



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

승화정제법과 용액성장법에 따른
 Alq_3 의 결정성장

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 수 호

승화정제법과 용액성장법에 따른

Alq_3 의 결정성장

Crystal growth of Alq_3 via sublimation purification and
solution growth methods

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 수 호

승화정제법과 용액성장법에 따른 Alq_3 의 결정성장

지도교수 신 동 찬

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2021년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 수 호

박수호의 석사학위 논문을 인준함

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

2021년 12월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF FIGURES	iii
ABSTRACT	vii
I 서 론	1
II 이론적 배경	6
A. 결정성장이론	6
B. 평형과 성장 형태	7
C. 이온성 액체	9
D. 승화정제	12
III 승화정제법	14
A. 실험 방법	14
B. 결과 및 고찰	23
IV 용액성장법	36

A. 실험 방법	36
B. 결과 및 고찰	39
V 결론	50
참고문헌	51

LIST OF FIGURES

Fig. 1 Isomers of Alq_3 [1]	3
Fig. 2 Room-temperature X-ray powder diffraction patterns for $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ and ε Alq_3 [2]	4
Fig. 3 The polymorphic transformations of Alq_3 [3]	5
Fig. 4 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 $\gamma_B - \gamma_A$ [5]	8
Fig. 5 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, $[C_{12}mim][TFSI]$	10
Fig. 6 Multiscale coarse-grained model of $BMIM^+/NO_3^-$ (G_4). The number on each coarse-grained site is the assigned partial charge for this site[8]	11
Fig. 7 Schematic diagram of sublimation purification	13
Fig. 8 Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium. (a) molecular structure, (b) SEM Image of Alq_3 Powder	15
Fig. 9 Sublimation system	16
Fig. 10 a) Glass inner tube, b) Sublimation section of inner tube	17

Fig. 11 Heat treatment process of sublimation purification 18

Fig. 12 Temperature by distance of 350°C, 410°C 19

Fig. 13 Heat-treatment chamber System 21

Fig. 14 Section of ITO with Alq₃ deposited 22

Fig. 15 SEM images of Alq₃ crystal heat-treated at 350°C at different growth times 24

Fig. 16 SEM images of Alq₃ crystal heat-treated at 410°C at different growth times 25

Fig. 17 SEM image of the ITO surface before deposition 26

Fig. 18 SEM image of section A, B, and C 27

Fig. 19 SEM images of the central section deposited at different times 28

Fig. 20 XRD data of Alq₃ crystal heat-treated at 350°C, 410°C at different growth times 30

Fig. 21 Micro-Raman spectra for crystalline powders of five Alq₃ phases. The order of presentation is chosen to emphasize the similarities and differences among the crystalline forms[2] 32

Fig. 22 Raman data of Alq₃ crystal heat-treated at 350°C, 410°C at different growth times 33

Fig. 23 PL data of Alq₃ crystal heat-treated at 350°C, 410°C at different growth times 34

Fig. 24 The highest intensity of PL data by time of 410°C and 350°C 35

Fig. 25 Block heater for heat treatment 37

Fig. 26 Heat treatment process of solution growth method 38

Fig. 27 SEM image of Alq₃ crystals heat treated at 100°C for a) 1d at 4mol%, (b) 1d at 8mol%, (c) 2d at 4mol%, (d) 2d at 8mol%, (e) 5d at 4mol%, (f) 5d at 8mol% 40

Fig. 28 SEM image of Alq₃ crystals heat treated at 160°C for a) 1d at 4mol%, (b) 1d at 8mol%, (c) 2d at 4mol%, (d) 2d at 8mol%, (e) 5d at 4mol%, (f) 5d at 8mol% 41

Fig. 29 HR-XRD data of Alq₃ phase heat-treated at 100°C 43

Fig. 30 HR-XRD data of Alq₃ phase heat-treated at 160°C 44

Fig. 31 XRD data of phases obtained in the study. a) β, b) α and β, c) δ, d) γ and δ 45

Fig. 32 Raman data of Alq₃ crystal heat-treated at 100°C, 160°C at different growth times 47

Fig. 33 PL data of Alq₃ crystal heat-treated at 100°C, 160°C at different growth times 48

Fig. 34 The highest intensity of PL data by time of 100°C and 160°C **49**

Abstract

Crystal growth of Alq₃ via sublimation purification and solution growth methods

Suho Park

Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Light-emitting materials used in OLED displays are generally manufactured through sublimation purification. In order to make a high-purity substance, it is necessary to repeat the process 3 to 5 times or more. There is a problem in that the manufacturing cost increases due to a lot of manpower input and losses in the process. In order to solve these shortcomings, research on manufacturing an OLED light emitting material by a solution process using an ionic liquid has been reported. The solution growth method being studied recently is still in the early research stage. Therefore, it is necessary to compare properties, obtained by solution growth method with commercially available materials.

