



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 이용허락조건을 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](#)

2020년 8월
석사학위 논문

전하를 이용한 $[C_{12mim}][TFSI]$ 내의
 Alq_3 결정 성장 및 이온성 액체 도핑을
통한 특성 변화

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

서 지 민

전하를 이용한 $[C_{12mim}][TFSI]$ 내의 Alq_3 결정 성장 및 이온성 액체 도핑을 통한 특성변화

Alq_3 Crystal Growth in $[C_{12mim}][TFSI]$ with Additional Charge
and Modification of Properties through Ionic Liquid Doping

2020년 8월 28일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

서 지 민

전하를 이용한 $[C_{12mim}][TFSI]$ 내의
 Alq_3 결정 성장 및 이온성 액체 도핑을
통한 특성 변화

지도교수 신 동 찬

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2020년 05월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

서 지 민

서지민의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이종국



위원 조선대학교 교수 강현철



위원 조선대학교 교수 신동찬



2020년 06월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	vii
LIST OF FIGURES	viii
ABSTRACT	xi
I 서론	1
II 이론적 배경	5
A. 결정 성장 이론	5
B. SCLC(space charge limited current)	9
C. 평형과 성장 형태	11
D. Colloidal Crystal	13
III 전하를 이용한 이온성 액체 내 Alq ₃ 결정 성장	15
A. 서론	15
B. 실험 방법	16
C. 결과 및 고찰	22
D. 결론	43

IV Alq3의 이온성 액체 도핑을 통한 특성 변화	44
A. 서론	44
B. 실험 방법	47
C. 결과 및 고찰	51
D. 결론	61
참고문헌	62

LIST OF TABLES

Table 1 EDS analysis of ITO surface	29
Table 2 X-ray diffraction peaks in Alq ₃ phase identification	38

LIST OF FIGURES

Fig. 1 Isomeric of Alq_3 [10] 3

Fig. 2 Room-temperature X-ray powder diffraction patterns for α , β , γ , δ , and ϵ Alq_3 [11] 4

Fig. 3 Gibbs free energy change during nucleation 7

Fig. 4 Heterogeneous nucleation of spherical cap on a flat mold wall[13] · 8

Fig. 5 Current density in a single layer hole only device[14] 10

Fig. 6 The equilibrium form is derived from (a) the Wulff plot, (b) the depth of cusp is related to the value of surface free energies (γ_A and γ_B), and (c) the energy of steps on surface A is related to the difference $\gamma_B \rightarrow \gamma_A$ [15] 12

Fig. 7 La Mer diagram for the generation of atoms, nucleation, and subsequent growth of colloidal systems (LaMer and Dinegar, 1950 27) [19] 14

Fig. 8 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, $[C_{12}mim][TFSI]$ 17

Fig. 9 Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium. (a) molecular structure, (b) SEM Image of Alq_3 Powder 18

Fig. 10 (a) Process system of crystal growth by surface charge, (b) Wire and electrode connection cross section 20

Fig. 11 HR_XRD data of bare Alq₃ powder 23

Fig. 12 DSC data of bare Alq₃ powder 24

Fig. 13 (a) [C₁₂mim][TFSI], 100°C, time-voltage graph, (b) [C₁₂mim][TFSI]+Alq₃ 1mol%, 100°C, time-voltage graph 26

Fig. 14 SEM image of heat treated ITO surface after (a) 2min, (b) Magnified image from the region marked as a red rectangle box, (c) 10min and (d) Magnified image from the region marked as a blue rectangle box 28

Fig. 15 SEM image of heat treated ITO surface after (a) 1h, (b) 3h, (c) 6h and (d) 24h 31

Fig. 16 SEM image of heat treated ITO surface after 24h 32

Fig. 17 HR-XRD data of Alq₃. (a) wet synthetic Alq₃, (b) Sublimation purified Alq₃ after wet synthesis 34

Fig. 18 HR-XRD data of Alq₃. (a) Alq₃ which volatilized ethanol at room temperature, (b) Alq₃ which volatilized ethanol by heat treatment at 65 °C 35

Fig. 19 HR-XRD data of Alq₃ phase comparison 36

Fig. 20 SEM image of Alq₃ I(a) bare powder, (b, c, d) Image of Alq₃ after ethanol treatment 37

Fig. 21 HR-XRD data of Alq₃ crystals isothermally heat-treated at 100°C .. 40

Fig. 22 SEM image of heat treated ITO surface after 24h (4mol%) 41

Fig. 23 (a) Alq₃ particle behavior at 1mol% concentration, (b) Alq₃ particle behavior at 4mol% concentration 42

Fig. 24 Energy diagram of Thermally Activated Delayed Fluorescence[33] ... 46

Fig. 25 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [C₂mim][BF₄] 49

Fig. 26 HR-XRD data of doped Alq₃ crystal. (a)[C₁₂mim][TFSI] doped Alq₃ crystal and (b)[C₂mim][BF₄] doped Alq₃ crystal 52

Fig. 27 PL data of doped Alq₃ crystal 54

Fig. 28 Raman data(600~100cm⁻¹) of doped Alq₃ crystal 55

Fig. 29 (a)Raman data of Alq₃ crystals doped with [C₁₂mim][TFSI], (b)Raman data of Alq₃ crystals doped with [C₂mim][BF₄] 56

Fig. 30 J-V curve of EOD device according to doping concentration[35] 58

Fig. 31 J-V curve of HOD device according to doping concentration[35] (a)[C₁₂mim][TFSI] doped HOD device and (b)[C₂mim][BF₄] doped HOD device 59

Fig. 32 OLED device structure schematic 60

Abstract

Alq₃ Crystal Growth in [C₁₂mim][TFSI] with Additional Charge and Modification of Properties through Ionic Liquid Doping

Ji Min Seo

Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Previous studies have reported that Alq₃ single crystals have been reported to show growth shape instead of equilibrium shape during isothermal crystallization in ionic liquids. In addition, Alq₃, which is currently used as a green emitter for OLED application, is used by being doped, quinacridone derivatives, and carbazole derivatives. In this study, two experiments were conducted to understand the effects of additional charge on the detailed growth mechanism of Alq₃ and to determine the effect of a small amount of ionic liquid doping on the optical and electrical properties of Alq₃.

The first experiment is designed to identify the charge effect on the growth mechanism of Alq₃ crystal within voltaic cell configuration with ionic liquids electrolyte. [C₁₂mim][TFSI] was used as the ionic liquid. The concentration of the solution was fixed at 1 mol%. The electrodes were made of ITO coated glass and stainless steel. In order to confirm the difference in electronegativity between the two electrodes, the voltage was measured by inserting the electrode into [C₁₂mim][TFSI] of 12g without adding Alq₃. After 1 hour, the voltage stabilized to 0.12V. When Alq₃ was added, particles were expected to affect the charge flow. 1 mol% Alq₃ was added to the ionic liquid and voltage measurement was performed. Immediately after connecting the two electrodes, the voltage dropped rapidly from 0.15V to 0.10V, and the voltage drop rate gradually decreased and the voltage dropped continuously further below 0.1V. Thereafter, 1 mol% Alq₃ was crystallized isothermally at 100°C for 2 minutes, 10 minutes, 1 hour, 3 hours, 6 hours and 24 hours under an electrically connected electrode. For less than 10 minutes, black spots with irregularly shaped crystals were observed in the ITO electrode. After 10 minutes, nucleation of all Alq₃ was

completed and crystal growth occurred. The overall growth aspect was similar to self-assembled crystal growth in colloids. Various crystals with different crystal density, size, and shape were obtained according to the surface charge and growth time. Our new approach is promising because each specific structure of Alq₃ can be applied to specific suitable device applications by precisely controlling isomer formation, crystal structure, and morphology of Alq₃ crystals.

The second experiment was conducted to verify the ionic liquid doping effect on Alq₃ growth. [C₁₂mim][TFSI] and [C₂mim][BF₄] were used as ionic liquids. 30, 50, 100, and 150 ppm of [C₁₂mim][TFSI] was doped to Alq₃ and 30, 50, 100, and 150 ppm of [C₂mim][BF₄] was doped to Alq₃. As the doping concentration increased, the PL concentration increased, and then the intensity decreased after passing a certain critical concentration. In the Raman spectrum, the wavelength of the Alq₃ quinoline shifted toward a lower electron density. To confirm the effect of doping on each material, a hole-only device and an electron-only device were prepared and the change of optical and electrical properties were investigated. When the ionic liquid was doped, the homo level and lumo level of each material were changed. We can control the energy level of OLED materials using ppm level ionic liquids doping without relatively huge amounts of Ir complex dopant. When our new approach is adapted to OLED device fabrications, the cost and efficiency problems will be solved at the same time via a replacing the expensive Ir complex dopant.

Abstract

전하를 이용한 [C₁₂mim][TFSI]내의 Alq₃결정 성장 및 이온성 액체 도핑을 통한 특성 변화

Ji Min Seo

Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

이전의 연구는 Alq₃ 단결정이 이온성 액체에서 등온 결정화되는 동안 평형 형태 대신 성장 형태를 나타내는 것으로 보고되었다. 또한, 현재 녹색 발광체로 사용되는 Alq₃는 도핑되어 사용되거나 quinacridone 유도체, carbazole 유도체 등이 보고되고 있다. 본 연구에서는 Alq₃의 상세한 성장 메커니즘에 대해 추가 전하의 영향을 이해하고 이온성 액체를 도핑하였을 때 Alq₃의 특성 변화를 파악하기 위하여 두 가지 연구를 진행하였다.

첫 번째 실험은 이온성 액체 전해질을 사용하여 구성된 볼타 셀 내에서 Alq₃결정의 성장 메커니즘에 대한 전하 효과를 분석하기 위하여 설계하였다. 이온성 액체는 [C₁₂mim][TFSI]를 사용하였다. 용액의 농도는 1mol%로 고정하였다. 전극은 ITO 코팅 유리 및 스테인레스 스틸이다. 두 전극 사이의 전기음성도 차이를 확인하기 위하여 Alq₃를 첨가하지 않고 전극을 12g의 [C₁₂mim][TFSI]에 삽입하여 전압을 측정하였다. 1시간 후, 전압은 0.12V로 안정화되었다. Alq₃가 첨가되었을 때, 입자가 전하 흐름에 영향을 미칠 것으로 예상되었다. 때문에 이온성 액체에 1mol% Alq₃를 첨가하고 전압 측정을 수행하였다. 두 전극을 연결 한 직후, 전압은 0.15V에서 0.10V로 급격히 떨어지고 전압 강하율은 점차 감소하고 전압은 0.1V 아래로 계속 떨어졌다. 그 후, 1mol% Alq₃을 100°C에서 2분, 10분, 1시간, 3시간, 6시간, 24시간동안 등온 결정화시켰다. 10분 미만에서는 불규칙한 형상의 결정을 갖는 검은 반점이 ITO 전극에서 관찰되었다. 10분 후, 모든 Alq₃의 핵 생성이 완료되었고 결정 성장이 일어났다. 전체 성장 측면은 콜로이드에서의 자기-조립 된 결정 성장과 유사하였다. 표면 전하와 성장 시간에 따라 결정 밀도, 크기 및 모양이 다른 다양한 결정이 얻어졌다. 이성질체 형성, 결정 구조 및 Alq₃결정의 형태를 정확하게 제어하여 특정 적합한 장치 응용 분야에 적용될 수 있기 때문에 우리의 새로운 접근 방식은 유망하다.

이온성 액체 [C₁₂mim][TFSI]와 [C₂mim][BF₄]가 Alq₃의 특성 변화에 미치는 도핑 효과

를 확인하기 위하여 두 번째 실험을 수행하였다. 30, 50, 100, 150ppm의 $[C_{12}mim][TFSI]$ 를 Alq_3 에 도핑하였고 30, 50, 100, 150ppm의 $[C_2mim][BF_4]$ 을 Alq_3 에 도핑하였다. 도핑 농도가 증가함에 따라, PL 강도가 증가한 후, 특정 임계 농도를 통한 후에 강도가 감소하였다. 라만 스펙트럼에서 Alq_3 퀵놀린의 파장은 더 낮은 전자 밀도 쪽으로 이동하였다. 각 물질에 대한 도핑 효과를 확인하기 위하여 홀 전용 장치(HOD) 및 전자 전용 장치(EOD)를 준비하고 광학적 및 전기적 특성 변화를 조사하였다. 이온성 액체가 도핑되었을 때, 각 물질의 HOMO 레벨 및 LUMO 레벨이 변경되었다. 상대적으로 많은 양의 Ir 도펀트가 아닌 ppm수준의 이온성 액체 도핑을 사용하여 OLED 재료의 에너지 수준을 제어 할 수 있었다. 우리의 새로운 접근법이 OLED 장치 제조에 적용되면, 고가의 Ir 도펀트를 대체함으로써 비용 및 효율 문제가 동시에 해결 될 것이다.

I 서론

최근 차세대 디스플레이로 떠오르고 있는 OLED(Organic Light Emitting Diodes: 유기 발광 다이오드, 혹은 유기 EL)는 유기 화합물을 기반으로 한 발광 소자의 일종으로, Backlight가 필요 하지 않는 특징 때문에 더욱 얇은 디스플레이 제작이 가능하며, flexible 디스플레이를 제작할 수 있다. 하지만 기존의 유기 반도체 소자 고순도 정제법인 승화 정제법의 경우 공정이 복잡하며, 수율이 매우 낮아 제작 단가가 비싸다는 단점을 가진다. 현재 주목받는 이온성 액체를 이용한 유기 물질 정제법은 OLED에 들어가는 유기발광 소재를 저비용으로 대량 정제할 수 있는 기술이다. 이 기술은 이온성 액체에 대한 용해도 차이, 유기발광 소재와 불순물 간의 승화점 차이를 이용하여 정제하는 기술이다. 승화 정제법과 달리 단 한 번의 공정으로 정제 과정이 완료되며 비휘발성 성질로 고진공 시스템을 사용하지 않을 수 있고 수작업도 필요 없다는 장점이 있다.

이온성 액체는 넓은 온도 범위에서 액체 상태를 유지한다. 증기압이 거의 0(ZERO)에 가까워 고온, 진공 중에서도 액상으로 안정하게 존재한다. 화학적으로도 안정하며 비휘발성이기 때문에 유기물인데도 불구하고 불연성이다[1]. 사용 목적에 따라 음이온과 양이온을 조합하여 설계할 수 있어 “Designer Solvent”로 불리기도 한다. 그래서 각각의 음이온과 양이온의 특성을 파악하는 것이 중요하다. 음이온의 경우 분해 온도는 $[TFSI]^- > [PF_6]^- \sim [BF_4]^- > Cl^-$ 이다[2]. 또한, 용액의 소수성은 음이온과 양이온의 영향을 받지만, 음이온의 영향이 더 크다. 음이온에 F 원소가 많을수록 소수성이 증가한다[3]. 양이온은 Morpholinium, Imidazolium, quaternary ammonium, quaternary phosphonium 등이 있다. 양이온은 alkyl chain의 길이에 따라 특성이 달라진다. 알킬 치환기가 길어질수록 van der Waal's에 의한 interaction이 증가하여 점도가 증가하지만 haloaluminat 계 이온성 액체는 알킬 치환기에 의한 높은 비대칭성에 의해 점도를 낮춘다. 음이온의 크기는 점도에 큰 영향을 주지 않는다. 그중에서도 이미다졸 양이온은 높은 대칭성과 짧은 치환기로 열적 안정성이 높다. 이미다졸은 방향족 헤테로 고리

화합물로서 알칼로이드에 속하며 화학식은 $C_3H_4N_2$ 이다. 이미다졸은 2개의 N 원자가 존재하는데 이 중 하나에 H 원자가 치환할 수 있다. 하나의 N원자에 protonation 또는 substitution 되어 이미다졸 염이 형성된다. 이때 대칭성이 높을수록 일정한 배열로 적층이 가능해져 용융점이 높아지고, 대칭성이 낮아지면 반대로 낮아진다. 하지만 10개 이상의 C 원자가 붙을 경우에는 원자끼리 van der Waal's 힘이 작용하여 탄소의 수가 증가할수록 용융점이 높아진다[3,4].

Alq_3 는 1987년 Tang과 VanSlyke에 의해 발견된 물질로 우수한 EL 특성과 고효율, 저전압에서 높은 밝기를 가지는 유기재료이다[5]. 하지만 결정 상태의 전자적, 광학적 특성에 관한 연구가 부족하다. Alq_3 는 두 개의 이성질체가 존재한다. Fig. 1은 Alq_3 의 이성질체 분자구조를 나타낸 것이다.

Alq_3 의 결정상은 2000년도에 M. Brinkmann et al. 에 의하여 α -, β -, γ - Alq_3 가 발견되었고[6], 2002년에는 M. Cölle et al. 에 의해 δ - Alq_3 이 발견 되었다[7]. 그리고 최근에 발견된 상은 2005년 M. Rajeswaran et al. 가 발견한 ϵ - Alq_3 이다[8]. Fig. 2. 는 M. Rajeswaran et al. 가 정리한 5개 상의 XRD 자료이다[9].

이온성 액체 내 Alq_3 결정 성장 메커니즘을 이해하기 위해, 표면 전하 영향에 따라 유도된 전하가 Alq_3 결정 성장 형태에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 Alq_3 에 이온성 액체가 소량 첨가되었을 때 변화하는 광학적 특성을 조사하고자 한다.

