액체의 재사용 횟수는 8회 이내로 사용할 수 있다 는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 통하여 산업적으로 이온성 액체의 재사용 에 지대한 영향을 줄 것으로 사료된다.

Collection @ chosun



【참고문헌】

- [1] Samir I.Abu-Eishah, "Ionic Liquids Recycling for Reuse", Ionic Liquids-Classes and Properies, 2011
- [2] Dandan Han, "Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology", Molecules, 2010
- [3] HUANG Keling, "Recycling and Reuse of Ionic Liquid in Homogeneous Cellulose Acetylation", MATERIALS AND PRODUCT ENGINEERING, 2013
- [4] Kenneth R.Seddon, "Ionic Liquids for Clean Technology", J.Chem.Tech.Bioitechnol, 1997
- [5] Tina Erdmenger, "Recent developments in the utilization of green solvents in polymer chemistry", Chemical Society Revies, 2010
- [6] John D. Holbrey, "A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors", The Royal Society of Chemistry, 2001
- [7] 양경철, 이온성 액체 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(EMIM-BF4)의 합성과 정제에 관한 분석연구, ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 2011
- [8] Yun Chang Fan, "Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction of aromatic amines in water samples", Chinese Chemical, Letters, 2008
- [9] Yuanchao Pei, "Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins", Separation and Purification Technology, 2009
- [10] Thi Phuong Thuy Pham, "Alkyl-Chain Length Effects of Imidazolium and Pryidinium Ionic Liquids on Photosynthetic Response of Pseudokirchneriella subcapitata", JOURNAL OF BIOSCIENCE AND BIOENGINEERING, 2008
- Jung-An Cheng, "Crystal Study of N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphtyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine", J Chem Crystallogr, 2010
- [12] Mathew D.Halls, "Structure and infrared (IR) assignments for the OLED material: N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4"-diamine(NPB)", Physical





Chemistry Chemical Physics, 2001

- [13] 전찬우, "OLED용 단분자 발광재료의 연구동향", 대한화학회, 2013
- [14] 한주엽, "OLED TV 가격 '확' 떨어뜨릴 용액공정", 디지털데일리, 2015
- [15] 이재민, "용액공정용 OLED 재료의 최근 현황", Polymer Science and Technology, 2013
- [16] 이온성 액체를 이용한 유기소재 정제방법 및 정제장치, 한국생산기술연구원,
 출원번호 PCT/KR2013/011757, 출원일 2013년 12월 17일
- [17] Uao Qin, "Ionic Liquid-Assisted Growth of Single-Crystalline Dendritic Gold Nanostructures with a Three-Fold Symmetry", Chem.Mater, 2008
- [18] Bo Wu, "Do We Understand the Recyclability of Ionic Liquids?", Chemistry A EUROPEAN JOURNAL, 2009
- [19] Maryn J.Earle, "Decolorization of Ionic Lilquid for Spectroscopy", Anal.Chem, 2007
- [20] Yang Xiao, "Hierarchical flower-shaped organic NPB architectures with a durable water-repellent property", CrystENgComm, 2012
- [21] Jonathan G. Huddleston, "Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction", Chem.Commun.,1998