The sublimation purification method is similar to the vapor deposition process, in which crystallization occurs after evaporation from a solid state to a gas state, in terms of deposition and crystal growth used in actual OLED display manufacturing. Combustion materials may be generated during vapor deposition. That may affect the characteristics of device deposition-processed. However, studies related to by-products and metamorphism are rare. Therefore, in this study, the characteristics of OLED emitting materials obtained through sublimation purification and solution growth methods were comparatively analyzed.

In this study, AlQ_3 obtained through sublimation purification which had α and β mixed phase was used as the initial powder. In the sublimation purification method, crystal growth was performed by isothermal heat treatment of AlQ_3 at 350°C and 410°C. The crystals grew in a planar shape along the glass wall and then in the vertical direction, merging into agglomerates. AlQ_3 heat treated at 410°C for 5 h and 10 h changed to the α phase from α and β mixed phase. Except those conditions, all processed AlQ_3 maintained the initial α and β mixed phase. Vapor deposition process was isothermally heat-treated at 350°C. To investigate initial nucleation and growth aspects, deposition was performed on an ITO substrate. The growth aspects of deposited AlQ_3 crystals changed to vertically dendrite growth from planar growth. The enhanced deposition rate due to high processing temperature is thought to be key role to growth mode change.

The solution growth method was performed at 100°C and 160°C with 4mol% and 8mol% concentrations. Results from previous studies have shown that heat-treatment at 180°C with the concentration of 16mol% yields a pure δ phase. In this study, pure δ phase was obtained by heat treatment at 160°C with a concentration of 4 mol%. There is a difference in the rate of phase change depending on the phase of the bare powder, but the time dependent phase change of $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ is the same. As a result of PL measurement, the main peak intensity of the crystals heat-treated at 410°C for 5 hours showed maximum value in the sublimation purification method while that of the crystals heat-treated at 160°C for 6 hours in the solution growth method showed maximum value. In both methods, the properties of the crystals subjected to short heat treatment at high temperature were good. As a result of Raman measurement, characteristic peaks were observed in the meridional and the facial at 525 (cm^{-1}) and 530 (cm^{-1}). The results were the same as those reported in the previous research, and there was a tendency of blue shift as the main phase chaged to facial one.

In the case of the sublimation purification method, when the residual amount in the crucible was less than 0.02%, the total yield was 48.5%. In

the solution growth method, the total yield was 80%. In the solution growth method, the pure δ phase was able to be easily obtained at low temperature of 160°C. We confirmed the possibility that solution growth method can replace sublimation refining method. If the solution growth processed OLED light emitting materials are used for mass-production, cost reduction can be expected through simplification of the process and increase of yield.

Abstract

승화정제법과 용액성장법에 따른 Alq_3 의 결정성장

Suho Park

Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

OLED 디스플레이에 사용되고 있는 발광소재는 일반적으로 승화정제법으로 제조된다. 고순도의 재료를 만들기 위해서는 3~5회 이상의 반복공정이 필요하다. 공정 중 인력투입과 손실량이 많아서 제조단가가 올라가는 문제점이 있다. 위와 같은 단점을 해결하기 위하여 이온성액체를 사용하는 용액공정으로 OLED 발광소재를 제조하기 위한 연구들이 보고되고 있다. 최근 연구되고 있는 용액성장법은 아직 초기연구단계로 상용화된 소재들과 특성비교가 필요한 상황이다.