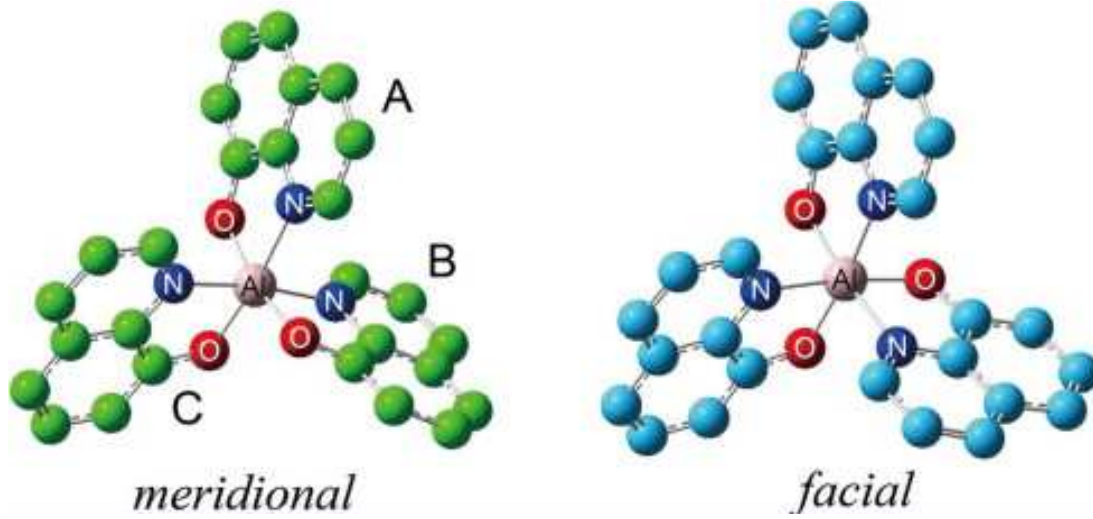


Fig. 1. Isomeric of Alq_3 [10]

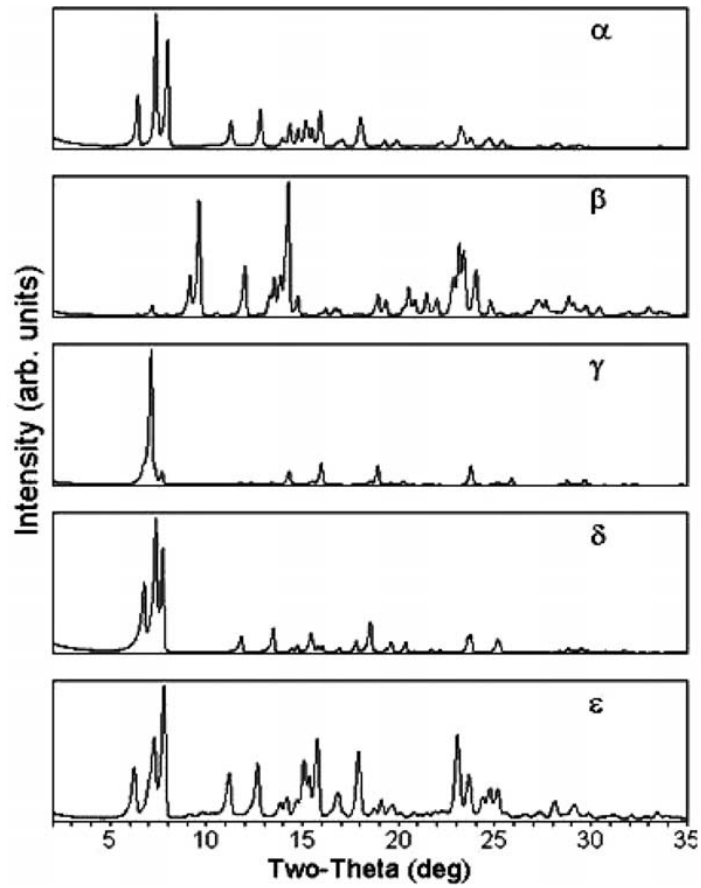


Fig. 2. Room-temperature X-ray powder diffraction patterns for α , β , γ , δ , and ϵ Alq₃[11]

II 이론적 배경

A. 결정 성장 이론[12]

핵 생성에는 Homogeneous nucleation과 Heterogeneous nucleation이 존재한다. Homogeneous nucleation은 순물질에서 상이 석출되어야 하며, 불순물이 존재하지 않아야 한다. 동시 다발적으로 핵이 여러 개 생성되어 계면 에너지가 크다. 또한, 화학적으로 균일하고 구조적 결함이 없어야 한다. Heterogeneous nucleation은 구형 모자와 같은 embryo가 mole 벽이나 불순물, 전위, 결정립계 등의 구조적으로 불균일한 곳에서 나타나는 반응이다. 고상의 형성으로 인한 자유에너지 변화($\Delta G=G_2-G_1$)는 다음 식과 같다.

$$\Delta G = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL} \quad \dots\dots\dots(\text{식 1.1})$$

G 는 자유에너지, V 는 부피, A 는 면적 γ 는 계면에너지, 아래 첨자에서 S 는 고상, L 은 액상, V 는 기상이다. 만일 γ_{SL} 이 등방성이라면 즉 모든 방향으로 일정하다면, 이 최소의 과잉 에너지를 갖는 형상은 반지름 r 인 구의 형태가 된다. 따라서 식 1.1은 다음과 식 1.2와 같이 된다.

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad \dots\dots\dots(\text{식 1.2})$$

이것은 Fig. 3에 나타내었다. r 의 값이 작은 경우에는 계면에너지 항의 r 의 제곱이 체적 자유에너지 항의 r 의 3승보다 크므로 계면 에너지 항이 우세하게 되어 작은 고상 입자의 생성은 항상 자유에너지의 증가를 초래한다. 녹는점 이하의 온도에서도 준안정 상태의 액상을 무한히 유지될 수 있는 것은 이러한 자유에너지의 증가 때문이다. 과잉 자유에너지가 최대가 되는 고상의 반지름 r^* 가 존재하는데, 만일 $r < r^*$ 이면, 고상이 용해되어 계의 자유에너지가 낮아지게 될 것이고, $r > r^*$ 이면 계의 자유에너지는 고상이 성장함에 따라 낮아질 것이다. r^* 값은 식 1.2를 미분하여 구할 수 있다(식 1.3).

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \dots\dots\dots(\text{식 1.3})$$

따라서 ΔG^* 값은 식1.4와 같다.

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi r_{SL}^3 T_m^2}{3L_V^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2} \dots\dots\dots(\text{식 1.4})$$

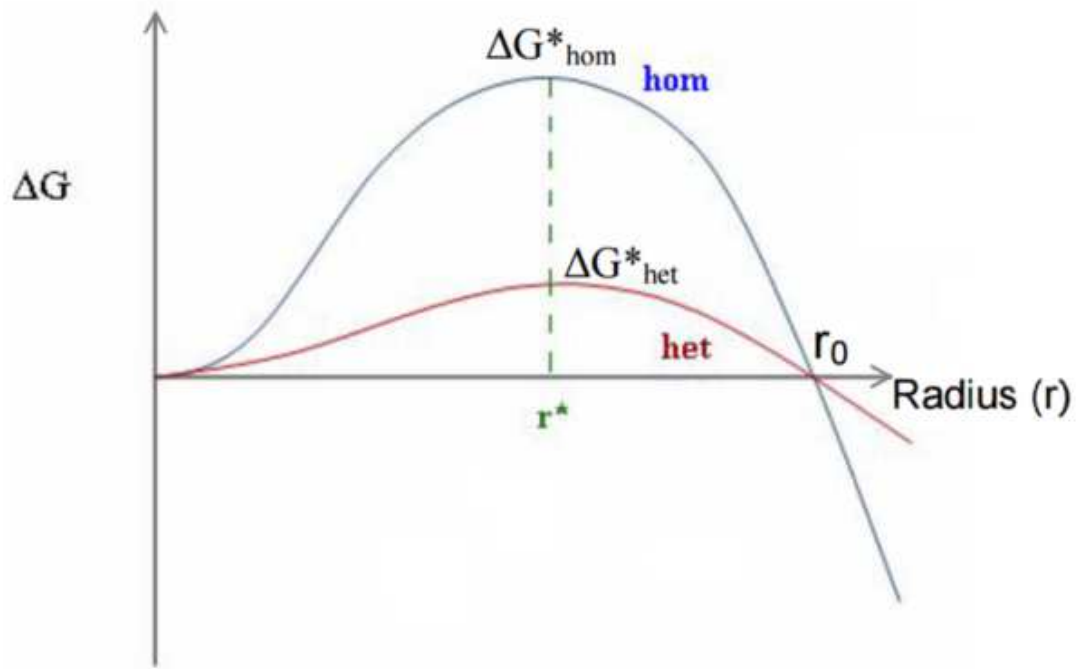


Fig. 3. Gibbs free energy change during nucleation

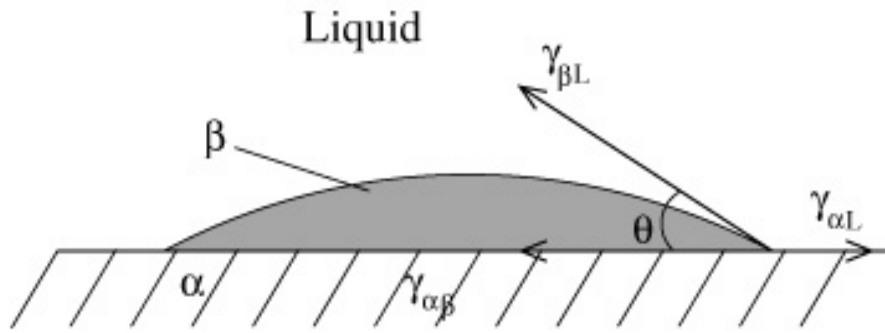


Fig. 4. Heterogeneous nucleation of spherical cap on a flat mold wall [13]

B. SCLC(Space Charge Limited Current)

space charge 즉, 공간 전하는 과도한 전하를 별개의 점과 같은 전하가 아닌 공간의 영역에 분포된 연속 전하로 취급하는 개념이다. 일반적으로 고체가 금속과 Ohmic contact(옴 접촉)가 발생하는 경우 전류는 공간 전하의 반발에 의해 전압의 제공에 비례하여 흐르게 된다. 이를 space charge limited current라고 부른다.

진공관 내부의 SCLC는 가장 먼저 Clement D. Child 가 1911년에 child' s law를 통해 관계식을 알렸다(식 2.1). J는 전류 밀도,

$$J = \frac{4\epsilon_0}{9} \left(\frac{2e}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{d^2} \dots\dots\dots(\text{식 2.1})$$

하지만 진공관이 아닌 유전체와 같은 여러 고체 내에서 SCLC의 거동은 Mott Gurney equation(식 2.2)에 의해 다르게 표현된다. Child' s Law의 연속방정식에서 고체 내부 확산에 대한 항을 추가했다.

$$J = \frac{9}{8} \epsilon\mu \frac{V^2}{d^3} \dots\dots\dots(\text{식 2.2})$$

J는 전류 밀도, ε은 고체의 유전율, V는 인가된 전압, L은 두께이다. 이 법칙을 적용하기 위해서는 하나의 유형의 전하 캐리어, 즉 전자 또는 정공만이 존재해야 한다. SCLC 법칙에 따르면 전류 밀도는 외부 구동 전압의 제공에 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 실제로는 낮은 구동 전압에서 트랩의 존재 때문에 전류가 일반적으로 SCLC 값보다 낮다. 트랩은 잔류 불순물 및 분자 형태의 장애 등으로부터 나타난다. 일반적으로 트랩 전하는 이동할 수 없으므로 전류에 기여하지 않는다. 매우 작은 전압에서는 전극으로부터 전하가 거의 주입되지 않기 때문에 전류는 벌크에서 열적으로 발생된 자유 전하의 이동으로 결정되는데 이 영역이 Ohmic 영역이다[14].

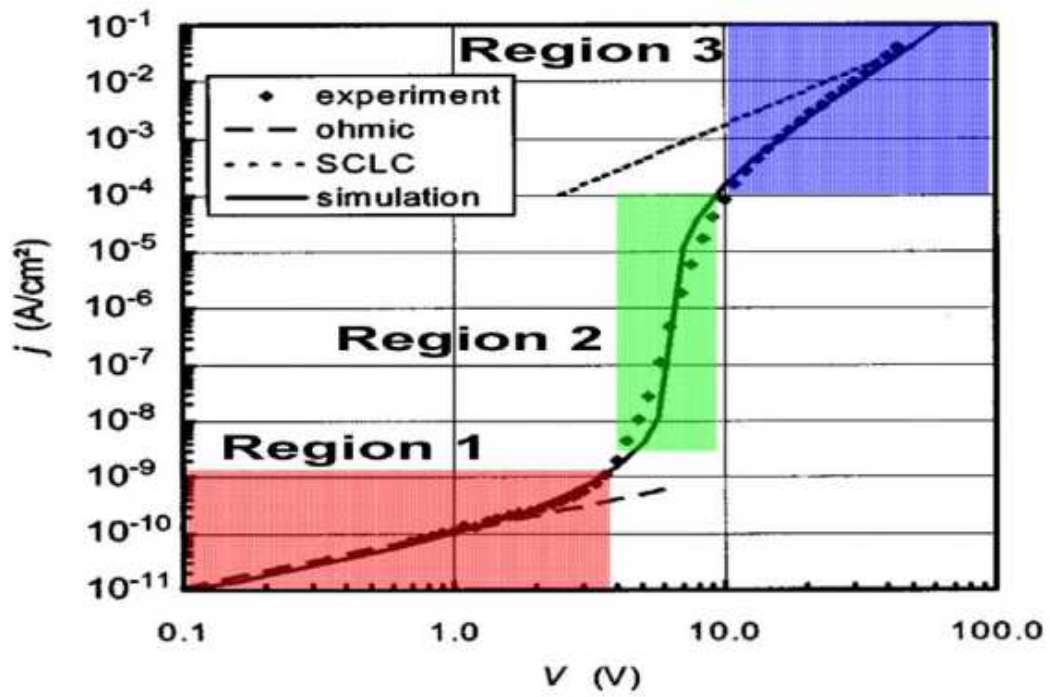


Fig. 5. Current density in a single layer hole only device[14]

C. 평형과 성장 형태[15]

입자 모양은 두 가지 요인, 평형 및 성장 형태에 의해 결정된다. 표면의 자유 에너지가 최소일 때 평형 형태를 가지며 Wulff plot 또는 γ plot으로 나타낼 수 있다(Fig. 6). Fig. 6(a)에 나온 Wulff plot는 액체와 고체 물질의 혼합물에 의해 결정된 비 표면 자유 에너지의 polar diagram이다. 평형 모양은 모든 평면을 표면 에너지의 반경 벡터에 수직으로 그리고 가장 안쪽을 감싸서 생성된다. 예리한 cusp는 특정 면이 다른 면보다 훨씬 낮은 자유 에너지를 가진다. cusp의 선명도는 원자 규모의 표면 거칠기와 관련이 있다. 표면 A는 γ_A 에서 가장 낮은 표면 자유 에너지를 가지며, 표면 B는 각도 θ 만큼 기울어지고 γ_B 의 표면 자유 에너지를 갖는다. γ_A 와 γ_B 의 차이는 A 표면의 스텝 에너지이다(Fig. 6(c)). 따라서 뾰족한 표면은 면이 잘 발달 된 표면에서 높은 스텝 에너지와 낮은 스텝 밀도를 가진다. 성장 형태는 각 방향에서 가장 낮은 성장을 가진 면에 의해 결정된다(Elwell & Scheel, 1975). 각 면의 성장 속도는 원자 규모의 표면 구조에 의해 결정된다. 일반적으로, 결정 성장 공정 동안 액상은 결정 표면에 흡착, 표면 위 확산, 표면상의 스텝에 부착, 스텝에 따라 확산, 꼬임에 의해 결정 내로 통합되는 과정이 예상된다. 표면이 원자적으로 거칠어지면 스텝과 꼬임의 밀도가 높아 결정에 이온 통합률이 높아진다. 따라서 잘 발달 된 표면은 원자적으로 매끄러운 구조와 낮은 성장 속도를 가진다. 용매 또는 용매 자체에 용해된 물질의 흡착은 표면 거칠기를 변화시키거나 성장 부위를 충전함으로써 성장 속도에 영향을 미친다. 입자 모양은 과포화 정도에 영향을 받는다. 과포화도가 낮은 환경에서는 성장률에 큰 차이가 있으며 독특한 형태의 입자가 발생한다. 높은 과포화도에서는 많은 면이 거의 같은 성장속도를 가지며 입자는 등변의 둥근 모양을 갖는다.

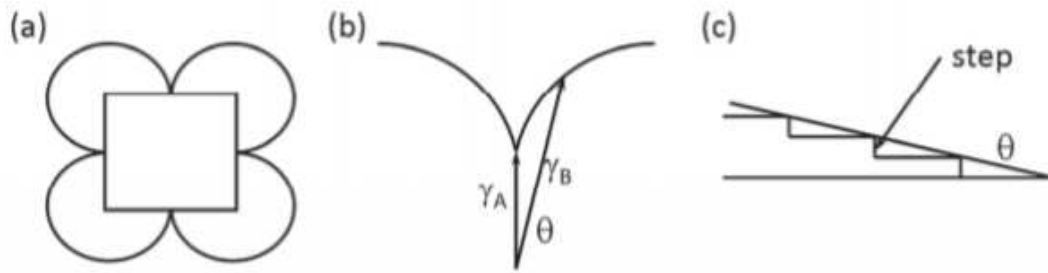


Fig. 6. The equilibrium form is derived from (a) the Wulff plot, (b) the depth of cusp is related to the value of surface free energies (γ_A and γ_B) and (c) the energy of steps on surface A is related to the difference $\gamma_B \rightarrow \gamma_A$ [15]

D. colloidal crystal

콜로이드 결정(colloidal crystal)은 단 분산성 콜로이드 입자가 자기조립을 통하여 2차원 혹은 3차원의 주기적인 배열을 이룬 구조체이다[16-17]. 콜로이드 분산계는 약 10마이크로미터 이하의 크기를 갖는 고체 입자들이 서로 응집되지 않고 안정한 혼합액을 이루며 액체 속에 퍼져있는 분산액을 지칭한다[18]. 콜로이드 분산계는 거시적으로는 균일한 상으로 인식되지만, 미시적으로는 서로 다른 두 상이 섞여 있는 다상계로써 브라운 운동이나 틴들 현상과 같은 고유한 특성을 나타낸다[18]. 콜로이드를 구성하는 고체 미립자들이 액체와 균일하게 섞여 있는 안정한 콜로이드 분산계를 형성하기 위하여 입자 상호 간에 응집되지 않고 중력에 의해 침강하지 않도록 유지하는 것이 중요하다[18]. 출발 물질의 반복적 가수분해와 축합중합반응 등을 통하여 단 분산 입자를 형성시키는 방법과 콜로이드 분산액에 전해질을 첨가하거나 입자 표면에 음이나 양의 하전층을 유도할 수 있는 기능을 부여하는 방법으로 입자 간 반발력을 유도하는 정전기적 안정화 방식 등이 있다.

콜로이드 결정화에 대한 이론은 Lamer & Dinegar의 핵생성 성장 이론과 Bogush and Zukoski의 이론이 있다. Fig. 7는 Lamer & Dinegar의 균질 핵 생성 및 성장 diagram이다[19]. monomer의 농도는 과포화점에 도달 할 때까지 점진적으로 증가한다. 과포화는 최종적으로 임계 값에 도달하는데, 이는 시스템이 에너지 장벽을 극복하기에 충분한 에너지를 포함하고 있음을 의미한다. 따라서 반응 용액 전체에 걸쳐 균일한 핵 생성이 언제라도 일어날 수 있다. 다수 핵이 동시에 형성되고 핵생성이 불가능한 지점에서의 monomer 농도는 급격하게 떨어진다. 마지막으로 모든 핵이 동시에 자라며, 그들의 성장 시간이 동일하기 때문에 입자의 크기분포는 매우 좁다[20].

