



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](#)

2022년 2월

석사학위 논문

[C₁₂mim][TFSI] 용매 내에서 Alq₃ 결정 성장에 미치는 전하의 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

황 선 희

[C₁₂mim][TFSI] 용매 내에서 Alq₃ 결정 성장에 미치는 전하의 영향

Effect of charge on Alq₃ crystal growth
in [C₁₂mim][TFSI] solvent

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

황 선 희

[C₁₂mim][TFSI] 용매 내에서 Alq₃ 결정 성장에 미치는 전하의 영향

지도교수 신 동 찬

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.




2021년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

황 선 희

황선희의 석사학위 논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	이종국	
위원	조선대학교	교수	강현철	
위원	조선대학교	교수	신동찬	

2021년 12월

조선대학교 대학원

Table of Contents

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
Abstract	viii
I . 서 론	1
II . 이론적 배경	6
A. 결정 성장 이론	6
B. Voltaic cell	11
C. Colloidal crystal	13
D. 평형과 성장 형태	17
III . Voltaic cell 원리를 이용한 이온성 액체 내 Alq_3 결정 성장	19
A. 실험 방법	19
B. 결과 및 고찰	24

1. 온도 효과	24
2. 농도 효과	29
IV. 인위적으로 인가된 전압이 이온성 액체 내 Alq_3 결정 성장에 미치는 영향	36
A. 실험 방법	36
B. 결과 및 고찰	38
1. 온도 효과	38
2. 농도 효과	48
V. 결론	67
참고문헌	68

LIST OF TABLES

Table. 1. X-ray diffraction peak by phase of Alq ₃ [10]	34
Table. 2. Y-max value in the Raman shift range of 500–545 cm ⁻¹	66

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Isomeric structure of Alq_3 molecules[11]	3
Fig. 2. XRD by phase of Alq_3 [12]	4
Fig. 3. Examples of cations and anions of ionic liquids and changes in hydrophilic-hydrophobic properties associated with ion types[13]	5
Fig. 4. Heterogeneous nucleation of spherical cap on a flat mold wall	8
Fig. 5. Difference in Gibbs Free Energy of Homo and Hetero	9
Fig. 6. The cell of this study based on the voltaic cell environment	12
Fig. 7. The relationship between zeta potential and colloid	14
Fig. 8. Colloid formation process[19]	16
Fig. 9. The equilibrium form, (a) The Wulff plot, (b) The depth of cusp is related to the value of surface free energies(γ_A and γ_B), (c) The energy of steps on surface is related to the difference $\gamma_B \rightarrow \gamma_A$ [20]	18
Fig. 10. (a) Binding structure of Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium(Alq_3), (b) Microstructure of bare powder Alq_3 crystal, (c) Structural Combination of $[C_{12}mim]$ cation and $[TFSI]$ anion[10]	21
Fig. 11. Detailed experimental setup	22
Fig. 12. (a) The role of electrodes in $[C_{12}mim][TFSI]$ and the direction of el	

electrons, (b) Overall experimental setup by spontaneous oxidation reduction reaction in a voltaic cell environment, (c) Surface morphology of Cast iron observed with FE-SEM, (d) Surface morphology of ITO observed with FE-SEM ... **23**

Fig. 13. (a) Time-Voltage graph by temperature change using Cast iron and ITO as electrodes, (b) An enlarged graph of the first 4 h of the (a) graph, (c) Time-Voltage graph measured at 100 °C using Stainless steel and ITO as electrodes[10] **25**

Fig. 14. The microstructure observed on ITO after heat treatment of Alq₃ of 1 mol%, (a, b) at 100 °C, (c, d) at 130 °C, (e, f) at 160 °C **27**

Fig. 15. Zeta potential and Colloid relationship expressed by the equation **28**

Fig. 16. (a) Time-Voltage graph by concentration change using Cast iron and ITO as electrodes, (b) An enlarged graph of the first 4 h of the (a) graph **30**

Fig. 17. The microstructure observed on ITO after heat treatment of Alq₃ at 100 °C, (a, b) Alq₃ of 1 mol%, (c, d) Coffee ring effect at Alq₃ of 4 mol%, (e, f) Alq₃ of 8 mol% **32**

Fig. 18. HR-XRD result observed by changing concentration condition of Alq₃ **35**

Fig. 19. Detailed experimental setup **37**

Fig. 20. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 1 mol% at 100 °C **39**

Fig. 21. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 1 mol% at 130 °C 41

Fig. 22. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 1 mol% at 160 °C 42

Fig. 23. Microstructure and presence or absence of colloid organized by external voltage applied to temperature condition 44

Fig. 24. Generation principle of Aggregated colloid and Agglomerated colloid [32] 46

Fig. 25. The microstructure observed by applying external voltages of 1.0 V and 10.0 V from the 0 V point at 160 °C, (a, b) Shape of Agglomerated colloid, (c, d) Shape of Aggregated colloid 47

Fig. 26. The presence or absence of colloid by voltage applied to temperature condition 49

Fig. 27. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 4 mol% at 100 °C 51

Fig. 28. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 8 mol% at 100 °C 52

Fig. 29. Images of observing the microstructure of Alq₃ grown in [C₁₂mim][TFSI] solvent by applying 8.0 V to Alq₃ of 8 mol% 53

Fig. 30. Images of observing the microstructure of Alq₃ grown in [C₁₂mim][TFSI] solvent by applying 10.0 V to Alq₃ of 8 mol% 54

Fig. 31. Difference between nucleation and growth processes at low and high concentrations 56

Fig. 32. HR-XRD result according to the magnitude of the external voltage applied to Alq₃ of 4 mol% 58

Fig. 33. HR-XRD result according to the magnitude of the external voltage applied to Alq₃ of 8 mol% 59

Fig. 34. Differential scanning calorimetry(DSC) data of bare Alq₃ powder [10] 60

Fig. 35. Differential scanning calorimetry(DSC) curve for Alq₃[12] 61

Fig. 36. PL data in the range of 300–900 nm by magnitude of external voltage applied to concentration condition, (a) Alq₃ of 4 mol%, (b) Alq₃ of 8 mol% 63

Fig. 37. The Raman data according to the magnitude of the external voltage applied to the concentration condition shows a Blue shift in the 500–545 cm⁻¹ section, (a) Graph of 400–1800 cm⁻¹ and 500–545 cm⁻¹ Raman shift section in 4 mol% of Alq₃ condition, (b) Graph of 400–1800 cm⁻¹ and 500–545 cm⁻¹ Raman shift section in 8 mol% of Alq₃ condition 65

Abstract

Effect of charge on Alq₃ crystal growth in [C₁₂mim][TFSI] solvent

Sunhee Hwang

Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

The organic semiconductor materials can control optoelectronic properties according to molecular structure control, and are recognized as materials to replace inorganic semiconductors due to various advantages such as flexibility and lightness. It is known that there is a limit to commercialization due to low charge mobility and instability of driving. However, recently, studies on the development of high-performance organic semiconductors and improvement of device characteristics have been actively conducted. In particular, the performance of the organic semiconductor can be variously controlled through the modification of the layered structure and material of the organic semiconductor. In order to improve the characteristics of a device in the field of OLED(Organic Light Emitting Diode) in which an organic semiconductor material is used, it is necessary to control the crystal shape, crystal size, phase, etc. of the organic semiconductor material.

In our Group, We confirmed that the charge affects the crystal growth of Alq₃ in voltaic cell environment using ionic liquid as electrolyte. However, the difference in electronegativity between Stainless steel and ITO used as electrodes is small, the oxidation-reduction reaction rate is relatively slow. That is, the influence of the effect of charge was small. In this study, the cell potential was increased by using Cast iron and ITO as electrodes, a

and the effect of charge was controlled using parameters such as temperature, concentration, and voltage.

In the first study, temperature(100, 130, 160 °C) and concentration(4, 8 mol%) were controlled, and crystals of Alq₃ with various shapes such as Aerogel, Xerogel, Ellipsoid, Sphere, and Irregular crystalline phase were confirmed through two parameters. By controlling the charge, the nucleation rate and the nuclear radius size are changed, which is ultimately considered to have an effect on the crystal shape.

In the second study, the effect of charge was increased by artificially changing the amount of voltage from the outside. For the conditions, voltages of 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 8.0, and 10.0 V were applied to the 0 V point of the concentration(4, 8 mol%) and temperature(100, 130, 160 °C). Under the temperature conditions, rod phase at 100 °C, Irregular crystalline phase at 130 °C, and Irregular crystalline phase, Agglomerated and Aggregated colloid at 160 °C were confirmed. Colloidal particles are formed under all conditions at 160 °C except for a specific section(10.0 V). However, if a certain point is passed, there is a section that is not formed. This is interpreted as the generation principle of Agglomerated and Aggregated colloid and the electrical double layer theory of colloid. Under the concentration conditions(4, 8 mol%) except 1.0 V, when a voltage was applied from the outside, bar shapes were confirmed. XRD, PL, and Raman were analyzed to confirm the phase and optical properties of the crystals. Through the three analysis results, it is confirmed that the phase transition of Alq₃ changes in the order of $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$.

In this study, if the cell potential increases in voltaic cell environment and the effect of charge increases with applied external voltage, it promotes phase change and crystal growth at low temperature, low concentration, and shorter process time than conventional heat treatment methods. Since the phase and shape of the particles affect the overall OLED device, the results are beneficial to be applied in related fields.

Abstract

[C₁₂mim][TFSI] 용매 내에서 Alq₃ 결정 성장에 미치는 전하의 영향

Sunhee Hwang

Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

유기 반도체 재료는 분자 구조 조절에 따라 광전자적 특성을 제어할 수 있고, 유연성 및 경량성 등 다양한 이점으로 무기물 반도체를 대체할 소재로 인식 받고 있다. 낮은 전하이동도와 구동의 불안정성으로 인해 상용화에 제약이 있다고 알려져 있었지만, 최근에는 고성능 유기 반도체의 개발과 소자 자체의 특성 개선에 관한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 특히, 유기 반도체는 적층 구조 및 재료의 변형을 통해서 자체 성능을 다양하게 조절할 수 있다. 이처럼 유기 반도체 재료가 사용되는 OLED(Organic Light Emitting Diode) 분야에서 device의 특성 향상을 위해서는 재료의 결정 모양, 결정 크기, 상(phase) 등을 제어해야 한다.

본 Group에서는 이온성 액체를 전해질로 사용하여 Voltaic cell 환경에서 전하가 OLED 발광소재인 Alq₃ 결정 성장에 영향을 주는 것을 확인했다. 그러나 전극으로 사용된 Stainless steel과 IT0의 전기음성도 차이가 작아 산화-환원 반응 속도가 느리기 때문에 전하의 영향이 적었다고 판단된다. 이에 착안하여 본 연구에서는 주철과 IT0를 전극으로 사용하여 Cell potential을 증가시켰으며, 온도, 농도, 전압 파라미터를 이용하여 전하의 영향을 조절하였다.

첫 번째 연구는 온도(100, 130, 160 °C) 및 농도(4, 8 mol%)를 조절하였고, 두 가지 파라미터를 통해 Aerogel, Xerogel, Ellipsoid, 구, 불규칙한 결정상 등 다양한 shape을 가진 Alq₃ 결정을 확인했다. 전하를 조절함으로써 핵 생성 속도와 핵 반지름의 크기가 달라지고, 이는 최종적으로 결정 shape에 영향을 미친 것으로 판단된다.

두 번째 연구에서는 외부에서 인위적으로 전압 양의 변화를 줌으로써 전하의 영

향을 증가시키기 위해 진행하였다. 조건은 농도(4, 8 mol%)와 온도(100, 130, 160 °C)의 0 V 지점에 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0 V의 전압을 인가하였다. 온도 조건에서 100 °C는 막대상, 130 °C는 불규칙한 결정상, 160 °C는 불규칙한 결정상, Agglomerated, Aggregated colloid가 확인되었다. 160 °C의 특정 구간(10.0 V)을 제외하고 모든 조건에서 콜로이드가 형성되다가 특정 지점을 지났을 때, 생성되지 않는 구간이 생긴다. 이는 Agglomerated 및 Aggregated colloid의 생성원리 및 Colloid의 Electrical double layer 이론으로 해석된다. 농도 조건(4, 8 mol%)은 외부에서 전압을 인가하면 1.0 V를 제외하고 막대상이 확인되고, 결정들의 상(Phase) 및 광학적 특성 확인을 위해 XRD, PL, Raman을 분석하였다. 세 가지 분석 결과를 통해 Alq₃의 상전이는 $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 순으로 변하는 것으로 확인된다.

본 연구는 Voltaic cell 환경에서 Cell potential의 증가 및 인가된 외부전압으로 전하의 영향을 증가시키면 기존 열처리 방법보다 저온, 저농도, 짧은 공정시간 안에 상변화 및 결정성장을 촉진한다. 입자의 상(phase)과 shape은 전반적인 OLED device에 영향을 미치기 때문에 향후 관련 분야에 도움이 될 것이라 판단된다.

1. 서론

자체발광 차세대 디스플레이라고 불리는 OLED(Organic Light Emitting Diode)는 유기발광다이오드로 스스로 빛을 내는 유기물질이다. LCD(Liquid Crystal Display)와 달리 백라이트가 필요 없기 때문에 얇고, 색 재현율이 높은 패널을 만들 수 있다. 항상 백라이트가 켜진 LCD보다 소비전력이 낮고, 폐기물 배출량도 적어 친환경 디스플레이(Eco-Friendly Display)로도 불린다.

Alq_3 (Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium)는 우수한 전자 수송 특성과 열적 안정성 때문에 OLED 발광소재(재료)로 주로 사용된다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 두 개의 이성질체(meridional과 facial structure)가 존재하며, α -, β -, γ -, δ -, ϵ - Alq_3 까지 총 5개의 결정상이 존재한다(Fig. 2)[1,2,3].

현재 Alq_3 와 같은 OLED 발광소재의 고순도화를 위해 승화 정제법이 많이 이용되고 있다. 이는 소재의 승화점 차이를 이용해 불순물을 정제하는 방법이다. 그러나 낮은 수율과 오랜 공정 시간 등으로 인하여 생산원가가 높다는 단점이 있다. 이를 대체할 방법으로 이온성 액체(Ionic liquids, ILs)를 이용한 정제법이 사용되고 있다[4]. 액체 내에서 용해도 차이를 이용하는 방법으로, 1회 공정으로도 정제 수율 90% 이상을 얻을 수 있고 단일 장비로 자동화 공정이 가능해 생산 원가를 낮출 수 있다.

ILs란 증기압이 거의 0에 가까워 보통 용매가 증발하는 고온(400 °C)에서도 안전하게 존재하는 것이 많다. 화학적으로 안전하고, 비휘발성이기 때문에 유기물인데도 불구하고 불연성이다[5]. 다양한 양이온과 음이온의 조합에 따라 10^{18} 개 이상의 다양한 특성을 가지는 이온성 액체를 제조할 수 있기 때문에 “Designer Solvent”로 불린다(Fig. 3)[6]. 이온성 액체의 중요한 특성 중 하나는 그 자체로 전해질과 전해질 용매로 동시에 작용할 수 있다는 점이다. 전해질 물질로 사용하기 위한 중요한 기본 물성은 전기화학적 안정도와 전도도이다[7]. 현재 상용화되고 있는 액상 전해질은 가연성과 휘발성이 높고 누액으로 인한 장기 안정성에 대한 단점이 있다. 고체 전해질은 액상의 전해질에 비해 열적 안정성이 높고 부피 비에너지밀도를 향상시킬 수 있는 장점이 있으나 액체 전해질에 비해 전도성이 낮아 전지 내의 분극 저항이 유발되며, 전극과 전해질 사이 높은 계면 저항이 극복해야

할 문제점이다[8,9]. 이에 반해 이온성 액체는 고밀도의 이온 운동성이 높아 양호한 이온전도성($\sim 1 \text{ mS/cm}$)을 갖기 때문에 전기화학적으로 안정한 것도 보통의 분자성 용매에는 없는 특징이다[5].

선행 연구에서는 전기화학적 및 환경적으로 안정성이 확인된 Imidazole 기반의 이온성 액체를 전해질로 사용하여 Voltaic cell 환경에서 전하가 Alq_3 결정 성장에 영향을 미치는 것을 확인했다[10]. 그러나 전극으로 사용된 Stainless steel과 IT0의 전기음성도 차이가 작아 산화-환원 반응 속도가 느리기 때문에 전하의 영향이 적었다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 주철과 IT0를 전극으로 사용하여 증가된 Cell potential 및 온도, 농도, 전압 파라미터를 이용하여 Alq_3 결정 성장 shape에 미치는 전하의 영향을 제시하고자 한다.

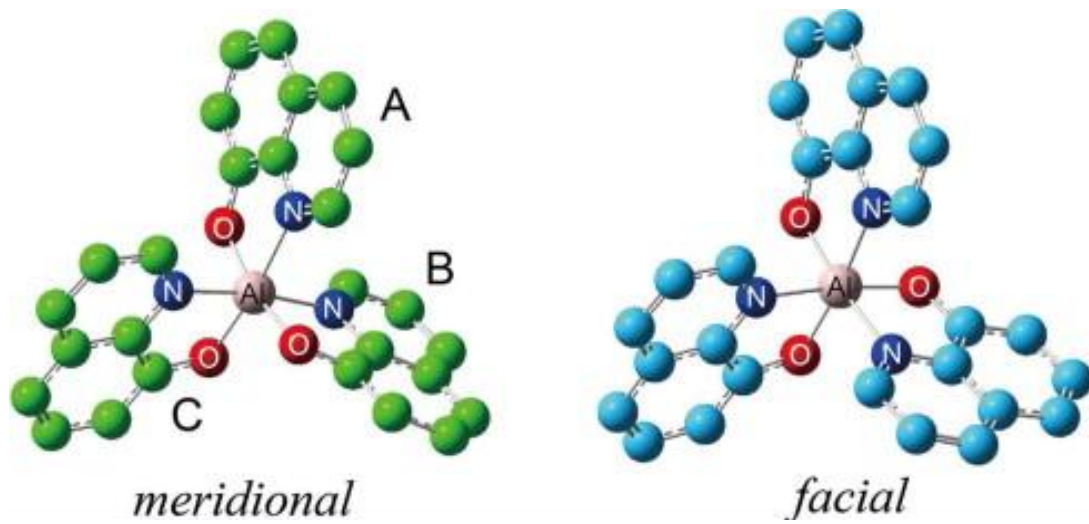


Fig. 1. Isomeric structure of Alq_3 molecules[11]

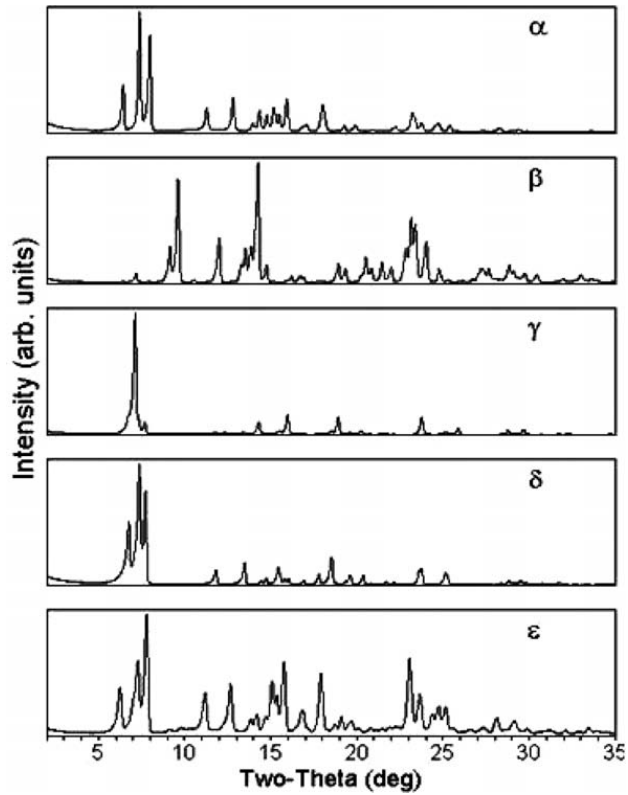


Fig. 2. XRD by phase of Alq₃[12]