승화정제법은 실제 OLED 디스플레이를 제작할 때 사용되는 기상증착과 결정성장 측면에서, 고상에서 기상으로 증발되었다가 결정화가 일어나는 것과 유사한 과정이다. 기상 증착 시 연소물질이 발생할 수 있고 이로 인해 증착되는 소자에 영향이 미칠 수 있다. 따라서 본 연구에서는 용액성장법, 승화정제법을 통하여 얻어진 OLED 발광소재의 특성을 비교분석하였다.

본 연구에서는 α , β 가 혼합된 승화정제법으로 얻어진 Alq_3 를 초기 분말로 사용하였다. 승화정제법에서는 350°C, 410°C에서 Alq_3 를 등온열처리 하여 결정성장을 진행하였다. 결정은 유리 벽면을 타고 planar성장을 한 후 수직 방향으로 성장을 하다가 덩어리 형태로 합쳐졌다. 410°C의 온도에서 5h, 10h 동안 열처리한 Alq_3 는 α 상으로 상전이 하였고 다른 조건에서는 α , β 상이 혼합되었다. 기상증착법에서는 초기 핵생성 및 성장을 알아보기 위해 350°C에서 등온열처리 하여 ITO 기판 위에 증착시켰다. 증착된 Alq_3 결정은 planar성장 후 수직으로 dendrite 성장을 하였다. 이는 온도가 올라가면서 증착 속도가 증가하여 나타난 결과이다. 용액성장법은 4mol%, 8mol%의 농도로 100°C, 160°C에서 진행하였다. 기존의 연구 결과에 의하면 16mol%의 농도에서 180°C의 온도로 가열했을 때 순수한 δ 상을 얻었다. 본

연구에서는 4mol%의 농도에서 160°C로 열처리하여 순수한 δ 상을 얻을 수 있었다. Bare powder의 상에 따라 상전이 하는 속도에 차이가 발생하나 $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 로 진행되는 과정은 같았다. PL 측정결과에 의하면 승화정제법은 410°C에서 5h, 용액성장법은 160°C에서 6h 동안 열처리한 결정의 main peak intensity가 높았다. 두 방법 모두 고온에서 짧게 열처리한 결정들의 특성이 좋았다. Raman 측정결과 meridional과 facial은 525(cm^{-1})과 530(cm^{-1})에서 특성 peak가 나타났다. 논문에서 보고된 결과와 동일하였고 facial 상으로 상전이 할수록 blue shift하는 경향이 나타났다.

승화정제법은 도가니 내 잔여물이 0.02%이하가 되었을 때 48.5%의 수율을 얻을 수 있었다. 용액성장법은 80%의 높은 수율을 얻을 수 있었다. 또한 이온성액체를 이용한 용액성장법은 δ 상을 160°C의 낮은 온도에서도 손쉽게 얻을 수 있는 장점을 가진다. 용액성장법이 승화정제법을 대체할 수 있다는 가능성을 확인하였으며 OLED 발광재료 제조에 사용된다면 공정의 단순화 및 수율 상승으로 인하여 원가절감을 기대할 수 있다고 판단된다.

I 서론

OLED(Organic Light Emitting Diodes) 디스플레이는 전류가 흐를 때 자발광 할 수 있는 발광 소재를 이용하여 제작되었다. 기존에 백라이트 광원을 사용하여 컬러필터를 거쳐 색을 표현하는 디스플레이와 다르게 유기 발광층에 전류를 가했을 때 이에 반응하여 빛의 3원색인 R, G, B의 발광 소재들을 통하여 색을 표현한다. 각각의 픽셀이 자체적으로 빛을 내기 때문에 화질, 두께, 소비전력 측면에서 매우 우수하고 유연하게 구부리고 접을 수 있다는 장점이 있어서 다양한 어플리케이션에 활용되고 있다. 이러한 장점으로 OLED 디스플레이는 많은 제품에 적용되고 있다. 그러나 가격이 높다는 단점이 있다. OLED 디스플레이는 생산원가 중 소재분야가 60%의 비중을 차지할 정도로 높다. 따라서 OLED 디스플레이의 제품원가 하락을 위해서는 소재 가격을 낮추는 기술이 선행되어야 한다.