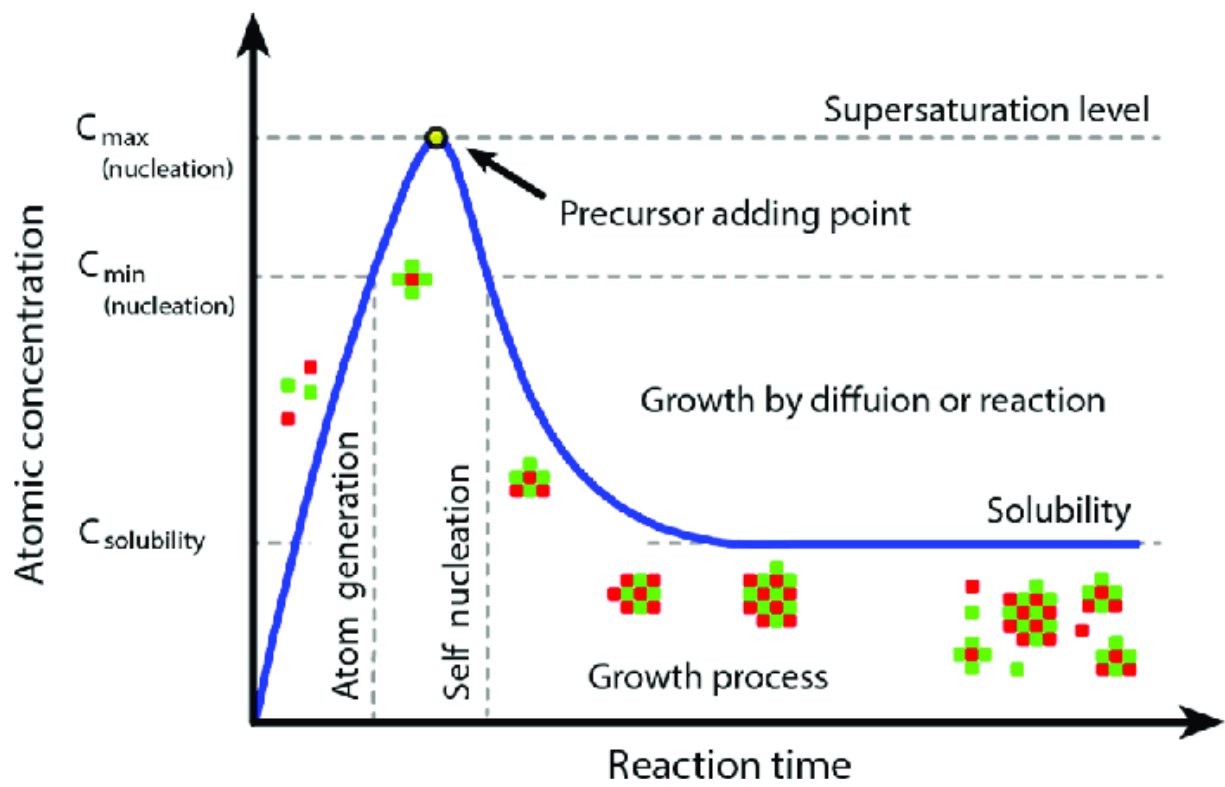


Fig. 7. La Mer diagram for the generation of atoms, nucleation, and subsequent growth of colloidal systems (LaMer and Dinegar, 1950)[19]

III 전하를 이용한 이온성 액체 내 Alq₃결정 성장

A. 서론

비정질 상태의 유기 반도체 소자는 온도가 쉽게 상승하며 분자 간의 낮은 결합 에너지 때문에 전하 이동도가 현저히 저하되는 단점이 있다[21]. 하지만 결정 상태의 유기 반도체를 제작 활용하게 되면 높은 규칙적 결정 배열, 높은 전하 이동도, 높은 열 안정성을 가지게 된다[22]. 이와 같은 이유로 유기 재료인 Alq₃를 OLED에 적용하기 위해서는 크기와 형태 등을 제어해야 할 필요성이 있다.

Alq₃의 molecular packing 연구에 따르면 분자 사이 거리가 짧아질수록 전하 이동도가 높아진다. δ-Alq₃상의 Alq₃는 리간드 거리가 3.4Å으로 다른 상보다 짧지만 좁은 온도 범위 때문에 순수한 δ-Alq₃를 얻기 어렵다[6-7]. 하지만 최근 박세연 박사가 발표한 논문에 의하면 180°C에서도 순수한 δ-Alq₃을 얻을 수 있었고[23], [24]에서는 Alq₃ 표면 전하에 따라 결정의 밀도, 결정 모양, 입자 크기 등이 달라졌음을 알 수 있다.

이에 착안하여 이온성 액체 내에서 Alq₃결정을 성장시킬 때 표면 전하에 따라 달라지는 Alq₃결정 모양을 관찰하고 고찰하였다.

B. 실험 방법

연구에 사용된 이온성 액체는 Fig. 8에 나타낸 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide($[C_{12}mim][TFSI]$, JSI, 99%)이었다. 이미다졸계 양이온은 높은 열 안정성을 가지기 때문에 열처리 온도를 올릴 수 있는 장점이 있다. $[TFSI]$ 음이온은 강한 소수성 특성을 가지기 때문에 수분에 약한 OLED 재료의 열화를 줄이는 효과가 있다. OLED 재료는 Fig. 9에 나타낸 Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium, (Alq_3 , jilin, 99%)를 사용하였다. Fig. 9(a)는 Alq_3 의 구조를 보여주고 있는데 Al을 중심으로 8-hydroxyquinoline 3개가 리간드 결합으로 연결되어 있다. Fig. 9(b)는 bare 상태의 Alq_3 의 미세구조를 보여준다. Alq_3 는 긴 막대형태의 평형모양을 가진다는 것이 잘 알려져 있다[25].

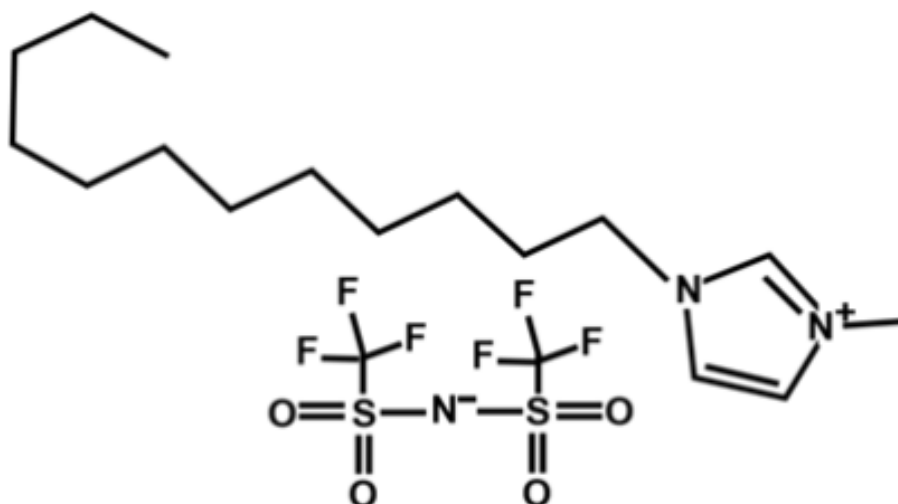


Fig. 8. 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide,
[C₁₂mim][TFSI]

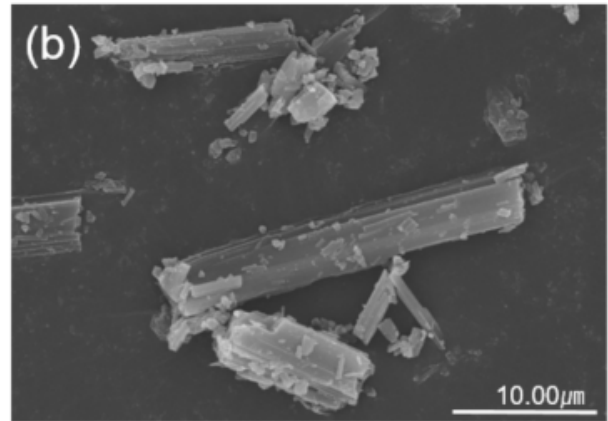
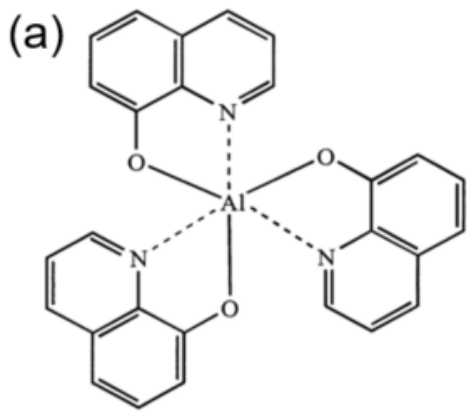


Fig.9. Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium. (a) molecular structure, (b) SEM Image of Alq3 Powder

Alq_3 결정 성장에 미치는 전하의 효과를 확인하기 위하여 Fig. 10(a)과 같은 볼타전지 셀을 제작하여 진행하였다. 모든 실험은 오염, 물질 변성 등을 방지하기 위하여 Glove box 내 아르곤 분위기로 진행하였다. 이온성 액체와 Alq_3 혼합용액의 온도는 $100^\circ C$ 로 고정하였다. OLED 발광 재료인 Alq_3 는 $[C_{12}mim][TFSI]$ 용액 12g에 1.0mol%를 첨가하여 자석 교반기를 통해 45분 동안 혼합하였다. 용액은 heating mantel을 이용하여 상온에서부터 $100^\circ C$ 까지 $5^\circ C/min$ 속도로 열처리하였다. 용액 온도가 $100^\circ C$ 에 도달하게 되면 전극을 넣어주었다. 전극으로는 $ITO(10\Omega/\square, JMC\ glass)$ 와 Stainless steel(SUS303, POSCO)을 각각 사용하였으며, 크기는 $20 \times 50mm^2$, 두께는 1mm이었다. 전극 고정을 위한 볼타전지 셀 장비는 직접 설계·제작한 장비로 절연성과 내열성을 갖는 테프론과 열전도가 좋은 알루미늄을 사용하여 제작하였다. 전극 사이의 거리는 13mm로 고정하였다. 각 전극 사이에 전선(1 \emptyset)을 연결하여 자발적 산화-환원 반응에서 발생하는 전하가 결정 성장에 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다. 전선과 전극의 연결은 접촉 저항을 최소화하기 위하여 실버 페이스트와 동 테이프를 사용하였다 Fig. 10(b). 열처리 시간은 전극을 넣은 직후부터 측정하였다. 열처리가 끝난 후 ITO 전극 위에 형성된 석출 상은 이온성 액체와 Alq_3 결정이 혼합되어 있다. Isopropyl alcohol(IPA)를 사용하여 $[C_{12}mim][TFSI]$ 와 Alq_3 결정을 분리하였다. 분리된 Alq_3 결정은 대류형 오븐에서 $60^\circ C$, 24h 동안 건조하여 최종 시편을 얻었다.

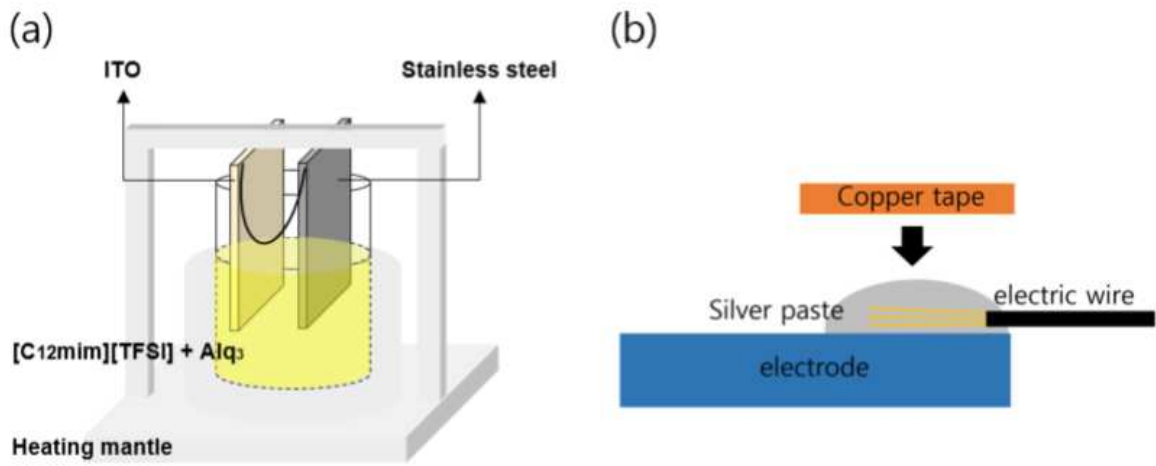


Fig. 10. (a) Process system of crystal growth by surface charge, (b) Wire and electrode connection cross section

본 실험에 앞서 impedance analyzer(SI 1255, Solartron)를 이용하여 산화-환원 반응에 대한 전위차를 시간에 따라 측정하였다. 두 기판 사이 형성되는 전압과 전류를 Volta' s cell의 원리를 기초로 하여 측정하였다. Alq₃결정의 유리온도, 녹는점, 엔탈피 등을 분석하기 위하여 Differential Scanning Calorimetry(DSC, DSC-PT10,LINSEIS)를 사용하여 열분석을 시행하였다. 기판 위에 형성된 Alq₃결정의 형태, 크기, 밀도를 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4800, HITACHI)를 사용하여 분석하였다. 성분 분석을 위해 energy dispersive X-ray spectrometer(EDS, eds6506, Oxford)를 사용하였다. Alq₃결정성은 high resolution X-ray diffractometer(HR-XRD, X' Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 사용하여 5° ~ 35° 범위에서 얻어진 회절 peak 으로부터 분석하였다.

C. 결과 및 고찰

열처리 전 Alq_3 결정상은 high resolution X-ray diffractometer(HR-XRD, X' Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 사용하여 $5^\circ \sim 35^\circ$ 범위에서 얻어진 회절 peak으로부터 확인하였으며 Fig. 11 bare powder에서는 α 상, β 상이 혼합되어있는 상태임을 확인할 수 있다[26]. OLED에서는 유기재료의 유리 전이온도가 낮을 경우 디바이스의 구동 중에 내부에서 발생하는 열에 의하여 재료의 결정화 및 응집 현상이 나타나 디바이스 휘도의 급격한 감소를 초래하기 때문에 유리전이온도 및 열분해온도 분석은 매우 중요하다. 이와 같은 이유로 초기 분말의 유리전이 온도, 녹는점, 엔탈피 등을 파악하기 위하여 Differential Scanning Calorimetry (DSC, DSC-PT10, LINSEIS)를 사용하여 분석하였다[27]. Fig. 12에서 열처리 전 Alq_3 의 유리전이온도는 $188^\circ C$, 녹는점은 $422.5^\circ C$ 이고 $351.4^\circ C$ 부터 상전이가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이 결과와 다른 논문[28]에 따르면 $180^\circ C$ 이상이 되어야 상변화가 활발하게 일어날 것으로 보인다. 그러나 이온성 액체 내에서는 상변화 온도와 나타나는 상이 매우 다르다는 연구결과도 있다 [23].

