

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

• 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🖃







2017년 2월 석사학위 논문

[C₂mim][TFSI] 이온성 액체 내에서 표면 전하가 Alq₃ 성장에 미치는 영향

조선대학교 대학원 첨단소재공학과 최 세 원

[C₂mim][TFSI] 이온성 액체 내에서 표면 전하가 Alq₃ 성장에 미치는 영향

Effect of Surface Charge on Alq_3 Growth in $[C_2mim][TFSI]$ Ionic Liquid

2017년 2월 24일

조선대학교 대학원 첨단소재공학과 최 세 원



[C₂mim][TFSI] 이온성 액체 내에서 표면 전하가 Alq₃ 성장에 미치는 영향

지도교수 신 동 찬

이 논문을 공학 석사학위 신청 논문으로 제출함 2016년 10월

> 조선대학교 대학원 첨단소재공학과 최 세 원





최세원의 석사학위논문을 인준함

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

2016년 11월

조선대학교 대학원





목 차

List of Tables ····· I	П
List of Figures ······· [V
Abstract ······ V	II
I. 서론 ·······	1
Ⅱ. 이론적 배경 ···································	3
1. 이온성 액체	3
1) 이온성 액체의 정의	3
2) 이온성 액체의 물리적 특성	5
2. 유기 반도체 재료	9
3. 결정 성장 메커니즘1	4
1) 핵생성1	14
2) 이온성 액체 내 Alq3 결정 성장 메커니즘1	17
Ⅲ. 실험 방법 ···································	9
1. 실험 재료	9
2. 기판 재료 2	21
3. 실험 방법 2	23

4. Alq₃ 결정 분석 ······ 26
Ⅳ. 결과 및 고찰27
1. 표면 정전 전하에 따른 Alq3 결정27
1) 표면 정전 전하에 따른 영향27
2) Alq ₃ 결정상 29
3) Alq ₃ 구조 분석 31
2. ITO - 스테인리스 스틸 기판 사이의 산화 환원 반응에
의한 Alq3 결정 성장······33
3. 인가 전하에서의 Alq3 결정 성장38
4. Two-step 전압 인가에 따른 Alq3 결정 성장 41
V. 결론 ···································
「차고무허」



List of Table

Table	1.	EDS	analysis	of	ITO	surface ·····	3	(
--------------	----	-----	----------	----	-----	---------------	---	---





List of Figures

Fig.	1. Cations and anions of ionic liquids 4
Fig.	2. Changes in melting point according to alkyl chain of
	imidazolium based ionic liquids ······ 8
Fig.	3. Hydrophobic of anion ····· 8
Fig.	4. Applications of organic semiconductor in the electronics
	industry 11
Fig.	5. Scheme of π -conjugation structure(top) and the energy
	structure(bottom) ······ 12
Fig.	6. Chemical structure of the two geometrical Alq3 isomers
Fig.	7. The effect of heterogeneous nucleation on critical energy
Fig.	8. Growth mechanism of Alq ₃ crystal for isothermally
	heat-treat in $[C_{12}mim][TFSI]$
Fig.	9. Structural formula of [C ₂ mim] cation and [TFSI] anion
Fig.	10. Structural formula of Alq ₃ ······ 20
Fig.	11. Microstructure of the cross section of ITO thin film 22
Fig.	12. Schematics of experimental procedure 24
Fig.	13. Process system of Alq ₃ crystal growth by surface
	charge 25
Fig.	14. Alg ₃ crystal growth by surface charge of (a) glass, (b)



	ITO, (c) stainless steel and (d) grounding ITO substrate
Fig.	15. Alq ₃ crystal growth (a) on ITO and (b) in ionic liquid
Fig.	16. XRD data of Alq ₃ of (a) bare powder, (b) in ionic
	liquid and (c) on ITO substrate 32
Fig.	17. Measurement a voltage and current between ITO glass
8	and stainlessat 100°C for 24 h in ionic liquids 34
Fiσ	18. SEM image of heat treated ITO surface after (a) A 2
119.	min, (b) B 10 min, (c) C 25 min, (d) D 1 h, (e) E 4
	h, (f) F 24 h ······ 35
Fig.	19. Schematic of chemical oxidation-reduction reaction
	between ITO glass and stainless steel in ionic liquid · 37
Fig.	20. Alq ₃ growth by applying voltages (a) 60 mV and (b)
	400 mV to ITO for 24 h 39
Fig. 2	21. Schematic of surface charge accumulation between ITO
	glass and stainless steel ······ 40
Fig. 2	22. Alq ₃ growth with two-step of (a) 60 mV for 3 h and
	(b) 400 mV for 21 h 42
Fig.	23. Alq ₃ growth mechanism with two-step voltage change
0	in (a) 60 mV for 3 h is needle phase and (b) 400 mV
	for 21 h is star crystal phase
Fig	
rig.	24. Schematic of star crystal growth by intial needle
	crystal at high voltage 44





ABSTRACT

Effect of Surface Charge on Alq₃ Growth in [C₂mim][TFSI] Ionic Liquid

Se-Won Choi

Advisor: Prof. Dong-Chan Shin, Ph.D.

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

We presented previously that Alq₃ single crystal would often show growth shape instead of equilibrium shape during isothermal crystallization within ionic liquids. To understand the detailed growth mechanism of Alq3, we investigated the effects of surface charge on the isothermal growth of Alq₃ single crystal. [C₂mim][TFSI] was used as an ionic liquid solvent. The heat-treatment temperature and concentration were kept to be 100°C and 1.0mol%, respectively. To provide preferential nucleation site and control growth condition, we put glass, ITO glass and stainless steel electrodes into solution. When the glass and ITO glass, with more surface charge compared with stainless steel, was used as a single electrode, the bigger Alq₃ single crystal was obtained. When ITO glass and stainless steel were used as counter electrodes, 70 mV and 60 nA was sharply reduced until the initial half-hour. After that, 10 mV voltage and 9 nA current difference was measured. The density and size of the Alg₃ crystals formed at these conditions are 8×10^3 /mm² and 30 μ m. The amount of surface charge on the interface between the growing single crystal and ionic liquids was directly related to growth velocity. When we applied 400 mV for 24 hours between ITO glass and stainless steel electrodes, density of Alq₃ crystal increased to 11.7 times compared to the condition of no additional voltage. The applied voltage was changed during growth such as 60 mV for initial 3 hours and then 400 mV for 21 hours, the shape of Alq₃ crystal changed from needle shape to sea urchin. Through changing voltage and current, we could easily control the growth of Alq₃ single crystal. Further investigation on growth mechanism of organic





semiconductor is undergoing and will contribute for realization of flexible electronics era.





ABSTRACT

[C₂mim][TFSI] 이온성 액체 내에서 표면 전하가 Alq₃ 성장에 미치는 영향

Se-Won Choi

Advisor: Prof. Dong-Chan Shin, Ph.D.

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Alq3의 자세한 성장 메커니즘을 이해하기 위해, 등온 열처리하는 이온성 액체 내에서 기판의 표면 전하가 Alq3 결정 성장에 미치는 영향에 대하여 연구를 진행 하였다. 이온성 액체는 [C₂mim][TFSI]를 사용하였으며, 열처리 온도는 100℃로 용 질의 농도는 1.0 mol%로 고정하였다. 먼저 기판의 정전 전하에 따른 결정 성장 의 영향을 확인하기 위해 유리, ITO, 스테인리스 스틸, 접지된 ITO 기판을 혼합 용액 안에 각각 넣었다. 표면의 정전 전하가 높은 유리, ITO, 스테인리스 스틸, 접지된 ITO 순으로 결정 밀도와 크기가 감소하였다. ITO 유리와 스테인리스 스 틸 기판을 연결하여 시간에 따른 전압과 전류를 측정하였을 때 70 mV, 60 nA에 서 시작한 전압과 전류는 30 min까지 급격히 감소하여 이후에는 10 mV, 9 nA를 유지하였다. 이 조건에서 얻어진 결정의 밀도는 $8 imes 10^3/ ext{mm}^2$ 이며, $30 \; \mu ext{m}$ 길이의 결정체를 얻었다. 외부에서 ITO와 스테인리스 스틸 기판 사이에 400 mV의 전압 을 인가한 상태로 24 h 유지하면 Alq3 결정의 밀도는 11.7배로 증가하였다. 또 전 압을 60 mV에서 3 h 유지한 후 400 mV에서 21 h 으로 인가하면 침상 형태의 결정에서 성게 형태의 결정을 얻을 수 있었다. 즉, 기판의 표면 전하를 조절하면 결정 밀도, 크기 및 형태가 다른 결정상을 얻을 수 있으며 이와 같은 결과를 이 용하면 유기 전자 분야에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.