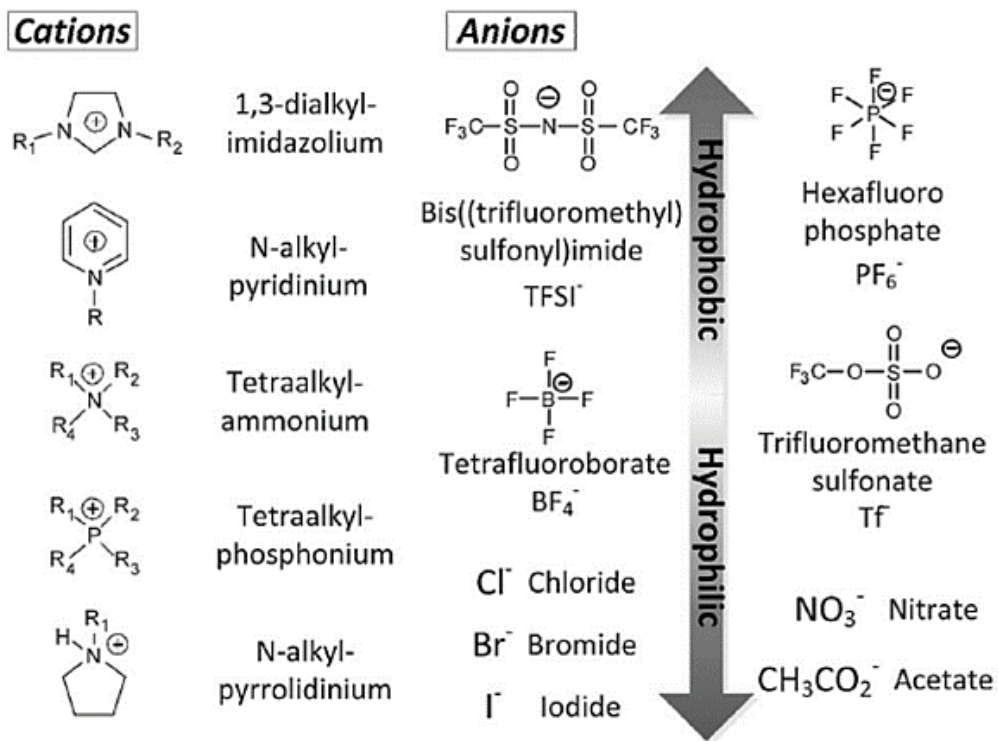


Fig. 3. Examples of cations and anions of Ionic liquids and changes in hydrophilic-hydrophobic properties associated with ion types[13]

II . 이론적 배경

A . 결정 성장 이론[14, 15]

결정 핵생성은 석출되는 방법에 따라 1차 핵생성(Primary nucleation) 및 2차 핵생성(Secondary nucleation)으로 구분된다. 1차 핵생성은 용질 결정입자가 존재하지 않는 용액에서 결정입자가 생성되는 것을 말한다. 이는 발생하는 장소에 따라 균일 핵생성(Homogeneous nucleation)과 불균일 핵생성(Heterogeneous nucleation)으로 구분할 수 있다. 균일 핵생성은 균일상(Homogeneous phase)에서 결정입자가 생성되는 것을 의미한다. 반면에 불균일 핵생성은 외부 불순물, 반응기 벽, 교반장치 표면 등 경계면에서 발생하게 된다(Fig. 4). 균일 핵생성은 액상 내에서 자발적으로 핵생성을 유도하여 상당한 과포화도가 요구되기 때문에 불균일 핵생성이 더 쉽게 발생된다.

2차 핵생성의 경우, 용액 내 용질 입자의 영향으로 새로운 결정입자가 생성된다. 접촉(Contact), 전단응력(Shear), 파쇄(Fraction), 마모(Attrition) 등 다양한 과정을 통해 새로운 입자 생성에 영향을 주기 때문에 불균일 핵생성에서 요구되는 과포화도 보다 낮은 과포화도에서 발생이 가능하다.

핵생성이 진행될 때는 Volume free energy($\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$) 및 Surface free energy($4\pi r^2 \gamma$) 총 두 가지 시스템 변화가 생기게 된다. (식 1.1)의 첫째 항은 체적자유에너지 변화로 핵이 생성되면서 부피가 감소하는 만큼에 해당하는 자유에너지 변화이다. 둘째 항은 단위 면적당 표면자유에너지를 나타내며 계면이 생성될 때 에너지는 항상 소멸되기 때문에 항상 (+)값을 가진다. 따라서 두 가지 항의 시스템 변화를 합치면 전체 자유에너지 변화량을 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{식 1.1})$$

첫째 항인 부피 자유에너지(음수)는 r^3 에 비례하여 감소하며, 둘째 항인 표면 자유에너지(양수)는 r^2 에 비례하여 증가한다. **Fig. 5**는 이 두 항의 합을 나타낸 곡선이다. 이는 액상 내 원자들이 뭉쳐 고상 입자를 형성할 때 자유에너지가 증가하다가 입자의 크기가 임계반지름(r^*)에 도달한 후 자유에너지가 감소한다. 이때, 임계 미만의 입자를 엠브리오(Embryo)라고 하고, 임계 이상의 입자를 핵(Nucleus)이라고 한다.

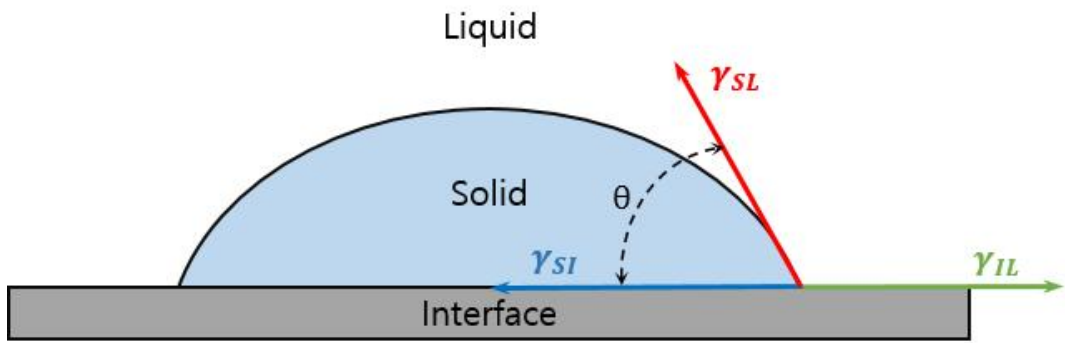


Fig. 4. Heterogeneous nucleation of spherical cap on a flat mold wall

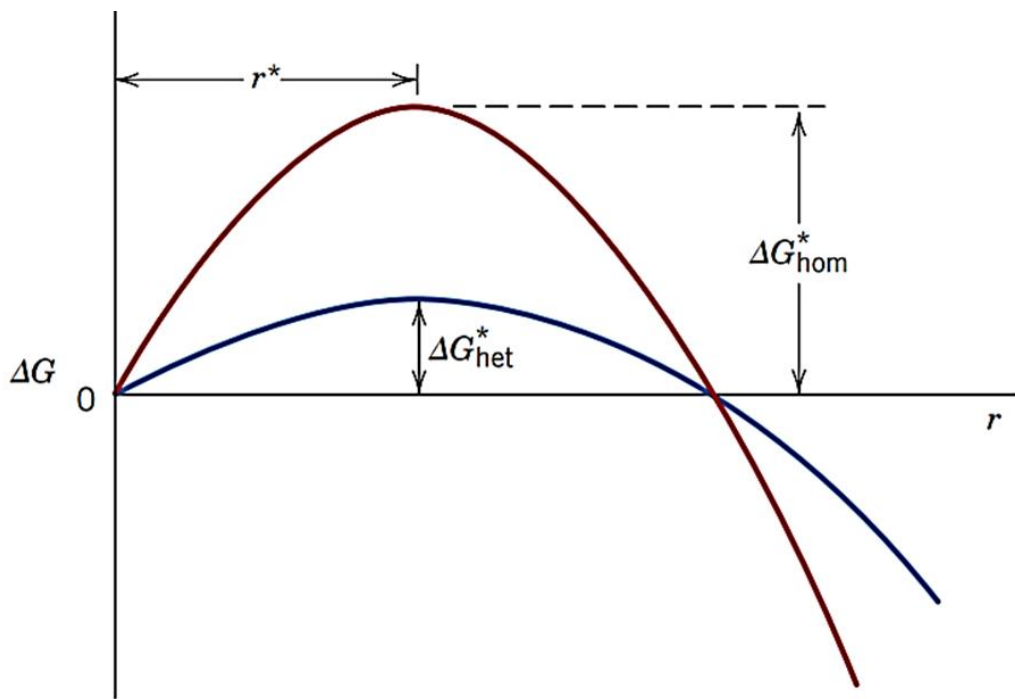


Fig. 5. Difference in Gibbs Free Energy of Homo and Hetero[15]

이론적으로 균일 핵생성을 위한 과냉각은 수백 °C로 매우 크지만, 실제 실험적으로 필요한 과냉각은 수 °C 정도이다. 계면이나 표면에서 핵이 생성되면 계면에너지(γ)가 낮아지게 되고, 그 결과 활성화 에너지(ΔG^*)도 낮아지게 된다. 상기 현상을 이해하기 위해 편평한 표면의 액상에 고상 입자의 핵이 생성된다고 가정하면, (식 1.2)가 성립한다. 이때, S는 고상, L은 액상, I는 표면, θ 는 고체와 액체의 계면 사이의 각이다.

$$\gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cdot \cos \theta \quad (\text{식 1.2})$$

불균일 핵생성의 임계반지름(r^*)과 활성화 에너지(ΔG^*) 관련 식은 아래와 같이 나타낼 수 있다. γ_{SL} 값은 균일 핵생성의 γ 값과 같기 때문에 균일 및 불균일 핵생성 임계반지름(r^*)은 서로 같다.

$$r^* = - \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} \quad (\text{식 1.3})$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} \right) S(\theta) \quad (\text{식 1.4})$$

불균일 핵생성과 균일 핵생성은 임계반지름(r^*)은 같지만, 활성화 에너지는 불균일 핵생성이 $S(\theta)$ 값만큼 작다. θ 의 값이 작을수록 $S(\theta)$ 는 0에 가까워지게 된다. 따라서 $S(\theta)$ 만큼 에너지 장벽이 낮아지기 때문에 불균일 핵생성이 균일 핵생성에 비해 더 쉽게 일어난다.

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot S(\theta) \quad (\text{식 1.5})$$

B. Voltaic cell

화학전지의 기본이 되는 Voltaic cell은 아연판(Zn)과 구리판(Cu)을 사용한 전지이다. 두 판의 전위차로 일어나는 산화-환원 반응에 의해 전기가 발생되는 원리이다. Voltaic cell 환경에서는 이온화 경향이 큰 아연이 (-)극, 구리가 (+)극이 된다. 구리판과 아연판을 묽은 황산 용액에 담그고 두 판을 도선으로 연결하면 전기가 발생한다. 아연이 산화가 되면서 전자가 발생되고, 그 전자는 전위차에 의해서 도선을 따라 구리판으로 이동하게 된다. 구리판에서는 용액 내 수소 이온이 전자를 얻어 수소 기체로 환원되게 된다. 즉, (-)극에서는 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (Oxidation reaction), (+)극에서는 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (Reduction reaction)이 일어난다. 그런데 이때 떨어져 나가지 못하고 구리판에 남아 있는 수소 기포는 막을 형성하여 전하의 흐름을 방해하기 때문에 전압이 떨어지는 분극 현상을 일으키게 된다. 이 현상을 방지하기 위해서 전지에 사용되는 두 금속은 각자 다른 전해질에 넣고, 사이에 염다리(Salt bridge)를 놓아 화학 반응이 일어나게 한다.

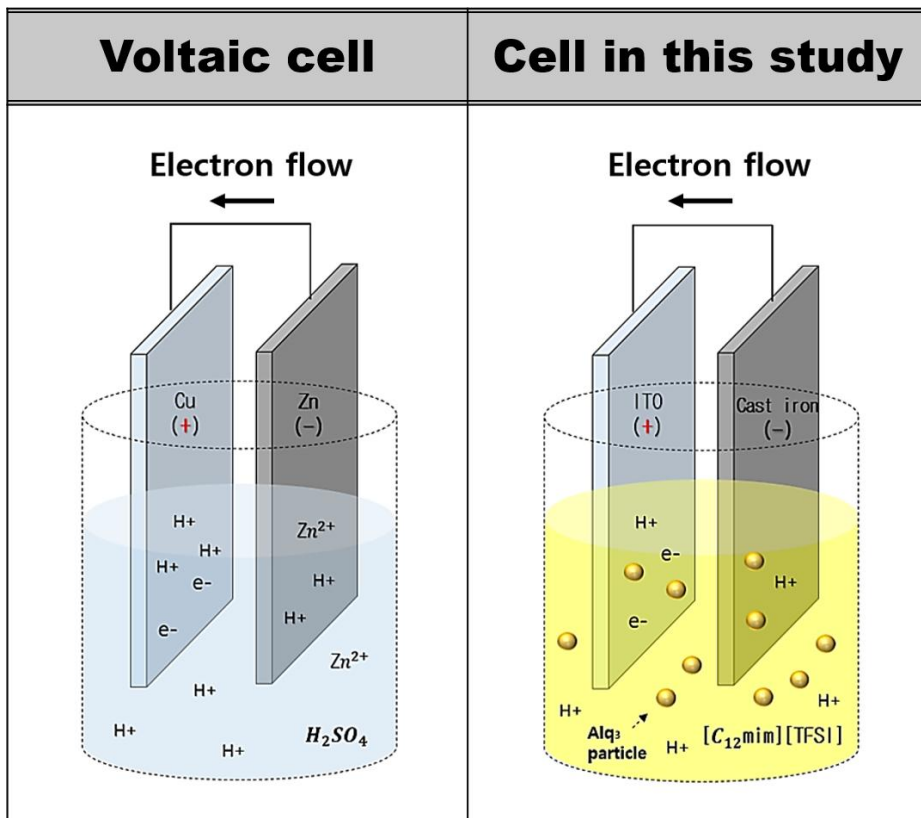


Fig. 6. The cell of this study based on the voltaic cell environment

C. Colloidal crystal

콜로이드 결정(Colloid crystal)은 용액 내에서 부유하는 작은 입자들이 자기조립(Self-assembly)에 의해 주기적으로 배열된 2, 3차원 구조를 의미한다[16]. 콜로이드 분산계(Colloidal dispersion)는 약 $10 \mu\text{m}$ 이하 크기의 고체 입자들이 서로 응집되지 않고 안정한 혼합액을 이루면서, 액체 속에 퍼져있는 분산액을 의미한다. 거시적으로 콜로이드 분산계는 균일상으로 인식되지만, 미시적으로는 서로 다른 두 상이 섞여 있는 다상계(Multiphase system)이며 브라운 운동(Brownian motion)이나 틴들 현상(Tyndall effect)과 같은 고유한 특성을 나타낸다[17].

콜로이드 분산계에 분산되어 있는 입자는 표면 극성기의 해리와 이온의 흡착에 의하여 전기적으로 양(+) 또는 음(-)으로 대전되어 있다. 이 표면전하로 인해서 용액 중의 반대전하를 갖는 이온은 입자 표면으로 끌리고 동일전하를 갖는 이온은 반발하는데, 이때 입자와 액체 사이의 경계면에 전기이중층(Electric double layer)이 발생한다. 이 층은 반대이온(Counter ion)이 입자표면에 강하게 결합되어 있는 고정층 또는 흡착층(Stern layer)과 용액 중에 확산된 확산층(Diffuse layer)으로 구성된다[18]. **Fig. 7**은 콜로이드 입자 주위의 이온분포 및 전기 이중층 구조를 나타낸다.

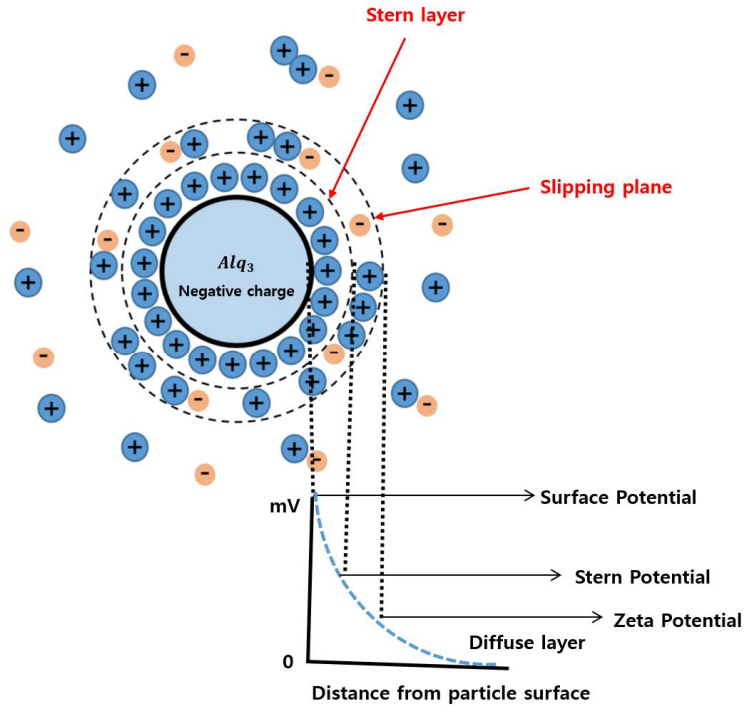


Fig. 7. The relationship between zeta potential and colloid

전기 이중층 두께(k^{-1})는 다음과 같은 식으로 나타낸다[18].

$$k^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{F^2 \sum N_i Z_i^2} \right)^{1/2} \quad (\text{식 1.6})$$

$\varepsilon_0, \varepsilon_r$ 는 각각 공기와 물의 유전상수, N 은 이온농도, Z 는 이온가, T 는 절대온도, F 는 페러데이 상수, k_B 는 볼츠만 상수이다. 전기 이중층은 입자와 함께 움직이는 부분과 움직이지 않는 부분으로 구분된다. 이 경계면은 Shear plane이며, 이곳에서의 전위가 Zeta potential(ζ)이다. 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\zeta = \frac{f_H \eta v_e}{\varepsilon_r \varepsilon_0 E} \quad (\text{식 1.7})$$

v_e 는 입자의 전기 영동속도, E 는 전기장, η 는 점성도, f_H 는 헨리상수(1.0~1.5)를 나타낸다. Zeta potential(제타전위)은 정전기적 특성에 의한 입자의 분산성을 알아보기 위해 측정하고, 입자 표면의 실제적인 전위 값을 의미하지 않는다.