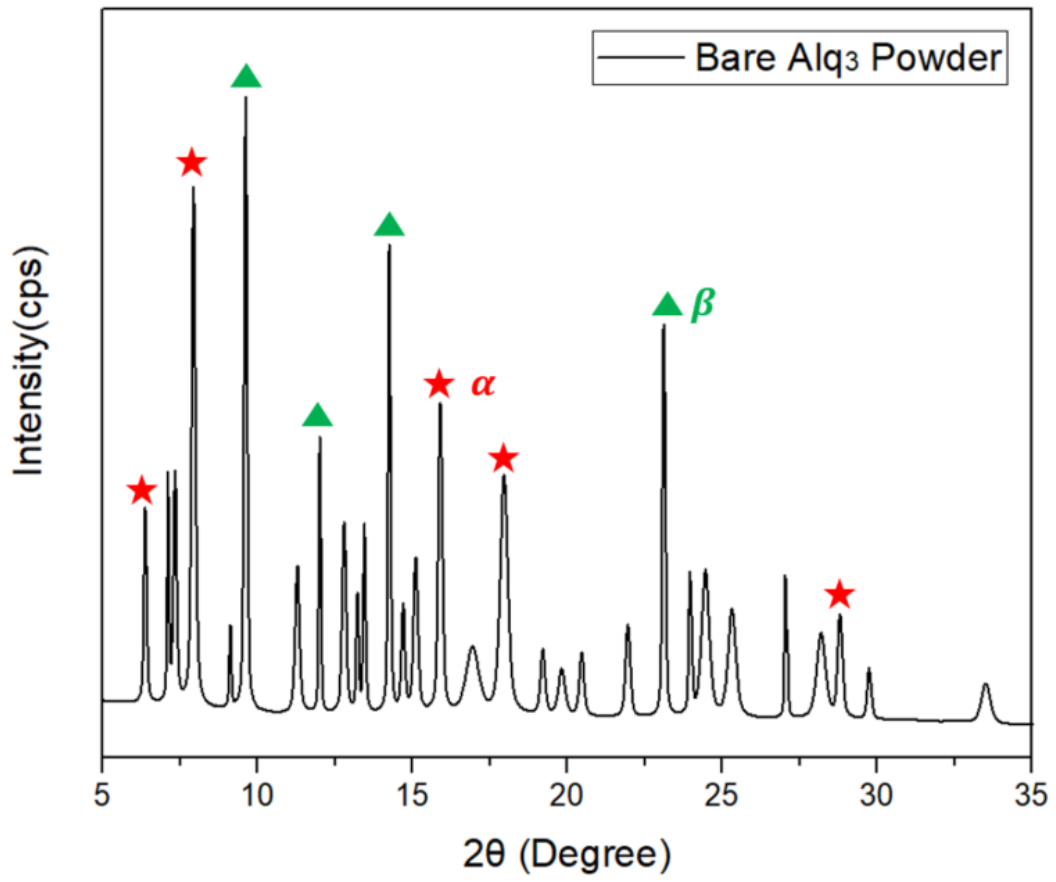


Fig. 11. HR_XRD data of bare Alq₃ powder

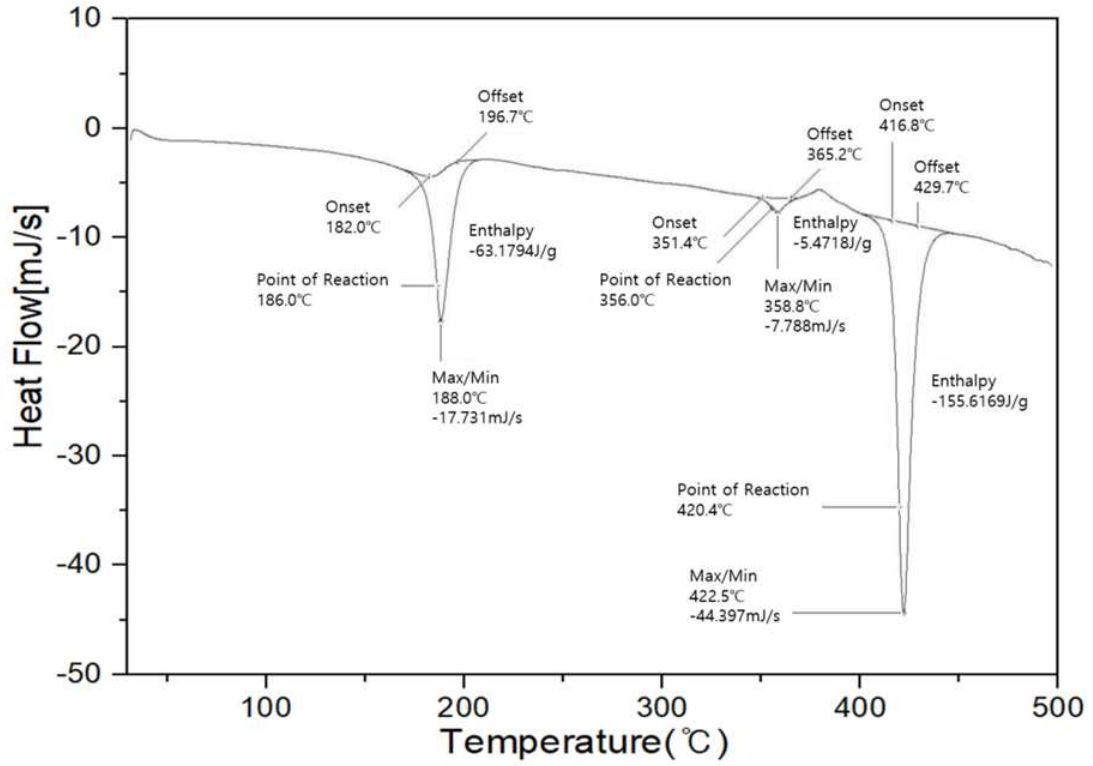


Fig. 12. DSC data of bare Alq₃ powder

각 연구 조건에서 전압이 유지되어야 전하의 지속적인 이동이 일어나고 전하의 영향에 의해 용액 내 Alq_3 결정 성장에 영향을 끼칠 것으로 예상하였기 때문에 사전 실험에서 열처리 시간에 따른 전압 변화 확인을 위하여 전압 측정을 하였다. 두 기판 사이 형성되는 전압은 Volta's cell의 원리를 기초로 하여 측정하였다. 첫 번째는 두 전극 사이의 전기음성도 차이를 파악하여 환원 극과 산화 극을 알고 이에 따른 전하 이동 경향을 파악하기 위해 진행하였다. 두 전극이 충분히 잠길 수 있을 정도의 양인 12g $[C_{12}mim][TFSI]$ 에 전극을 넣어주고 전압 측정을 하였으며, 산화 극과 환원 극을 확인하기 위하여 전압 측정 시 전압측정기의 전극을 바꾸어가며 측정하였다. 결과적으로 IT0 기판은 (+)극인 환원 극, 스테인리스 스틸은 (-)극인 산화 극으로 전기 음성도는 스테인리스 스틸이 IT0보다 작음을 알 수 있었다. 두 번째는 Alq_3 입자가 전하 이동에 영향을 끼칠 것으로 예상하고 1mol%의 Alq_3 를 혼합 후 전압 측정을 하였다. 이전 논문에 의하면 이온성 액체는 온도가 증가함에 따라 pH값이 산성으로 변하고, 이 결과는 양이온에서 C2-position의 탈 양성자화에 의한 것이다[29]. 이로 인해 이온성 액체 내에서 Alq_3 결정을 성장시키면 급격히 증가한 (-)전하가 edge에 집중되어 가장자리가 먼저 성장함을 알 수 있다[30]. 또한, 볼타 전지에서는 산화 환원 반응으로 전류가 흐르다가 시간이 지남에 따라 (+)극인 구리판에 미처 떨어져 나가지 못한 수소 기포와 아연이 뿅뿅하게 쌓이게 되고 전하의 흐름을 방해하여 전압이 크게 떨어지는 분극현상이 나타난다. 이 같은 이유로 Fig.13(a)의 경우는 이온성 액체 내의 온도가 올라감에 따라 수소 이온이 증가하여 전압이 떨어지다가 약 0.12V에서 안정화되는 그래프가 나온다. 볼타 전지에서 발생하는 수소 이온은 전해질 액체의 농도에 비례하여 발생하지만, 이온성 액체 내에서 발생하는 수소 이온은 볼타 전지에 비해 매우 적은 양으로 분극 현상이 느린 속도로 발생한다. 하지만 오랜 시간 후에는 산화극의 스테인리스 스틸에서 발생하는 Fe 이온이 환원 극에 점점 쌓이게 되어 전압이 0에 도달할 것을 예측할 수 있다. Fig. 13(b)의 경우는 10분 이내로 전압이 급격하게 떨어지며 이후에도 지속적으로 전압이 떨어지고 있는 현상을 발견할 수 있다. 이는 미량으로 발생하는 수소 이온과 Fe 이온뿐만 아니라 10분 동안 액체 내에서 Alq_3 결정 핵 생성이 일어나게 되고 환원 극에 Alq_3 결정이 성장하면서 전류의 흐름의 방해가 된다. 때문에 Fig. 13(a)보다 더 빠른 전압 강하 속도를 가지게 된다.

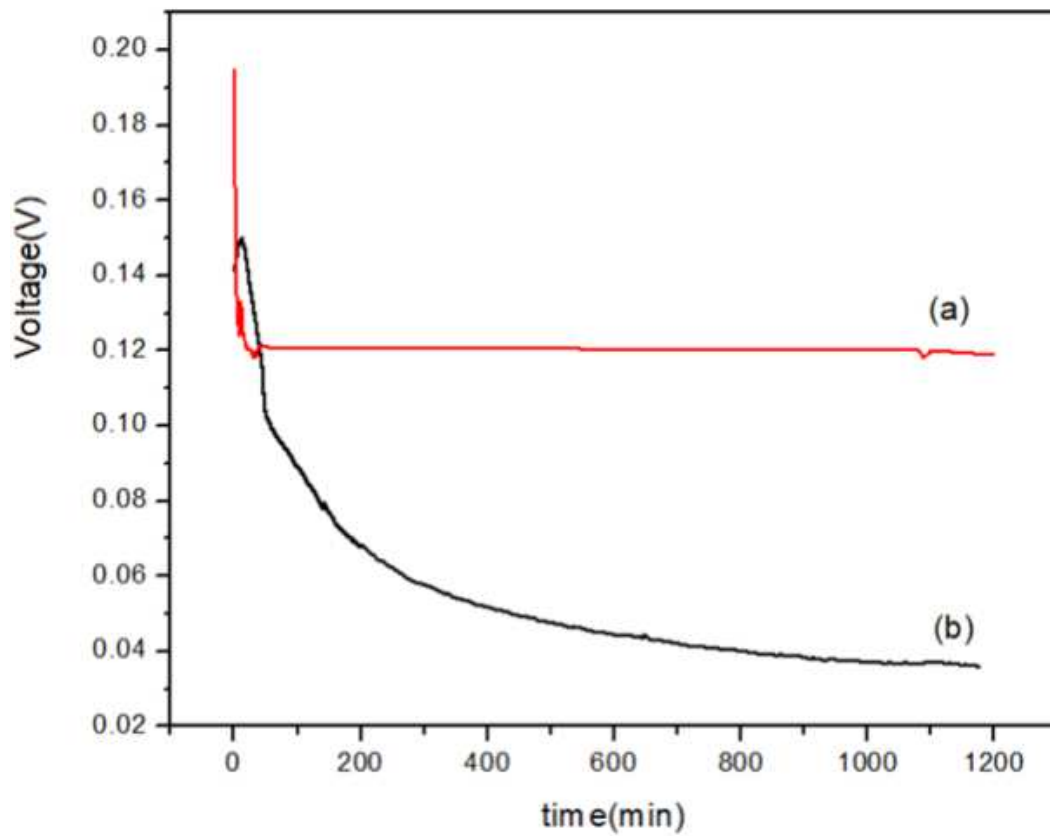


Fig. 13. (a) $[C_{12}mim][TFSI]$, $100^{\circ}C$, time-voltage graph, (b) $[C_{12}mim][TFSI]+Alq_3$ 1mol%, $100^{\circ}C$, time-voltage graph

Fig. 14는 $[C_{12}mim][TFSI]$ 에 1mol% Alq_3 를 혼합한 후 $100^\circ C$ 에서 용해한 이온성 액체 내 전극을 수직으로 세워 2분, 10분 동안 유지하였으며, 이때 기판 위에 형성된 Alq_3 결정의 형태, 크기, 밀도를 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, S-4800, HITACHI)로 관찰하였다. Fig. 14(a), (b)에서 유지시간 2분의 경우 검은 반점 부분이 나타났고 시간이 지남에 따라 사라짐을 확인하였다. 이를 확인하기 위해 EDS 분석을 진행하였다. 그 결과 Alq_3 성분은 밝은 중앙 부분에서 어두운 부분으로 갈수록 줄어들었고, ITO 기판의 성분인 Sn과 In은 늘어났다(Table. 1). 이는 밝은 중앙 부분은 Alq_3 가 성장하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 이유에는 여러 가지 가설을 제시한다. 첫 번째는 환원 극에서 나타난 변화이다. ITO 기판은 사전 실험을 통하여 환원 극임을 확인할 수 있었다. 산화 극에서 발생한 이온이 ITO기판 표면의 In이나 Sn과 반응하여 높이 변화가 생겼을 가능성이 있다. 두 번째 가설은 Alq_3 의 Charge와 ITO 기판의 oxygen vacancy 영향이다. ITO 기판 표면에는 oxygen vacancy가 존재하는데, oxygen vacancy 하나당 자유 전자 1개를 발생시키는 것은 잘 알려진 사실이다[31]. 또한 Alq_3 결정의 edge에 charge가 집중되어 성장한다고 보고되었다 [23]. 혼합하였을 때 oxygen vacancy에 존재하는 자유 전자가 Alq_3 결정 edge에 집중되었고 시간이 지남에 따라 ITO 기판과 Alq_3 결정의 상대적인 전자 개수 비가 커졌을 것이다. SEM 장비는 2차 전자를 관찰하는 장비이기 때문에 상대적으로 전자가 부족한 부분이 어둡게 보였을 것으로 해석할 수 있다.

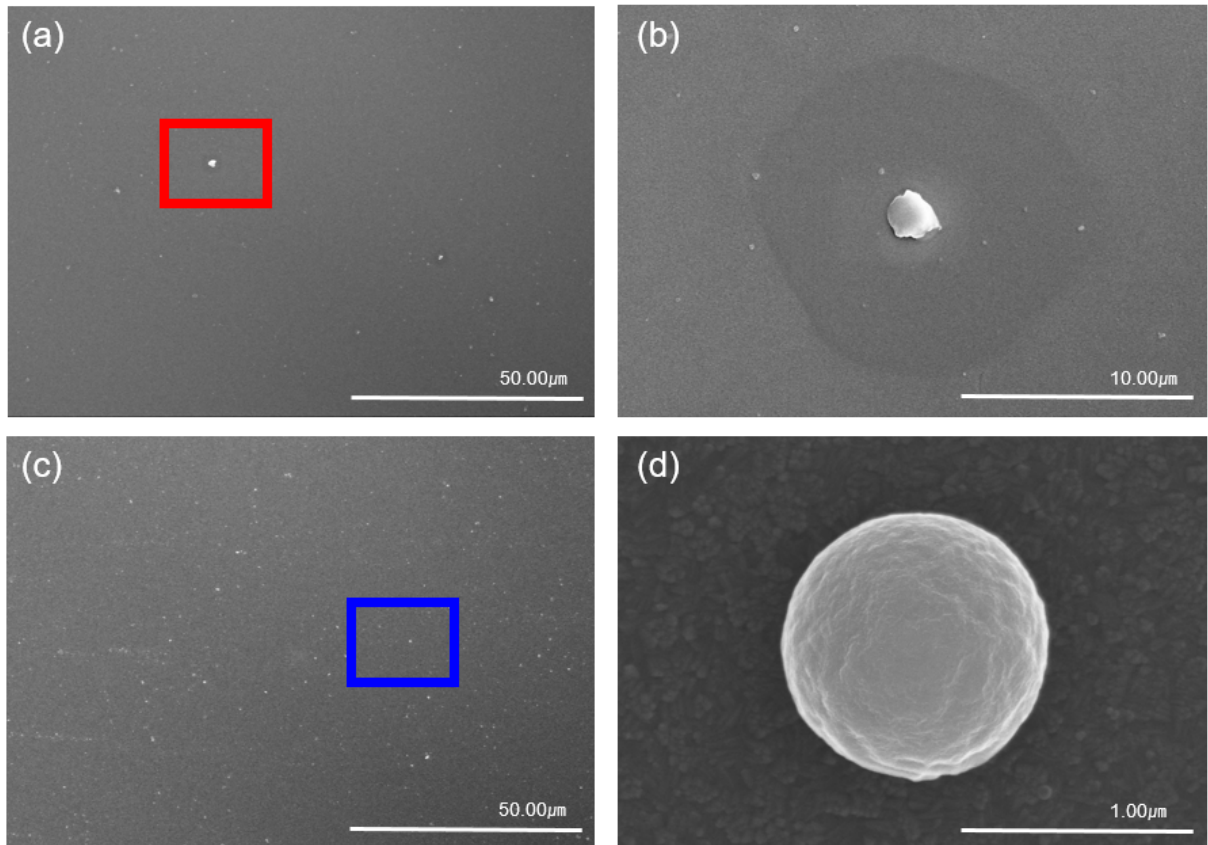


Fig. 14. SEM image of heat treated ITO surface after (a) 2min, (b) Magnified image from the region marked as a red rectangle box, (c) 10min and (d) Magnified image from the region marked as a blue rectangle box

White spot	Weight%	Atomic%
Al	0.31	0.24
O	36.91	48.58
Sn	2.44	0.43
In	22.65	4.15

Dark spot	Weight%	Atomic%
Al	0.19	0.16
O	26.94	38.03
Sn	5.62	1.07
In	24.99	4.91

Table. 1. EDS analysis of ITO surface

Fig. 15은 $[C_{12}mim][TFSI]$ 에 1.0 mol% Alq_3 을 혼합한 후 $100^\circ C$ 에서 용해한 이온성 액체 내 전극을 수직으로 세워 1시간, 3시간, 6시간, 24시간 동안 유지하였으며, 이때 기판 위에 형성된 Alq_3 결정의 형태, 크기, 밀도를 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4800, HITACHI)로 관찰하였다. Fig. 15(a)는 1시간 유지하였을 때 관찰한 결과로 불분명한 모양으로 입자가 성장하였으며 크기는 약 200.0nm이다. Fig. 15(b) 3시간 유지 후에는 직사각형의 길쭉한 형태가 관찰되었으며 Fig. 15(c) 6시간에서는 약 3배로 크기가 커졌다. 형태 또한 동그란 형태로 성장하였다. Fig. 15(d) 24시간에서는 정사각형의 결정 모양을 가지며 약 $1\mu m$ 까지 성장하였다. 24시간의 유지시간을 가진 sample에서 3차원 콜로이드 결정과 비슷한 형태가 나타나는 것을 확인하였다[19-20]. Fig. 16는 SEM로 Fig. 15(d)를 고배율 관찰한 사진이다. $X=C_{NP}/C_{Salt}$ 미세 입자의 농도와 염의 농도 비율을 X로 나타내는데, X는 클수록 정전기적 상호 작용을 통해 자기 조립이 가능해진다. 반대로 X값이 작으면 무질서한 응집체를 형성한다[32]. 이와 같은 이유로 자발적 산화-환원 반응에 의해 양극과 음극으로 충전되어있는 미세 입자가 결정 제어에 큰 영향을 끼친 것으로 보인다. 하나의 극성만 존재할 때는 입자 사이에 정전기적 반발이 있었겠지만, 양극과 음극으로 충전된 Alq_3 입자들이 협력적으로 흡착하여 이와 같은 결정 모양을 형성한다.