1. 서론

유기물을 기반으로 하는 유기 반도체 소자는 유기 발광 소자(Organic Light-Emitting Diodes)나 유기 태양 전지(Organic solar cell), 유기 메모리, 유기 전계 효과 트랜지스터(organic field-effect transistors), 유기라디오파 인식장치(Oganic radio frequency identification)로 사용되고 있다.[1] 기존의 유기 증착법을통해 제조된 유기 반도체 소자는 제조공정이 간단하나 원료 손실이 많고 비정질 또는 다결정 형태의 박막으로 증착된다.[2] 비정질 상태의 유기 반도체 소자는 온도가 쉽게 상승하며 분자간의 낮은 결합에너지 때문에 전하 이동도가 현저히 저하되는 단점이 있다.[3] 하지만 이온성 액체를 이용하면 원료 손실을 줄이고 손쉽게 결정을 제조할 수 있으며,[4] 유기 결정을 반도체 소자에 활용하면 높은 규칙적 결정 배열, 높은 전하 이동도, 높은 열안정성을 가지게 된다.[5]

이온성 액체는 유기 양이온과 무기 음이온으로 구성되어 100℃ 이하의 융점을 가지고 있는 이온 염이다. 이온성 액체는 무기물과 유기물에 대한 높은 용해능력이 있으며, 넓은 액체 범위, 높은 열 안정성, 비휘발성, 낮은 증기압 등의 장점을 가지고 있어 'green solvent'로 주목 받고 있다. 또한 목적에 따라 양이온과 음이온을 선택적으로 사용하여 다양한 조합이 가능하며, 사용 분야에 맞춰 특성을 조절할 수 있다.[6] 그 중에서도 이미다졸계 양이온과 [TFSI]'음이온은 상온에서 액체 상태로 존재하며, [C_xmim]⁺ 이미다졸계 양이온은 높은 대청성과 짧은 치환기로 열적 안정성이 높고 [TFSI]'음이온은 소수성을 띠어 공정 과정에서 수분의 침입을 차단할 수 있다는 장점이 있다.[7]

이온성 액체를 이용하여 결정화한 유기 재료를 전자 소자에 적용하기 위해서 그 크기와 형태 등을 제어할 필요가 있다. 용액법에 의해 이온성 액체 내에서 성장하는 Alq_3 는 용액 내 탈 양성자 이온의 농도에 따라 결정성장면이 변하는 결과를 얻을 수 있다. 용액이 고온으로 증가하는 과정에서 이미다졸계 양이온은 C2-position에서 탈 양성자를 발생시키고, 이는 Alq_3 결정 성장면에 영향을 미치게 된다.[8] 이에 착안하여, Alq_3 결정을 이온성 액체 내 기판위에 성장시





킬 때 기판의 표면 전하에 따라 유기 결정의 표면 에너지를 변화시키는 것이 가능하고, 이에 따라 결정 성장에 영향을 미칠 것으로 예측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 높은 대칭성과 열안정성이 높은 이미다졸계 양이온과 소수성인 [TFSI] 음이온을 사용하여 Alq_3 분말을 용해시킨 후, 기판의 표면 전하에 따라 기판위에 형성되는 Alq_3 결정 형성에 미치는 영향을 조사하였다.





Ⅱ. 이론적 배경

1. 이온성 액체

1) 이온성 액체의 정의

이온성 액체(Ionic Liquids, ILs)는 유기 양이온과 그 보다 작은 크기의 무기음이온으로 이루어져 있으며 두 이온 크기의 비대칭성으로 인하여 결정을 이루지 못하고 액체 상태로 존재하는 물질이다.[9] 이온성 액체의 대표적인 장점은 양이온과 음이온의 크기와 종류를 사용 목적에 따라 선택적으로 사용할 수 있다는 것이며, 두 이온의 다양한 조합으로 약 1,018종의 이온성 액체를 합성할 수 있어 "designer material" 이라고 부른다. 또한 기존의 유기 용매에 비하여증기압이 매우 낮아 비휘발성을 띠며 독성이 낮고 극성이 커서 유기 및 무기화합물을 용해 할 수 있어 "green solvent"로서 주목받고 있다.[6] 이러한 이온성액체의 특성을 이용하여 이산화탄소 포집, 전해액, 열 유체, 유기 합성 분리와추출계 등 다양한 분야에 응용되고 있다.[10]





anion

Fig. 1. Cations and anions of ionic liquids



2) 이온성 액체의 물리적 특성[6]

이온성 액체는 이온의 크기와 분자 구조, 기능 등을 선택적으로 합성하여 물리적 특성을 조절할 수 있다. 특히 이온성 액체의 넓은 액체 영역은 일반적인분자 용매에서 관찰하기 힘든 특성으로 여러 응용분야에 적용하기 적합하다. 일반적인 이온성 액체의 solid-liquid 변이 구간은 상온보다 -100℃ 정도 낮으며,유기 이온성 액체는 upper temp. limit가 대부분 350℃ 미만이다. 액상에서의 upper temp. limit는 증발 보다는 열분해 온도에 의해 결정되는데, 열분해 발생시 많은 질량 손실과 함께 파괴된 구성요소가 증발 된다. 이와 같은 특성은 이온들 간의 쿨롱 인력에 의해 영향을 많이 받으며,쿨롱인력은 다음과 같은 식(1-1)으로 나타낼 수 있다.

$$F = \frac{kQ_1Q_2}{R^2} \tag{1-1}$$

여기에서 F는 전하를 갖는 두 물체 사이에 작용하는 전기력, Q는 전하의 크기, K는 쿨롱상수, R은 두 전하 사이의 거리를 나타낸다.[11] 즉, 이온 결정의 전체적인 격자 에너지는 이온의 순 전하량, 이온과 이온간의 거리, 이온의 충진율에 의해서 결정되며, melting point가 낮은 경우는 이온들의 크기가 크거나 비편 재화(delocalization)로 인해 쿨롱 인력이 작게 발생했기 때문이다. 쿨롱 인력 감소는 이온들 간의 거리가 증가하는 것으로 이어지며, 결정격자 에너지 감소로인해 melting point가 낮아지게 된다. NaX 염의 경우 음이온의 지름이 커질수록 쿨롱인력이 감소하며 melting point가 낮아지는 경향이 나타난다. 유기 양이온의경우 전하가 없는 탄화수소그룹으로 대부분 이루어져 있으며 유연한 치환기로인하여 전하 분리와 격자 에너지 감소가 발생하기 때문에 다른 종류의 이온조합보다 낮은 melting point을 갖는다.

대표적인 양이온은 이미다졸륨(imidazolium), 피리디늄(alkylpyridinium), 4급 암 모늄(quaternary ammonium) 및 4급 포스포늄(quaternary phosphonium) 등이 있으



スグロッコ CHOSUN UNIVERSITY

며, 이들 양이온은 낮은 녹는점을 가지기 위해 보통 큰 분자들이 사용되어진 다. 그 중 이미다졸륨 양이온은 방향족 헤테로 고리를 갖는 diazole계 유기 화 합물이며, 주로 1, 3-위치의 질소에 수소가 부가되거나 치환기가 붙어 여러 종 류의 이미다졸계 양이온을 형성한다.[12] 그 중 이미다졸륨 치환기의 알킬 체인 길이는 이온성 액체의 물리적 성질을 변화시킨다. 치환기의 대칭성이 높으면 이온들이 일정한 배열로 적층되어 격자 에너지 증가로 용융점은 높아지고, 대 칭성이 낮아지면 적층이 잘되지 않아 용융점은 낮아지게 된다. 이와 같은 현상 은 Fig. 2에 나타내었듯이 알킬 체인의 탄소수가 2~8개로 증가할 때 까지 일치 하지만, 탄소수가 10개 이상부터는 탄화수소 체인들 사이의 van der waals 힘의 영향에 의해서 구조의 규칙적 배열이 향상되고 용융점이 다시 증가한다.[13] 또 한 알킬 체인의 branching 정도에 따라 용융점이 바뀌는데, branching의 정도가 증가 할수록 적층 향상과 원자 밀도의 증가로 용융점이 증가한다. 또한 치환된 알킬 체인의 길이는 이온성 액체의 극성을 변화시킨다. 알킬 체인의 길이가 증 가할수록 유전 상수가 감소하는데 이는 알킬 체인에 무극성 성질이 있기 때문 이다. 점도의 특성 또한 알킬 체인 형태에 따라 변화한다. 이미다졸륨 양이온 의 알킬 치환기의 크기나 길이가 증가할수록 점도가 증가하며, $[EMIM]^{\dagger}$, [EEIM]⁺, [EMM(5)IM]⁺, [BEIM]⁺, [BMIM]⁺, [PMMIM]⁺, [2-MEMIM]⁺ 순서대로 증 가한다.