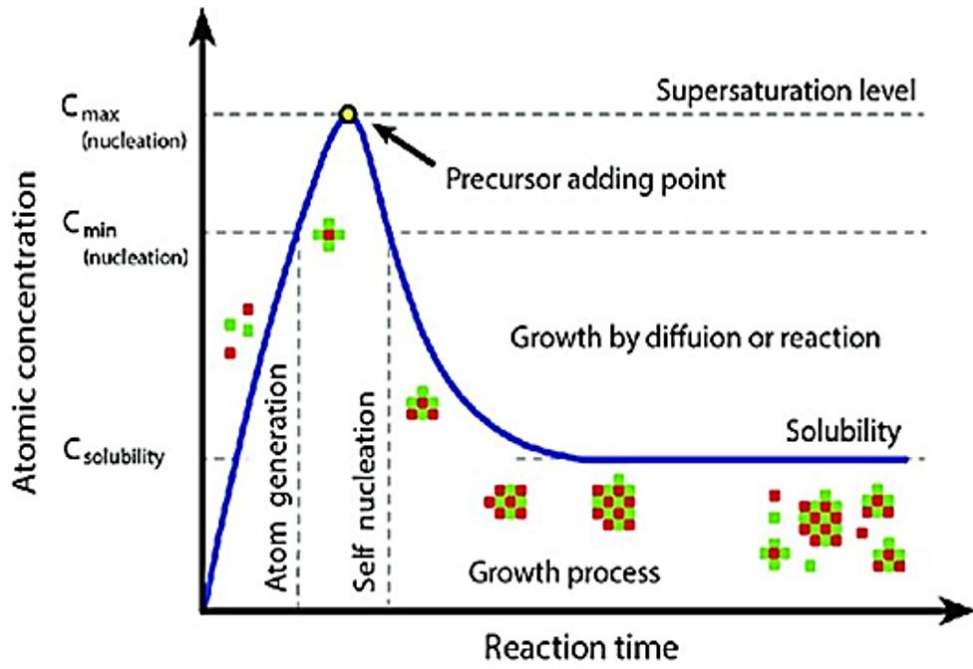


Fig. 8. Formation process of colloid[19]

D. 평형과 성장 형태[20,21]

입자 모양은 평형 및 성장 형태에 의해 결정된다. 표면의 자유 에너지가 최소일 때 평형 형태를 가지며, Wulff plot 또는 γ plot으로 나타낼 수 있다. Wulff plot은 γ plot의 반경에 수직인 평면으로 구성된다. 결정의 평형 형태는 모든 결정면의 Surface creation work 함(γA)이 최소일 때 얻어진다. 액체 방울 같은 등방성 물질은 γ 값이 일정하므로 구형의 평형 모양을 가진다. 그러나 이방성 결정은 여러 면을 가지고, 각 면에는 방향에 따라 달라지는 표면 에너지가 있다. 즉, 표면에너지가 낮은 면이 우선적으로 형성된다.

결정의 표면에너지는 Polar diagram(γ plot)에서 면 방향의 함수로 표현된다. 높은 원자 밀도를 가지는 낮은 표면 에너지 면은 최솟값(Cusps)으로 나타낸다. 또한, 입자 모양은 과포화도의 영향을 받는다. 낮은 과포화도에서는 면마다 성장률이 차이가 있기 때문에 다양한 형태의 입자가 발생한다. 반면에 높은 과포화도에서는 많은 면이 같은 성장 속도를 가지기 때문에 입자는 등방성의 둥근 모양을 가진다.

결정의 성장 형태는 각 방향에서 가장 낮은 성장률을 가진 면에 의해 결정된다. 각 면은 원자 규모의 표면 구조에 의해 성장 속도가 결정된다. 일반적인 결정 성장 공정 동안 액상은 결정 표면에 흡착되어 표면에서 확산하게 되고, 표면의 step에 흡착되어 step에 따라 확산하게 된다. 결국 최종적으로 꼬임(Kink)에 의해 결정으로 결합하게 된다. 원자적으로 거친 표면이라면, step과 꼬임의 밀도가 높기 때문에 결정에 Ion integration rate가 높아진다. 따라서 잘 발달된 표면은 원자적으로 매끄럽고, 낮은 성장 속도를 가진다.

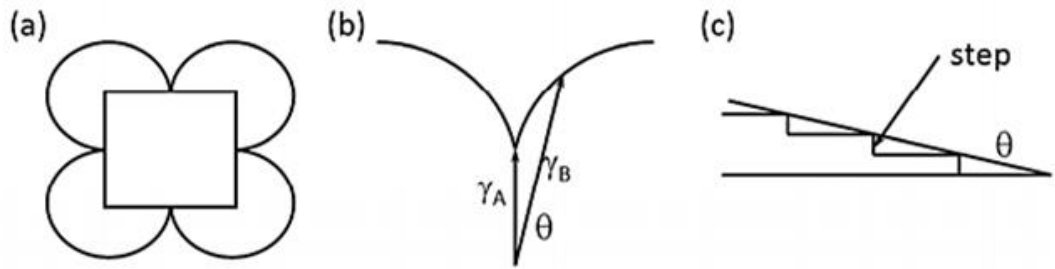


Fig. 9. The equilibrium form, (a) The Wulff plot, (b) The depth of cusp is related to the value of surface free energies(γ_A and γ_B), (c) The energy of steps on surface is related to the difference $\gamma_B \rightarrow \gamma_A$ [20]

III. Voltaic cell 원리를 이용한 이온성 액체 내 Alq₃ 결정 성장

A. 실험 방법

본 연구에 사용된 이온성 액체는 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide([C₁₂mim][TFSI]), JSI, 99%)이다(Fig. 10(c)). 전기화학적, 열 안정성이 입증된 Imidazole 기반의 양이온과 OLED 발광소재에 적합한 소수성 재료인 [TFSI]를 음이온으로 사용하였다. OLED 발광소재 Alq₃는 Tris(8-hydroxyquinolino) aluminium(Al(C₉H₆N₃O)₃), (Alq₃, Jilin, 99%)을 사용하였다. 이는 Al을 중심으로 3개의 8-hydroxyquinolin이 리간드 결합을 하고 있고, 퀴놀린 고리에 붙은 치환기는 발광 특성에 영향을 미친다(Fig. 10(a, b)).

Fig. 11은 실험 조건 및 전반적인 과정을 도식화하여 나타냈다. 이를 바탕으로 Voltaic cell 환경에서 이온성 액체 내의 Alq₃ 결정 성장 확인을 위해 셀 장비를 이용하였다(Fig. 12). 두 전극은 IT0(10Ω/□, JMC glass)와 Cast iron(POSCO)을 사용하였고, 각 기판의 크기는 20X50 mm², 두께는 1mm이다. 기판에는 접촉 저항을 최대한 감소시키기 위하여 실버 페이스트와 동테이프를 사용하여 Wire를 연결하였고, 두 기판 사이 거리는 13 mm로 고정하였다. 그 후 [C₁₂mim][TFSI]에 Alq₃를 넣고 45 min 동안 Magnetic stirrer로 혼합하였다. 혼합된 전해질 용액에 두 기판을 넣고 온도(100, 130, 160 °C) 및 농도(1, 4, 8 mol%)를 조절하여 Alq₃의 결정 성장 shape을 관찰하였다. 모든 조건의 반응시간은 24 h로 진행하였고, 반응 완료 후, IT0와 Cast iron은 Isopropyl alcohol(IPA)로 세척하였다. 최종적으로 이온성 액체와 분리된 Alq₃ 결정은 건조기(Dry oven, Lab Tech)에서 60 °C로 24 h 동안 건조하였다.

분리된 Alq₃ 결정의 shape을 확인하기 위해 FE-SEM(S-4800, HITACHI)을 사용하였고, 상(Phase) 분석을 위해 High Resolution X-ray Diffractometer(HR-XRD, X'Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 이용하여 5° ~ 35° 범위의 회절 peak를 확인하였다. 또한, 전압의 유지가 전하의 지속적인 이동이 일어남을 의미하기 때문에 각

조건 변화에 따라 Impedance(SP-200, Bio-Logic)를 이용하여 전압을 측정하였다.

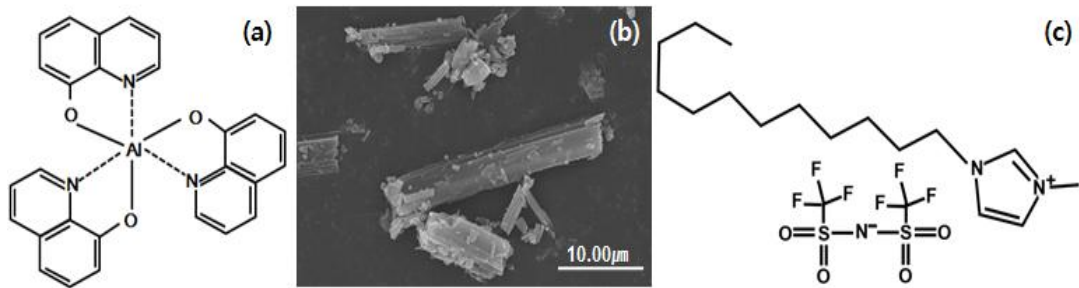


Fig. 10. (a) Binding structure of Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium(Alq_3), (b) Microstructure of bare powder Alq_3 crystal, (c) Structural Combination of $[C_{12}mim]$ cation and $[TFSI]$ anion[10]

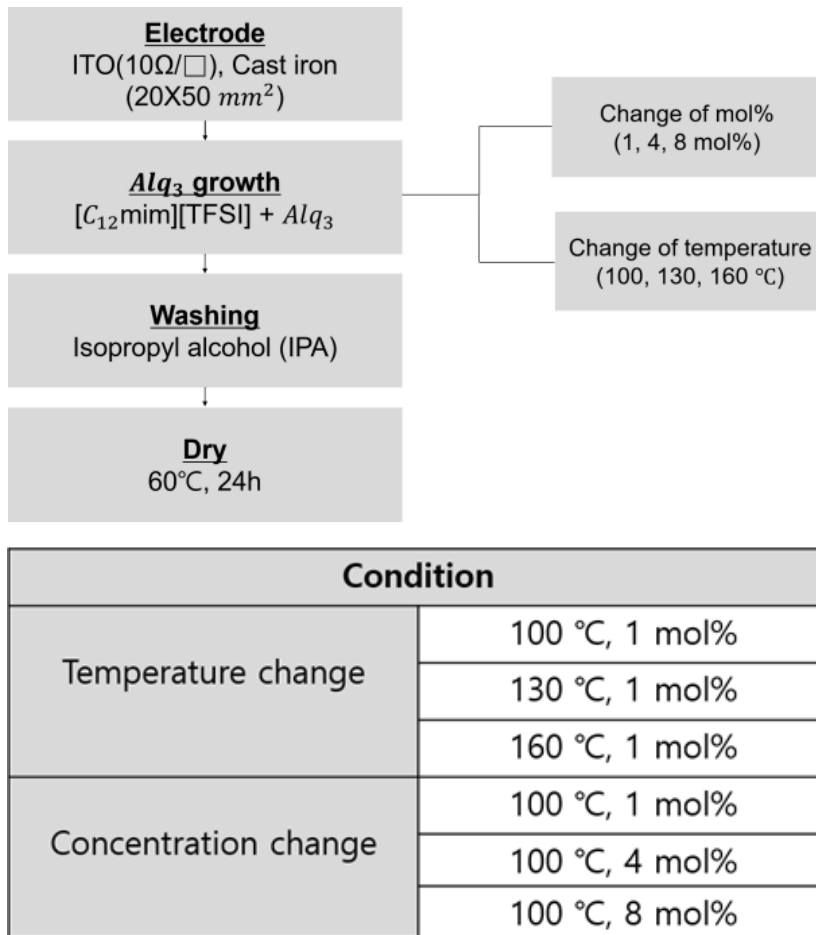


Fig. 11. Detailed experimental setup

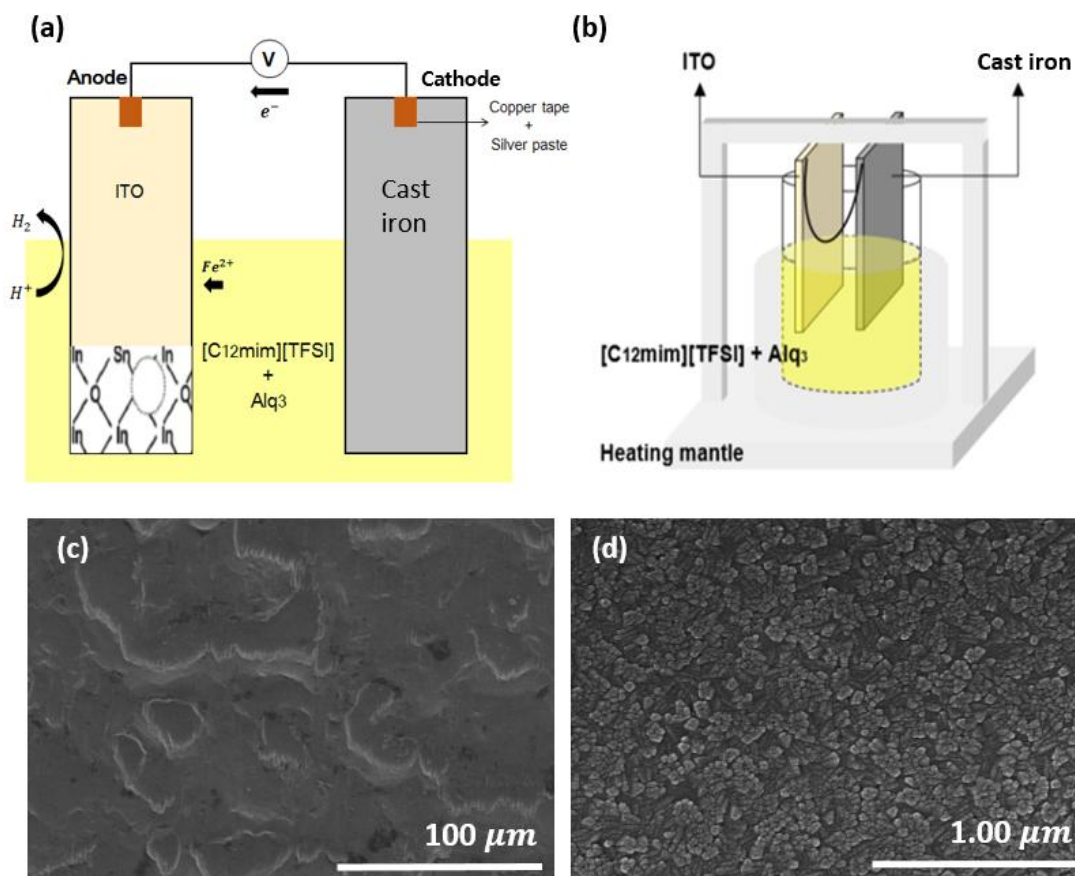


Fig. 12. (a) The role of electrodes in $[C_{12}mim][TFSI]$ and the direction of electrons, (b) Overall experimental setup by spontaneous oxidation reduction reaction in a voltaic cell environment, (c) Surface morphology of Cast iron observed with FE-SEM, (d) Surface morphology of ITO observed with FE-SEM

B. 결과 및 고찰

1. 온도 효과

Fig. 13(a)는 $[C_{12}mim][TFSI]$ 용액 내에 1 mol%의 Alq_3 를 첨가하여 24 h 동안 100, 130, 160 °C에서 측정한 전압 그래프이다. 100 °C의 경우, 160 min, 130 °C은 78 min, 160 °C은 20 min 만에 0 V에 도달한다. 이온성 액체는 온도가 증가할수록 C2-position에서 탈 양성자화로 인해 H^+ 가 나오고 pH 값이 산성으로 변한다[22]. 발생한 수소 이온은 환원 극인 IT0에 붙어 전하의 흐름을 방해한다. 또한, Voltai c cell 환경에서의 자발적 산화-환원 반응을 통해 주철에서 발생한 Fe 이온과 용액 내에서의 Alq_3 결정 성장이 전압 감소에 영향을 준 것으로 판단된다.

Fig. 13(b)의 30 min 전 초기 구간은 온도 변화와 상관없이 3가지 조건 모두 전압이 감소하다가 다시 증가하면서 안정화된다. 감소하는 구간은 이온성 액체 온도가 상승하면서 용액 내 다량의 Alq_3 미세 핵이 급격하게 생성되는 구간이라 판단된다. Alq_3 핵들이 전류의 흐름을 방해하여 짧은 순간 급격히 감소되다가 다시 안정화되는 모습을 보여준다. 시간이 지나면서 전압은 0 V가 아닌 마이너스 전압으로 흐르는데, 이는 전하의 지속적인 이동이 일어난다는 것을 의미한다. 즉, Wire를 통해 주철에서 IT0로 흐르던 전자가 반대 방향으로 흘러 산화극과 환원극이 변경되었다고 판단된다. 선행 연구에서 Stainless steel과 IT0를 전극으로 사용하여 전압을 측정하면 본 연구와 같은 조건인 100 °C 경우에 전압이 감소하다가 20 h이 되면 약 0.04 V에서 안정화된다(**Fig. 13(c)-(2)**). 그러나 본 연구에서는 Stainless steel보다 산화 반응이 잘 일어나는 주철로 전극을 변경함으로써 Cell potential이 더 증가하였고, 이로 인해 Cell 내부 전하의 영향도 증가한 것으로 사료된다.

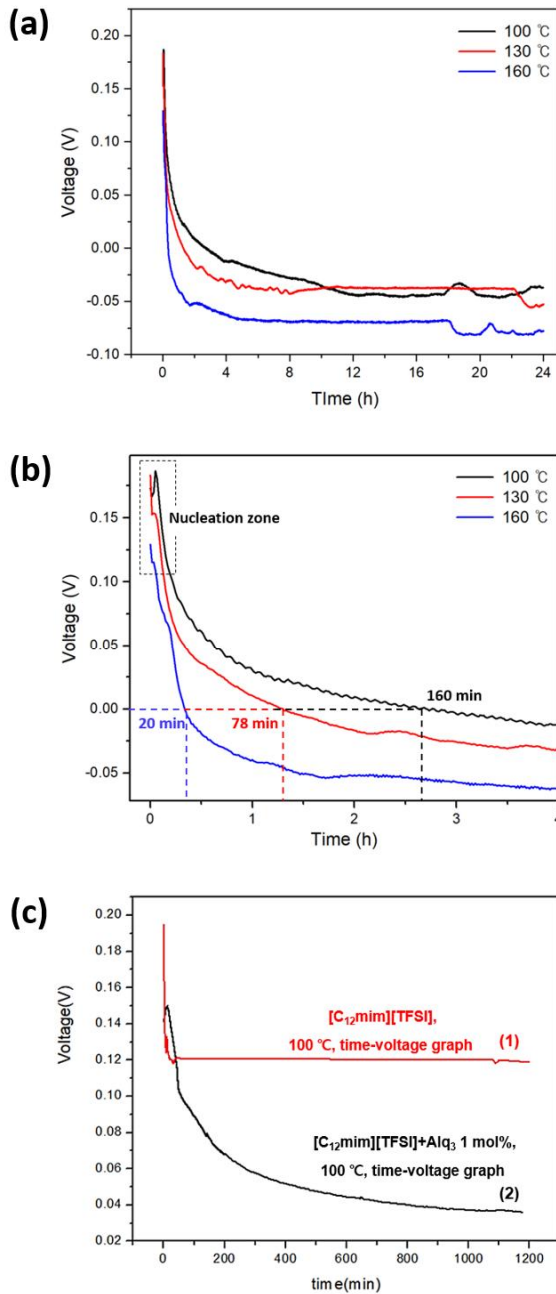


Fig. 13. (a) Time-Voltage graph by temperature change using Cast iron and IT0 as electrodes, (b) An enlarged graph of the first 4 h of the (a) graph, (c) Time-Voltage graph measured at 100 °C using Stainless steel and IT0 as electrodes[10]

Fig. 14(a),(b)는 $[C_{12}mim][TFSI]$ 용액 내에 1 mol%의 Alq_3 를 첨가한 후, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 로 24 h 동안 등온 열처리하여 관찰한 미세구조이다. 평균 $5\text{--}9\ \mu\text{m}$ 의 불규칙한 결정상이 확인되었다. **Fig. 14(c),(d)**는 온도를 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 로 올려 관찰한 미세구조 결과이다. $100\text{ }^\circ\text{C}$ 보다 상대적으로 Alq_3 입자 수는 많아졌지만, 평균적인 입자크기는 $0.5\ \mu\text{m}$ 이하의 콜로이드 결정이 확인되었다. **Fig. 14(e),(f)**는 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 형성된 입자 모양을 보여준다. Alq_3 의 평균 결정 크기가 $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$ 였고, $130\text{ }^\circ\text{C}$ 와 마찬가지로 자기조립된 콜로이드 결정이 확인되었다. 앞서 기술하였던 것과 같이 이온성 액체는 온도가 올라갈수록 탈 양성자화로 인하여 pH 값이 산성으로 변하게 된다. 용액 내의 pH 값이 낮아질수록 즉, H^+ 가 많아질수록 Zeta potential은 증가한다(**Fig. 15**). 전위 값이 증가하면 입자끼리 반발력이 증가하여 콜로이드 시스템으로 안정화되기 때문에 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 의 조건에서 Alq_3 콜로이드 결정상이 형성된 것으로 판단된다[23, 24]. 형태 측면에서는 **Fig. 14(e)** 모양은 Xerogel 형태, **(f)**는 반고체 상태의 콜로이드 gel에서 발생하는 Aerogel 모양과 유사한 것으로 판단된다[25].