현재 고순도 유기 발광 소재를 얻기 위하여 승화점 차이를 이용하는 승화정제법이 이용되고 있다. 이 방식은 고순도의 소재를 얻을 수 있으나 정제 수율이 낮고 제조공정 자동화 및 연속 공정 구현이 불가하여 제조단가가 높다는 한계가 있다. 이를 해결하기 위해서 이온성액체의 용해도 차이를 이용하여 액체필터 형식의 정제법인 용액성장법이 활발히 연구되고 있다. 고진공·고온 상태에서도 휘발되지 않는 이온성액체의 특성을 이용하여 단 한 번의 정제공정으로 99% 이상의 고순도 유기 발광 소재를 얻을 수 있다. 기존 승화정제법의 단점을 극복하고 정제공정 회수 및 재처리를 통한 재활용으로 원가 절감 효과도 구현할 수 있다는 장점이 있다.

현재까지의 연구들은 대부분 이온성액체를 사용하여 발광 소재를 정제하는 방법과 정제된 물질의 특성을 분석하는 방향으로 진행되었다. 그 중 Alq_3 에 대한 연구가 주로 진행되고 있다. Fig. 1은 Alq_3 이성질체의 분자구조를 나타낸 것으로 크게 meridional, facial로 나뉜다. 두 가지 이성질체에 해당하는 phase는 α , β , ϵ , γ , δ 로 총 5가지인 것으로 알려져 있다(Fig. 2). Fig. 3은 이러한 상들의 상변화 조건으로 sigma aldrich사의 α 상을 이용하였으며 분위기 조절과 acetone을 사용하여 상을 변화시킨다는 것이 큰 특징이다.

이온성액체를 이용한 정제공정인 용액성장법은 상업적으로 활용되기위한 검증이 아직 미비하여 현재도 대부분 승화정제법을 이용하여 Alq_3 를 제조하고 있다. 그래서 승화정제법과 이온성액체를 이용한 용액성장법으로 얻어진 Alq_3 의 특성을 비교 분석하여 대체가능 여부를 확인하고자 한다.

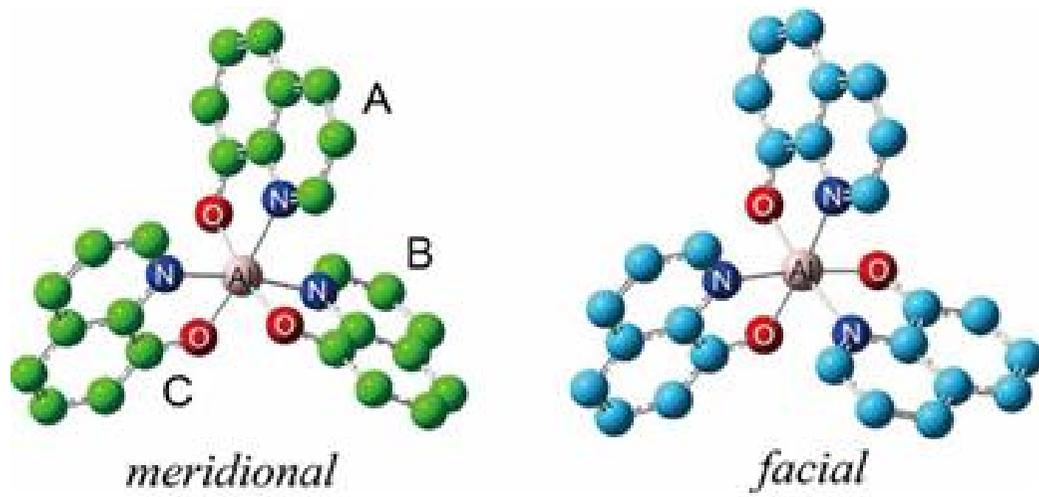


Fig. 1. Isomers of Alq₃[1]