이온성 액체의 대표적인 음이온으로는 [CI], [Br], [I], [BF4], [PF6], [ALCIn], [AcO], [TfO], [TFSI], 등이 있으며, 양이온에 비해 크기가 작거나 비대칭적인형태를 갖는 무기 화합물이다. 이온성 액체를 구성하는 음이온 종류에 따라 물리적 특성을 변화 시킬 수 있다. 이온성 액체의 분해온도는 친핵성이 높은 원자를 포함하는 음이온의 경우 낮은 열적 안정성을 보여주며, [CI] < [BF4] < [PF6] < [TFSI] 순서로 분해온도가 높다. 녹는점의 경우 음이온의 크기가 증가하면 낮은 쿨롱 인력 감소로 인해 낮은 녹는점을 갖는다. 또한 halide계 음이온은 결정격자 구조 내에서 쌍극자를 유발하여 높은 녹는점을 갖는다. Fig. 3에 나타내었듯이 이온성 액체의 음이온에 따라 용매에 대한 혼합성을 변화 시킬수 있다. 같은 이미다졸계 양이온에 [CI] 이나 [CFSO3] 음이온은 물과 잘 혼합되는 반면에 [PF6]이나 [TFSI]은 완전한 소수성을 갖는다. 음이온은 CI, I, B





< [BF₄] < [PF₆] < [(CF₃SO₂)₂N] 순서대로 높은 소수성을 갖으며, 음이온에 Fluorine 원소가 많을수록 더 높은 소수성을 갖는다.





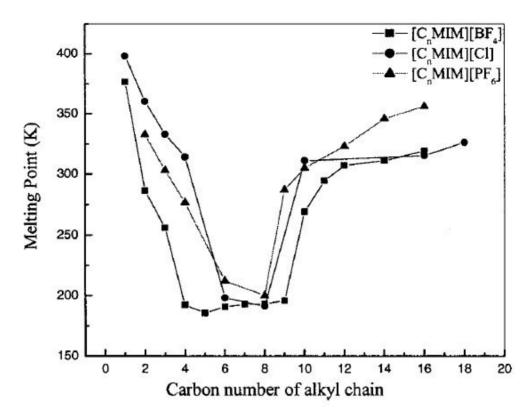


Fig. 2. Changes in melting point according to alkyl chain of imidazolium based ionic liquids[14]

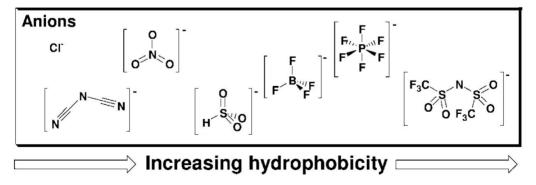


Fig. 3. Hydrophobic of anion[6]





2. 유기 반도체 재료

유기 반도체 재료는 1970년대 후반에 특정 유기물에 적절한 도핑을 첨가하여 구리와 비슷한 전도도를 가질 수 있다는 것이 알려진 후, 광소자 및 전기전자 재료로서 폭 넓게 연구되고 있다.[15] 현재 유기 반도체 재료는 유기태양전지, 유기전기발광 디스플레이(OLEDs), 유기박막트랜지스트(OTFTs), 유기라디오파인식장치, 유기 센서, 유기 집적회로, 유기물 레이저 등 여러 전자산업분야에 적용되고 있다.[1] 또한 유기 재료의 특성상 섬유나 필름 형태로 성형이 용이하며 경량성, 유연성, 전도성, 높은 분극성, 저렴한 비용으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.[5]

유기 반도체는 탄화수소화합물 중 공액 구조를 갖고 있어 유기화합물임에도 불구하고 Fig. 5와 같이 반도체적 성질을 가지고 있다. 대부분의 고분자는 단일 공유결합, 즉 σ-결합으로 이루어져 있다. σ-결합으로 강하게 묶여 있는 전자는 인접한 원자 또는 분자로 이동할 수 없어 전하를 이동시키기 어려우며 전기적 부도체 소재로 사용된다. 하지만 유기 반도체를 형성하는 탄소는 4개의 가전자 를 가지고 있으며, 벤젠(benzene)의 경우 3개의 전자는 근접한 두 개의 탄소와 수소 원자사이에 sp2 혼성 궤도를 형성하며 한 평면에 σ-결합을 이루고 있고 나머지 1개의 전자는 그 평면에 수직하게 P_Z 궤도에 존재하는데 이를 π-전자라 고 한다. 각 탄소 원자의 π-전자는 양옆 탄소 원자의 π-전자와 동등하게 결합 을 만들 가능성이 있으며, 단일-이중결합이 교차(alternation)로 형성된 분자는 인접 원자궤도 전자와의 선형적 결합(linear combination)으로 분자궤도의 에너지 밴드를 형성한다. 이 때, 가전자대에서 가장 높은 에너지 레벨을 HOMO(highest occupied molecular orbital), 전도대 내 가장 낮은 에너지 분자궤도를 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)로 정의하며 분자궤도의 에너지 밴드 에 의해 줄여진 HOMO와 LUMO의 band gap에 의해 반도체 성질을 가지게 된 다.[16, 17]

무기 소재는 원자간 공유결합으로 반도체 결정을 이루는 것과 달리 유기 반 도체의 경우 van der waals 상호 결합으로 되어 있기 때문에 분자결합력이 10





kcal/mole 으로서 실리콘의 76 kcal/mole 보다 낮다.[17] 따라서 전하 이동층이 무기 반도체에 비하여 불안정하며, 온도가 상승하게 되면 분자진동에너지가 분 자결합에너지보다 커지게 되면서 분자간 거리가 멀어지고 이에 따라 π-궤도함 수의 중첩이 약화되어 전하 이동도가 감소하는 단점이 있다.[18] 그러나 결정질 형태의 유기 반도체를 이용하여 이러한 문제를 해결 할 수 있다. 결정질 유기 반도체를 제작함으로써 $0.1~{\rm cm^2V^{-1}s^{-1}}$ 보다 높은 전하 이동도, 높은 열적 안정 성, 높은 규칙적 구조를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 long-rang order와 높은 화학적 순도를 갖는 유기 결정질은 매우 좋은 charge carrier transport를 갖 으며, OLED 발광 재료로 쓰이는 결정질 유기 반도체의 경우 비정질 형태 보다 매우 높은 전하 이동도로 인하여 심각한 발광효율 저하가 발생하지 않는다.[5] Alq3는 그 중 n-type의 저분자 유기 반도체 재료로 분류되며, 주로 높은 양자 효율을 갖는 녹색 발광재료나 캐리어 운반 재료로 쓰인다. Alq3는 Al 금속이온 을 중심으로 3개의 퀴놀린(Quinolin-8-olate)이 리간드 결합을 하고 있는 유기화 합물이다. Fig. 6과 같이 Ala3는 퀴놀린의 산소 위치에 따라 2종류의 입체이성 질체로 존재하며 이에 따라 각기 다른 쌍극자 모멘트를 갖는다. mer-Alq3는 퀴 놀린의 산소 위치가 Al 원자와 같은 평면에 있으며 이때 4.1 Debye의 쌍극자 모멘트를 나타내며, fac-Alq3는 퀴놀린의 산소위치가 한 방향으로 몰려있어 7.1 Debye의 쌍극자 모멘트를 나타낸다.[19, 20] 이는 H_2O 의 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이라는 것과 비교하면 매우 높은 분극성을 나타내며, 용액 내 결정 성장 시 결정의 표면 전하에 따른 영향을 조사하기 적합한 재료이다.