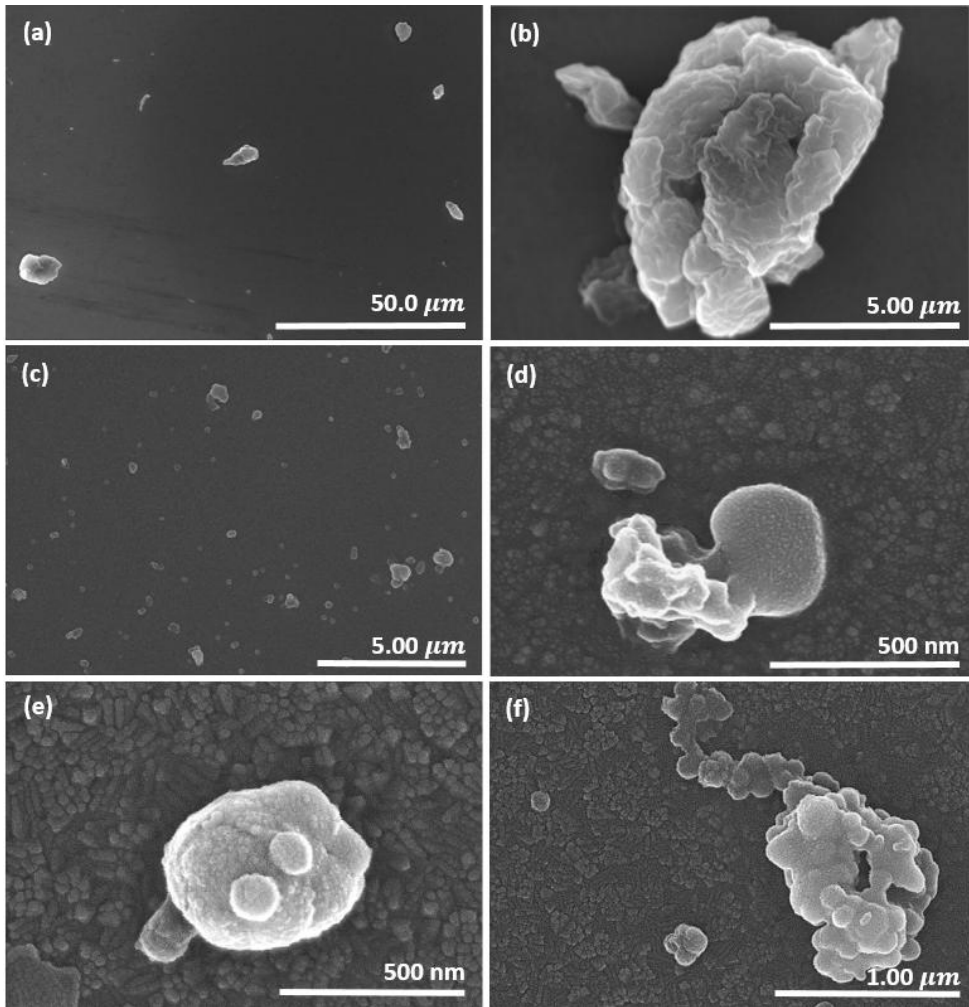


Fig. 14. The microstructure observed on ITO after heat treatment of Alq₃ of 1 mol%, (a, b) at 100 °C, (c, d) at 130 °C, (e, f) at 160 °C

$$\zeta = \frac{f_H \eta V_e}{\epsilon_r \epsilon_0 E}$$

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

$$k^{-1} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 K_b T}{F^2 \sum N_i Z_i^2} \right)^{1/2}$$

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

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

Fig. 15. Zeta potential and Colloid relationship expressed by the equation

2. 농도 효과

Fig. 16(a)는 $[C_{12}mim][TFSI]$ 용액 내에 Alq_3 농도를 1, 4, 8 mol%로 변화시켜 100 °C에서 24 h 동안 등온 열처리하여 측정한 전압 그래프이다. 1 mol%의 경우, 160 min, 4 mol%는 55 min, 8 mol%는 60 min 지점에 0 V에 도달한다. 농도의 증가와 전압의 감소 속도는 비례하지 않았다.

Fig. 16(b)는 (a) 그래프의 초기 4 h를 확대한 그래프이다. 온도 조건과 마찬가지로 농도 조건도 모두 초기 상태에 전압이 감소하다가 다시 증가하면서 안정화된다. 앞서 기재한 것과 같이 감소하는 구간은 이온성 액체 온도가 상승하면서 용액 내 다량의 Alq_3 미세 핵이 급격하게 생성되는 구간이라 판단된다.

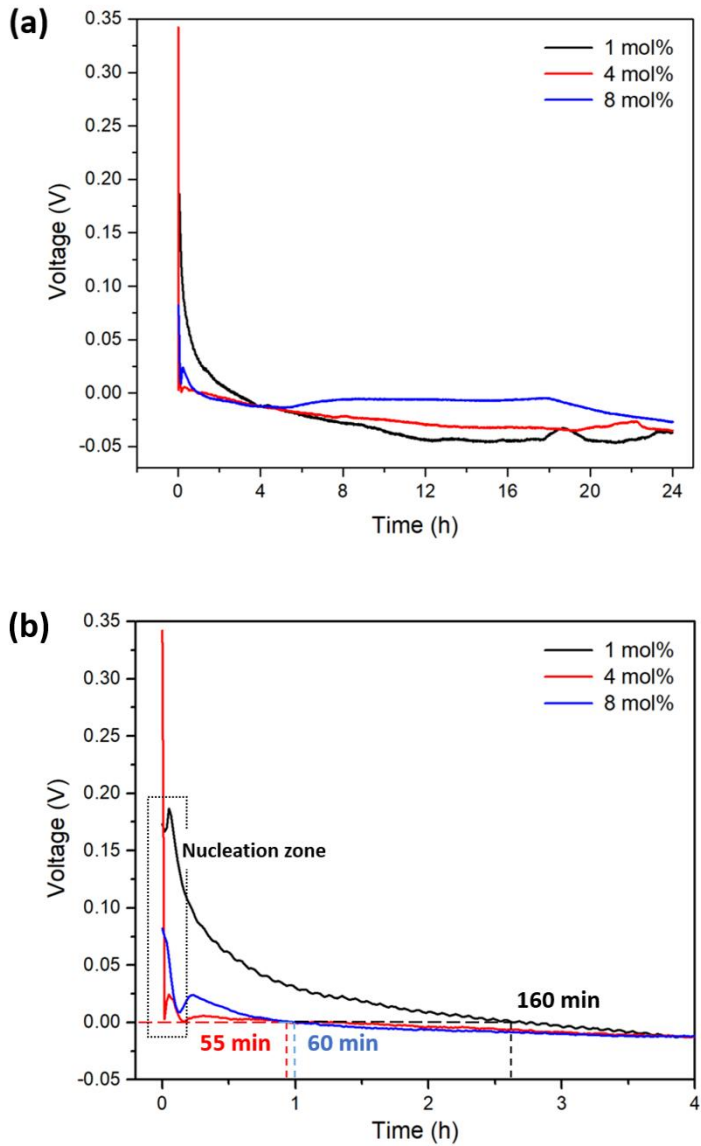


Fig. 16. (a) Time-Voltage graph by concentration change using Cast iron and ITO as electrodes, (b) An enlarged graph of the first 4 h of the (a) graph

Fig. 17(a),(b)는 $[C_{12}mim][TFSI]$ 용액 내에 1 mol%의 Alq_3 를 첨가한 후, 100 °C로 24 h 동안 등은 열처리하여 관찰한 미세구조이다. 평균 5-9 μm 크기의 불규칙한 결정상이 형성되었다.

4 mol%로 농도를 증가시키게 되면, ITO 기판에서 약 30 μm 크기의 Alq_3 ring이 여러 부분에서 확인된다(**Fig. 17(c)**). 이는 콜로이드에서 발생하는 “Coffee ring” 효과로 설명 가능하다. 온도가 상승하면 인터페이스는 입자 확산보다 더 빠른 속도로 증발하게 된다. 증발된 인터페이스 빈자리로 가장자리 입자를 끌어당기면 천천히 쌓여 Particle ring이 형성된다. 이는 확산 중앙의 콜로이드 입자가 액체 분자와 같이 천천히 가장자리의 빈 곳으로 이동하면서 쌓이는 것으로 판단된다[26]. **Fig. 17(c)**를 보면 비교적 작고 가벼운 입자들이 가장자리에 많이 쌓였고, 상대적으로 크고 무거운 입자들은 중앙 자리에 모여 있는 것을 관찰할 수 있다. 중앙 자리 입자들은 대부분 Ellipsoid의 모양이었고, 크기는 약 1-2 μm 정도의 자기 조립된 콜로이드 결정이었다.

Fig. 17(e),(f)는 $[C_{12}mim][TFSI]$ 내에 8 mol%의 조건에서 관찰한 미세구조이다. 입자 크기가 10-20 μm 로 4 mol%에 비해 5배 이상 증가한 것으로 확인된다. 하지만 4 mol%에서 관찰된 콜로이드 입자는 발견할 수 없었다. 콜로이드 입자(NP)는 정전기적 안정화를 위해 동일한 양 또는 음의 표면 전하를 가진 NP 사이에 서로 반발력을 가지고 있기 때문에 응집되지 않고 콜로이드 시스템으로 안정화된다. 그러나 전해질 농도가 증가할수록 전기 이중층의 Counter ion이 증가하면서 Repulsive potential이 크게 감소한다. 이로 인해 NP 사이의 거리가 줄어들어 콜로이드 입자들이 서로 응집한다[27]. 8 mol%의 경우, 농도가 증가하면서 어느 순간 정전기적 인력이 더 증가하는 농도가 되었을 것이다. 이로 인해 반대로 충전된 입자들끼리 응집되어 4 mol%에 비해 5배 이상 크기가 커진 모양이 형성된 것으로 사료된다[27, 28].

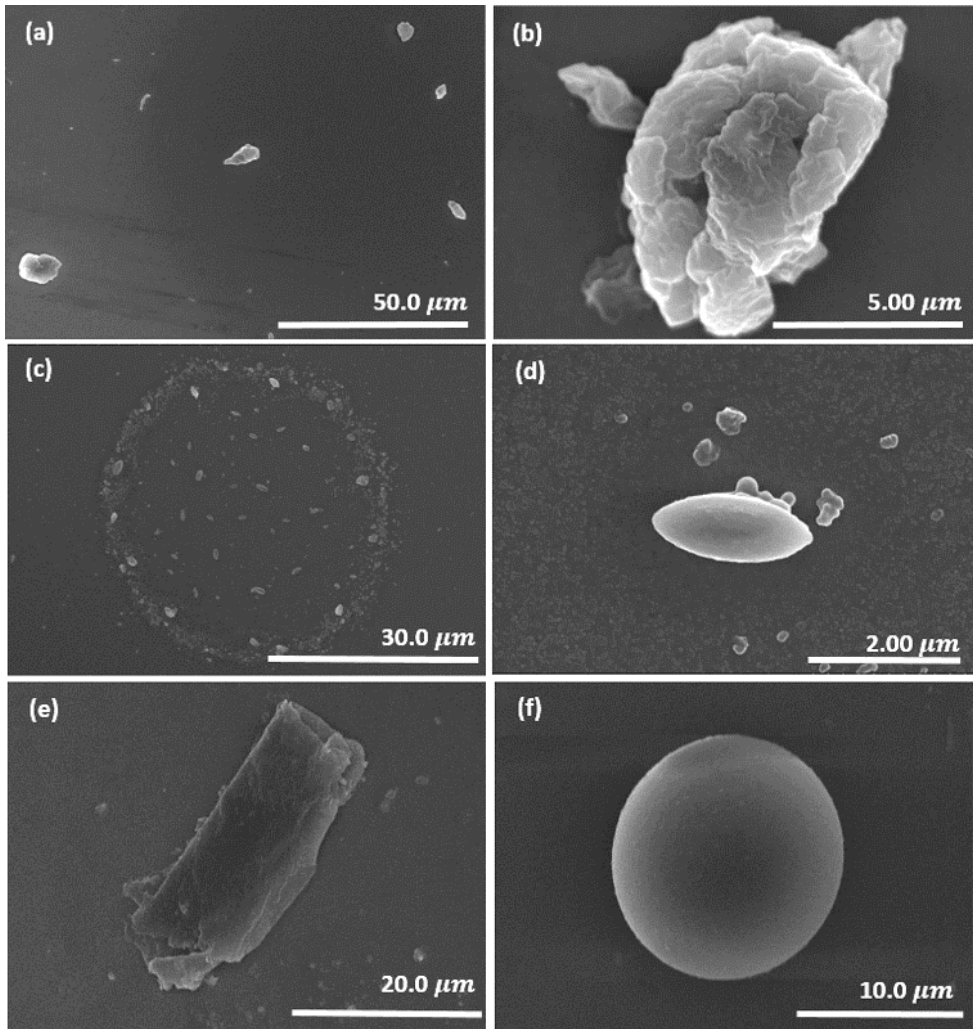


Fig. 17. The microstructure observed on ITO after heat treatment of Alq₃ at 100 °C, (a, b) Alq₃ of 1 mol%, (c, d) Coffee ring effect at Alq₃ of 4 mol%, (e, f) Alq₃ of 8 mol%

Table.1은 Alq_3 의 상(Phase) 별 X-ray diffraction peak를 나타낸다. 이를 이용하여 $5^\circ \sim 35^\circ$ 범위의 회절 peak로 분석한 농도별 XRD 결과는 **Fig. 18**에 나타냈다. 열처리를 진행하지 않은 Alq_3 bare powder는 α -, β -phase이 혼합되어 있다. 이를 $[C_{12}mim][TFSI]$ 내에서 1, 4, 8 mol%의 농도 비율로 열처리를 진행하였다. 1 mol %는 채취되는 분말의 양이 적어 XRD 분석을 진행하지 못했지만, 기존 선행 연구들과 Alq_3 상전이 순서 및 shape을 비교하면 β -phase으로 추정된다[10, 29]. 4 mol%로 농도를 증가시키게 되면 단일 β -phase으로 분석되며, 8 mol%가 되면 전체적으로 β -phase가 확인되지만 7.1 degree 구간에 γ peak의 intensity가 증가하므로 γ -phase이 섞여있다고 사료된다.

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. 1. X-ray diffraction peak by phase of Alq₃[10]

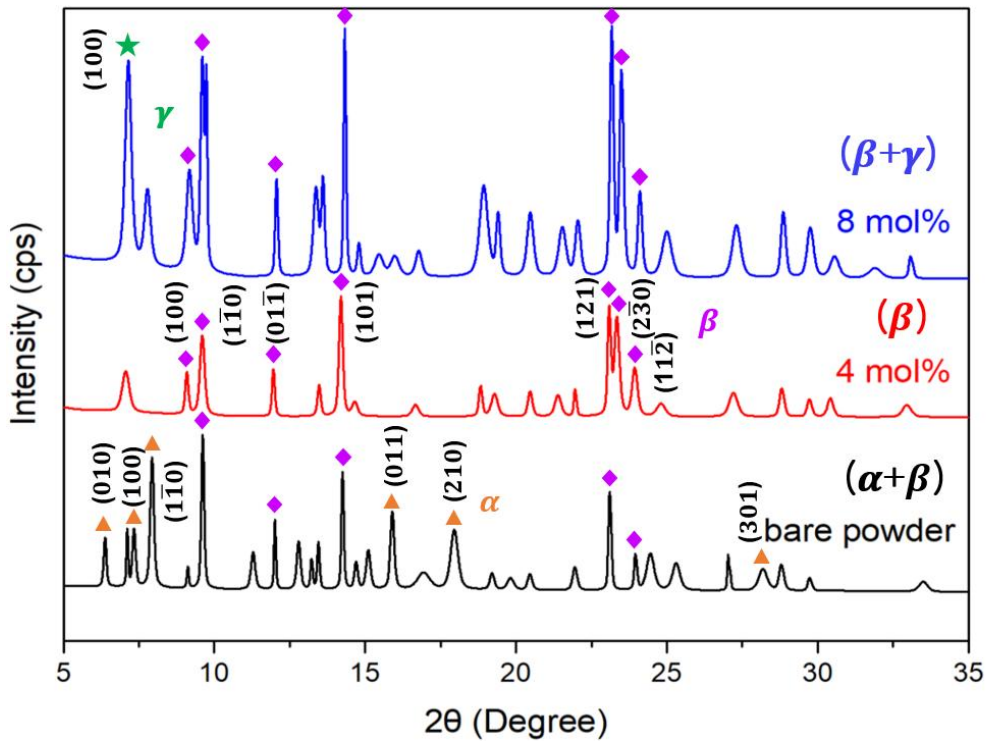


Fig. 18. HR-XRD result observed by changing concentration condition of Alq_3

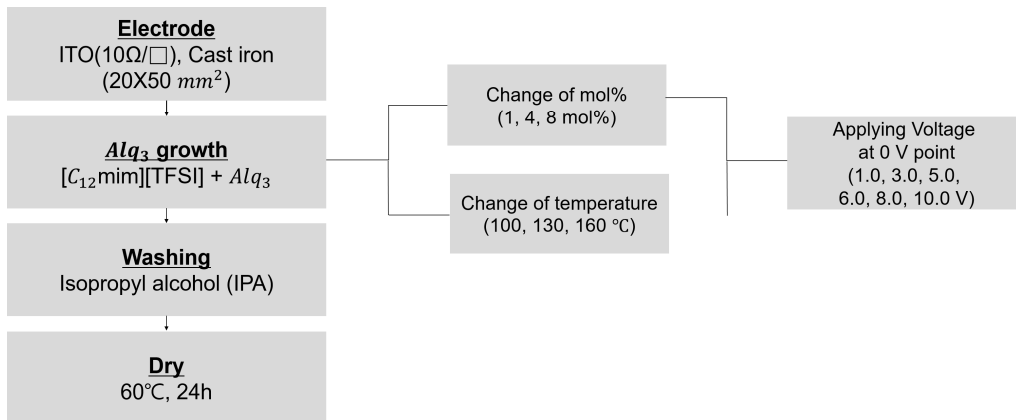
IV. 인위적으로 인가된 외부전압이 이온성 액체 내 Alq₃ 결정 성장에 미치는 영향

A. 실험 방법

두 번째 연구에서는 인위적으로 외부전압을 인가함으로써 전하의 영향을 증가시키기 위해 진행되었다. 다른 변수의 영향 없이 전압에 의한 전하의 변화가 미치는 영향을 알아보기 위해 첫 번째 연구와 같은 이온성 액체 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide([C₁₂mim][TFSI], JSI, 99%)와 Alq₃(Tris(8-hydroxyquinolino) aluminium((Al(C₉H₆NO)₃))), Jilin, 99%)를 사용하였다.