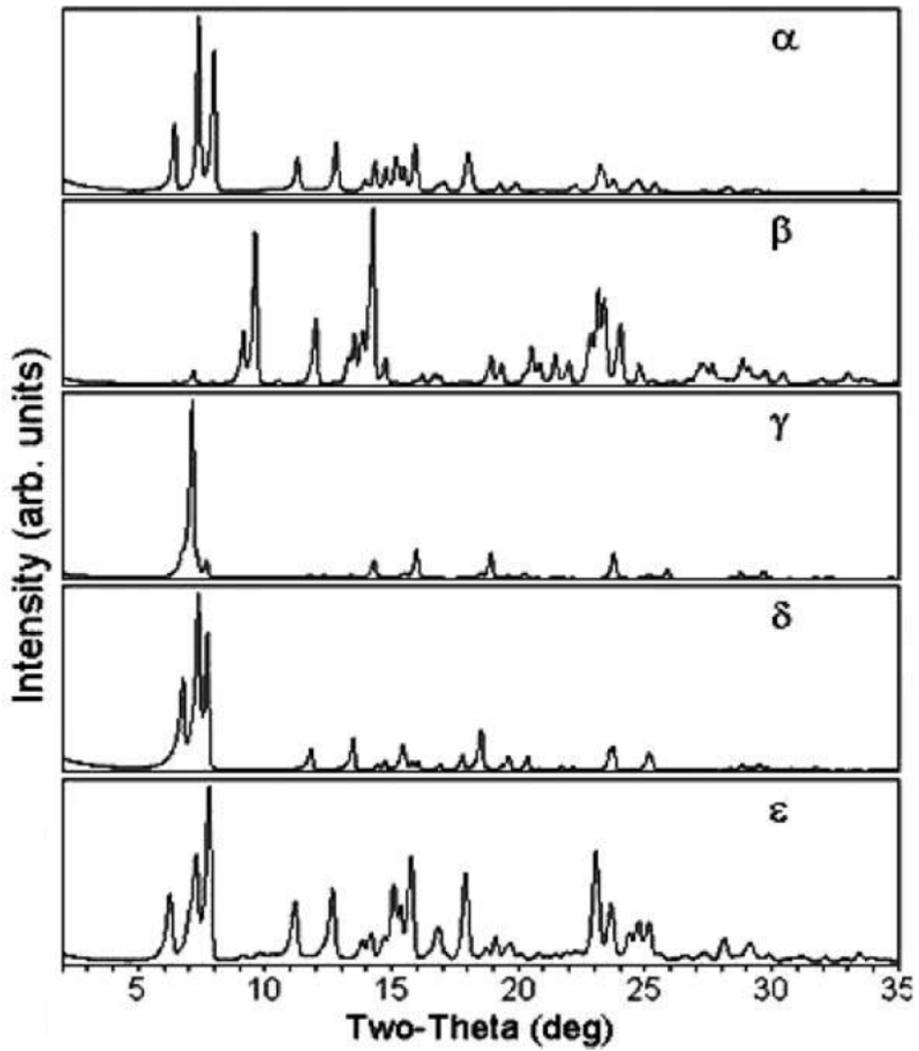


Fig. 2. Room-temperature X-ray powder diffraction patterns for α , β , γ , δ and ϵ AlQ₃[2]