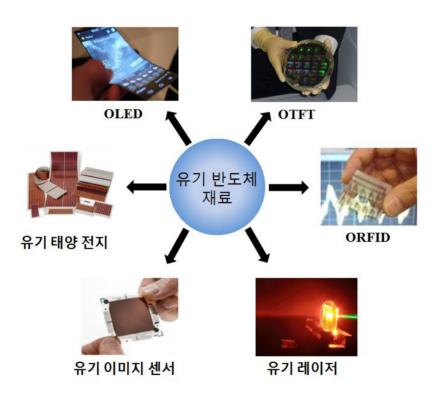


Fig. 4. Applications of organic semiconductor in the electronics industry



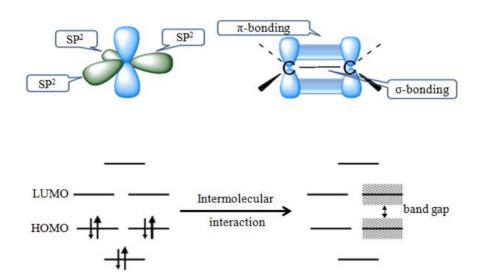


Fig. 5. Scheme of π -conjugation structure(top) and the energy structure(bottom)



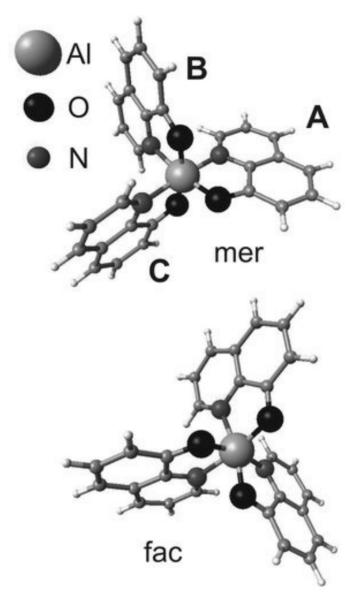


Fig. 6. Chemical structure of the two geometrical Alq_3 isomers[20]



3. 결정 성장 메커니즘

1) 핵생성[21]

핵생성에는 균일 핵생성(Homogeneous Nucleation)과 불균일 핵생성 (heterogeneous nucleation) 두 가지 형태가 있으며, 이 두 핵생성의 차이는 핵생성이 발생하는 위치에서 비롯된다. 균일 핵생성은 핵들의 근원상 전체에 걸쳐 균일하게 형성하지만, 불균일 핵생성은 핵들이 용기벽이나 불용성 불순물, 전위, 결정립계 등과 같은 구조적 불균일 지역에서 먼저 발생한다. 이미 존재하는 표면에서 핵이 생성되면, 표면에너지가 감소하므로 핵생성의 활성화 에너지가 낮아진다. 즉, 핵은 다른 곳보다 표면이나 계면에서 생성되기 쉽다. 불균일 핵생성에서의 엠브리오-핵의 반지름 (r^*) 과 핵생성 활성화 에너지(ΔG^*) 관련 식은 다음과 같이 정리 된다.

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_{\cdots}} \tag{2-1}$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}}{3\Delta G_v^2}\right)S(\theta) \tag{2-2}$$

다음 식에서 $\triangle G_v$ 는 고상과 액상의 자유에너지 차이이며, γ_{SL} 는 고체와 액체 사이의 표면의 자유에너지이다. γ_{SL} 값은 균질 성장과 같으므로 불균일 핵생성의 임계 반지름은 균일 핵생성의 임계 반지름과 같다. 또한 불균일 핵생성의 활성화 에너지는 식(2-3)과 같이 표면에 흡착한 액체의 접촉각 $S(\theta)$ 값만큼 균일 활성화 에너지 보다 작다.

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* S(\theta) \tag{2-3}$$





핵생성의 형태에 따른 핵 반지름과 ΔG^* 의 관계에 대한 개략적인 그래프를 Fig. 7에 나타내었다. 불균일 핵생성의 ΔG^* 가 더 낮다는 것은 극복해야 할 에 너지 장벽이 낮아 핵생성이 쉽게 일어난다는 것을 의미한다. 즉, 표면의 전위 나 적층 결함 또는 표면의 에너지가 큰 장소에서는 활성화 에너지가 낮아지며 핵생성 효과가 커진다.





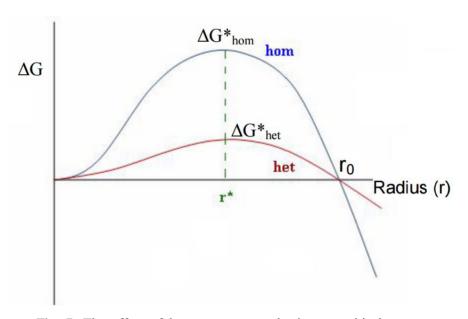


Fig. 7. The effect of heterogeneous nucleation on critical energy



2) 이온성 액체 내 Alq3 결정 성장 메커니즘

용액법에 의해 이온성 액체 내에서 성장하는 Alq_3 는 용액 내 탈 양성자 이온의 농도에 따라 결정성장면이 변하는 결과를 얻을 수 있다. 재결정화를 위해용액을 열처리하는 과정에서 이미다졸계 양이온의 C2-position의 탈 양성자가발생하며, 이는 Alq_3 결정 성장에 영향을 미치게 된다. 이 메커니즘에 의하면온도가 상승하는 과정에서 탈 양성자가 급격히 발생하며, 이로 인해 결정 성장면의 테두리에 전하가 집중되어 튜브 형태로 성장한다. 온도를 등온으로 유지하면 탈 양성자 농도가 안정화 되어 결정 성장면의 테두리에 집중 되었던 전하의 효과가 낮아지고 채워진 형태의 rod로 성장한다.[8] 즉, Alq_3 결정이 성장하는 과정에서 결정의 표면 에너지 변화는 결정 성장에 큰 영향을 미칠 수 있다.





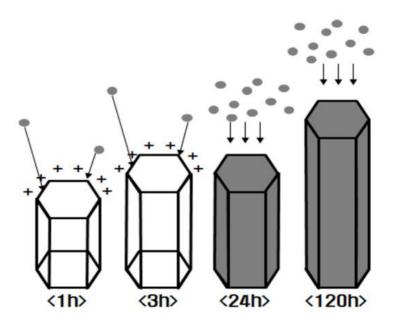


Fig. 8. Growth mechanism of Alq_3 crystal for isothermally heat-treat in $[C_{12}mim][TFSI]$ [8]



Ⅲ. 실험 방법

1. 실험 재료

본 실험에서 사용된 이온성 액체는 높은 열안정성을 갖는 이미다졸계 양이온과 소수성의 음이온으로 이루어진 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([C2mim][TFSI], Io-li-tec Co., 99 %)를 사용하였으며, OLED 발광 재료는 Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3, Jilin Xingyun Chemical Co., Ltd., 98 %)을 사용하였다. 기판 재료로는 유리(eagle 2000)와 ITO 유리, 이온성 액체에 대해 부식 반응이 없는 스테인리스 스틸 기판을 사용하였다.[22, 23] 각각의 기판의 크기는 8 × 17 mm로 절단하였으며, 실험 전처리 과정으로 3차 증류수와 알코올 용액에서 2 min 씩 초음파 세척을 한 후 2 h 동안 건조하여 사용하였다.





$$F_3C - S - N - S - CF_3$$

1-Ethyl-3-methylimidazolium : $[C_2mim]^+$ (CF₃SO₂)₂N : [TFSI]

Fig. 9. Structural formula of [C₂mim] cation and [TFSI] anion

Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum: Alq₃

Fig. 10. Structural formula of Alq_3 material



2. 기판 재료

비저항(resistivity)은 전하의 흐름에 대한 물질의 저항비이며, 비저항의 크기에 따라 기판 표면에 잔류한 정전 전하의 양이 각기 다르다. 기판 재료로 사용한 스테인리스 스틸은 도체로서 비저항은 6.90×10^{-7} Ω m이며, 절연체인 유리는 10×10^{10} Ω m의 비저항을 갖는다. ITO 유리는 Fig. 11와 같이 150 nm의 두께로 증착하였으며, Four point probe로 측정한 결과 240 Ω /square의 면저항을 갖는다. 이와 같은 ITO 기판의 비저항 계산은 식 (3-1)을 이용하여 계산하였다.

Resistivity(
$$\Omega$$
 m) = Sheet resistance(Ω /square) × Thickness(m) (3-1)

다음 식을 통해 계산된 ITO 기판의 비저항은 $3.12\times10^{-4}~\Omega\,m$ 이고 도체와 반도체 사이의 비저항 값을 갖는다.