온도 조건은 100, 130, 160 °C, 농도 조건은 1, 4, 8 mol%로 고정하였다. 온도 및 농도 조건은 Voltaic cell 환경에서 각기 다른 시간에 0 V로 전압이 감소한다. 그 구간을 기점으로 마이너스 전압으로 감소하지 않도록 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0 V를 인가하였다. 이때 Cast iron은 (-)극으로 산화 반응이 일어나 Wire를 통해 전자가 나가고, IT0는 (+)극으로 환원 반응이 일어나 Wire를 통해 전자가 들어오도록 설정하였다. 즉, IT0에서 Cast iron으로 전류가 흐를 수 있게 전압을 인가하였다. 조건 변화에 상관없이 반응시간은 24 h로 고정하여 진행하였다. 반응 완료 후, IT0와 Cast iron은 Isopropyl alcohol(IPA)로 세척하였고, 분리된 Alq₃ 결정은 건조기(Dry oven, Lab Tech)에서 60 °C로 24 h 동안 건조하였다.

각 조건 변화에 따른 전압 측정을 위해 Impedance(SP-200, Bio-Logic)를 이용하였고, DC power supply(PL-3003T, Protek)로 전압을 인가하였다. 그 후 Alq₃의 미세 결정 shape을 관찰하기 위해 FE-SEM(S-4800, HITACHI)을 사용하였고, 상(Phase) 분석을 위해 High Resolution X-ray Diffractometer(HR-XRD, X'Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 이용하여 5° ~ 35° 범위의 회절 peak를 확인하였다. 또한, Alq₃ powder의 광학적 특성을 알아보기 위해 Photoluminescence measurement system(1403, spex), UV Raman microscope(LabRam HR800, Horiba) 분석을 진행하였다.



Condition		
Temperature change	100 °C, 1 mol%	Applying Voltage at 0 V point (1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0 V)
	130 °C, 1 mol%	
	160 °C, 1 mol%	
Concentration change	100 °C, 1 mol%	
	100 °C, 4 mol%	
	100 °C, 8 mol%	

Fig. 19. Detailed experimental setup

B. 결과 및 고찰

1. 온도 효과

온도 조건 별 전압이 0 V에 도달하는 시간은 100 °C에서 160 min, 130 °C에서 78 min, 160 °C에서 20 min이다. **Fig. 20**은 100 °C의 0 V 지점부터 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0 V를 인가하여 관찰한 Alq_3 의 미세구조이다. 전압의 크기와 상관없이 약 0.5-4 μm 정도 크기의 막대상 Alq_3 결정이 관찰되었다. **Fig. 14(a),(b)**를 보면 인가된 외부 전압이 없었을 때는 불규칙한 결정상의 Alq_3 가 확인된다. 외부 전압을 제외하고 모두 변수가 같지만 다른 형태의 Alq_3 입자가 만들어진다. 이온성 액체의 온도가 상승하면서 용액 내에서 Alq_3 핵들이 생겨났지만, 1 mol%의 낮은 농도로 성장 구동력이 충분하지 않았다. 그러나 외부에서 인위적으로 전압을 인가함으로써 전하의 영향으로 구동력 및 핵 생성 속도와 핵 반지름이 증가하였고, 이로 인해 평형 모양이 아닌 종횡비가 큰 Alq_3 성장 모양의 막대상 결정이 생성된 것으로 판단된다.

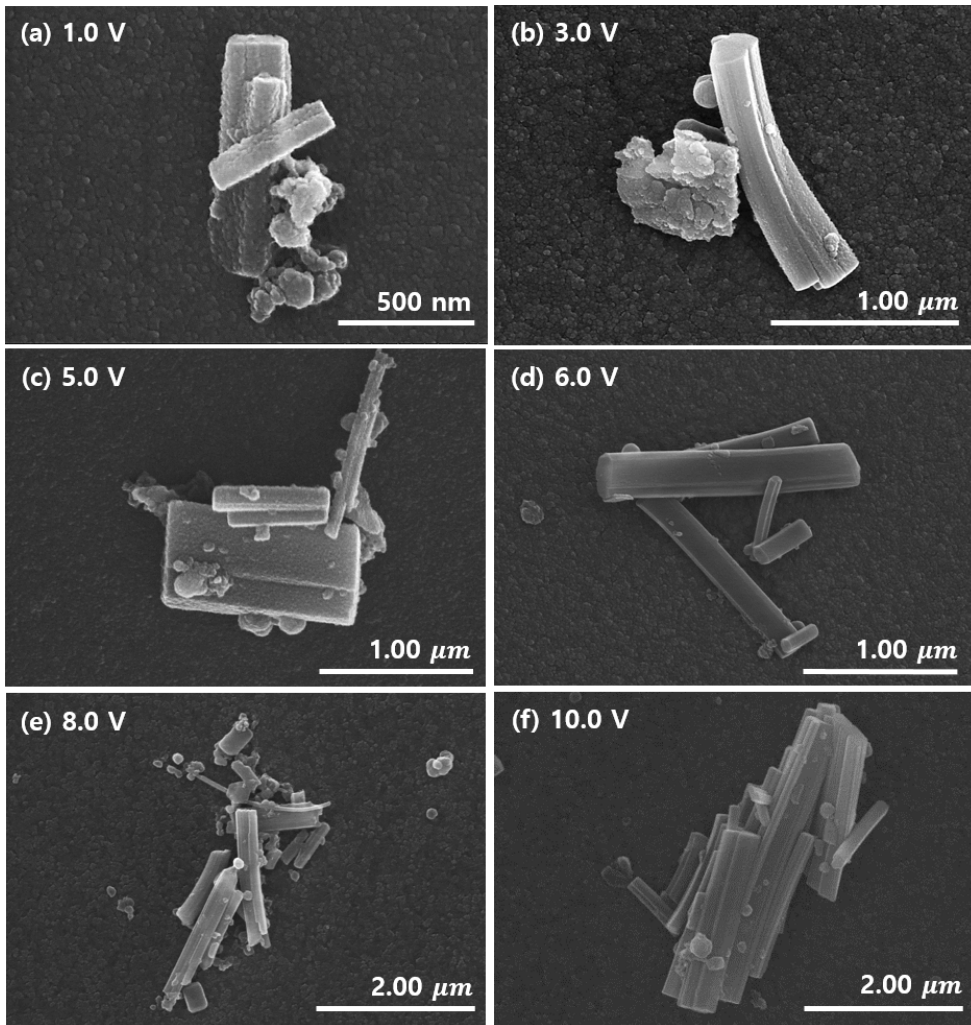


Fig. 20. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 1 mol% at 100 °C

Fig. 21은 130 °C의 0 V 지점부터 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0 V를 인가하여 관찰한 Alq_3 의 미세구조이다. 약 2-10 μm 로 크기와 형태가 불규칙한 결정상이 확인되었다. 온도를 160 °C로 올리면 0.5-7 μm 의 Alq_3 결정이 확인된다(**Fig. 22**). 외부전압이 없었던 160 °C의 조건은 Xerogel 및 Aerogel shape의 입자가 확인되었다(**Fig. 14(e, f)**). 그러나 인위적으로 외부전압을 인가하면 전압 크기에 따라 불규칙한 결정상도 확인되지만 Agglomerated 및 Aggregated colloid와 같은 형태의 결정이 확인된다. 이처럼 외부에서 인가된 전압에 따라 똑같은 Alq_3 물질이라도 결정 모양이 달라진다. 즉, 전하의 영향으로 핵 생성 속도와 핵 반지름의 크기가 달라지고, 이는 최종적으로 형성된 결정 모양에도 영향을 미친 것으로 사료된다.

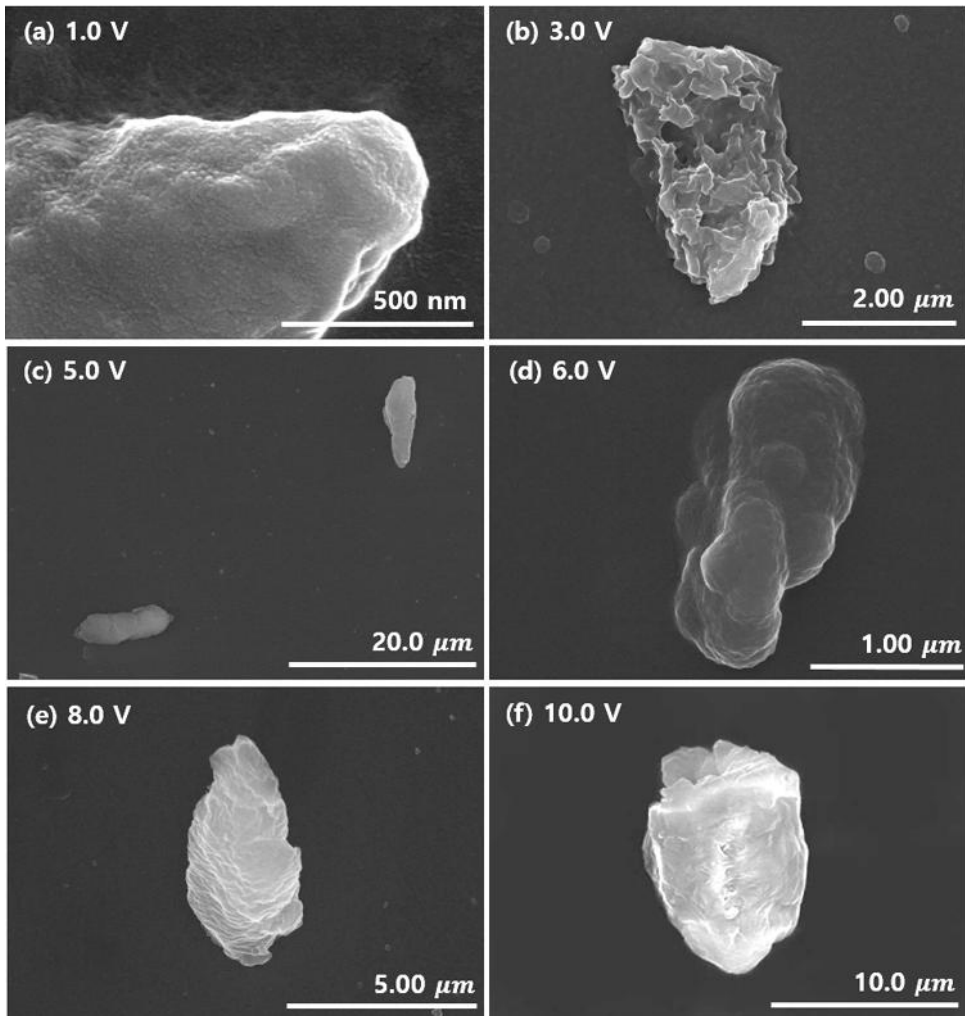


Fig. 21. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 1 mol% at 130 °C

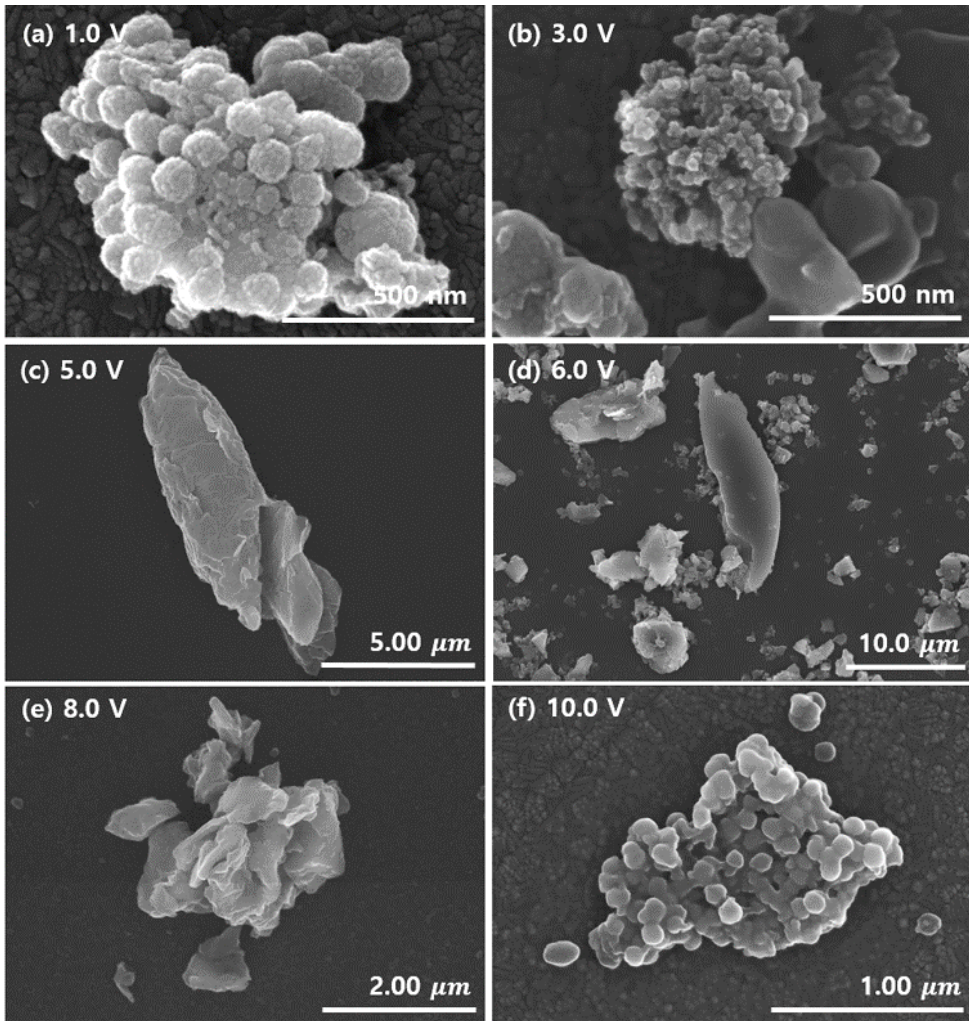
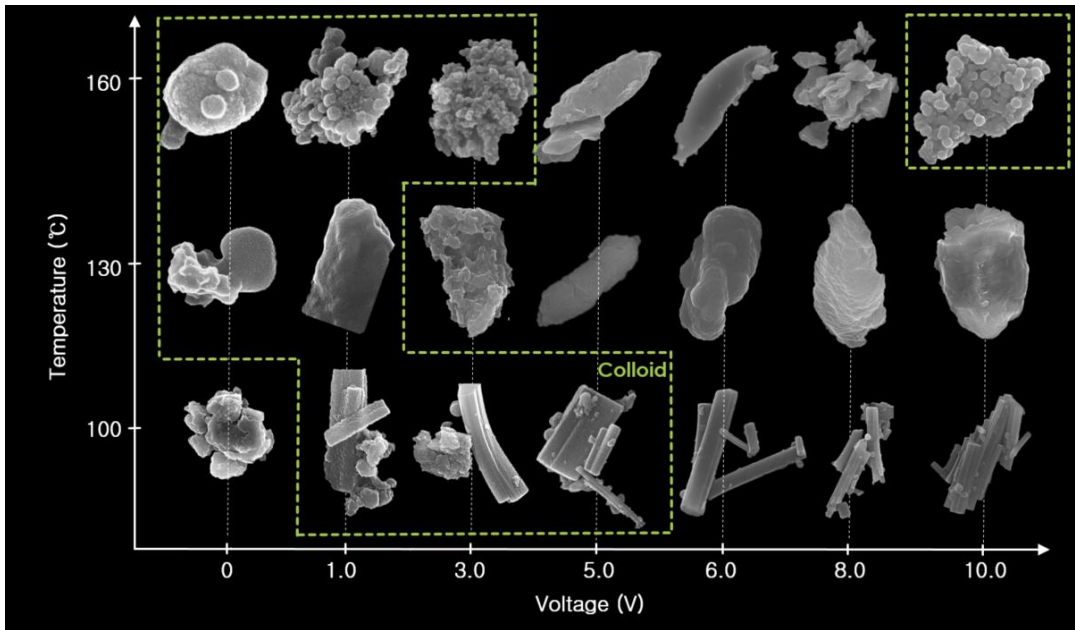


Fig. 22. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 1 mol% at 160 °C

Fig. 23에 나타낸 것처럼 온도 조건(100, 130, 160 °C)에서 콜로이드가 형성되다가 특정 지점을 지났을 때, 콜로이드가 생성되지 않는 구간이 생긴다. 콜로이드의 Electrical double layer 이론에 따르면, 전기장이 넓어지게 되면 콜로이드 결정이 형성되지 않는다. 즉, 전압을 증가시키게 되면 전기장이 넓어지기 때문에 콜로이드 결정은 전압이 증가할수록 관찰되지 않는다. 물론 적절한 전압에서는 콜로이드 입자(NP)는 정전기적으로 안정화되어 응집되지 않고 콜로이드 시스템을 유지한다[27]. 그러나 전압이 증가할수록 전기장이 넓어지고, 전하의 양과 흐름은 증가하게 된다. 즉, 적절한 인력과 척력을 통해 안정적으로 유지하고 있던 콜로이드 시스템이 유지되지 못하게 된 것으로 사료된다.



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

Fig. 23. Microstructure and presence or absence of colloid organized by external voltage applied to temperature condition

100, 130℃와 달리 160 ℃의 조건에서만 콜로이드가 생성되다가 5.0 V를 기준으로 콜로이드가 형성되지 않고, 다시 10.0 V를 인가하였을 때, 콜로이드가 형성된다. 이는 다시 Agglomerated colloid와 Aggregated colloid로 구분할 수 있다(Fig. 24).

보통 많은 곳에서 Agglomerated colloid와 Aggregated colloid를 혼용해서 사용한다. 거시적인 관점에서는 이러한 두 가지 콜로이드 결정 형태가 용액 내 입자의 자기조립(Self-assembly)에 의해 주기적인 배열을 가진 2, 3차원 구조를 가진다는 점에서 같다[30,31]. 그러나 미시적으로 보았을 때, Agglomerated colloid는 원자, 분자 여러 개가 모여 하나의 덩어리가 된 Cluster가 먼저 응집하고, 또 다시 Cluster가 약한 결합을 하는 형태이다. 반면에 Aggregated colloid는 입자들이 강한 결합으로 바로 뭉치는 경우에 생기는 형태들을 의미한다[32,33,34].

Fig. 25는 160 ℃의 0 V 지점에 1.0 V 및 10.0 V를 인가하여 관찰한 Alq₃의 미세 구조이다. 형태 측면에서는 Fig. 25(b) 모양은 Agglomerated colloid 형태, (d)는 Aggregated colloid 모양과 유사한 것으로 판단된다. 160 ℃는 100 ℃와 130 ℃에 비해 빠른 자발적 산화-환원이 일어날 것이고, 그만큼 전하의 흐름도 빨라질 것이다. 이러한 환경에 10.0 V의 과전압을 인가하게 되면 전하의 영향이 매우 증가하게 되고, 이로 인해 빠르게 커진 입자가 강한 결합으로 뭉치게 되었다고 추정된다.