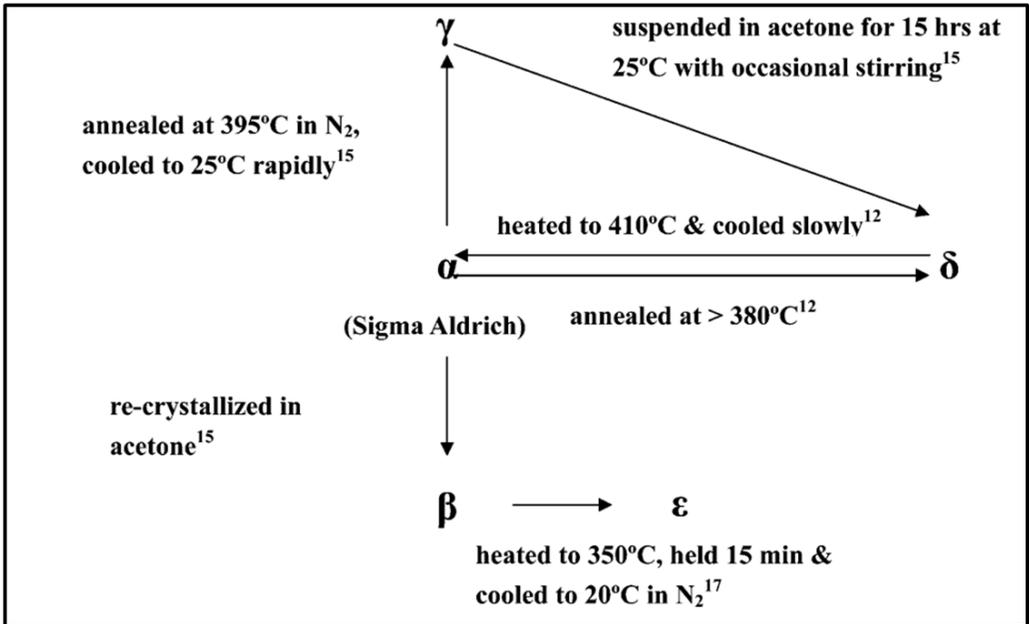


Fig. 3. The polymorphic transformations of Alq_3 [3]

II 이론적 배경

A. 결정성장이론[4]

결정성장이 일어나기 위한 조건으로 온도, 압력, 화학적 포텐셜, 전기화학포텐셜 등의 변화가 필요하다. 계는 결정 내부에서 원자들의 정렬로 인한 엔트로피의 감소를 상쇄하기 위해 주위에 에너지를 방출하게 되고 이것이 결정화 열이 된다. 결정성장은 비평형 과정으로 온도, 농도 등과 방출된 결정화 열이 제거되어야 한다. 또한 결정성장은 되도록 평형상태와 정상상태를 유지해야 한다. 특히 구조적인 과냉각과 그 원인이 되는 결정-액체의 경계면이 와해가 일어나지 않도록 하는 것이 중요하다. 본질적으로 작은 입자의 표면적의 비가 큰 결정보다 훨씬 크기 때문에 야기되는 핵생성 문제가 있다. 표면은 원자 결합의 불연속(dangling bonds) 때문에 에너지를 잃는다. 따라서 새로운 상의 핵생성은 준 평형 과정이 아니라 불연속적이다. 이것은 용액이 과포화되는 이유다. 따라서 성장시스템은 핵 결정생성 전에는 평형에서 상당히 벗어나 있으며, 처음에 새로 만들어지는 결정은 대단히 많은 결함을 가지고 빠르게 성장하며 이들 중 일부가 거의 평형상태로 성장하는 다음 단계로 넘어간다.

핵생성은 1차 상전이의 첫 번째 단계 과정을 설명하는 열역학적 모델이다. 핵생성 이론은 열역학 시스템이 깁스 자유 에너지를 최소화하는 경향이 있다는 것을 적용한다. 원래 증기상에서 액체의 응축을 설명하는 열역학적 접근 방식은 다른 유형의 상전리로 확장되어 침전 과정과 고체 결정화로 설명된다. 이 열역학 이론은 Lamer의 이론과 같은 나노 입자의 성장 과정에도 적용된다. 액체 또는 증기와 접촉하는 고체 표면의 핵생성 사이트에서 발생하는 핵생성을 불균일 핵생성이라고 한다. 예시적으로, 나노 입자 성장 분야에서 불균일한 핵생성은 시드-성장 합성에 사용되는 핵생성 부위를 제공하는 용액의 입자 표면에서 발생한다. 이에 반해 균질 핵생성은 자발적이고 무작위로 발생하지만, 과포화와 같은 초임계 상태가 필요하다.

B. 평형과 성장 형태[5]

일반적으로 입자의 모양은 평형과 성장의 두 가지 요인에 의해 결정되는데 평형 형태는 최소 표면 자유 에너지를 갖는 형태이며 Wulff 또는 γ 플롯을 사용하여 유도할 수 있다. Wulff 플롯은 고체와 액체 물질의 조합에 의해 결정되는 비표면 자유 에너지다. 평형 형태는 표면 에너지의 반경 벡터에 수직인 모든 평면을 그리고 가장 안쪽을 감싸서 그려진다. 날카로운 cusp는 다른 면보다 특정한 면이 훨씬 낮은 자유 에너지를 가지며 결정이 facet됨을 의미한다. 표면 A는 γ A의 가장 낮은 표면 자유 에너지를 가지며 표면 B는 각도 θ 만큼 기울어지고 표면 자유 에너지 γ B를 갖는다. 뾰족한 표면은 높은 계단 에너지를 갖는다. 잘 발달된 면이 있는 표면의 계단 밀도는 낮다. 성장 형태는 각 방향에서 성장 속도가 가장 낮은 면에 의해 결정된다. 각 면의 성장률은 원자 규모에서 표면의 구조에 의해 결정된다. 일반적으로 결정성장 과정에서는 액상의 이온이 결정 표면에 흡착되고, 표면 위로 확산, 표면의 스텝에 부착, 스텝을 따라 확산, 최종적으로 꼬임에 의해 결정에 통합되는 것으로 예상된다. 따라서 면이 잘 발달된 표면은 원자적으로 매끄러운 구조와 낮은 성장률을 보인다. 입자 모양은 과포화 정도에 따라 다르다. 대부분 서로 다른 면의 성장률은 과포화 정도에 따라 의존도가 다르다. 낮은 과포화도에서는 성장 속도의 차이가 크고 독특한 형태를 가진 입자가 있다. 과포화도가 높으면 대다수 면이 거의 동일한 성장률과 둥근 모양을 가진 입자를 가진다.