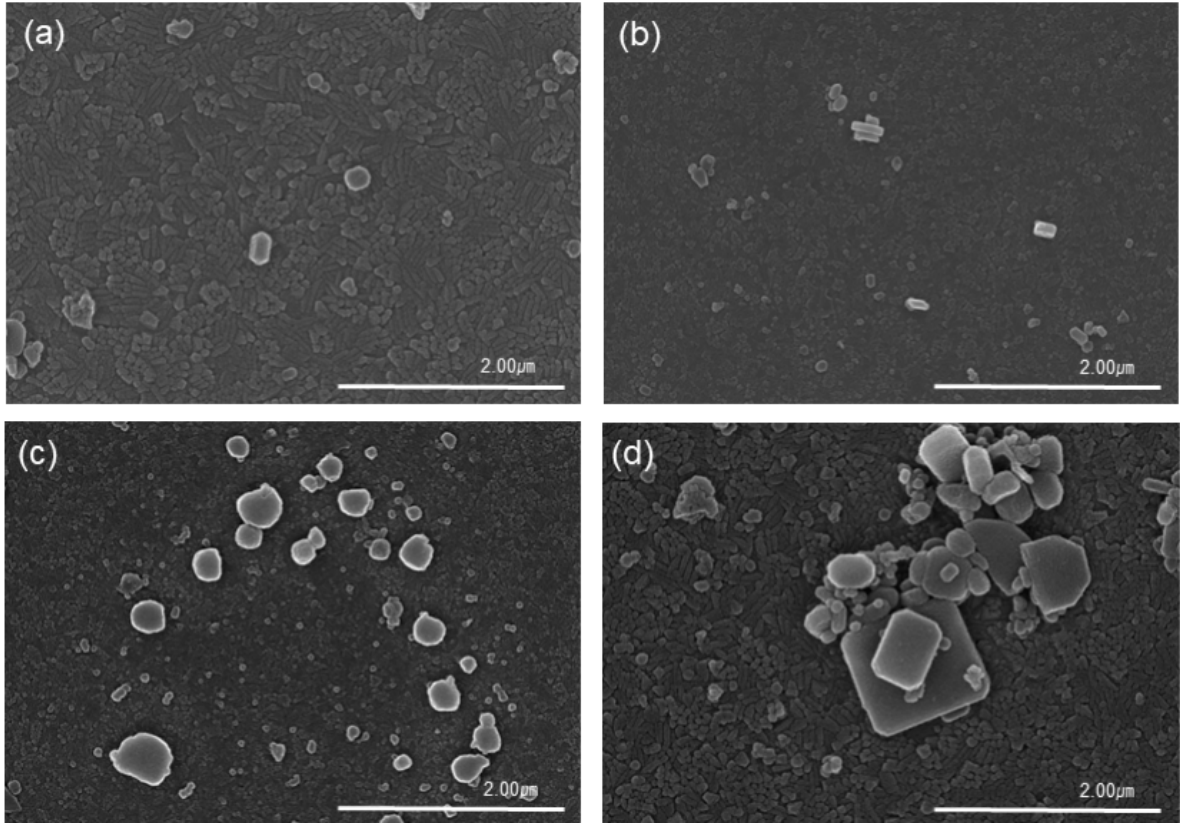


Fig. 15. SEM image of heat treated ITO surface after (a) 1h, (b) 3h, (c) 6h and (d) 24h

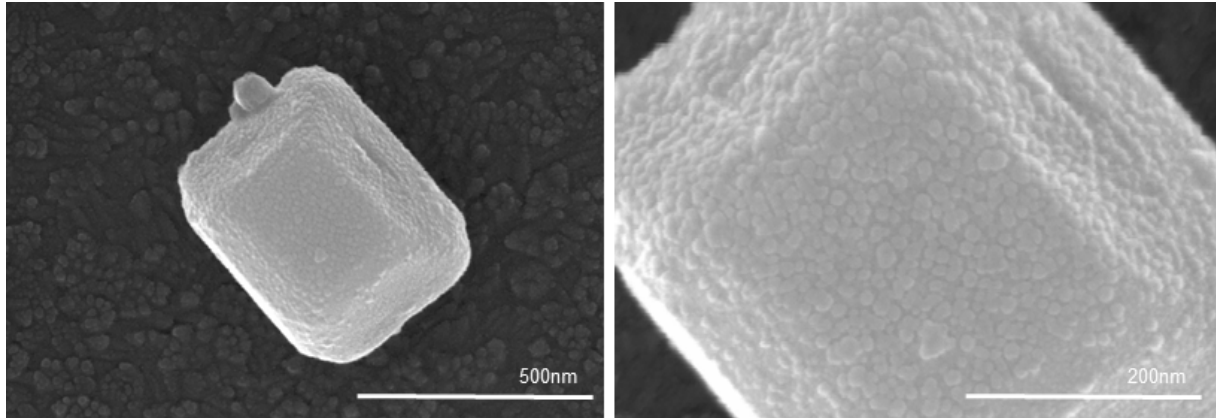


Fig. 16. SEM image of heat treated ITO surface after 24h

이때 이전 논문[24]과 다른 결정 모양이 생성되었기 때문에 [24]에서 사용한 Alq_3 의 XRD 분석을 진행하였다(Fig. 17). Fig. 17(a)는 [24]에서 사용하였던 Alq_3 이고 Fig. 17(b)는 본 논문에서 사용한 Alq_3 이다. 두 개의 상이 다르게 나타남을 확인하였고, 두 bare powder의 합성 방법의 차이를 확인하였다. [24]에서 사용된 Alq_3 경우는 wet 합성 후 바로 사용되었으며 본 논문에서 사용한 Alq_3 는 합성 후 승화 정제를 통하여 순도를 높인 재료였다. 이에 대한 정확한 분석을 위하여 합성 과정 중 다량 사용되는 에탄올의 영향을 확인하였다(Fig.18). Fig. 17 (b)에 나타낸 Alq_3 1g과 에탄올 12g을 자석 교반기로 교반시켜 주었으며, Alq_3 만 취득하기 위하여 에탄올을 증발시켰다. 건조 방법은 상온 건조와 $65^\circ C$, 48시간 히팅 맨틀에서 열처리하는 방법이었다. Fig. 18에서 확인한 결과 에탄올 건조 방법과 상관없이 상변화가 일어났음을 확인하였다. 또한 열처리로 건조한 샘플이 상온 건조시킨 샘플보다 peak의 2theta값이 평균 약 0.1° 감소하였으며, Intensity는 약 2.3배 감소하였다. 에탄올 처리 후 Alq_3 의 결정 구조는 알려지지 않은 ukwon phase(JCPDS NO.26-1550)과 동일하다(Fig. 19, Table. 2). 또한 에탄올 처리 후 Alq_3 의 powder가 삼각 기둥 모양으로 변화하였음을 확인하였다(Fig. 20). 에탄올은 ethyl alcohol의 수소가 하이드록시기(hydroxy group)로 치환되어있는 분자이다. 에탄올에는 극소량의 OH^- (수산화, 하이드록시 이온)가 존재할 수 있다. 하이드록시 이온은 Alq_3 의 약한 리간드 결합보다 강한 흡착이나 결합을 유도할 가능성이 있다. 이런 변화는 격자구조의 변형을 불러올 수 있을 것으로 예측된다. 또한 [24]에서 사용된 Alq_3 는 초기 분말이 열에너지를 받으면서 불안정하게 흡착되어있던 OH^- 분자가 ITO 기판 표면에 흡착되어 핵생성이 진행된다. 본 논문에서 사용되는 Alq_3 는 초기 분말이 중성을 띄고 온도가 올라감에 따라 이온성 액체 내에서 핵생성이 이루어지고 자기조립 후 ITO 기판에 붙은 것으로 생각된다.

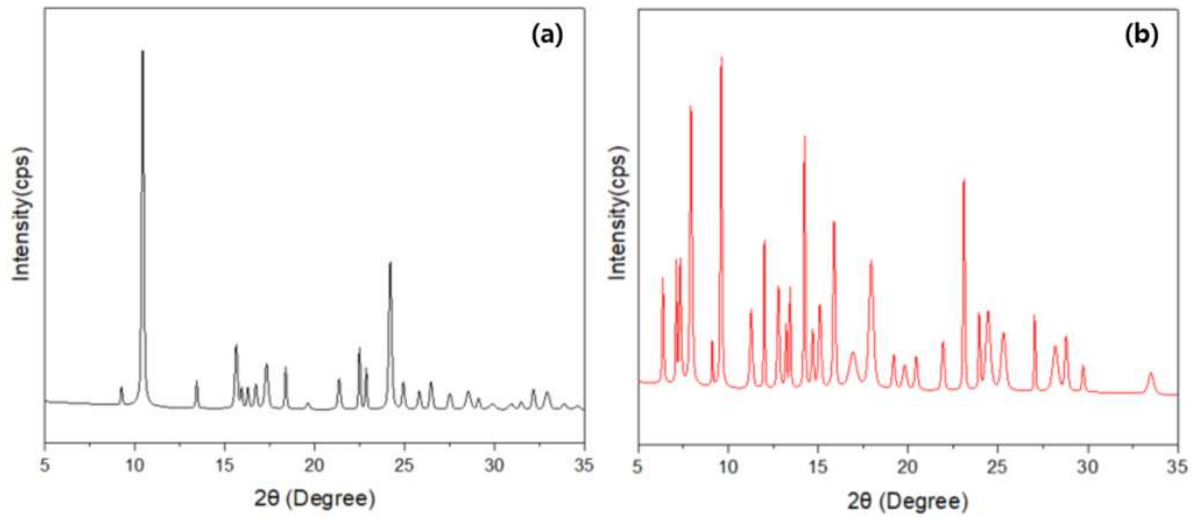


Fig. 17. HR-XRD data of Alq₃ (a) wet synthetic Alq₃, (b) Sublimation purified Alq₃ after wet synthesis

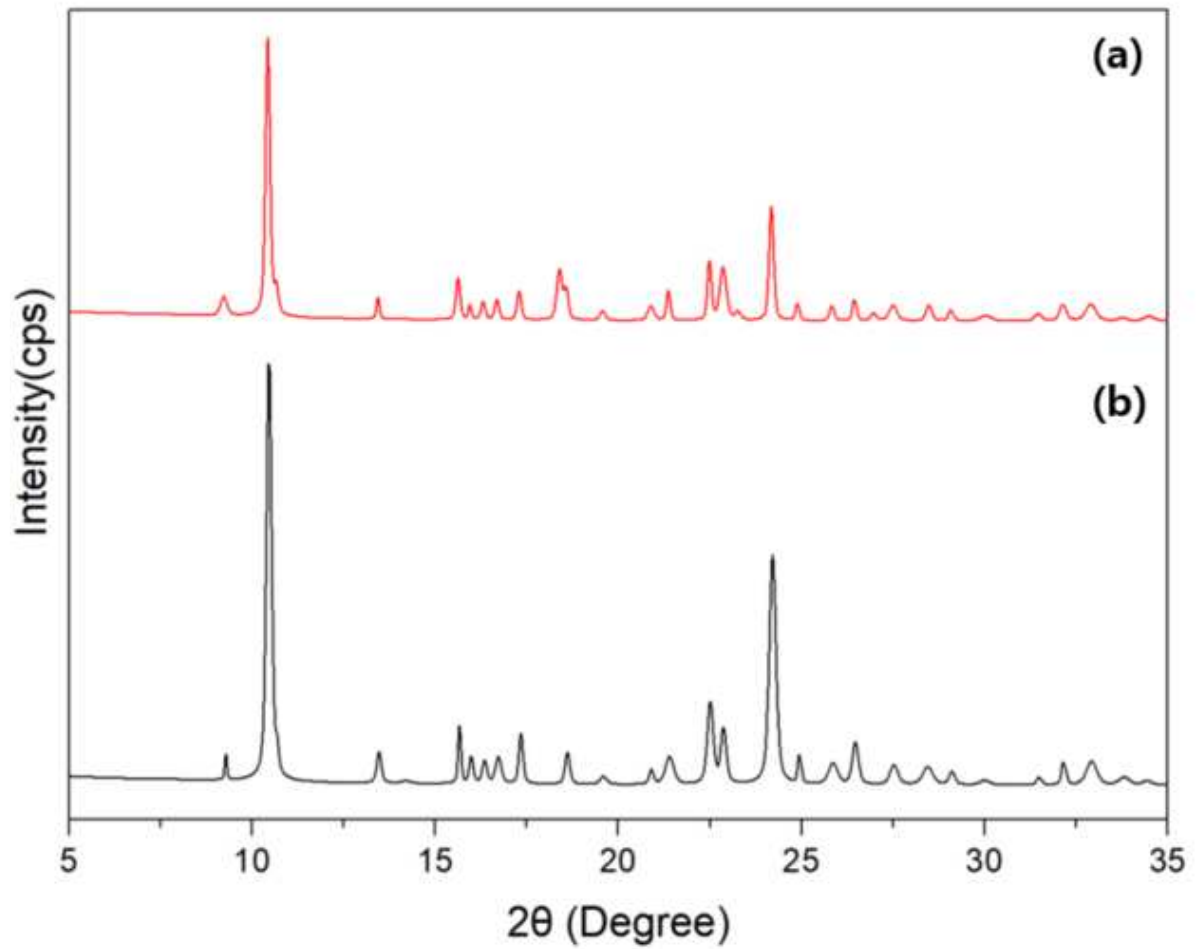


Fig. 18. HR-XRD data of Alq₃ (a) Alq₃ which volatilized ethanol at room temperature, (b) Alq₃ which volatilized ethanol by heat treatment at 65 °C

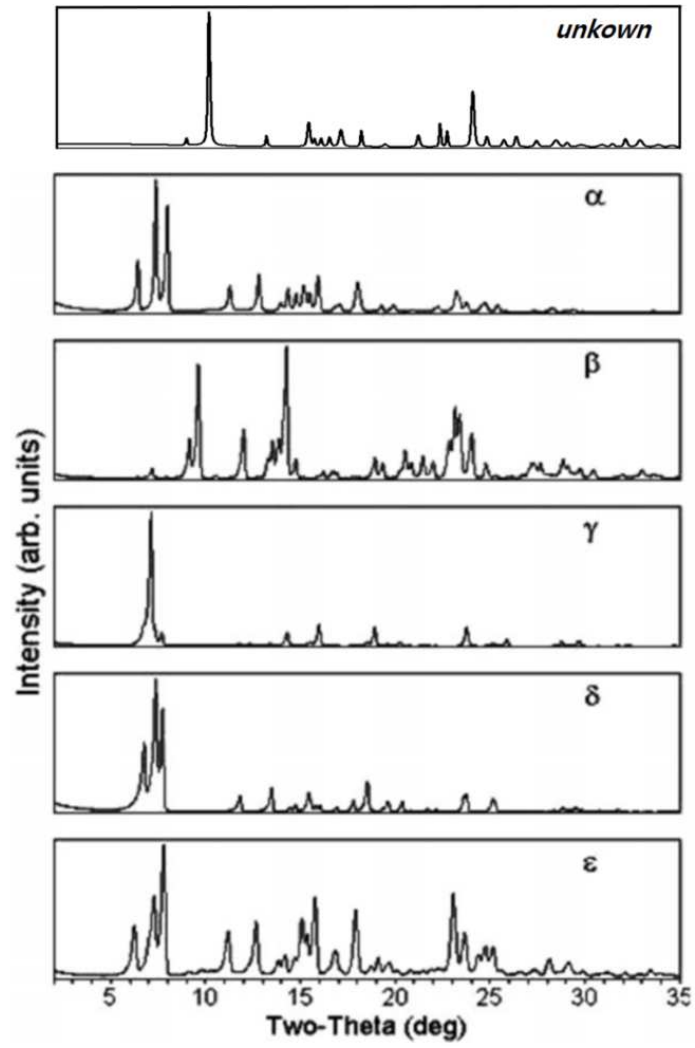


Fig. 19. HR-XRD data of Alq₃ phase comparison

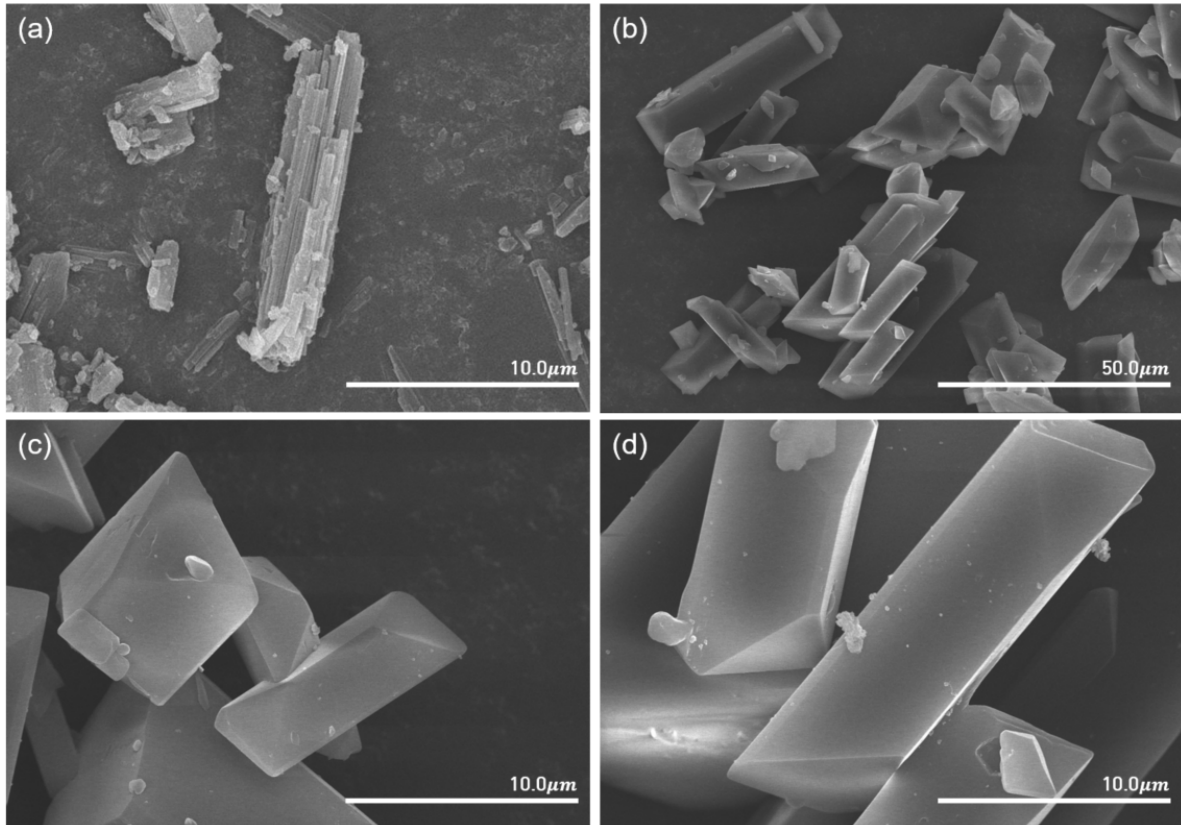


Fig. 20. SEM image of Alq₃ I(a) bare powder, (b, c, d) Image of Alq₃ after ethanol treatment

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
<i>unkown</i>	10.3, 15.5, 18.5, 21.2, 22.5	9.1, 13.4, 16.0, 16.8, 17.5, 19.7

Table 2. X-ray diffraction peaks in Alq₃ phase identification

Fig. 21, 22은 Fig. 16에서 보여주고 있는 동일한 샘플에 대한 결정 구조를 조사하기 위한 HR-XRD, FE-SEM 측정 결과이다. 1mol%의 Alq_3 에서는 XRD 측정을 위한 샘플 양이 충분하지 않아 몰수를 4mol%까지 올려서 동일하게 열처리하였다. 열처리 전의 분말은 α 상, β 상이 혼합되어 있는 분말이었으나, 열처리 후에는 β 상이 단일 상으로 나타났다. SEM 분석 결과, ITO 기판 표면에서 콜로이드 결정과 Alq_3 의 긴 막대형태의 평형모양도 함께 나타났다. 콜로이드 입자의 지름은 평균 25.0nm에서 50.0nm로 증가했다. 1mol% 조건에서는 핵 생성 후 성장을 위한 구동력이 부족한 농도이다. 때문에 결정 성장은 일어나지 않고 열처리 과정 중 형성되었던 핵이 전하의 영향으로 응집되었다. 하지만 4mol%의 농도에서는 결정성장을 위한 구동력이 충분하다. 이와 같은 이유로 생성되는 핵의 반지름도 커진다. 또한 1 mol% 조건에 비해서 구동력이 크기 때문에 평형모양이 아닌 종횡비가 큰 성장모양의 막대상 결정도 함께 나타난다(Fig.23).