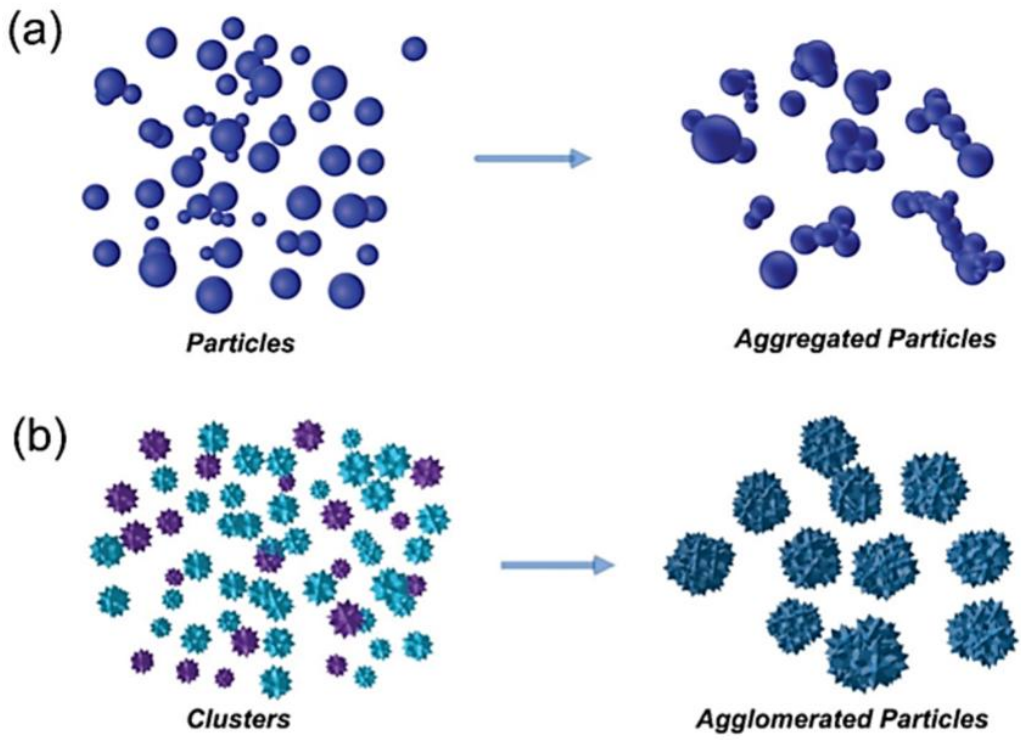


Fig. 24. Generation principle of Aggregated colloid and Agglomerated colloid [32]

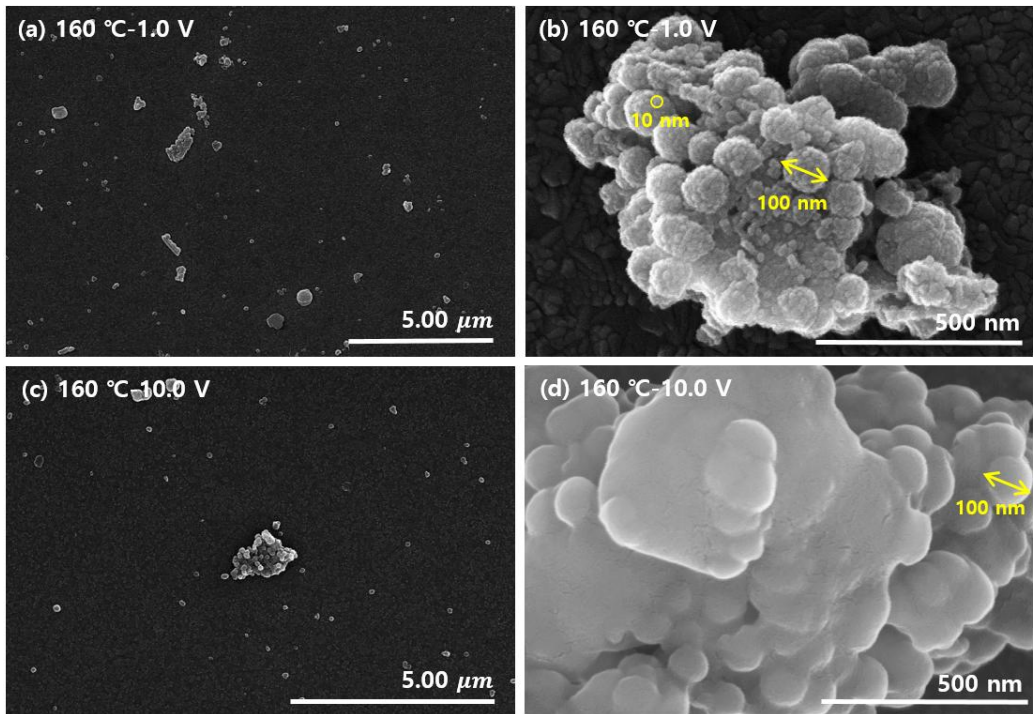


Fig. 25. The microstructure observed by applying external voltages of 1.0 V and 10.0 V from the 0 V point at 160 °C, (a, b) Shape of Agglomerated colloid, (c, d) Shape of Aggregated colloid

2. 농도 효과

Fig. 26은 농도 조건의 전압 크기 별 콜로이드 결정 유무를 정리하여 나타냈다. 외부전압이 없을 때, 4 mol%의 조건에서는 콜로이드 결정이 생기다가 8 mol%가 되면 콜로이드 결정이 관찰되지 않는다. 콜로이드의 Electrical double layer 이론에 따르면, 콜로이드 입자(NP)의 전하와 이온농도가 감소하면 전기이중층 두께가 증가하고, 콜로이드가 생성된다.

본 연구에서 Alq_3 의 농도를 증가시킬 경우, Alq_3 particle이 많아지게 되지만 이온성 액체 내에서 각 Alq_3 가 가질 수 있는 전하의 양은 감소하게 된다. 그렇기 때문에 4 mol%로 증가시켰을 경우, 전하와 이온농도가 감소하게 되면서 콜로이드가 만들어진다. 이론에 의하면 8 mol%로 증가시키게 되어도 각 Alq_3 가 가질 수 있는 전하의 양이 감소하면서 콜로이드 입자가 생성되어야 한다. 하지만 8 mol%의 조건에서는 콜로이드 입자가 확인되지 않았다. NP는 정전기적으로 안정화되어 응집되지 않고 콜로이드 시스템을 유지한다. 즉, 적절한 인력과 척력이 균형을 이루고 있을 때 안정적인 콜로이드 시스템을 유지된다. 그러나 8 mol%로 과농도가 되면서 이온성 액체 내의 Alq_3 입자 사이 거리가 급격히 가까워지게 되어 Double layer가 깨지는 원인이 되었을 것이다.

온도 조건과 마찬가지로 농도 조건에 외부전압을 인가하면 콜로이드 입자가 확인되지 않는다. 콜로이드의 Electrical double layer 이론에 따라 전압을 인가하게 되면 전기장이 넓어지게 되기 때문에 콜로이드 결정이 형성되지 않은 것으로 판단된다.

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

Fig. 26. The presence or absence of colloid by voltage applied to temperature condition

Fig. 27은 4 mol%의 0 V 지점부터 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0 V를 인가하여 관찰한 Alq_3 의 미세구조이다. 인가된 외부전압이 없었을 때는 Ring을 이루고 있는 Ellipsoid 형태의 Alq_3 결정이 확인되었다(**Fig. 17(c, d)**). 그러나 외부전압을 인가하게 되면, 1.0 V를 제외하고 약 20 μm 의 막대상으로 변하게 된다. 8 mol%의 조건에서도 외부전압이 없었을 때는 불규칙한 결정상 및 구 형태의 입자가 관찰되지만(**Fig. 17(e, f)**), 전압을 인가하게 되면 1.0 V를 제외하고 약 20 μm 의 막대상이 확인된다.

다른 조건에 비해 8 mol%의 8.0 V, 10.0 V 조건에서 확연한 차이로 기관에서 관찰되는 Alq_3 입자가 줄어든다(**Fig. 28(e, f)**). 4, 8 mol%의 조건에서는 충분한 구동력을 가지고 있기 때문에 용액 내에서 Alq_3 의 핵 생성과 성장이 일어나서 ITO로 Alq_3 입자가 붙었을 것이라 예상된다. 하지만 8 mol%의 농도에 의해 이미 높은 구동력을 가진 환경에 직접적으로 ITO에 악어클립을 물려 10.0 V의 과전압을 인가하기 때문에 ITO에서 결정이 떨어진 것으로 판단된다. 이에 대한 근거로 용액에서 성장한 Alq_3 입자를 관찰하기 위해 용액을 Filter paper에 걸러 FE-SEM으로 관찰한 결과, 8.0, 10.0 V 두 조건 모두 막대상으로 성장한 것을 확인하였다(**Fig. 29, 30**).

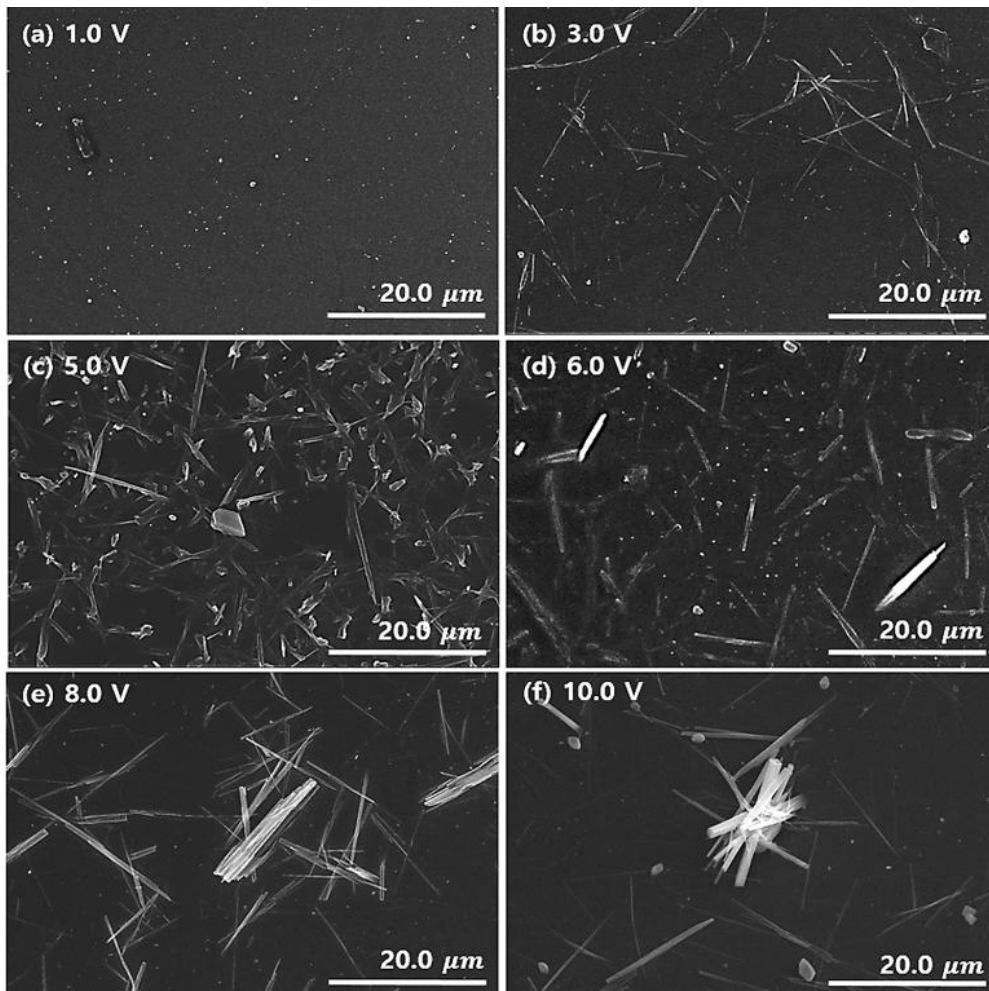


Fig. 27. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 4 mol% at 100 °C

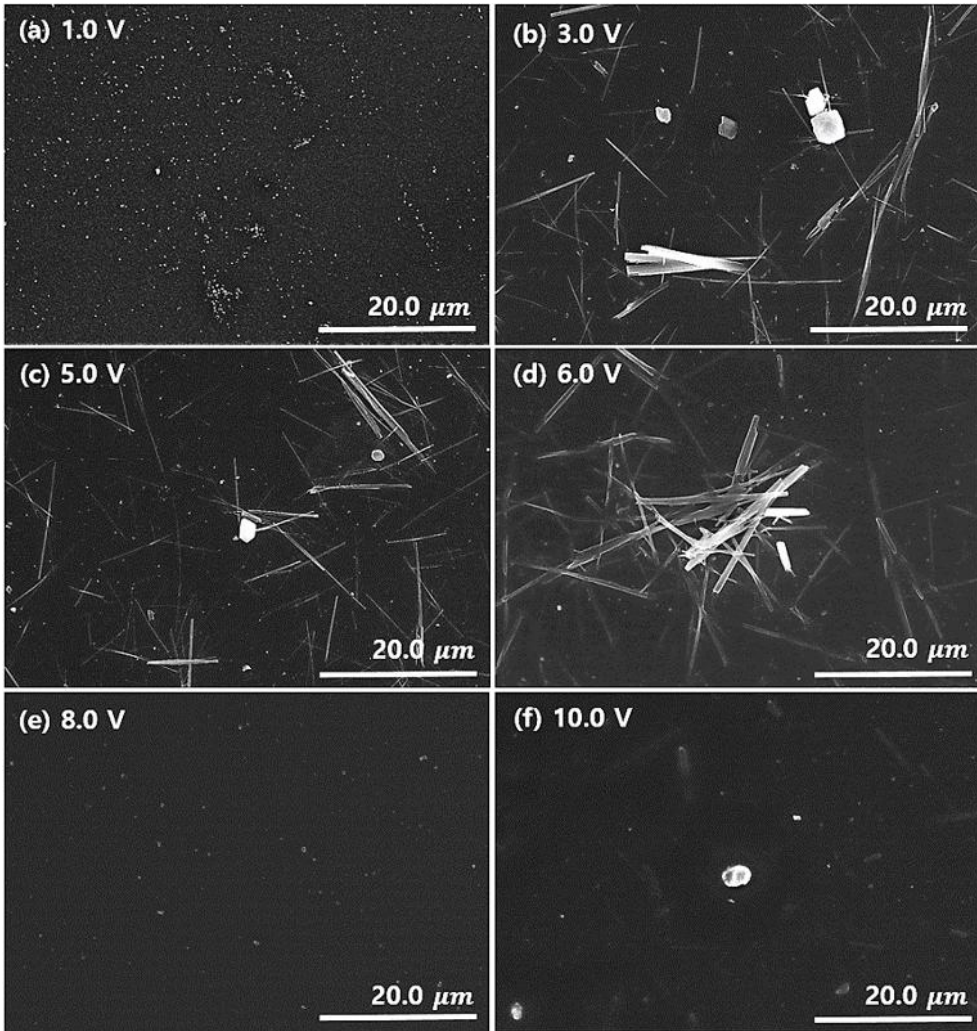


Fig. 28. The microstructure by magnitude of external voltage applied to Alq₃ of 8 mol% at 100 °C

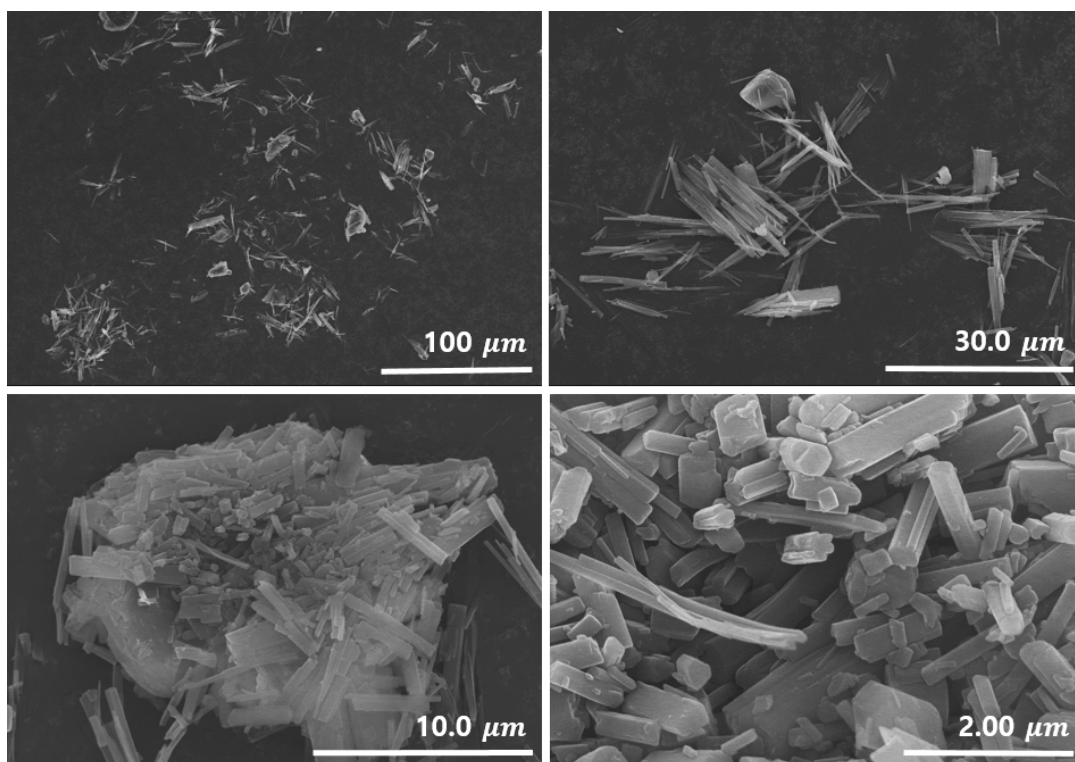


Fig. 29. Images of observing the microstructure of Alq₃ grown in [C₁₂mim][TFSI] solvent by applying 8.0 V to Alq₃ of 8 mol%