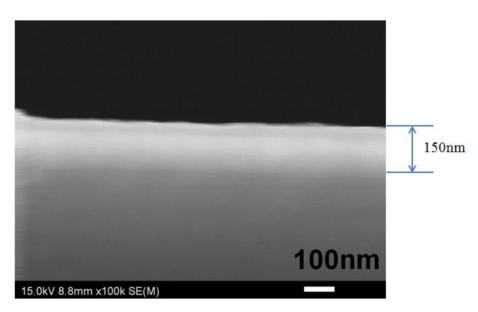


Fig. 11. Microstructure of the cross section of ITO thin film



3. 실험 방법

이온성 액체 내에서 표면 전하에 따른 Alq3 성장 거동을 확인하기 위하여 Fig. 12의 모식도와 같이 실험을 진행하였다. OLED 발광 재료인 Alq3는 [C₂mim][TFSI] 용액 내에 1.0 mol%를 첨가하여 1 h 동안 교반한 후 사용하였으 μ 며, μ 결정을 성장시키기 위해서 혼합 용액을 heating chamber 안에 넣고 μ 기체로 퍼징한 후 5℃/min로 승온하여 100℃에서 등온 열처리하였다. 기판의 정전 전하가 Alq; 결정 성장에 미치는 영향을 확인하기 위하여 유리, ITO, 스 테인리스 스틸, 접지된 ITO 기판을 각각 준비된 혼합 용액에 수직으로 넣고 24 h 유지하였다.(Fig. 13의 A방법) 또한 혼합 용액 안에 ITO와 스테인리스 스틸 기판을 연결하여, 자발적 산화-환원 반응에서 발생하는 전압과 전류가 Alq3 성 장에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 인위적으로 기판에 전하를 인가하였을 때 Alq3 결정 성장에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ITO 기판과 스테인리스 스틸에 60, 400, 1000 mV의 전압으로 24 h 동안 유지하였다.(Fig. 13의 B방법) 등온열처리 중 기판의 전하를 변화시켰을 때 Alq3 결정 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해서 60 mV에서 3 h 유지한 후 400 mV에서 21 h 유지하였다.(Fig. 13의 C방법) 열처리가 끝난 기판은 isopropyl alcohol(IPA)을 사용하여 Alq3 결정 표면과 기판위에 흡착된 이온성 액체를 분리하였으며, 이 후 60℃로 24 h 건조 하였다.





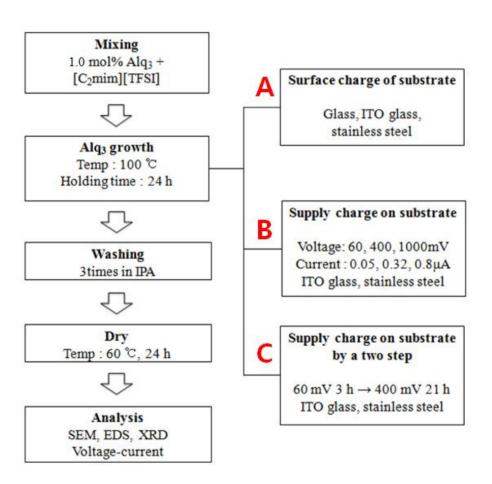


Fig. 12. Schematics of experimental procedure



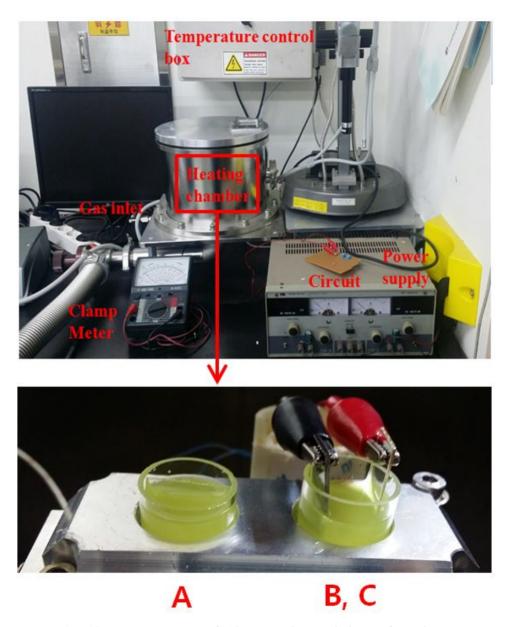


Fig. 13. Process system of Alq3 crystal growth by surface charge



4. Alq3 결정 분석

기판위에 형성된 Alq3 결정의 형태와 크기, 형성 밀도를 평가하기 위해 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4800, HITACHI)를 사용하였으며, 성분 분석을 위해 energy dispersive X-ray spectrometer(EDS, eds6506, Oxford)를 사용하였다. Alq3 결정상을 확인하기 위해 high resolution X-ray diffractometer (HR-XRD, X'Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 사용하여 5°~ 35° 범위에서 측정하였다.





IV. 결과 및 고찰

1. 표면 정전 전하에 따른 Alq3 결정

1) 표면 정전 전하에 따른 영향

Fig. 14는 [C₂mim][TFSI] 중에 1.0 mol% Alg₃을 혼합한 후 100℃에서 용해한 이온성 액체 내 4종류의 기판을 수직으로 세워 24 h 유지하였으며, 이 때 기판 위에 형성 된 Alq3 결정을 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 14(a) 유리 기판위에 형성된 Alq3 결정상의 입자 길이는 30 ± 3 μm이고 밀도는 1.2×10⁴/mm²이다. (b)의 ITO 기판위에는 결정 길이가 40 ± 4 μm이며 밀도는 6×10³/mm²이고, (c) 의 스테인리스 스틸 기판위에는 결정 길이가 20 ± 2 μm이며 밀도는 $3 \times 10^2 / \text{mm}^2$ 이고, (d)의 접지된 ITO 기판위에는 결정 길이가 $15 \pm 3 \ \mu \, \text{m}$ 이며 밀 도는 $2\times10^2/\text{mm}^2$ 으로 형성되었다. 이와 같이 기판의 정전 전하에 따라 Alq_3 결 정의 크기와 밀도가 달라지는 이유는 기판의 비저항에 따라 기판의 표면에 잔 류한 정전 전하의 크기가 다르기 때문이다. 유리와 같은 부도체의 경우 전하의 일부분이 물질 속에서 자유롭게 움직이지 못하여 표면의 정전 전하가 높게 형 성되며 스테인리스 스틸과 같은 도체는 전하가 쉽게 움직이기 때문에 표면에 낮은 정전 전하를 형성한다.[24] 접지된 ITO는 스테인리스 스틸보다 낮은 정전 전하를 갖는다. 이는 외부로 이어진 도선을 통해 ITO 표면의 전하가 빠져나갔 기 때문이다. 기판 표면에 형성된 정전 전하는 불균일 핵생성의 활성화 에너지 를 낮추게 하여 쉽게 핵을 형성시킨다. 따라서 높은 표면 정전 전하를 갖는 유 리 표면에서는 Alq3 입자가 쉽게 임계핵 이상의 크기로 성장하여 높은 밀도의 결정을 형성한다. 또한 기판의 정전 전하에 의해 Alq; 결정의 표면 전하가 높 아지며, 용액 내의 많은 Alq3 입자를 끌어당기게 된다. 이 때문에 높은 정전 전 하를 갖는 기판에서는 상대적으로 긴 길이의 결정이 성장하였다. 따라서 이후 의 실험은 표면의 전하 조절이 가능한 ITO와 스테인리스 스틸을 사용하여 진 행하였다.