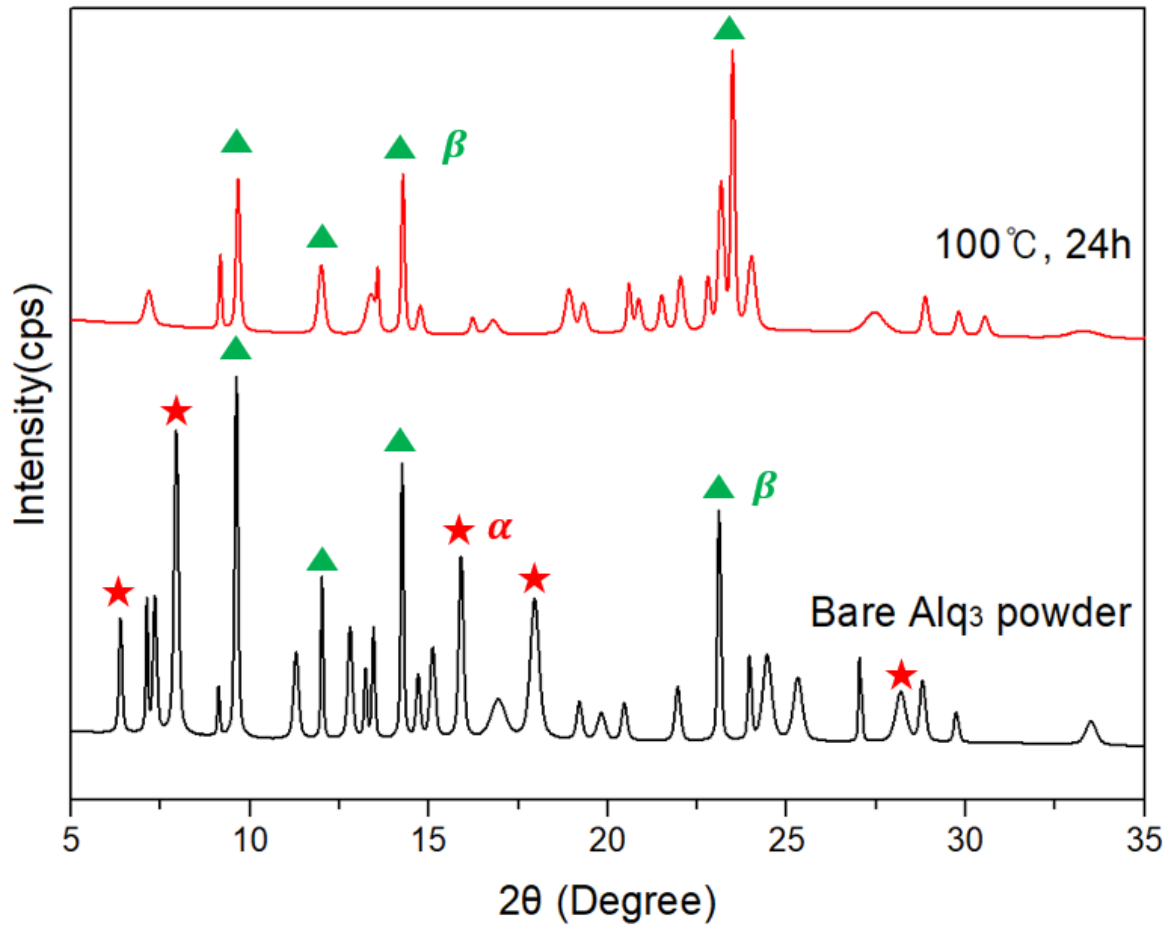


Fig. 21. HR-XRD data of Alq₃ crystals isothermally heat-treated at 100°C

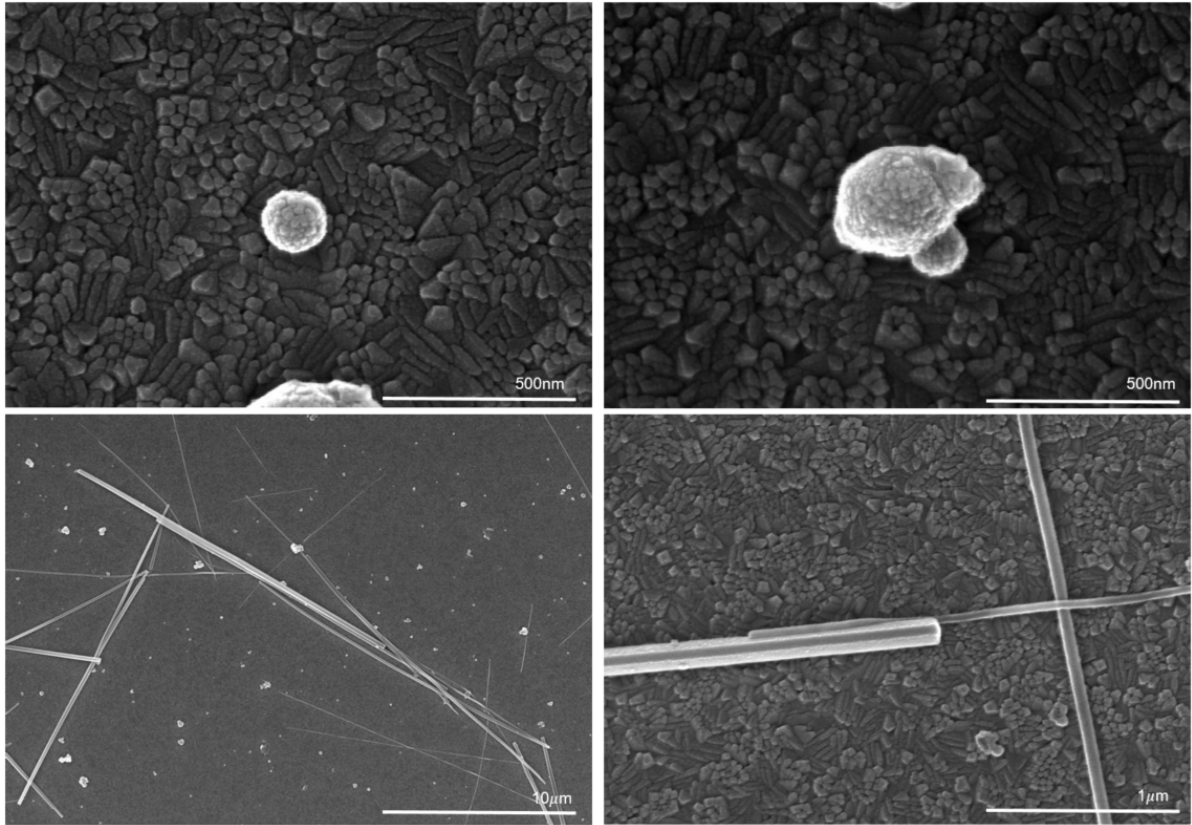


Fig. 22. SEM image of heat treated ITO surface after 24h (4mol%)

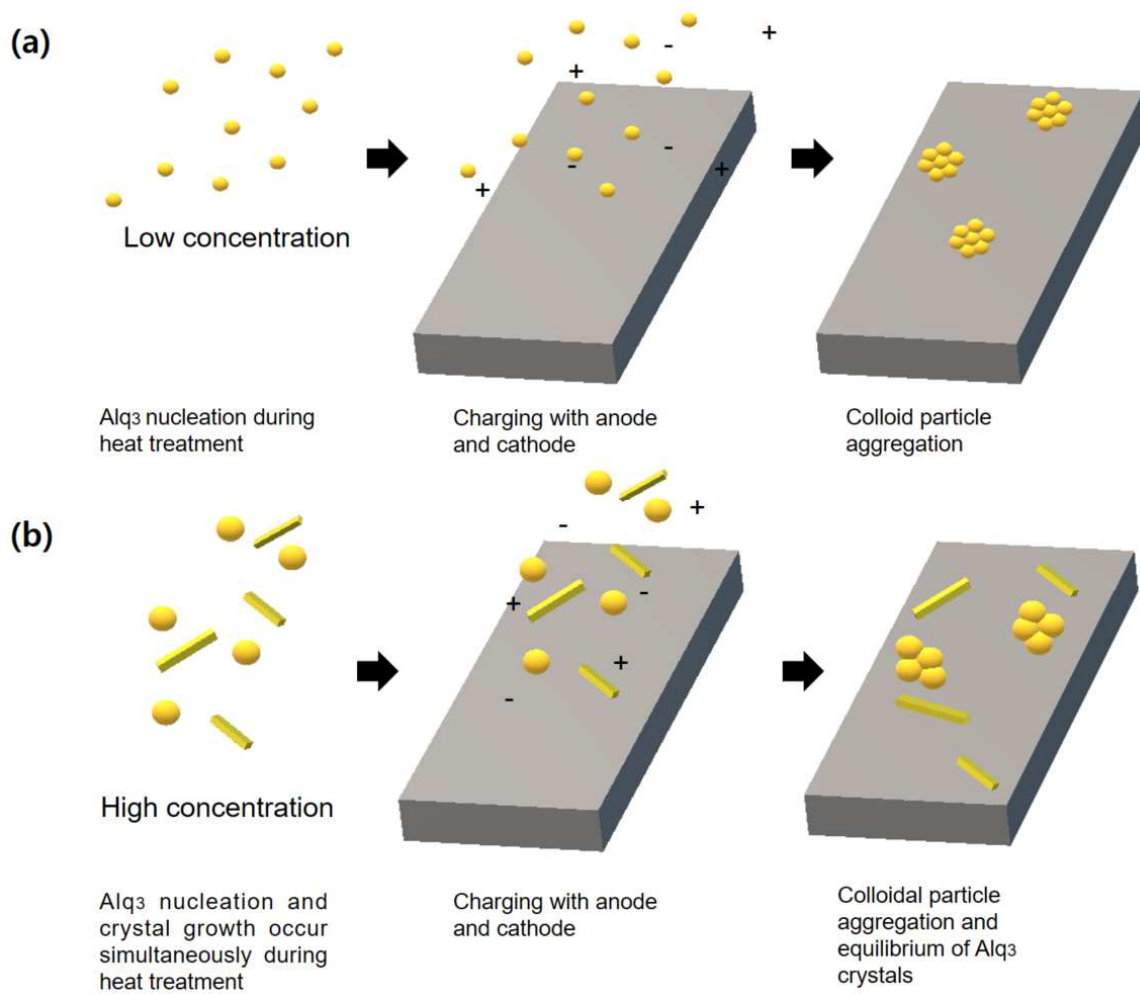


Fig. 23. (a) Alq₃ particle behavior at 1mol% concentration, (b) Alq₃ particle behavior at 4mol% concentration

D. 결론

Alq_3 의 상세한 성장 메커니즘을 이해하기 위해, 볼타 전지에 의해 유도된 표면 전하가 단일 결정의 성장 형태에 미치는 영향을 조사하였다. 각 전극의 전기음성도를 파악하고 산화, 환원 극을 알기 위하여 전압 측정을 진행하였다. ITO 기판은 환원 극, 스테인리스 스틸은 산화 극으로 확인되었다. 또한, 전압이 지속적해서 떨어지고 0(zero)에 도달하는 이유는 산화 극에서 발생하는 Fe^{2+} 이온과 액체 내에서 발생하는 수소 이온, 그리고 시간이 지남에 따라 성장하는 Alq_3 결정이 전하의 흐름을 방해하고 결국 분극 현상을 일으키기 때문이다. 이후 열처리 시간에 따라 달라지는 Alq_3 결정 모양을 관찰하였다. 열처리 2분에서 검은 반점이 발견되었으며, 유지 시간 10분에서 모든 반점이 사라지는 것을 확인하였다. 이에 관하여 두 가지 가설을 제시하였다. 첫 번째 가설은 환원 극 표면에서의 화학적 반응이다. 산화 극인 스테인레스 스틸에서 발생한 이온이 ITO 기판 표면 쪽으로 이동하게 되는데, 이때 In , Sn 과 반응하여 표면의 높이 변화가 나타났을 가능성이 있다. 두 번째 가설은 ITO기판 표면의 oxygen vacancy에 의한 가설을 제시하였다. 연구를 통해 확인한 결과 Alq_3 결정은 (-)전하를 띄고 ITO 기판 표면에는 oxygen vacancy가 존재한다. 시간이 지나면서 oxygen vacancy에 존재하는 전자는 Alq_3 가 성장하면서 붙게 되고 상대적으로 전자가 부족해진 ITO 기판 표면이 어둡게 나타난다는 가설이다. 10분 이후 Alq_3 는 결정 성장이 진행되었으며, 성장 측면에서 콜로이드 자기 조립 결정 성장과 유사하다고 판단하였다. 이전 논문과 다른 결정 모양이 발생한 원인을 찾기 위해 Alq_3 정제 방법을 추적하였다. 에탄올의 OH^- 가 불안정한 퀴놀린 고리에 탈착되어있었던 Alq_3 는 열에너지를 받으면서 OH^- 가 생성되었고 이에 따라 ITO 기판 표면에서 핵생성이 이루어졌다. 승화 정제 과정을 거친 Alq_3 는 상대적으로 초기 분말이 중성을 띄고 있어 액체 내에서 핵생성이 시작되었으며, 액체 내에서 콜로이드 결정을 생성하여 ITO 기판에 탈착되었을 것이다. 이와 같은 결과는 Alq_3 의 초기 분말 상에 따라서 성장하는 결정 모양이 달라짐을 알 수 있으며, 또한 표면 전하와 성장 시간에 따라 결정 밀도, 크기 및 모양이 다른 다양한 Alq_3 결정을 얻을 수 있다.

IV Alq₃의 이온성 액체 도핑을 통한 특성 변화

A. 서론

1965년 안트라센 단결정에서 발광현상 발견을 시작으로 1987년 Tang과 Van Slyke가 Alq₃ 발광층으로 사용하면서부터 OLED는 계속해서 성장해왔다[5]. 2세대 OLED부터는 Pt(OEP), Ir(Ppy)₃ 등 유기 금속 화합물계 인광 Dopant를 사용하여 발광효율을 높이지만, 인광 특성은 수명이 짧고 물질 신뢰도가 떨어지며, 특히 Ir 금속은 매우 비싸다는 문제점이 있다. red, green 영역에서는 개발되어 있지만, 안정한 상태의 blue 인광 소재는 개발되어 있지 않아 수명 문제로 인한 번인 현상 등의 문제가 발생하고 있다. 이후 3세대 OLED에서는 지연형광이라는 개념이 등장한다[33]. Fig. 24은 TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence)의 Energy diagram이다. S1에서 T1 에너지 전이되는 현상을 계간전이라고 한다. 그러나 TADF OLED는 이와 같은 현상이 반대로 일어나게 된다. 역계간전으로 불리는 이 현상은 S1과 T1의 에너지 차이를 매우 작게 만들어 쉽게 계간전의 반대 상황이 나타나게 되고 형광이 발생한다. 이렇게 되면 비싼 인광 재료를 사용하지 않아도 내부양자효율이 100%가 된다. 그래서 S1과 T1의 에너지 차이 즉 ΔE_{ST} 가 작아지게 하는 조건 때문에 HOMO와 LUMO를 각각 분리시킨 물질을 사용하였다. 그러나 이런 구조 때문에 들뜬 상태와 바닥 상태 간의 큰 분자구조 뒤틀림 현상을 만들어 냈고 다양한 지오메트리를 가지게 되었다. 다양한 지오메트리는 다양한 발광 상태가 나타나게 되며 반치 폭이 넓은 EL 스펙트럼이 나타나 낮은 색 순도와 낮은 수명이라는 치명적인 단점이 나타났다. 이후 4세대 OLED라고 불리는 HyperFluorescence가 등장한다. HyperFluorescence는 TADF OLED의 개념에 형광 도펀트를 넣어주어 역계간전이된 Singlet 엑시톤들을 형광발광 시켜 TADF의 고질적 문제를 해결하였다. 하지만 4세대 OLED까지 개발되었음에도 현재 디스플레이 시장에서는 2세대 OLED가 주를 이룬다. 발광 효율, 재료 가격, 공정 시간 등의 문제들이 상용화가 되기까지의 큰 걸림돌이 되기 때문이다.

현재 녹색 발광체로 사용되는 Alq_3 는 도핑하여 사용하거나 quinacridone 유도체, carbazole 유도체 등이 보고되고 있다. 이에 착안하여 이온성 액체를 사용한 도핑 효과 연구를 진행하였다. Alq_3 에서는 Pyridyl 고리가 LUMO, Phenyl 고리가 HOMO를 맡는다. 따라서 각 고리에 이온성 액체의 이온이 흡착된다면 에너지 간격이 달라질 것이고 이에 따라 발광효율이 달라질 것으로 예상하였다.

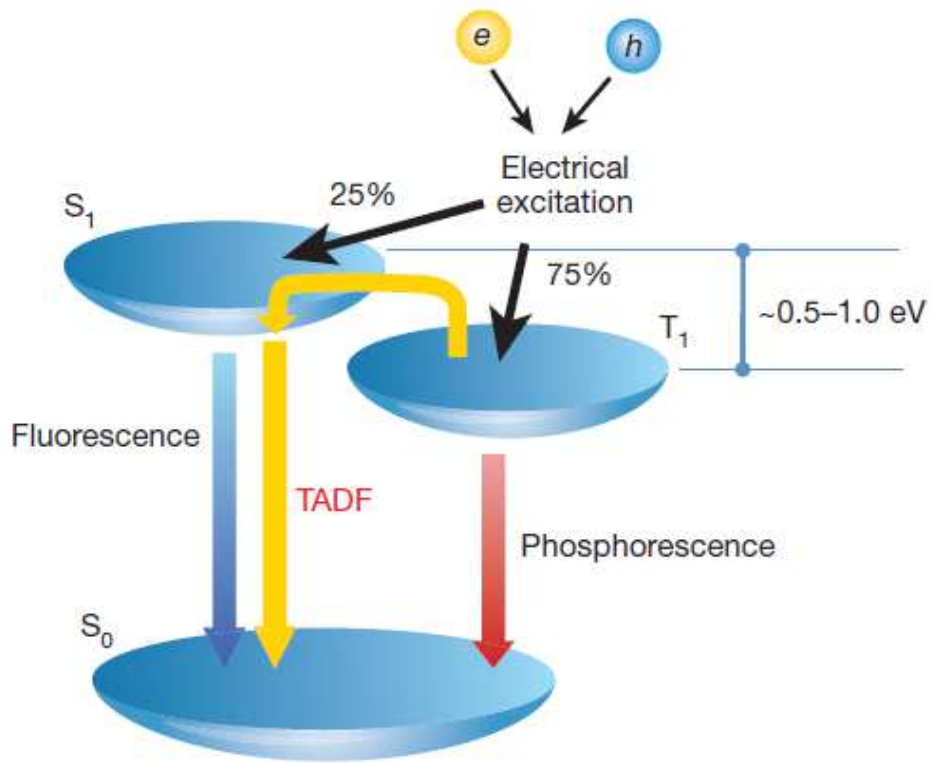


Fig. 24. Energy diagram of Thermally Activated Delayed Fluorescence[33]

B. 실험 방법

도핑 연구에서는 이온성 액체의 양이온과 음이온 종류에 따라 달라지는 효과 비교를 위해 이온성 액체는 두 가지를 사용하였다. 첫 번째로 사용된 이온성 액체는 Fig. 8에 나타낸 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide($[C_{12}mim][TFSI]$, JSI, 99%)이다. 두 번째 사용된 액체는 Fig. 25에 나타낸 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetra fluoroborate ($[C_2mim][BF_4]$, sigma-aldrich, $\geq 99\%$)이다. 이미다졸륨계 양이온은 알킬 체인이 길어질수록 대칭성이 떨어져, 열 안정성이 떨어지게 된다[34]. 음이온은 F 원소가 많아질수록 소수성이 커지게 된다[3]. $[BF_4]$ 음이온은 6개의 F를 가지는 $[TFSI]$ 보다 소수성은 떨어진다. 하지만 분자 크기가 더 작아 양이온과의 인력이 커지게 되고 높은 열적 안정성을 가진다.