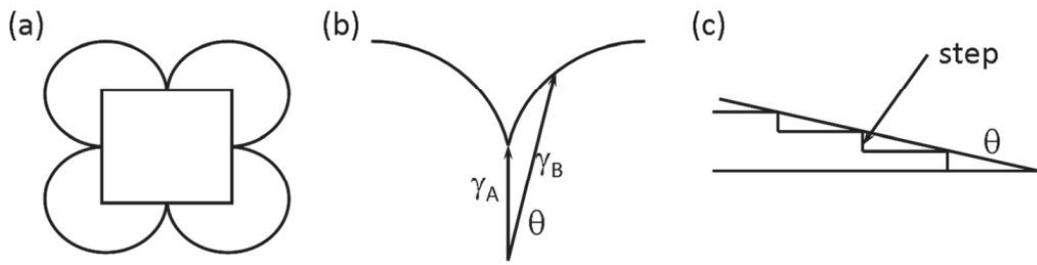


Fig. 4. The equilibrium form is derived from (a) the Wulff plot, (b) the depth of cusp is related to the value of surface free energies (γ_A and γ_B), and (c) the energy of steps on surface A is related to the difference $\gamma_B - \gamma_A$ [5]

C. 이온성 액체

이온성 액체는 헤테로고리의 유기양이온과 무기음이온으로 이루어진 염이다. 양이온과 음이온이 크기의 비대칭성으로 인해 결정체를 이루지 못하고 100°C 이하의 온도에서 액체로 존재한다[6]. 이온성액체는 다른 유기용매의 휘발성, 폭발성, 독성이 높다는 단점을 해결할 수 있고 용해성이 높아 다양한 물질들을 용해할 수 있어서 친환경 용매로 불리고 있다. 또한 이온성액체는 ‘Designer solvent’ 라고도 불리며 양이온으로는 phridinium, imidazolium, pyrrolidinium, phosphonium, ammonium, sulfonium 등이 있고 음이온으로는 TFSI, PF₆, BF₄, Otf, Cl, Br 등 수많은 음이온이 있다[7]. 이는 약 1,018종의 이온성 액체를 합성할 수 있을 정도의 많은 조합이다.

지금까지 연구들에 주로 사용된 이온성액체인 [C₁₂mim][TFSI]를 Fig. 5에 나타내었다. OLED 발광 소재는 수분 및 산소에 취약하다는 단점이 있어 imidazolium계 양이온과 소수성이 있는 TFSI가 사용된다[8]. Imidazolium의 특징은 헤드 그룹의 charge가 가장 높고 chain 길이가 증가할수록 tail의 charge는 0에 근접해진다(Fig. 6). 헤드 그룹과 음이온 사이에는 electrostatic interactions, chain에서는 short-range VDW interactions가 작용한다. 서로 다른 interaction으로 일반 액체들과 차이가 발생한다. 다른 특징으로는 tail은 응집되는 경향을 보이며 chain이 길어질수록 응집력은 향상된다. Chain 길이가 짧으면 등방성 액체에 가까우나 길어지면서 이방성을 가진 액정과 유사해진다[9]. 또한 chain의 길이가 길어지면서 Ion과 cluster의 사이에서 마찰력이 증가하며 점도가 증가하고 밀도가 감소한다. 음이온은 확산 속도가 클수록 융점이 높아지고 두 이온 간 인력은 용융점과 비례하며 이온 크기와는 반비례한다[10].