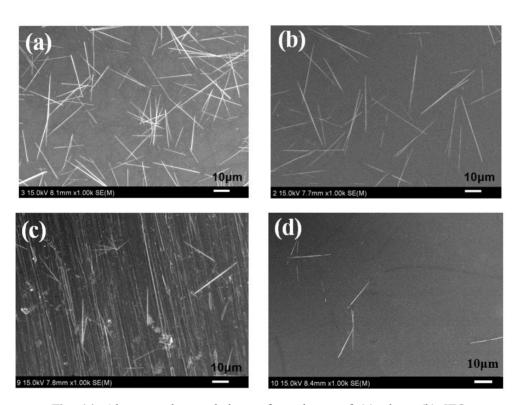


Fig. 14. Alq₃ crystal growth by surface charge of (a) glass, (b) ITO, (c) stainless steel and (d) grounding ITO substrate

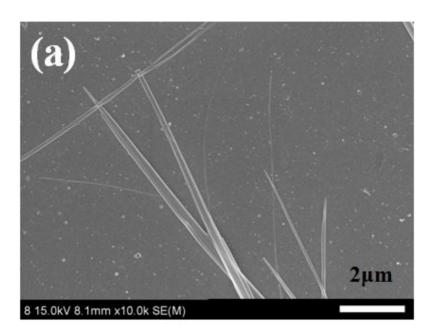


2) Alq₃ 결정상

Fig. 15는 이온성 액체 내에 Alq3를 용해한 후, 용액 내에서 균일성장한 Alq3 결정과[8] ITO 기판위에서 성장시킨 Alq3 결정을 나타낸 것이다. Fig. 15(a)와같이 ITO 기판위에 성장한 결정의 형태는 침상이며, 이온성 액체 내에서 성장된 결정은 rod 형태로 성장하였다. 일반적인 결정 성장의 경우 극성면은 비극성면에 비해 상대적으로 높은 표면에너지를 갖기 때문에 극성면의 면적을 줄이는 방향으로 성장하기 쉽다. 그러나 결정이 성장하는 과정에서 극성면과 비극성면의 표면에너지 차이가 비교적 크게 형성되는 경우, 극성면의 면적을 최소화하기 위해 끝이 날카로운 바늘형태로 자라게 된다.[26] 이온성 용액 내에서균일성장한 Alq3 결정은 끝이 평평한 rod 형태로 성장하지만, 기판위에서 성장한 Alq3 결정은 극성면에 높은 표면 에너지가 형성되어 침상 형태의 결정으로 성장하였다.







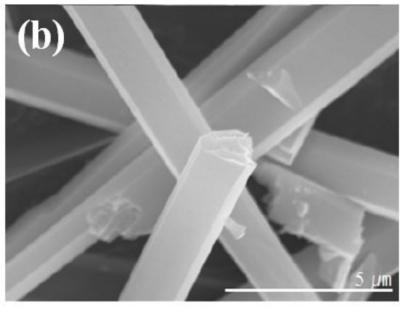


Fig. 15. Alq₃ crystal growth (a) on ITO and (b) in ionic liquid[8]



3) Alq3 구조 분석

Fig. 16은 Alq₃ bare 분말과 이온성 용액 내에서 성장한 결정, 그리고 기판의 표면 정전 전하에 의해 성장된 결정을 XRD를 통하여 측정한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 16(a)는 실험 전 사용한 bare 분말로서 XRD 분석 결과 8-hydroxyquinoline와 AlCl₃를 합성하여 얻어진 Alq₃ 분말과 동일한 결정이었다.[26] (b)는 [C₁₂mim][TFSI] 이온성 액체 내에서 등온 열처리하여 얻어진 Alq₃ 결정이며, (c)는 ITO 기판에 형성된 Alq₃ 결정상을 나타낸 것이다. 분석 결과메인 피크는 7.08°에서 관찰되었으며, 전체적인 XRD 회절 패턴은 Rajeswaran et al.가 보고한 것처럼 단일 χ-phase을 나타내었다.[27]

ɣ-phase Alq₃의 면지수는 Unit cell parameters를 대입하는 방법으로 계산하였다. Alq₃ ɣ-phase의 공간격자는 trigonal이지만 hexagonal과 같은 family group으로서, 7.08°과 23.65° 피크의 d 값과 Rajeswaran et al.의 격자상수 값을 이용하여 hexagonal 면간 거리 계산식인 (4-1)에 대입하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{4-1}$$

계산한 결과, 7.08°에서는 (100) 면이고 23.65은 (211) 면이며 보정된 Unit cell parameters는 a=b=14.40222, c=6.236099 값을 얻을 수 있었다. 이 Unit cell parameters와 selection rules의 allowed reflections에 해당하는 값을 다시 면간 거리 계산식에 대입하여 나머지 피크에 대한 면지수를 얻었다.





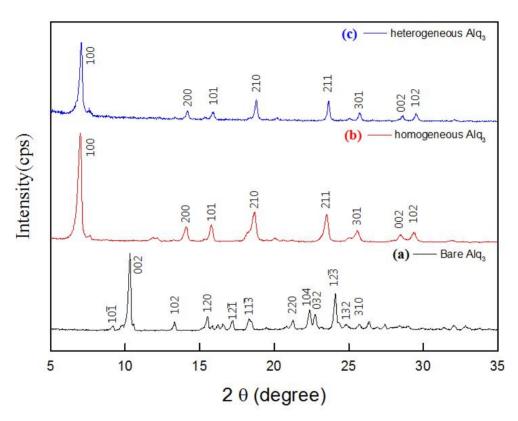


Fig. 16. XRD data of Alq₃ of (a) bare powder, (b) in ionic liquid and (c) on ITO substrate[8]



ITO - 스테인리스 스틸 기판 사이의 산화 환원 반응에 의한 Alq3 결정 성장

Fig. 17는 Alq₃가 용해된 이온성 액체 중에 ITO 기판과 스테인리스 스틸 기판을 10 mm 간격으로 수직하게 넣고 두 기판 사이 형성되는 전압과 전류를 Volta's cell의 원리를 기초로 하여 24 h 측정한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 17에서 보는 바와 같이 ITO 기판과 스테인리스 스틸 기판 사이에서 형성되는 전압과 전류는 30 min 정도의 시간부터 안정화되었으며 이때 전압은 10 mV이고 전류는 9 nA가 관찰되었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 두 기판 사이의 전압, 전류는 아주 조금씩 감소하다가 24 h 후에는 6 mV, 5 nA로 떨어졌다.

열처리 시간에 따른 전압의 변화를 확인하기 위해 Fig. 17의 그래프에서 각 각 2 min, 10 min, 25 min, 1 h, 4 h, 24 h 시간대의 ITO 기판을 관찰한 결과를 Fig. 18에 나타냈었다. 용액 내에서 2 min이 경과했을 때 ITO 기판위에는 평균 5 μm 크기의 검은 반점이 형성되었으며, 시간이 경과함에 따라 검은색 반점 이 커지다가 1 h 경과한 후에는 밝은 면이 사라지는 것을 확인하였다. 초기에 형성되는 검은 반점과 하얀 부분을 각각 4번씩 EDS 면분석하였으며, 이에 대 한 평균값과 표준편차를 Table 1에 표시하였다. 분석 결과 색이 다른 두 면의 성분 변화는 없었다. 또한 뚜렷한 높이 변화가 발견되지 않았기 때문에 기판사 이에는 Fig. 19에 나타낸 것과 같이 기판에서 부식이 발생하였거나 ITO의 산소 공공 위치에 산소가 침입함에 따라 전류가 발생하였다. 또한 스테인리스 스틸 은 이온성 액체의 탈 양성자에 의해 발생한 수소 이온이 환원 되거나 인듐이 나 주석 이온이 환원된 것으로 생각되어진다. 따라서 전압-전류 그래프가 30 min까지 급격히 감소하였다가 그 이후에 10 mV, 9 nA으로 장시간동안 유지하 는 것으로 사료된다. 이 과정에서 Alq3 결정은 Fig. 18(c)에서 보여주는 것과 같 이 ITO 기판의 검은색 반점위에 주로 성장하였으며, 24 h 후에는 Fig. 18(f)와 같이 $8 \times 10^3 / \text{mm}^2$ 밀도의 $30 \pm 2 \ \mu \text{m}$ 길이로 성장하였다.