Alq_3 에 이온성 액체가 소량 첨가되었을 때 특성 변화를 확인하기 위하여 도핑을 진행하였다. $[C_{12}mim][TFSI]$ 는 Alq_3 1g에 50, 100, 150ppm 첨가해주었고 $[C_2mim][BF_4]$ 는 Alq_3 1g에 30, 50, 100, 150 ppm 첨가해주었다. 액체 도핑량은 ppm 단위로 매우 극소량으로 진행되었다. 때문에 소량의 이온성 액체를 정확하게 첨가하기 위해 농축액을 사전에 제작하였고 농축액으로 도핑량을 조절해주었다.

농축액은 에탄올 1,000mL 기준으로 제작되었으며, 들어간 액체량은 계산하여 사용하였다 (식3.1).

$$\textcircled{1} \text{ g} : 1,000\text{mL (에탄올)} = \textcircled{2} \text{ g} : \textcircled{3} \text{ mL} \dots\dots\dots(\text{식3.1})$$

①은 농축액 제작 시 들어가는 이온성 액체의 질량이다. ②는 도핑량에 따른 이온성 액체의 질량이다. 예를 들어 Alq₃ 1g에 이온성 액체 100ppm을 도핑 하고자 한다면

$$1\text{ppm} = \frac{\mu\text{g (이온성 액체)}}{\text{g (Alq}_3\text{)}} \dots\dots\dots(\text{식3.2})$$

식3.2를 참고하여 계산하면 ②에 들어갈 이온성 액체의 질량은 0.00010g이다. 이 같은 방법으로 Alq₃ 1g에 넣어줄 농축액 양 ③을 계산한다.

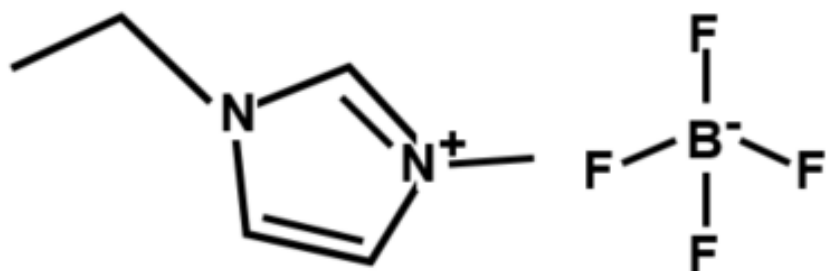


Fig. 25. 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [C₂mim][BF₄]

농축액은 초음파 분산기로 10분 동안 혼합시켜 주었다. 제작한 농축액과 Alq₃는 (1-1), (1-2)식과 같은 방법으로 정량하였다. Alq₃에 이온성 액체를 고르게 분포시키기 위하여 에탄올 15g을 추가로 넣어주었고 용액은 자석 교반기를 통하여 1시간동안 혼합하였다. Alq₃에 도핑 된 이온성 액체는 남기고 에탄올은 휘발시키기 위하여 65°C에서 48시간 동안 Heating mantle에서 열처리하여 건조하였다.

이후 Alq₃의 상 분석을 위해 high resolution X-ray diffractometer(HR-XRD, X' Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 사용하여 5° ~ 35° 범위에서 얻어진 회절 peak로부터 확인하였다. 광학적 특성을 확인하기 위한 측정은 Macro- Photo luminescence Spectrometer(1403, Spex)과 Time-resolving photoluminescence/Raman system(LabRAM HR800, Horiba)를 사용하였다. 재료의 특성이 OLED소자에 적용되었을 때 특성을 파악하고 각각의 single carrier mobility를 계산하기 위하여 (주)DMS사에서 EOD(Electron only devices)와 HOD(Hole only device)소자를 제작하였으며 J-V Curve 측정도 진행하였다[29]. single carrier mobility 계산을 위해서는 Fig. 5에서 영역2 부분에서만 계산이 가능하며 적용하기 위해서는 하나의 유형의 전하 캐리어, 즉 전자 또는 정공만이 존재해야 한다. single carrier mobility를 계산하기 위한 식은 (식2.2)를 기반으로 계산하였다. HOD 소자 구조는 IT0(10Ω/□)/HIL(1nm)/NPB(200nm)/Al(100nm)로 제작되었으며 EOD 소자 구조는 IT0(10Ω/□)/Liq(1nm)/Alq₃(50nm)/Liq(1nm)/Al(100nm)이다. HOD 소자의 HTL 층에 적용되는 NPB(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)와 EOD 소자의 EML 층에 적용되는 Alq₃에 이온성 액체를 도핑하였다.

C. 결과 및 고찰

Fig. 26은 도핑 농도에 따른 Alq_3 의 상 분석을 위하여 high resolution X-ray diffractometer(HR-XRD, X' Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 사용하여 $5^\circ \sim 35^\circ$ 범위에서 얻어진 회절 peak으로부터 확인한 그래프이다. 도핑 효과 연구 진행 시 다량의 에탄올을 사용하게 된다. Fig. 17-20에서 확인한 바와 같이 bare powder에서는 α 상, β 상이 혼합되어 있는 상태였으나[26], 도핑 후에는 에탄올의 효과로 Alq_3 의 상변화가 일어났음을 확인할 수 있다[36].

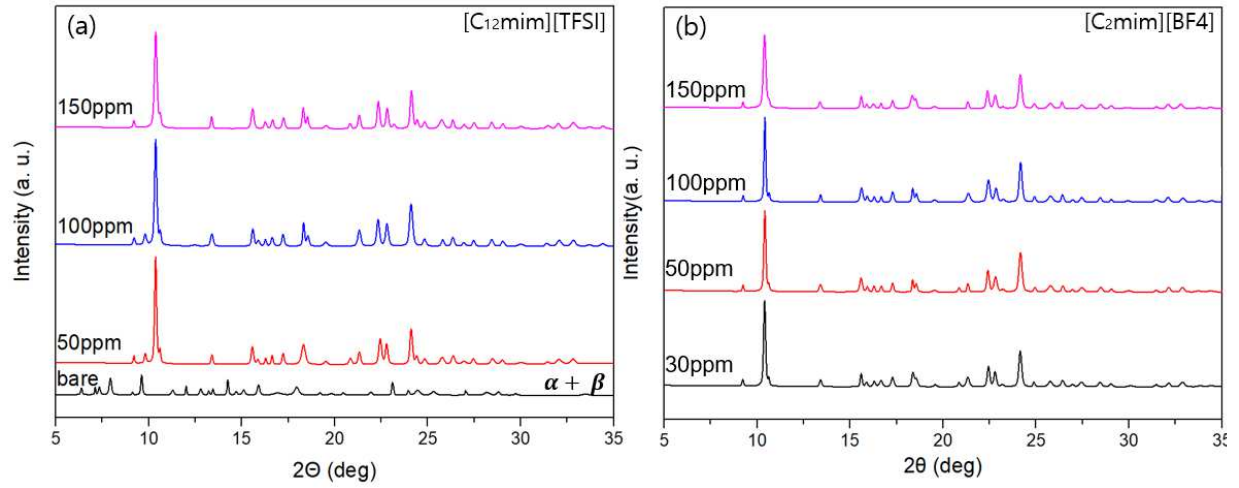


Fig. 26. HR-XRD data of doped Alq_3 crystal. (a) $[C_{12}mim][TFSI]$ doped Alq_3 crystal and (b) $[C_2mim][BF_4]$ doped Alq_3 crystal

도핑 효과를 통한 Alq_3 의 광학적 특성 분석을 위한 Macro-Photo luminescence Spectrometer(1403, Spex)와 Time-resolving photoluminescence/Raman system (LabRAM HR800, Horiba)의 측정 결과는 Fig. 27-29에 나타내었다. Fig. 27(a)에서는 bare powder의 경우 513nm의 파장을 가진다. 도핑 농도 30, 100ppm일 경우 507nm의 파장을 나타내었으며 50, 150ppm일 경우 505nm를 나타내었다. PL Intensity는 도핑농도가 커질수록 강해지다가 100ppm을 지나면서 다시 줄어드는 경향을 확인하였다. $[C_2mim][BF_4]$ 로 도핑한 Fig. 27(b)는 파장이 도핑 농도와 관계없이 508nm로 같은 값을 나타내었다. 또한 PL Intensity는 Fig. 27(a)와 마찬가지로 도핑 농도가 커질수록 강하게 나타나다가 100ppm 이상부터는 다시 낮은 발광 강도를 가짐을 알 수 있다. Alq_3 는 bare 상태일 때는 513nm였으나 도핑 후에는 평균 507nm로 shift 하여 Green을 나타내었으며 두 조건에서 모두 100ppm에서 가장 높은 발광도를 가진다. Fig. 28은 $600\sim 1000\text{cm}^{-1}$ Raman shift 영역을 나타낸 그래프이다. 초기 분말 상태에서는 XRD 데이터(Fig. 11)와 종합하여 보았을 때 α 상, β 상이 혼합되어 있는 상태로 Raman spectrum이 중첩되어있다. 도핑 후에는 중첩되어 있는 peak이 단일 상으로 변화하였으며, 이는 meridional- Alq_3 임을 예상할 수 있다[37]. Fig. 29은 $400\sim 1,800\text{cm}^{-1}$ Raman shift 영역을 나타낸 그래프이다. 도핑 후에 8-hydroxyquinoline 원자 자리에 관련한 peak이 wavelength가 커지는 쪽으로 shift하게 된다. 이는 Alq_3 의 리간드 결합으로 가장 불안정한 퀴놀린 부분에서 도핑효과가 나타났을 것이고 때문에 q(8-hydroxyquinoline) 부분의 전자 밀도가 줄어들었음을 예측할 수 있다[38]. 또한 도핑 농도에 따라 XRD data에서는 차이점이 크게 나타나지 않았지만, PL, Raman spectrum에서는 눈에 띄는 차이가 발생한다. 그 이유는 소량의 이온성 액체가 퀴놀린 영역에 영향을 주어 리간드 결합의 각도와 길이는 달라졌으나, 전체 상 변화는 없음이 예측된다.

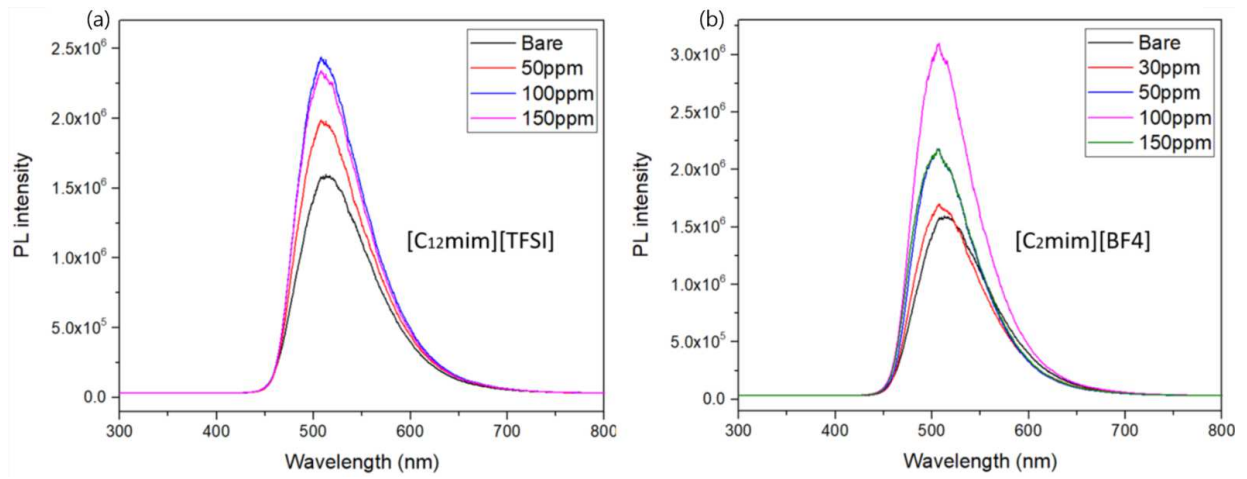


Fig. 27. PL data of doped Alq₃ crystal

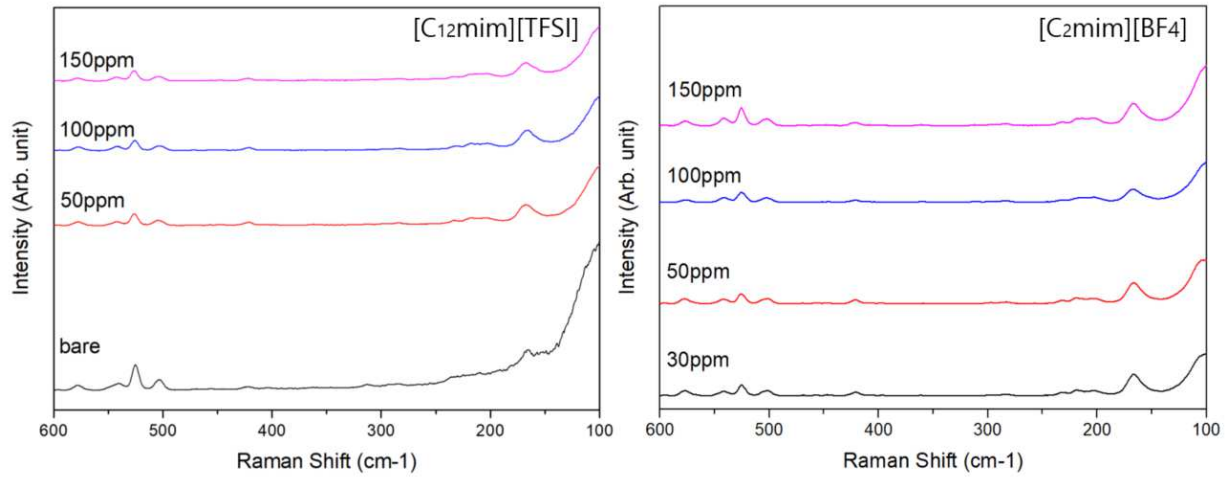


Fig. 28. Raman data(600~100cm⁻¹) of doped Alq₃ crystal

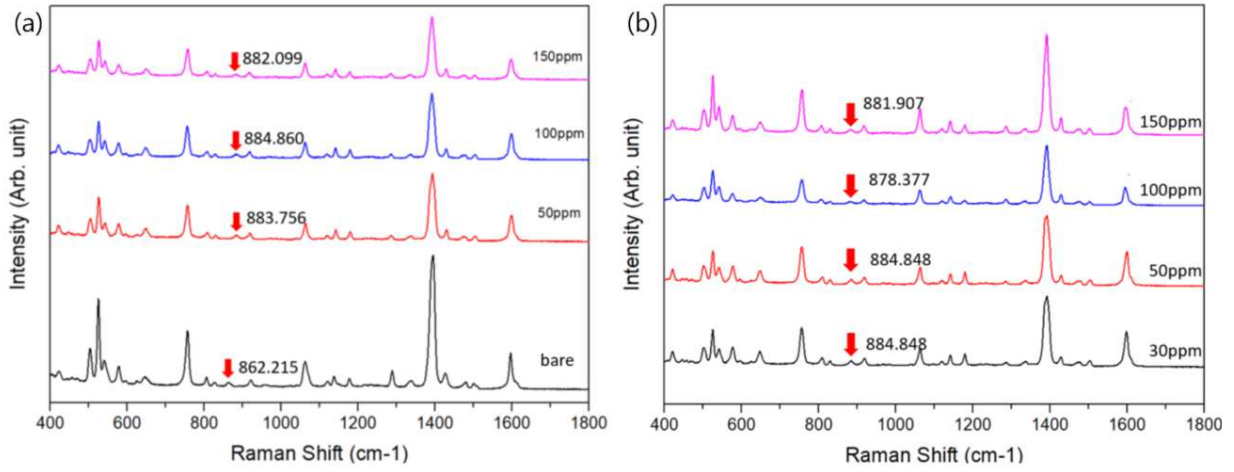


Fig. 29. (a) Raman data of Alq₃ crystals doped with [C₁₂mim][TFSI], (b) Raman data of Alq₃ crystals doped with [C₂mim][BF₄]

이후 도핑효과로 인한 소자 특성 변화 분석을 위해 (주)DMS사에서 EOD, HOD 소자 제작 및 J-V커브 측정을 진행[35]하였고 이와 비교 진행하였다(Fig. 30-31). Fig. 30는 EOD 소자에서 도핑 농도에 따른 J-V Curve이다. 기울기는 bare > 7.75ppm > 11ppm이다. Fig. 31은 HOD 소자에서 이온성 액체 도핑 농도에 따른 J-V Curve이다. Fig. 31(a)에서는 기울기가 12ppm > 40ppm > 4ppm > bare 순으로 나타났고 Fig. 31(b)에서는 기울기가 bare > 13ppm > 3ppm > 18ppm > 2ppm순으로 나타났다. SCLC mobility의 경우에도 J-V curve 기울기와 동일한 경향을 보였다. Alq₃에서 OH-가 존재하는 phenyl고리는 HOMO 레벨에 해당하고 질소가 있는 Pyridyl 고리가 LUMO 레벨에 해당한다. Fig.32는 OLED 소자 구조의 개략도이다. anode 전극과 cathode 전극에서 정공과 전자가 주입된다. 정공은 HOMO level에서 움직여 HIL, HTL, EML으로 움직이게 되고 전자는 LUMO level에서 움직여 EML까지 이동한다. 발광층인 EML 층에서 정공과 전자가 만나 엑시톤을 형성하고 빛을 내게 된다. 이를 참고하여 보았을 때, EOD 소자에서는 [C₁₂mim][TFSI]액체가 도핑 됨으로써 Pyridyl 고리에 영향을 주었고 EML 층의 LUMO 레벨이 높아졌을 것이다. 도핑 농도가 커질수록 LUMO energy level이 커지고 일함수가 증가하게 되면서 EOD 소자의 electron mobility가 감소한다. HOD 소자에서는 [C₁₂mim][TFSI]의 경우 도핑 농도가 커질수록 HTL 층의 HOMO energy level이 커지는 방향으로 변하여 일함수 감소로 hole mobility가 증가하고 특정 농도를 지나면 mobility가 감소함을 확인할 수 있었다. [C₂mim][BF₄] 액체를 도핑한 HOD 소자에서는 [C₁₂mim][TFSI]의 결과와 반대의 결과가 나타났다. 이는 [C₂mim][BF₄]의 액체가 도핑 농도의 증가에 따라 HOMO energy level이 작아져 일함수가 커지고 이에 따라 hole mobility를 감소된다고 예측할 수 있다.