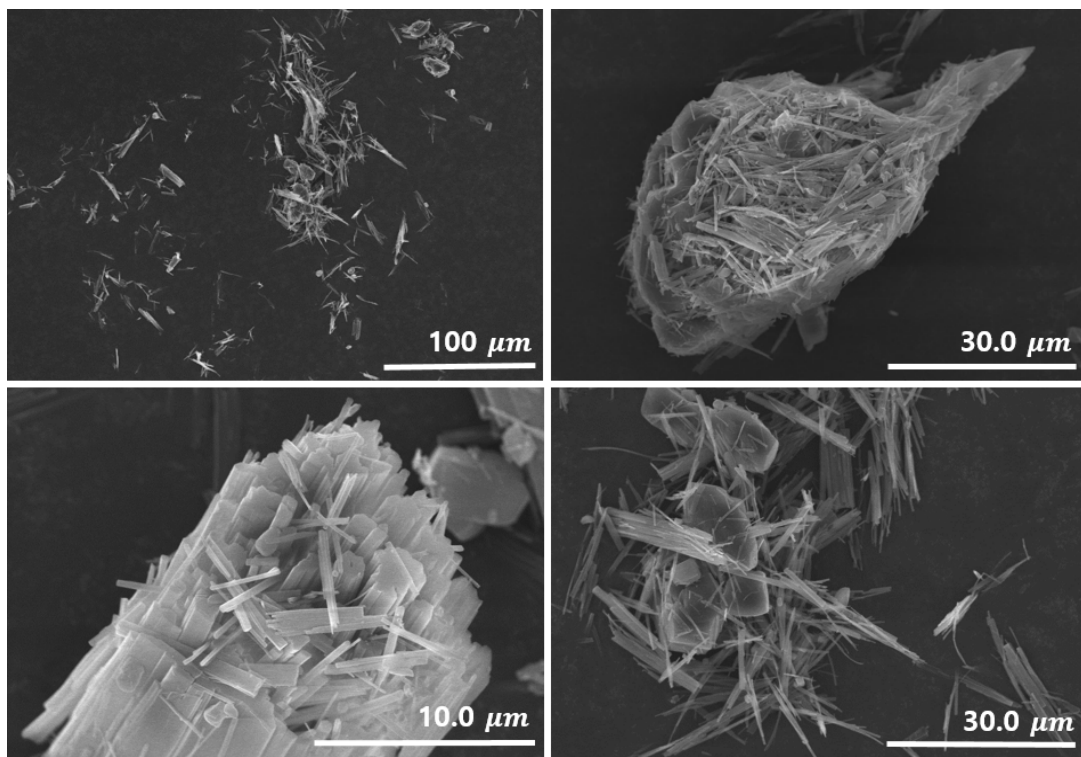
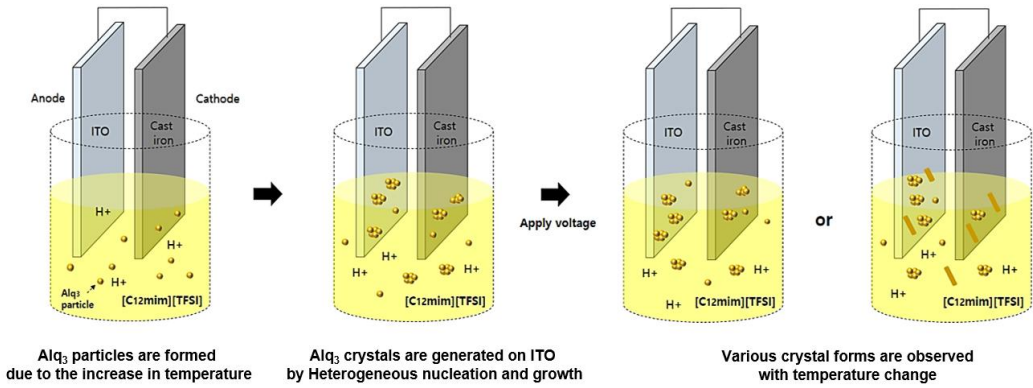


Fig. 30. Images of observing the microstructure of Alq₃ grown in [C₁₂mim][TFSI] solvent by applying 10.0 V to Alq₃ of 8 mol%

Fig. 31은 농도 조건 별 입자 성장 과정을 도식화하여 나타냈다. **(a)**는 저농도인 1 mol%의 조건이다. 낮은 농도로 인해 구동력이 부족하기 때문에 시간이 지남에 따라 ITO 기판에서 핵생성과 성장이 일어나는 Hetero nucleation and growth가 발생한다고 생각된다. 1 mol%의 조건에 외부전압을 인가하게 되면 온도 조건(100, 130, 160°C)에 따라 막대상, 불규칙한 결정상, Agglomerated 및 Aggregated colloid 등 여러 shape을 가진 Alq_3 가 확인된다.

(b)는 고농도인 4, 8 mol%의 조건을 나타냈다. 일반적으로 핵생성 구동력이 커지면 Hetero보다 Homo가 주된 핵생성 기구가 된다. 농도의 증가로 인해 Cell 내의 구동력이 증가하게 되었고, 이로 인해 용액 내에서 핵생성과 성장이 일어나는 Homo nucleation and growth가 발생한 것으로 사료된다. 구동력이 증가된 환경에 외부전압을 인가하게 되면 4, 8 mol% 두 조건 모두 Alq_3 성장모양인 막대상으로 성장하는 것으로 확인된다.

(a) 1 mol%



(b) 4 and 8 mol%

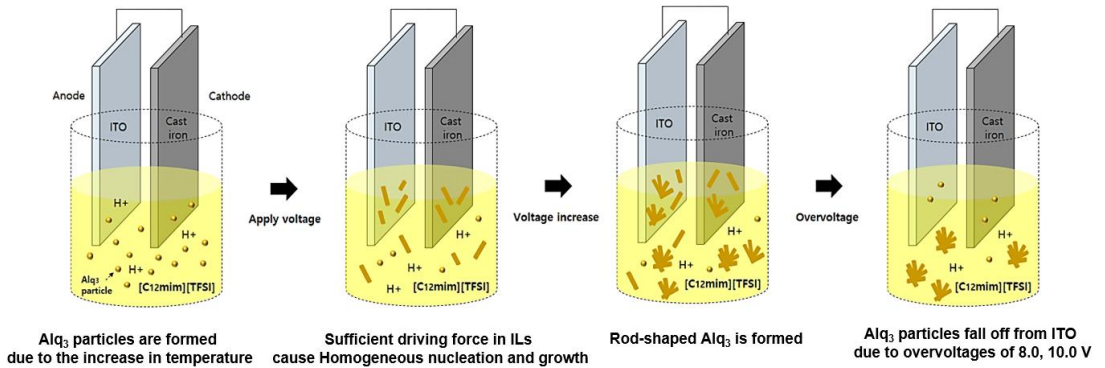


Fig. 31. Difference between nucleation and growth processes at low and high concentrations

Fig. 32, 33은 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 peak로 분석한 그래프이다. 1 mol% 조건은 채취되는 분말의 양이 적어 XRD 분석을 진행하지 못했지만, 기존 선행 연구들과 Alq_3 상전이 순서 및 shape을 비교하면 β -phase으로 추정된다[12, 29].

4 mol%는 인가된 외부전압이 없거나, 1.0 V의 조건에서는 단일 β -phase이 나타난다. 그러나 3.0 V부터 10.0 V까지는 전체적으로 β -phase지만 7.1 degree 구간에 γ peak의 intensity가 증가하므로 γ -phase이 섞여있다고 사료된다. 마찬가지로 8 mol% 조건의 1.0, 3.0, 5.0, 6.0 V는 β -, γ -phase으로 확인된다. 그러나 전압을 8.0, 10.0 V로 증가시키게 되면 6.7, 7.3, 7.7 degree 구간에서 δ peak의 intensity가 증가하게 되어 β -phase은 잔존하지만 γ -phase은 δ -phase으로 상전이 한 것으로 판단된다.

Fig. 34는 본 Group에서 분석한 Alq_3 bare powder의 DSC data이다. 이를 참고하면, $351.4^\circ C$ 부터 상전이가 일어난다[10]. 또한, Alq_3 결정상에 관해 보고한 많은 선행연구들에서 α - Alq_3 은 $365^\circ C$ [35], β - Alq_3 은 $290^\circ C$ [12], γ - Alq_3 은 $389^\circ C$ 이상[35, 36], δ - Alq_3 은 $380^\circ C$ 이상[2, 12, 35], ϵ - Alq_3 $330^\circ C$ 에서 열처리하여 얻어진다고 보고한다[3]. 이처럼 기존 사용되고 있는 기상법 및 용액법은 고온에서 상전이가 진행된다. 반면에 본 연구에서는 이온성 액체를 사용하여 $100^\circ C$ 의 낮은 온도에서 전압을 조절하면 기상이나 용액법 같은 기존 열처리 방법에 비해 저온, 짧은 공정 시간 안에 상전이를 촉진할 수 있다.

Fig. 35에 나타낸 DSC 상변화 데이터를 참고하면 Alq_3 상전이는 $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 순으로 변화한다[12]. 이는 본 연구의 상전이 순서와 같으며, 단일 γ -, δ -phase으로 상전이를 위해서는 열처리 시간을 늘리거나, 전압의 크기를 조절하여 전하 양과 flow를 증가시켜야 할 것으로 사료된다.

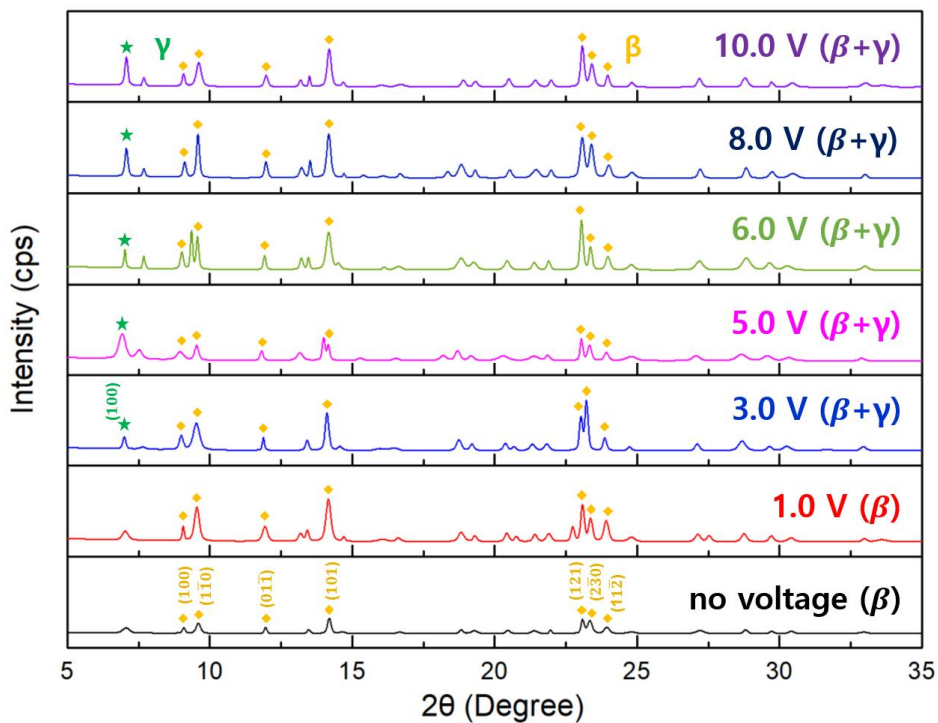


Fig. 32. HR-XRD result according to the magnitude of the external voltage applied to Alq₃ of 4 mol%

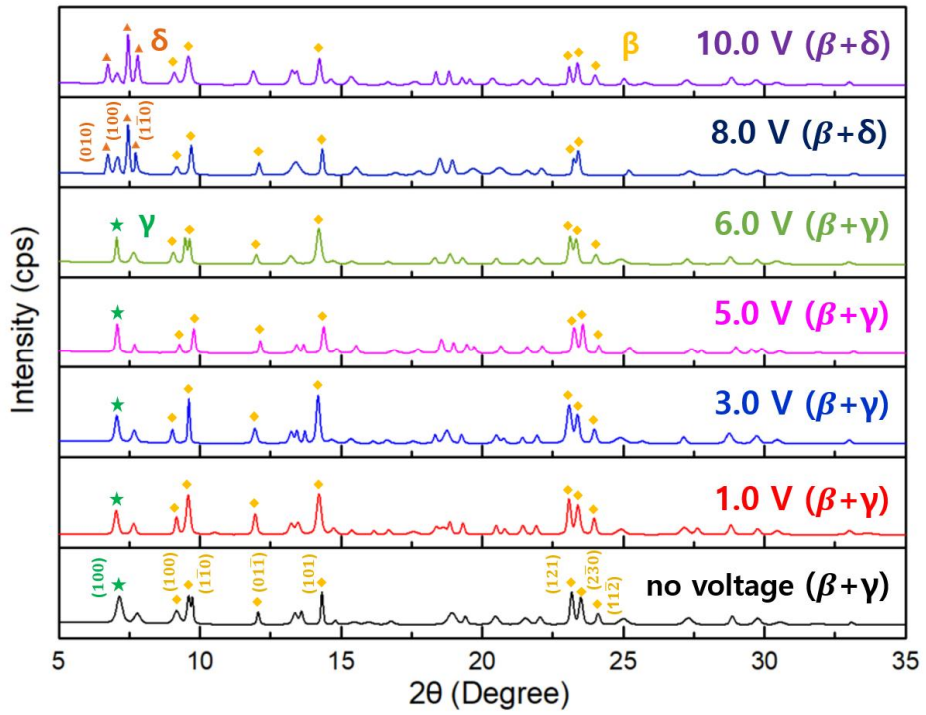


Fig. 33. HR-XRD result according to the magnitude of the external voltage applied to Alq₃ of 8 mol%

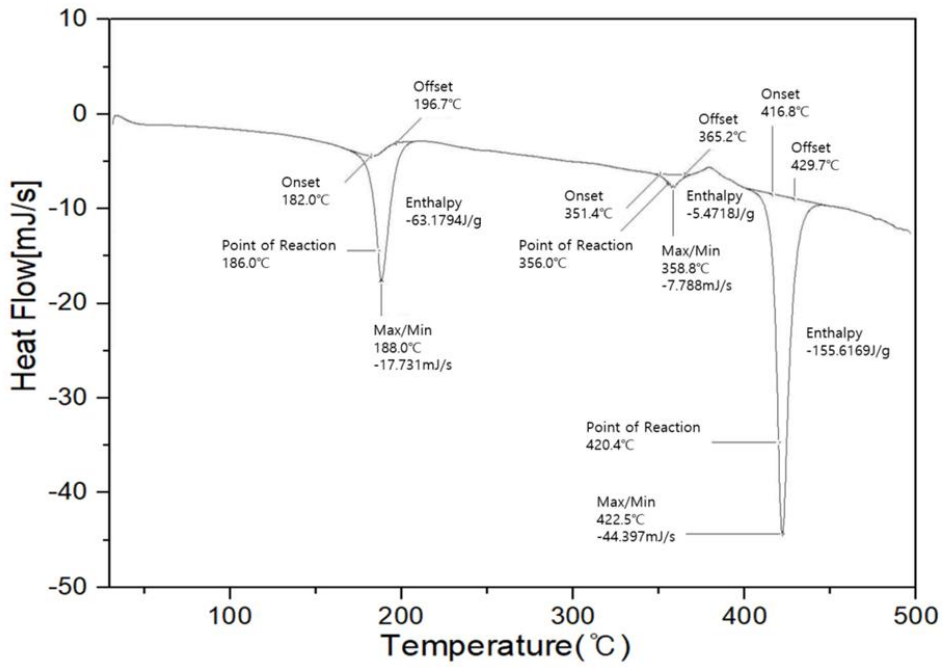


Fig. 34. Differential scanning calorimetry(DSC) data of bare Alq₃ powder [10]

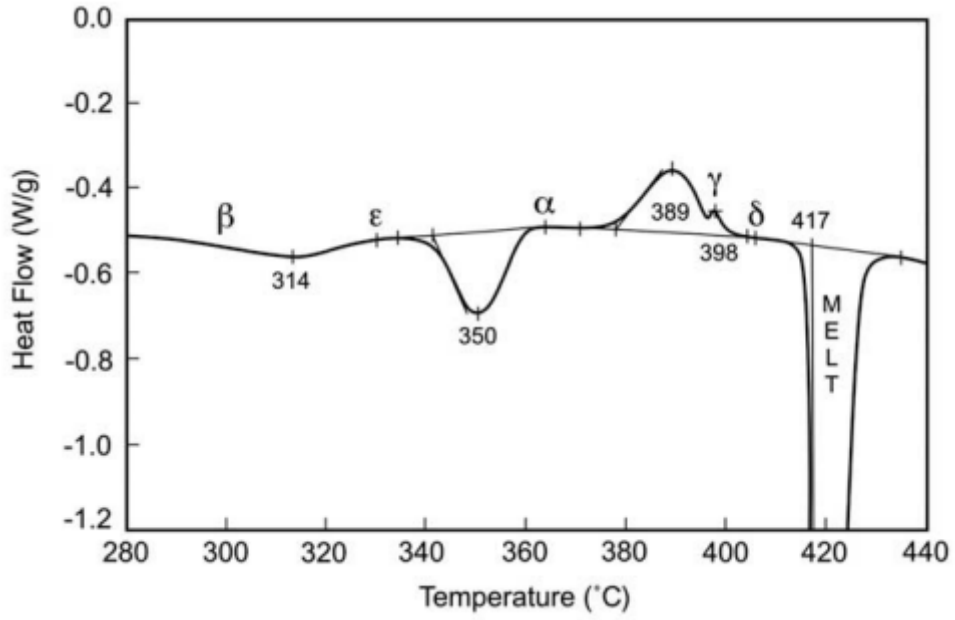


Fig. 35. Differential scanning calorimetry(DSC) curve for Alq_3 [12]

Fig. 36은 AlQ_3 powder의 광학적 특성을 알아보기 위해 Photoluminescence measurement system(1403,spex)를 이용하여 나타낸 그래프이다. He-Cd laser로 325 nm의 Excitation light source를 사용하여 300-900 nm range를 분석하였다.

전압의 크기와 intensity 값의 크기는 비례 하지 않았다. 그러나 516 nm에서 최대 발광 intensity 가지는 bare powder가 전압을 인가하게 되면 전압크기와 상관 없이 520 nm로 shift 하게 된다. 또한, 4 mol%의 조건에서 가장 높은 intensity는 β -, γ -phase을 가지는 10.0 V 조건의 1.43×10^6 값이다. 그러나 8 mol%의 8.0 V, 10.0 V 조건처럼 δ -phase이 섞이게 되면 1.8×10^6 , 1.88×10^6 값으로 intensity 값이 증가하게 된다. XRD 분석과 종합해보면, γ -, δ -phase은 같은 facial structure로 구성되어 있지만 γ -phase에 비해 δ -phase이 더 좋은 광 효율을 가지는 것으로 사료된다.

PL 그래프는 최대 발광 값을 기준으로 반치폭을 계산할 수 있고, 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)이란 최대 발광 값의 1/2 지점의 분포 폭을 의미한다. 반치폭 계산 결과, β -phase의 bare powder는 84.78의 분포폭을 가진다. 하지만 4 mol%-3.0 V의 조건에서 γ -phase이 생기게 되면 87.92, 8 mol%-8.0 V에서 δ -phase으로 상전이 되면서 89.71로 분포폭이 증가하게 된다. 때문에 본 연구에서는 β -phase에 γ -phase 및 δ -phase이 혼합 돼서 Convolution peak가 되었기 때문에 반치폭이 증가되었다고 판단된다.