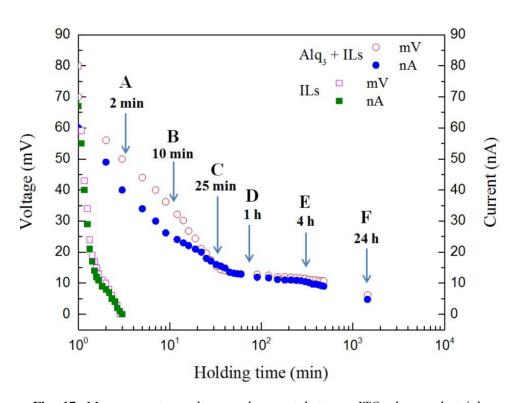


Fig. 17. Measurement a voltage and current between ITO glass and stainless at 100° C for 24 h in ionic liquids



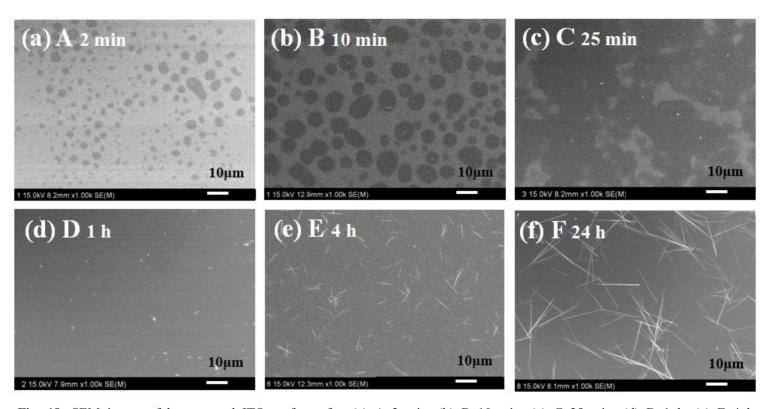


Fig. 18. SEM image of heat treated ITO surface after (a) A 2 min, (b) B 10 min, (c) C 25 min, (d) D 1 h, (e) E 4 h

(f) F 24 h



Table 1. EDS analysis of ITO surface

Dark spot	Average(Atomic%)	Standard deviation
О	93.96021	0.326534
In	5.712681	0.333210
Sn	0.327113	0.008766

White face	Average(Atomic%)	Standard deviation
О	94.10718	0.218658
In	5.579465	0.113032
Sn	0.313353	0.112721





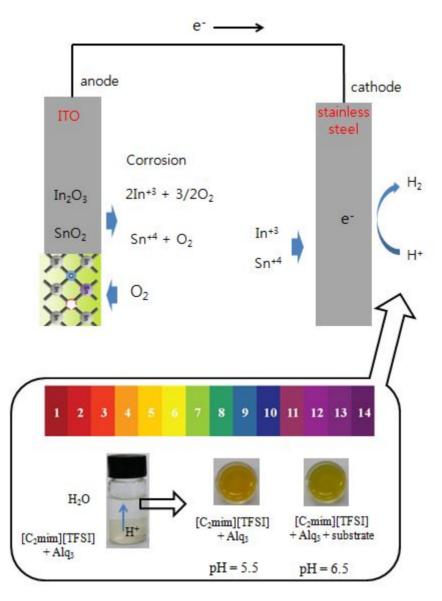


Fig. 19. Schematic of chemical oxidation-reduction reaction between ITO glass and stainless steel in ionic liquid



3. 인가 전하에서의 Alq3 결정 성장

Fig. 20에는 DC power supply를 이용해서 ITO 기판과 스테인리스 스틸 기판 사이에서 발생하는 전압의 6배 (60 mV)와 40배 (400 mV)를 인가하였을 때, ITO 기판위에 형성 된 Alq3 결정을 나타내었다. Fig. 20(a)는 ITO 기판과 스테 인리스 스틸 기판에 전압을 6배 (60 mV)를 인가한 것으로 ITO 기판위에 형성 된 Alq3 결정상의 평균 길이는 30 ± 4 μm으로 인가 전과 동일하고, 밀도는 1.4×10⁴/mm²으로 1.7배 증가하였다. Fig. 20(b)는 전압을 40배 (400 mV)로 인가 한 것이며 평균 길이는 30 ± 2 μm으로 인가 전과 동일하고, 밀도는 $9.2 imes 10^4 / ext{mm}^2$ 으로 11.7배 증가하였다. 전압을 인가함에 따라 ITO 기판위에는 높 은 표면 전하가 형성되었으며, 이에 따라 높은 밀도의 결정이 형성되었다. 계 측기를 이용하여 각각의 계(system) 저항을 측정한 결과, 이온성 액체는 저항은 약 0.10 MΩ이 측정되었으며 이온성 액체와 ITO 기판사이의 접촉 저항은 0.26 MΩ이 측정되었다. 이 때문에 전압 장치에서 발생한 전자는 Fig. 21와 같이 매 우 낮은 접촉저항을 갖는 스테인리스로부터 전자가 이동하여 높은 접촉 저항 을 갖는 ITO 기판위에 높은 표면 전하를 형성시킨다. 이로 인해 기판 표면위의 Alq3 입자는 임계핵 이상의 크기로 성장하기 쉬워지며, 높은 밀도의 결정이 형 성된다.





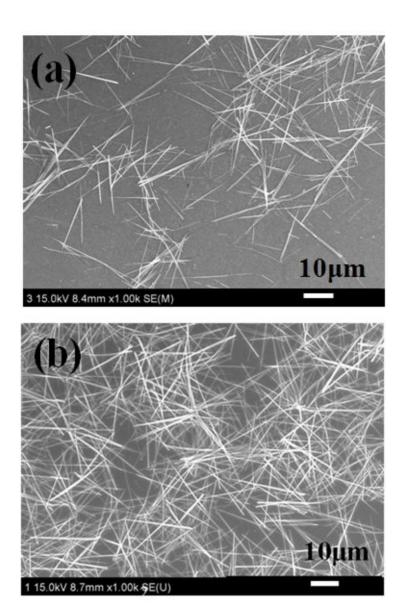


Fig. 20. Alq $_3$ growth by applying voltages (a) 60 mV and (b) 400 mV to ITO for 24 h



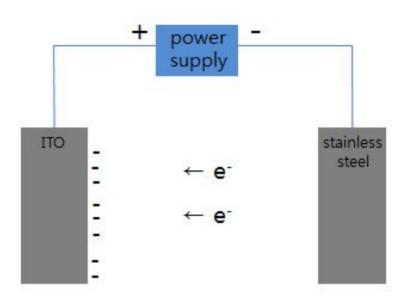


Fig. 21. Schematic of surface charge accumulation between ITO glass and stainless steel



4. Two-step 전압 인가에 따른 Alq3 결정 성장

Fig. 22는 ITO 기판과 스테인리스 스틸 기판 사이에 전압을 two-step으로 인가하여 얻어진 결과이며, Fig. 23는 이에 대한 메커니즘을 나타낸 것이다. Fig. 22(a)는 60 mV의 전압을 3 h 인가한 후 ITO 기판에 성장한 Alq3 결정을 나타낸 것이며, 5 ~ 6 μm 크기의 바늘 형태로 성장하였다. Fig. 22(b)는 (a)의 조건에서 전압을 400 mV로 증가시켜 21 h 동안 유지한 결과를 나타낸 것으로, ITO 기판위에 성장한 Alq3 결정은 성게 형태의 결정이 성장하였다. 초기에 전압을 60 mV로 인가하였을 때 Alq3는 평형 상태를 유지하며 침상 형태로 성장한다. 초기 조건을 유지한 이후 전압을 400 mV로 증가시키면 이전에 형성되었던 결정이 Fig. 24와 같이 피뢰침 역할을 하며 많은 전자를 끌어당기게 되고, 기판의 높은 접촉저항으로 인해 초기에 형성되었던 Alq3 결정과 기판사이에 높은 전하가 축적된다. 이로 인해 전하가 높게 형성된 표면에 용액 내의 Alq3가 흡착하여 성게 형태의 결정이 형성된다.