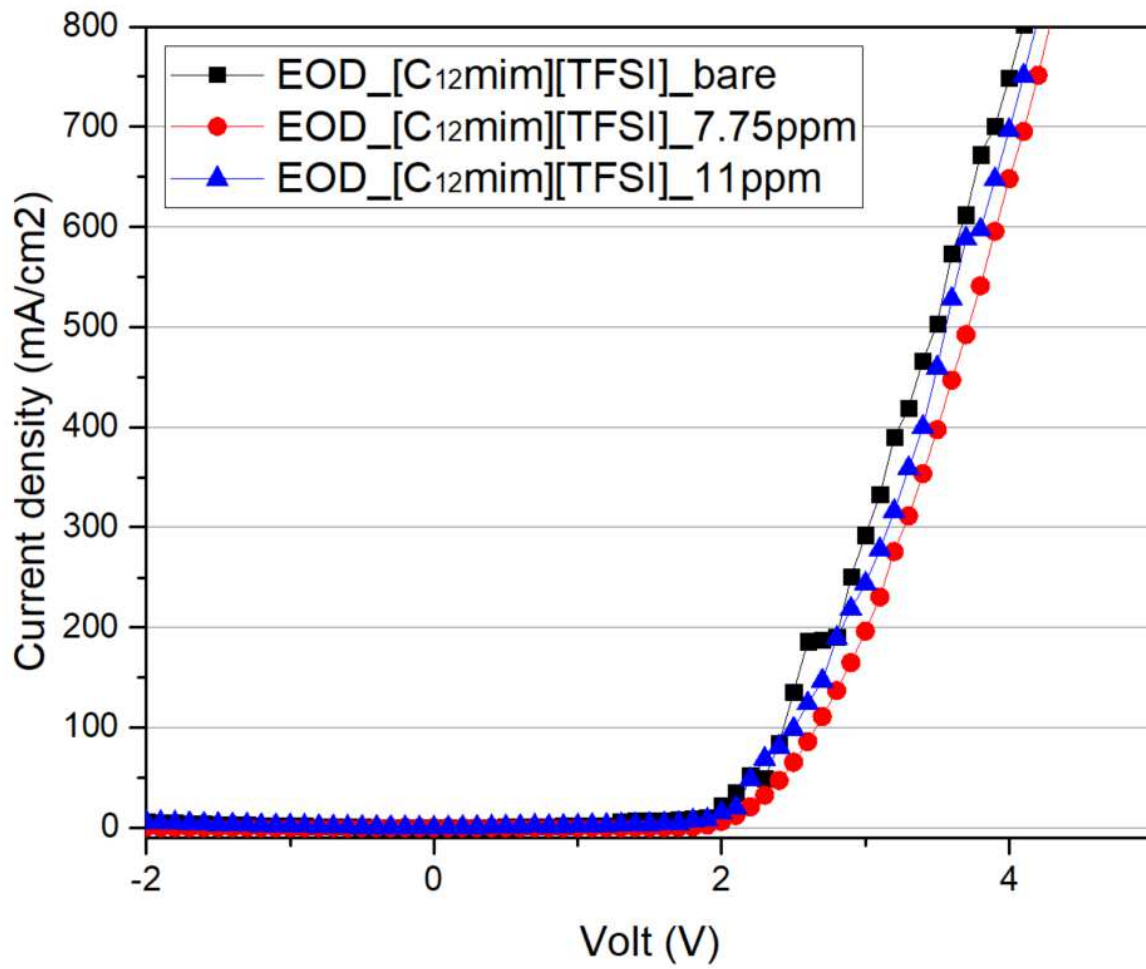


Fig. 30. J-V curve of EOD device according to doping concentration[35]

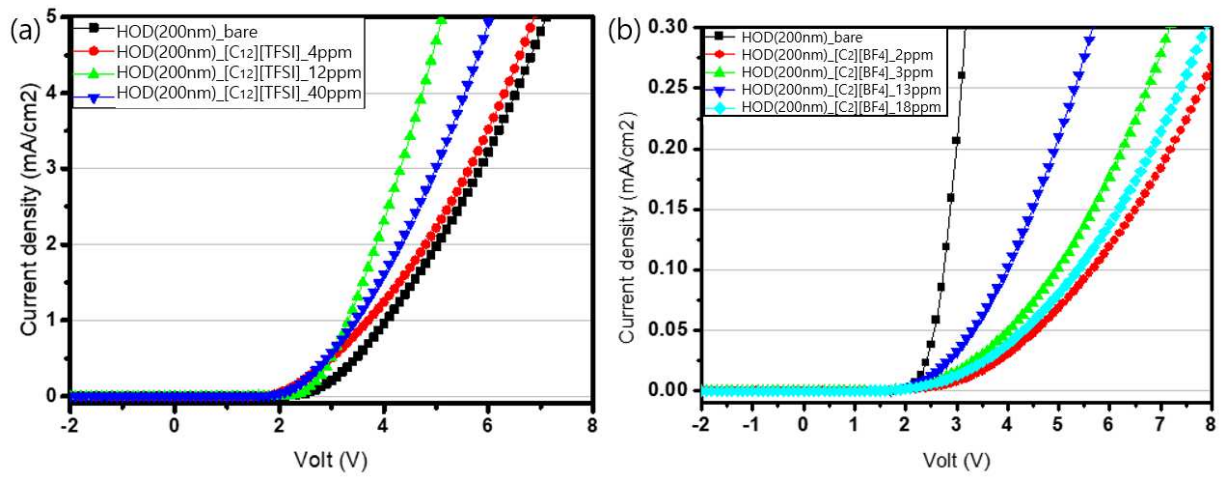


Fig. 31. J-V curve of HOD device according to doping concentration[35]
 (a)[C₁₂mim][TFSI] doped HOD device and (b)[C₂mim][BF₄] doped HOD device

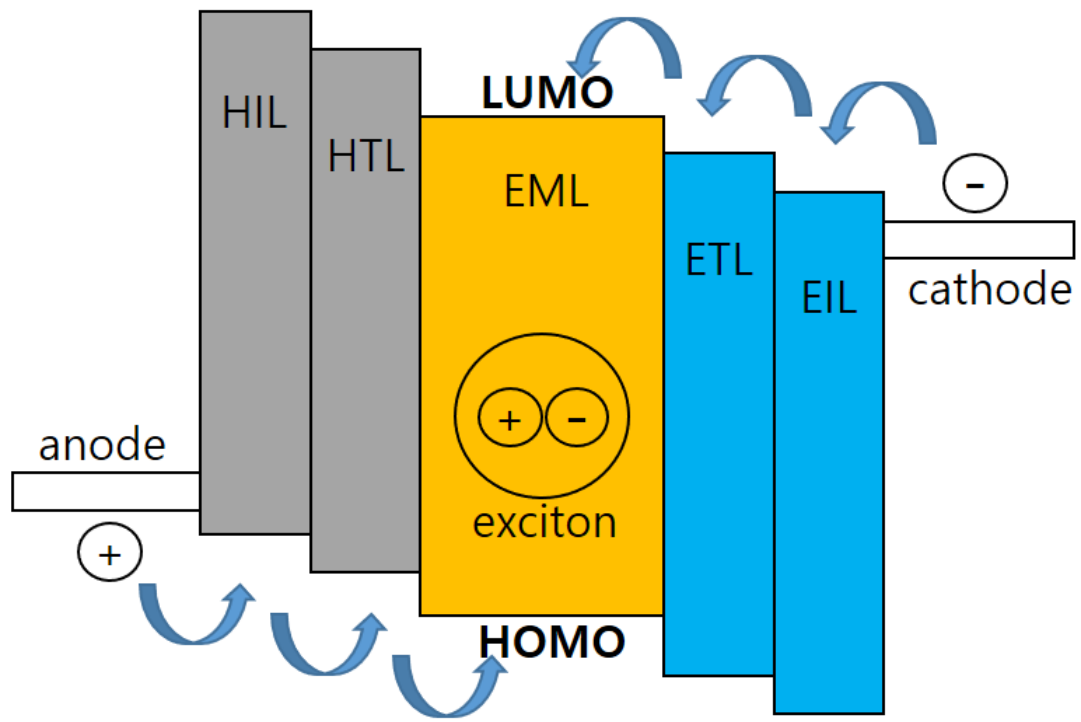


Fig. 32. OLED device structure schematic

D. 결론

소량의 이온성 액체를 사용하여 Alq₃ 각각의 치환기에 도핑을 진행한다면 LUMO/HOMO 사이의 에너지 간격이 달라지고 이에 따라 발광 효율이 달라질 것으로 예상 후 연구를 진행하였다. 이온성 액체의 도핑 농도에 따라 XRD, PL, Raman 분석을 진행하였다. XRD에서는 도핑 농도에 따라 크게 달라진 점은 발생하지 않았으나, 도핑에서 사용된 에탄올 때문에 상변화가 일어났음을 전하 효과 연구와 비교하였을 때 알 수 있었다. PL spectrum에서는 도핑 농도가 증가할수록 발광 강도가 강해졌으며, 특정 농도를 지나자 다시 발광 강도가 약해진다. Raman spectrum에서는 단일 상의 meridional Alq₃로 상전이 되었으며, 퀴놀린 영역의 전자 밀도가 작아지는 방향으로 Raman shift하였다. 이온성 액체가 Alq₃ 분자의 퀴놀린 고리에 영향을 주었고 결합각도, 결합 길이 등에 영향을 주었을 것으로 예상되며 상변화는 발생하지 않았다. 도핑 된 재료가 OLED 소자에 적용하였을 때 특성을 파악하기 위해 (주)DMS사에서 HOD, EOD 소자 제작 후 J-V Curve 측정을 진행하였다. 모든 결과를 종합하였을 때 이온성 액체와 도핑농도가 달라질수록 각 재료의 HOMO Level과 LUMO Level의 변화가 나타나고 이온성 액체 종류에 따라서도 효과가 달라짐을 확인하였다.

기존의 OLED에 적용되는 비싼 Ir 도펀트 재료가 아닌 이온성 액체 또는 hydroxy group, proton의 도핑 효과를 제안하였다. 이후 연구를 통하여 OLED 재료의 에너지레벨을 제어할 수 있는 정확한 원인을 찾고 검증할 것이다. 이러한 새로운 접근법은 고가의 도펀트 재료를 대체함으로써 비용 및 효율 문제를 동시에 해결할 수 있을 것이다.

참고 문헌

- [1] Y. M. Son, J. S. Gang, 이온성 액체의 반응성 및 전기화학적 특성 연구동향, Tech-Issue Emerging S&T report, (2005).
- [2] John D. Holbrey, Kenneth R. Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, J.Chem. Soc., Dalton Trans, (1999) 2133~2139.
- [3] Peter Wasserscheid, Tom Welton(Eds.), ionic liquids in synthesis(2nd Edition), WILEY-VCH (2007)
- [4] K. H. Kim, S. W. Choi, S. Y. Park, Y. T. Oh, D. C. Shin, Thermostability of Imidazolium Based Ionic Liquids According to Heat-Treatment Condition, J. of Advanced Engineering and Technology, 9, 3 (2016) 171-176
- [5] c. w. Tang and S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, Appl. Phys. Lett, 51, (1987), 913-915.
- [6] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi and A. Sironi, Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III), Chem. Commun., 122, (2000), 5147-5157.
- [7] M. Cölle, R. E. Dinnebier, and W. Brütting, The structure of the blue luminescent δ -phase of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3), 0. (2002) 2908-2909.
- [8] M. Rajeswaran, and T. N. Blanton, Single-crystal structure determination of a new polymorph (ϵ - Alq_3) of the electro luminescence OLED(organic light-emitting diode) material, tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq_3), Journal of Chemical Crystallography, 35, (2005) 71-76.
- [9] M. Rajeswaran, T. N. Blanton, C. W. Tang, W. C. Lenhart, S. C. Switalski, D. J. Giesen, B. J. Antalek, T. D. Pawlik, D. Y. Kondakov, N. Zumbulyadis, and R. H. Young, Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq_3 , tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electro luminescent material in OLED technology, Polyhedron, 28, (2009) 835-843.
- [10] Tatsuya Fukushima and Hironori Kaji, Green- and blue-emitting tris(8-hydroxy quinoline) aluminum(III) (Alq_3) crystalline polymorphs:

Preparation and application to organic light-emitting diode, *Organic Electronics*, 13, (2012), 2985-2990.

[11] Manju Rajeswaran, Thomas N. Blanton, Ching W. Tang, William C. Lenhart, Steven C. Switalski, David J. Giesen, Brian J. Antalek, Thomas D. Pawlik, Denis Y. Kondakov, Nicholas Zumbulyadis, Ralph H. Young, Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq₃, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology, *Polyhedron* 28 (2009) 835-843.

[12] DAVID A. POTER, Kenneth E. Easterling, MOHAMED Y. SHERIF, 금속상변태, 교보문고, (2010), 167-178

[13] Heike Emmerich and Ricardo Siquieri, Investigating heterogeneous nucleation in peritectic materials via the phase-field method, *Cryst. Eng. Comm.*, 17, (2015) 6809-6830.

[14] Shuming Chen, Jianning Yu, Yibin Jiang, Rongsheng Chen, Tsz Kin Ho, Active-Matrix Organic Light-Emitting Display Technologies, bentham e books, 2015, 12-13

[15] T. Kimura, *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, InTech, 09, (2011) 75-100.

[16] I. W. Cheong, J. M. Lee, J. H. Kim, *Polymer Science and Technology*, (2004), 15, 48-61.

[17] E. Gaillou, E. Fritsch, B. Aguilar-Reyes, B. Rondeau, J. Post, A. Barreau, M. Ostroumov, *Am. Mineral.* (2008), 93, 1865-1873.

[18] 조영상, 콜로이드 분산계의 특성과 그 응용, *news&information for chemical engineers*, (2011), 29, 195-206

[19] Artavazd Kirakosyan, Jiye Kim, Sung Woo Lee, Ippili Swathi, Soon-Gil Yoon and Jihoon Choi, Optical Properties of Colloidal CH₃NH₃PbBr₃ Nanocrystals by Controlled Growth of Lateral Dimension, *Cryst. Growth Des.*, (2017), 17, 794-799

[20] Thomas D. Schladt, Kerstin Schneider, Hansjorg Schildband, Wolfgang Tremel, Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment, *Dalton Trans*, (2011), 40, 6315-6343

[21] Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho DA, Olivier Y, Silbey R, Brédas JL, *Chem. Rev*, Charge transport in organic semiconductors, 107(4), 926(2007)

[22] Bisri SZ, Sawabe K, Imakawa M., Maruyama K, Yamao T, Hotta S, Iwasa Y, and Takenobu T, Organic single-crystal light-emitting transistor coupling with optical feedback resonators, *Sci Rep*, 2, 985(2012)

[23] S. Y. Park, Growth mechanism of Alq₃ via solution growth method with

[C12mim][TFSI] ionic liquid, 조선대학교 대학원, (2018), 112

[24] 최세원, [C₂mim][TFSI] 이온성 액체 내에서 표면 전하가 Alq₃ 성장에 미치는 영향, 조선대학교 대학원, (2017), 48

[25] Jin-Song Hu, Heng-Xing Ji, An-Min Cao, Zheng-Xi Huang, Yang Zhang, Li-Jun Wan, An-Dong Xia, Da-Peng Yu, Xiang-Min Meng and Shuit-Tong Lee, Facile solution synthesis of hexagonal Alq₃ nanorods and their field emission properties, Chemcomm 29 (2007) 3083-3085

[26] Manju Rajeswaran, Thomas N. Blanton, Ching W. Tang, William C. Lenhart, Steven C. Switalski, David J. Giesen, Brian J. Antalek, Thomas D. Pawlik, Denis Y. Kondakov, Nicholas Zumbulyadis, Ralph H. Young, Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq₃, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology, Polyhedron 28 (2009) 835-843.

[27] Zahra Abedi, "study evaporation rates of the mixture of Alq₃:DCM in a single furnace crucible", journal of Luminescence 147 (2014) 9-14

[28] Tu Lee and Ming Shiou Lin, Sublimation Point Depression of Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq₃) by Crystal Engineering, CRYSTAL GROWTH & DESIGN, 7, (2007) 1803-18105

[29] K. H. Kim, S. W. Choi, S. Y. Park, Y. T. Oh, D. C. Shin, Thermostability of Imidazolium Based Ionic Liquids According to Heat-Treatment Condition, J. of Advanced Engineering and Technology, 9, 3 (2016) 171-176

[30] S. Y. Park, S. W. Choi, Y. T. Oh, D. C. Shin, Growth Mechanism of Alq₃Crystal in [C12mim][TFSI] via Solution Method, J. of Advanced Engineering and Technology, 9, 2 (2016), 121-125.

[31] Qing Hou, John Buckeridge, Tomas Lazauskas, David Mora-Fonz, Alexey A. Sokol, Scott M. Woodley and C. Richard A. Catlow, Defect formation in In₂O₃ and SnO₂: a new atomistic approach based on accurate lattice energies, J. Mater. Chem. C, (2018), 6, 12386-12395

[32] B. Kowalczyk, Kyle. M. Bishop, I. Lagzi, D. Wang, Y. Wei, S. Han, Bartosz A. Grzybowski, "Charged nano particles as supramolecular surfactants for controlling the growth and stability of microcrystals", nature materials, 11, (2012), 227-232.

[33] Chihaya Adachi, Hiroki Uoyama, Kenichi Goushi, Katsuyuki Shizu, Hiroko Nomura, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, nature 492, 234-238

[34] Yanting Wang and Gregory A. Voth, Tail Aggregation and Domain Diffusion in

Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* (2006), 110, 18601–18608

[35] unpublished work done by DMS inc.

[36] Mithun Goswami, Pabitra K Nayak, N Periasamy and PK Madhu,
"Characterisation of different polymorphs of
tris(8-hydroxyquinolino)aluminium(III) using solid-state NMR and DFT
calculations", *Chemistry Central Journal*, (2009), 3:15

[37] Anastasia B. S. Elliott, Raphael Horvath and Keith C. Gordon,
Vibrational spectroscopy as a probe of molecule-based devices, *chem soc rev*,
(2012), 41, 1929–1946

[38] E. Lambruschi I. Aliatis L. Mantovani M. Tribaudino D. Bersani G. J.
Redhammer P. P. Lottici, Raman spectroscopy of $\text{CaM}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) clinopyroxenes, 46, (2015), 586–590