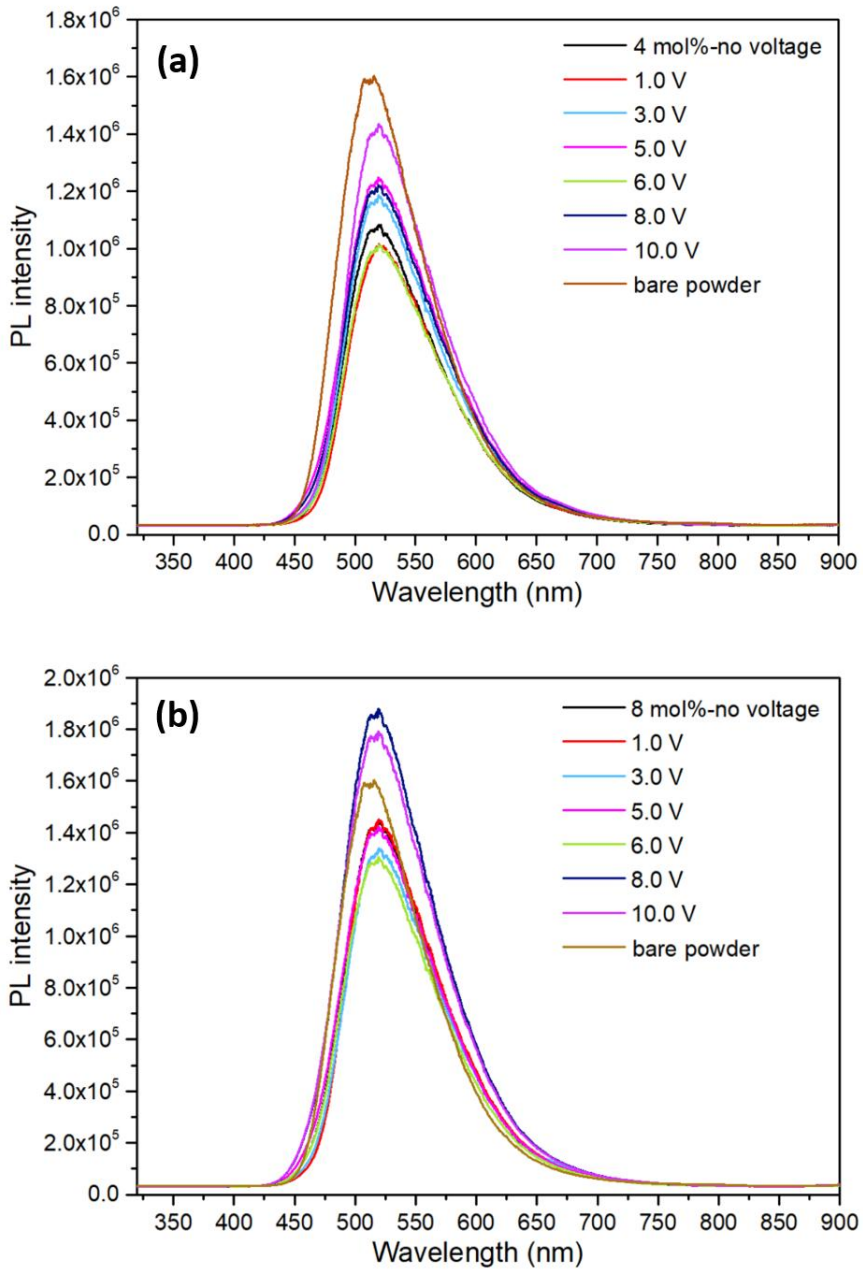


Fig. 36. PL data in the range of 300–900 nm by magnitude of external voltage applied to concentration condition, (a) Alq₃ of 4 mol%, (b) Alq₃ of 8 mol%

Fig. 37은 UV Raman microscope(LabRam HR800, Horiba)을 이용하여 $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ 및 $500\text{--}545\text{ cm}^{-1}$ Raman shift 구간의 분석 결과를 나타냈다. Diode laser로 785 nm의 Excitation light source를 사용하였다.

Raman intensity와 전압의 크기는 비례하지 않았다. 그러나 **Fig. 37**처럼 $500\text{--}545\text{ cm}^{-1}$ 구간의 peak가 오른쪽으로 shift 되는 양상을 보였고, 이 구간 중 Y-MAX 값을 가지는 Raman shift point를 **Table.2**에 나타냈다. 농도와 전압이 증가할수록 오른쪽으로 shift 하게 되는데 Raman의 X축은 진동수이고 $1/\lambda$ 를 의미하기 때문에 Blue 방향으로 shift 하는 것을 의미한다. 각 peak의 원자 결합을 살펴보면, 525 cm^{-1} 는 Ring def.(고리 변형) 및 Al-O str.(신축 운동), 530 cm^{-1} 은 Al-O str.(신축 운동) 및 CCC def.(CCC 변형)이다[37,38].

각 peak의 원자 결합을 통해 Blue 방향으로 shift 하는 이유는 Alq_3 의 Isomer(이성질체)와 관련이 있다고 사료된다. Alq_3 는 meridional(mer- Alq_3)과 facial(fac- Alq_3) 두 가지 이성질체로 나뉘지는데 α -, β -, ϵ -phase은 mer- Alq_3 , γ -, δ -phase은 fac- Alq_3 구조를 가진다. 이 두 구조는 Oxygen(산소)의 위치에 따라 구분되는데, mer- Alq_3 는 산소 원자끼리 서로 마주하고 있지만, fac- Alq_3 는 산소 원자가 질소 원자와 마주하고 있다(**Fig. 1**)[39]. 이러한 이성질체는 원소의 종류 및 개수, 분자식은 같지만 다른 원자 배열과 입체 구조로 인해 서로 다른 물리/화학적 성질을 가질 수 있다.

많은 선행 연구들에서 facial structure를 가지는 γ -, δ -phase은 Blue shift를 한다고 보고한다[2,40,41,42]. 이를 바탕으로 본 연구에서는 인가한 외부전압이 증가할수록 퀴놀린 고리 및 Al-O/CCC 결합에 영향을 미쳐 mer- Alq_3 구조의 β -phase보다 Blue shift를 하는 fac- Alq_3 구조의 γ -, δ -phase 상이 증가한 것이라 판단된다. XRD 결과와 종합해보면, 농도와 온도가 증가할수록 γ -, δ -phase의 intensity가 β -phase intensity보다 더 증가하는 것을 알 수 있다. 상기 결과를 통하여 Raman shift가 오른쪽으로 이동하는 이유는 Alq_3 의 두 가지 이성질체 변화로 결론지을 수 있다.

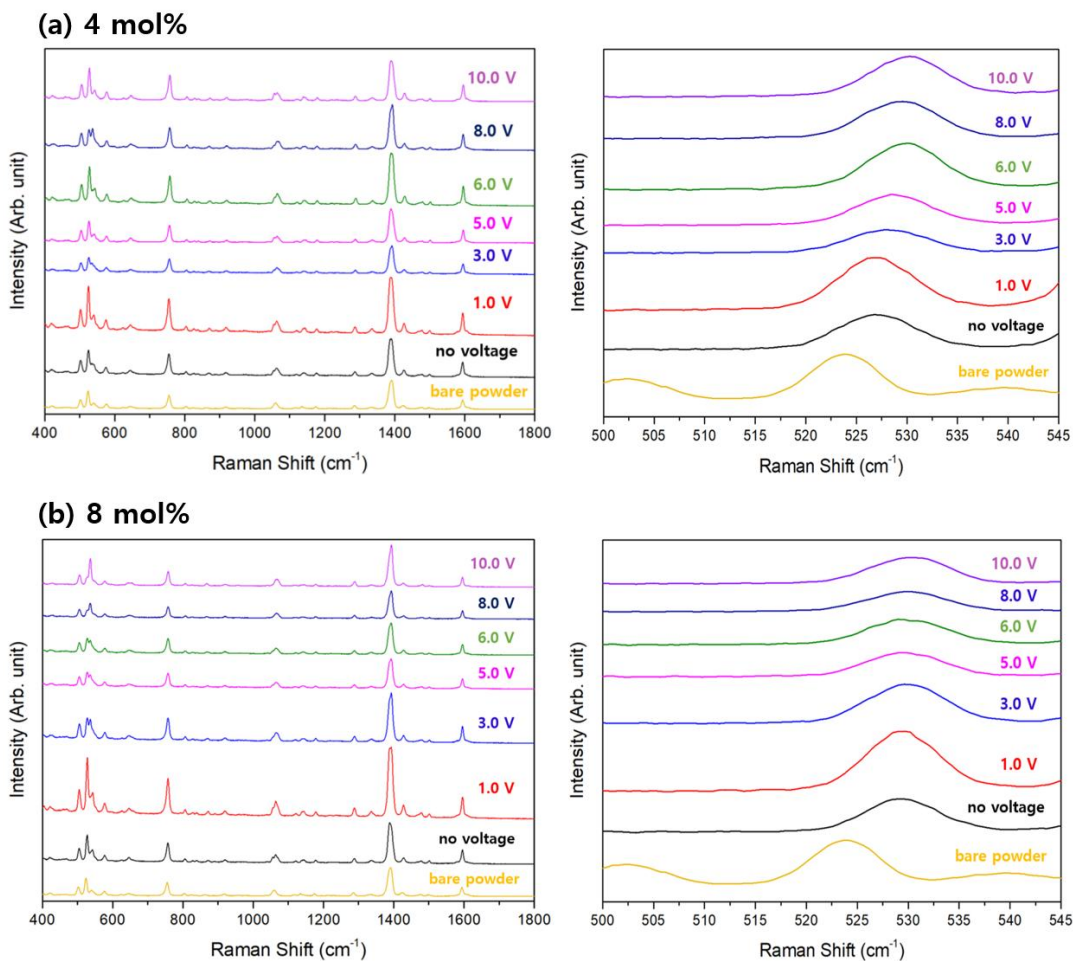


Fig. 37. The Raman data according to the magnitude of the external voltage applied to the concentration condition shows a Blue shift in the 500–545 cm^{-1} section, (a) Graph of 400–1800 cm^{-1} and 500–545 cm^{-1} Raman shift section in 4 mol% of Alq_3 condition, (b) Graph of 400–1800 cm^{-1} and 500–545 cm^{-1} Raman shift section in 8 mol% of Alq_3 condition

Raman shift point of 500~545 cm⁻¹	
Condition	Raman shift point with Y-max (cm⁻¹)
bare powder	523.75
4 mol%	526.68
1.0 V	526.68
3.0 V	527.85
5.0 V	528.43
6.0 V	529.60
8.0 V	529.60
10.0 V	530.15
8 mol%	529.02
1.0 V	529.60
3.0 V	529.60
5.0 V	529.60
6.0 V	529.60
8.0 V	530.19
10.0 V	530.19

Table. 2. Y-max value in the Raman shift range of 500–545 cm⁻¹

V. 결 론

본 연구에서는 주철과 IT0를 전극으로 사용하여 Cell potential을 증가시켰으며, 온도, 농도, 전압 파라미터를 이용하여 Alq_3 결정 성장 shape에 미치는 전하의 영향을 확인하였다.

첫 번째 연구는 온도(100, 130, 160 °C) 및 농도(4, 8 mol%)를 조절하였고, 두 가지 파라미터를 통해 Aerogel, Xerogel, Ellipsoid, 구, 불규칙한 결정상 등 다양한 shape을 가진 Alq_3 결정을 확인했다. 전하를 조절함으로써 핵 생성 속도와 핵 반지름의 크기가 달라지고, 이는 최종적인 결정 shape에 영향을 미친 것으로 판단된다.

두 번째 연구에서는 인위적으로 전압 양의 변화를 줌으로써 전하의 영향을 증가시키기 위해 진행하였다. 조건은 농도(4, 8 mol%)와 온도(100, 130, 160 °C)의 0 V 지점에 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0 V의 전압을 인가하였다. 온도 조건에서 100 °C는 막대상, 130 °C는 불규칙한 결정상, 160 °C는 불규칙한 결정상, Agglomerated와 Aggregated colloid shape이 확인되었다. 160 °C의 특정 구간(10.0 V)를 제외하고 모든 조건에서 콜로이드가 형성되다가 특정 지점을 지났을 때, 생성되지 않는 구간이 생긴다. 이는 Agglomerated 및 Aggregated colloid의 생성원리와 콜로이드의 Electrical double layer 이론으로 해석된다. 농도 조건(4, 8 mol%)은 인위적으로 외부전압을 인가하면 1.0 V를 제외하고 막대상이 확인된다. 결정들의 상(phase) 및 광학적 특성 확인을 위해 XRD, PL, Raman을 분석하였고, 세 가지 분석 결과를 통해 Alq_3 상전이는 $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 순으로 변하는 것으로 확인된다.

결정 모양, 결정 크기, 상(phase)의 제어를 위해 기존 열처리 방법으로 사용되고 있는 기상법 및 용액법은 고온, 고농도, 긴 공정시간을 요구한다. 그러나 Volt aic cell 환경에서 Cell potential의 증가 및 외부전압에 의해 전하의 영향을 증가시키면 기존 열처리 방법보다 저온, 저농도, 짧은 공정시간 안에 상변화 및 결정성장을 촉진한다. 이에 본 연구 결과는 세 가지 파라미터를 조절함으로써 다양한 상(phase)을 가진 여러 shape의 입자를 확인했다는 점에서 의의가 있다. 이러한 shape 및 상(phase)은 전반적인 OLED device의 특성 향상에도 영향을 미치기 때문에 향후 관련 분야에 도움이 될 것이라 판단된다.

참고 문헌

- [1] 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), *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000) 5147-5157.
- [2] M. Cölle, R. E. Dinnebier and W. Brütting, The structure of the blue luminescent δ -phase of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(iii) (Alq_3), *CHEM. COMMUN.*, **23**, (2002) 2908-2909.
- [3] 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), *J. Chem. Crystallogr.*, **35**, (2005) 71-76.
- [4] Y. T. Oh and D. C. Shin, Purification and crystal growth of NPB via imidazolium based ionic liquids, *J. Cryst. Growth*, **487**, (2018) 78-82.
- [5] 손영목, 강종석, 이온성 액체의 반응성 및 전기화학적 특성 연구동향, *Tech-Issue Emerging S&T report*, (2005) 1-45.
- [6] 오수연, 강정원, 박병흥, 김기섭, 이미다졸계 이온성 액체의 물성, *한국화학공학회*, **50**, (2012) 708-712.
- [7] 이현주, 이제승, 김훈식, 이온성액체의 응용기술 동향, *한국공업화학회*, **21**, (2010) 129-136.
- [8] E. Quartarone and P. Mustarelli, Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, (2011) 2525-2540.
- [9] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai and L. Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **389**, (2018) 198-213.

- [10] 서지민, 전하를 이용한 $[C_{12}mim][TFSI]$ 내의 Alq_3 결정 성장 및 이온성 액체 도핑을 통한 특성 변화, *조선대학교 대학원*, (2020).
- [11] T. Fukushima and H. 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.
- [12] 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 electroluminescent material in OLED technology, *Polyhedron*, **28**, (2009) 835-843.
- [13] Y. S. Ye, J. Rick and B. J. Hwang, Ionic liquid polymer Electrolytes, *J. Mater. Chem.*, **8**, (2013) 2719-2743.
- [14] D. A. POTER, K. E. Easterling, and M. Y. SHERIF, 금속상변태, *교보문고*, (2010) 167-178.
- [15] W. D. Callister, Jr. D. G. Rethwisch, Materials science and engineering an introduction (Eighth edition), *교보문고*, (2015) 352-389.
- [16] 박정호, 구혜영, 김동유, 콜로이드 자기 조립체를 이용한 광결정, *한국고분자학회*, **15**, (2004) 274-285.
- [17] 조영상, 콜로이드 분산계의 특성과 그 응용, *news&information for chemical engineers*, **29**, (2011) 195-206.
- [18] 정상진, 이승인, 임형미, 현탁액과 전해질의 농도가 제타전위에 미치는 영향, *한국세라믹학회*, **40**, (2003) 14-300.
- [19] A. Kirakosyan, J. Y. Kim, S. W. Lee, I. Swathi, S. G. Yoon and J. h. Choi, Optical Properties of Colloidal $CH_3NH_3PbBr_3$ Nanocrystals by Controlled Growth of Lateral Dimension, *Cryst. Growth Des.*, **17**, (2017) 794-799.
- [20] T. Kimura, Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, *InTech*, **09**, (2011) 75-100.
- [21] P. Marcus, É. Protopopoff and V. Maurice, Surface Chemistry and Passivation of Metals and Alloys, *Mechanics - Microstructure - Corrosion*

Coupling (Concepts, Experiments, Modeling and Cases), *ScienceDirect*, (2019) 91-120.

[22] 김기현, 최세원, 박세연, 오용택, 신동찬, 열처리 조건에 따른 이미다졸계 이온성 액체의 열안정성, *공학기술논문지*, **9**, (2016) 171-176.

[23] Y. TAKAYAMA, H. NEGISHI, S. NAKAMURA, N. KOURA, Y. IDEMOTO and F. YAMAGUCHI, Zeta Potential of Various Oxide Particles and the Charging Mechanism, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**, (1999) 119-122.

[24] E. Joseph and G. Singhvi, Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: a potential nanocarrier, *Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy*, (2019) 91-116.

[25] S. F. Hasany, I. Ahmed, Rajan J, and A. Rehman, Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**, (2012) 148-158.

[26] D. Mampallil and H. B. Eral, A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **252**, (2018) 38-54.

[27] F. Yu, Y. Chen, X. Liang, J. Xu, C. Lee, Q. Liang, P. Tao and T. Deng, Dispersion stability of thermal nanofluids, *Progress in Natural Science: Materials International*, **27**, (2017) 531-542.

[28] F. S. Diba, A. Boden, H. Thissen, M. Bhave, P. Kingshott and P. Y. Wang, Binary colloidal crystals (BCCs): Interactions, fabrication, and applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **261**, (2018) 102-127.

[29] 박세연, 최세원, 오용택, 신동찬, 용액법을 이용한 [C₁₂mim][TFSI] 용매에서의 Alq₃ 결정 성장 메커니즘, *공학기술논문지*, **9**, (2016) 121-125.

[30] 정인우, 이정민, 김중현, 자기조립법에 의한 단분산 콜로이드의 배열, *한국고분자학회지*, **15**, (2004) 48-61.

[31] M. A. Boles, M. Engel and D. V. Talapin, Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: From Intricate Structures to Functional Materials, *Chem. Rev.*, **116**, (2016) 11220-11289.

[32] Z. Wu, S. Yang and W. Wu, Shape control of inorganic nanoparticles from solution, *Nanoscale*, **8**, (2016) 1237-1259.

[33] S. W. Kamaly, A. Tarleton and N. G. Özcan-Taskin, Dispersion of

clusters of nanoscale silica particles using batch rotor-stators, *Adv. Powder Technol.*, **28**, (2017) 2357–2365.

[34] D. R. Boverhof, C. M. Bramante, J. H. Butala, S. F. Clancy, M. Lafranconi, J. West and S. C. Gordon, Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **73**, (2015) 137–150.

[35] M. Cölle, J. Gmeiner, W. Milius, H. Hillebrecht and W. Briitting, Preparation and Characterization of Blue-Luminescent Tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq_3), *Adv.Funct.Mater.*, **13**, (2003) 108–112.

[36] F. H. Kao, K. Y. Lin, D. J. Jan, S. J. Tang, C. C. Yang, C. H. Lin, J. M. Yeh, and K. C. Chiu, Re-condensation and decomposition of Tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum in a vapor transport ampoule, *J. Cryst. Growth*, **357**, (2012) 9–14.

[37] G. P. Kushto, Y. Iizumi, J. Kido and Z. H. Kafafi, A Matrix-Isolation Spectroscopic and Theoretical Investigation of Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III) and Tris(4-methyl-8-hydroxyquinolinato)aluminum(III), *J. Phys. Chem.*, **104**, (2000) 3670–3680.

[38] Y. Sakurai, Y. Hosoi, H. Ishii, and Y. Ouchi, Study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) with potassium using vibrational spectroscopy: Examination of possible isomerization upon K doping, *J. Appl. Phys.*, **96**, (2004) 5534–5542.

[39] M. Cölle, S. F. Lenger, J. Gmeiner and W. Briitting, Vibrational analysis of different crystalline phases of the organic electroluminescent material aluminium tris(quinoline-8-olate) (Alq_3), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, (2003) 2958–2963.

[40] J. G. MAHAKHODE, S. J. DHOBLE, C. P. JOSHI and S. V. MOHARIL, Blue-shifted photoluminescence of Alq_3 dispersed in PMMA, *Bull. Mater. Sci.*, **34**, (2011) 1649–1651.

[41] H. Kaji, Y. Kusaka, G. Onoyama and F. Horii, CP/MAS ^{13}C NMR

Characterization of the Isomeric States and Intermolecular Packing in Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq_3), *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, (2006) 4292-4297.

[42] F. Suzuki, T. Fukushima, M. Fukuchi, and H. Kaji, Refined Structure Determination of Blue-Emitting Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq_3) by the Combined Use of Cross-Polarization/Magic-Angle Spinning ^{13}C Solid-State NMR and First-Principles Calculation, *J. Phys. Chem. C*, **117**, (2013) 18809-18817.