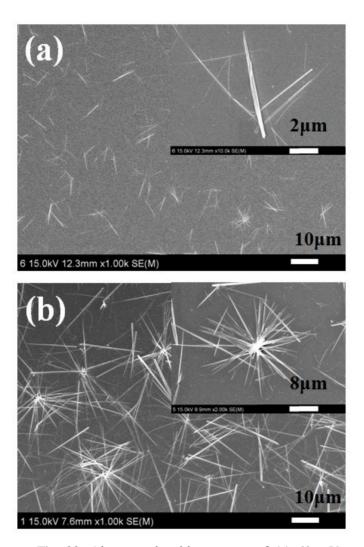


Fig. 22. Alq $_3$ growth with two-step of (a) 60 mV for 3 h and (b) 400 mV for 21 h



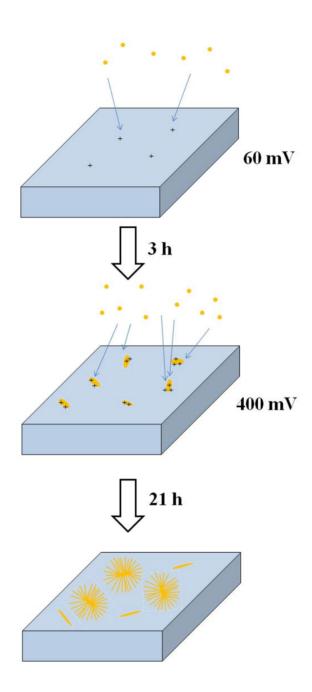


Fig. 23. Alq $_3$ growth mechanism with two-step voltage change. In (a) 60 mV for 3 h is needle phase and (b) 400 mV for 21 h is star crystal phase



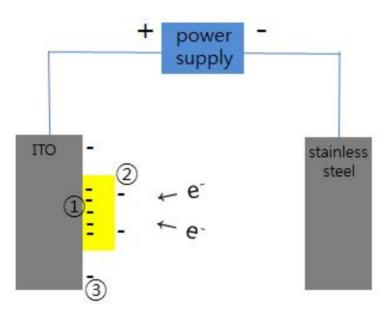


Fig. 24. Schematic of star crystal growth by intial needle crystal at high voltage



Ⅴ. 결론

이온성 액체 내에서 기판의 표면 전하가 Alq3 결정 성장에 미치는 영향에 대 해 조사하였다. 기판 표면의 정전 전하에 따른 Alas 결정의 밀도는 유리 > ITO > 스테인리스 스틸 > 접지 ITO 기판 순으로 감소하였으며, 입자 크기는 ITO > 유리 > 스테인리스 스틸 > 접지 ITO 기판 순으로 감소하였다. 정전 전하가 낮 은 도체 기판에 비해 절연체 기판위에서 높은 밀도와 큰 크기의 결정이 성장 하였다. 기판위에 형성된 결정은 침상 형태로 성장하였으며, 결정상은 단일 x -Alq3 상이 확인되었다. Alq3 혼합용액에서 ITO 기판과 스테인리스 스틸 기판 사이의 자발적 산화환원 반응에 따른 전압과 전류를 측정한 결과 안정화된 30 min에서 10 mV의 전압과 9 nA의 전류가 측정되었으며, 이 때 성장한 Alq3 결 정의 밀도와 길이는 8×10³/mm². 30 ± 2 μm이었다. DC power supply를 이용하 여 ITO 기판과 스테인리스 스틸 기판에 6배 (60 mV)의 전압을 인가하면 Alg3 결정의 밀도는 1.4×10⁴/mm²로 인가전보다 1.75배 증가하였고 결정의 길이는 30 µm으로 동일하다. 전압을 40배 (400 mV)로 인가하면 밀도는 9.2×10⁴/mm²로 인가전보다 11.5배 증가하였으며 결정의 길이는 30 μm으로 동일하다. 또한 전 압 60 mV에서 3 h 유지하여 핵을 형성시킨 후 400 mV로 증가시켜 21 h 성장 시키면, 침상 형상의 결정에서 성게 형태로 성장하였다. 이온성 액체 내에서 기판의 표면 전하는 Alg, 결정의 크기와 밀도, 형태에 영향을 미치며, 이와 같 은 결과는 유기 전자 소자를 제조하는데 유용하게 활용할 수 있을 것으로 기 대된다.





【참고문헌】

- [1] 하승규, 권오식, Polymer Science and Technology, 17(1), 63(2006)
- [2] W. O. Patent No. 2015/068866 A1(2015)
- [3] Coropceanu, V., Cornil, J., et al. Chem. Rev., 107(4), 926(2007)
- [4] W. O. Patent No. 2015/147487 A1(2015)
- [5] Bisri, S. Z., Sawabe, K., Imakawa, M., Maruyama, K., Yamao, T., Hotta, S., Iwasa, Y., and Takenobu, T., Scientific Reports, 2, 985(2012)
- [6] Wasserscheid, P., and Welton, T., Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, 33-34(2008)
- [7] Shim, H. L., Lee, M. K., Yu, J. I., and Park, D. W., Clean Tech, **14**(3), 167(2008)
- [8] 박세연, 최세원, 오용택, 신동찬, J. Adv Eng and Tech, 9(3), 124(2016)
- [9] 김은성, 현서은, 이기선, 김기섭, News & Information for chemical engineers, **32**(1), 56(2014)
- [10] Khupse, D., N., Kumar, A., Ionic liquids: New materials with wide applications, Indian Journal of Chemistry, **79**, 635~648(2010)
- [11] 한국물리학회, 전기와 자기의 밀고 당기기, 동아싸이언스, 65~68(2006)
- [12] Hickman, T., Synthesis of Ionic Liquid Monomers Using Fluorinated Sulfonyl Imide Anions And The 1,3-dialkylimidazolium Cation, UMI, 10(2009)
- [13] Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Sudhir, et al., Thermophysical Properties of Imidazolium-based Ionic Liquids, J. Chem. Eng. Data, 49, 954~964(2004)
- [14] Suojiang, Z., Ning, S., Xuezhong, H., Xingmel, L., and Xiangping, Z., Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation, J.Phys.Chem.Ref.Data, 35(2006)
- [15] 특허청 유기화학심사담당관실, 유기반도체 재료, 특허청, 19(2004)
- [16] 화학교재편찬회, 일반화학, 탐구당, 109-124(2000)





- [17] 전진, The korean information display society, 14(2), 32(2013)
- [18] Coropceanu, V., Cornil, J., et al. Chem. Rev., 107(4), 926(2007)
- [19] Jian, Z. A., Luo, Y. Z., Chung, J. M., et al, J. APPL. PHYS., 101(12), 123708(2007)
- [20] Collo, M., Forero-lenger, S., Gmeiner, J., Brutting, W., Phys. Chem. Chem. Phys, 5, 2958(2003)
- [21] Callister, W. D., Rethwisch. D. G., Materials science and engineering, John Wiley & Sons, Inc., 388-400(2011)
- [22] Wasserscheid, P., and Welton, T., Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, 41-42(2008)
- [23] Perissi, Ilaria., Bardi, U., Caporali, S., and Lavacchi, A., Corros. Sci, 48, 2349(2006)
- [24] Cutnell, J. D., Johnson, K. W., 일반물리학, 북스힐, 354-355(2007)
- [25] Chae, K. W., Zhang, Q., Kim, J. S., Jeong, Y. H., and Cao, G., Beilstein journal of nanotechnology, 1, 131-132(2010)
- [26] Mao, C. J., Wang, D. C., Pan, H. C., Zhu, J. J., Ultrason sonochem, **18**(2), 474(2011)
- [27] Rajeswarana, M., Blantona, T, N., Tangb, C, W., et al., Polyhedron, **28**(4), 836-838(2009)





감사의 글

어느새 시간이 흘러 석사과정을 마치고 졸업하게 되었습니다. 진학하면서 많은 계획과 노력을 다짐했지만 돌이켜보면 후회가 많이 남습니다. 그리고 지난 2년 동안 배운 것보다 아직 모르는 것이 더 많다는 것을 깨닫게 된 귀중한 시간이었습니다.

먼저, 부족한 저를 지금까지 이끌어주신 신동찬 교수님께 진심으로 감사의 뜻을 전합니다. 항상 이해가 부족한 저였지만 교수님께서 지도해 주신 가르침을 생각하며 어딜 가든지 부끄럽지 않은 교수님의 제자가 되도록 노력하겠습니다. 그리고 바쁘신 와중에 졸업논문 심사를 맡아주신 이종국 교수님과 강현철 교수님께도 감사인사를 드립니다. 그리고 지난 2년 동안 연구와 실험을 옆에서 지켜봐 주신 오용택 박사님께 감사의 말을 전하고 싶습니다.

나노광소재실험실의 많은 선배와 후배님들에게도 고마움과 사랑을 전합니다. 힘들 때마다 매번 큰 도움을 주신 세연누나, 졸업한 후에도 항상 옆에 있는 것 처럼 많은 도움을 준 기현이형, 은선, 건웅이형, 석의형, 보라누나 모두 감사드 립니다. 그리고 항상 걱정이 많으면서도 웃으면서 도와준 제홍아 고맙다.

마지막으로 아직도 철없는 아들을 옆에서 묵묵히 지켜봐준 부모님께 정말 감사드립니다. 항상 저를 올바른 길로 이끌어주시는 아버지, 힘든 몸을 이끌고매일 일하시는 어머니, 정말 사랑하고 감사하다고 이 글을 빌어 전하고 싶습니다.