Imidazolium계 양이온은 1, 3-position에 질소가 있는 고리형태의 구조로 2-position에는 탄소가 있다. 상대적으로 탄소보다 질소의 전기음성도가 강하여 C-H 결합이 다른 position에 비해 약하다. 2-position의 수소가 더욱 acidic position이고 H-bonding이 강하다는 연구 결과가 있다[11].

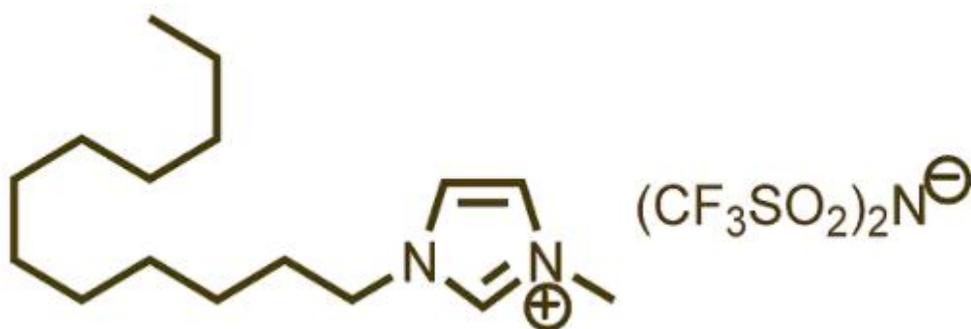


Fig. 5. 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide,
[C₁₂mim][TFSI]

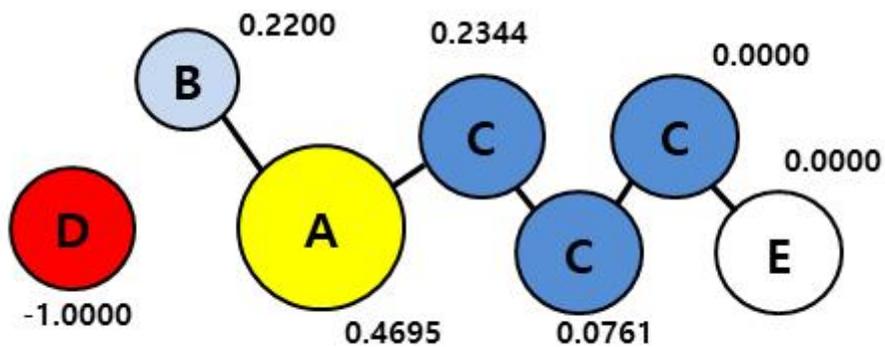


Fig. 6. Multiscale coarse-grained model of BMIM⁺/NO₃⁻ (C₄). The number on each coarse-grained site is the assigned partial charge for this site[8]

D. 승화정제[12]

승화정제란 어떠한 물질을 승화시켜서 물질에 섞인 불순물들과 승화점이 서로 다르다는 점을 이용하여 불순물을 제거하고 그 물질을 더욱 순수하게 하는 것이다. 승화정제법은 이 방법으로 유기물을 정제함에 있어, 설정온도가 서로 다른 다수의 가열기로 온도 조건을 바꾸어가며 1차 정제 이외에도 반복 정제를 통하여 순도를 높이는 방법이다.

승화정제의 모식도를 Fig. 7에 나타내었다. 외부에 가열기를 부착한 외부관과, 정제할 물질을 담고 있고 승화되는 내부관, 그리고 진공펌프로 구성되어있다. 정제할 물질을 용기(석영 등)에 담아서 내부관 안에 넣고 정제물질의 승화점 온도보다 높게 가열한다. 승화된 물질은 진공도의 차이와 유체의 흐름에 따라 이동한다. 외부관의 온도를 승화물질의 진행 방향으로 갈수록 점차 고온에서 저온으로 만들면, 승화된 물질은 승화점에서 결정상태로 되어 내부관의 안쪽에 승화되거나 바닥으로 가라앉은 채로 승화된다. 이와 같은 과정을 반복하면 얻고자 하는 물질은 같은 지점에서 승화되고 이를 수득하여 고순도의 물질을 얻을 수 있다.

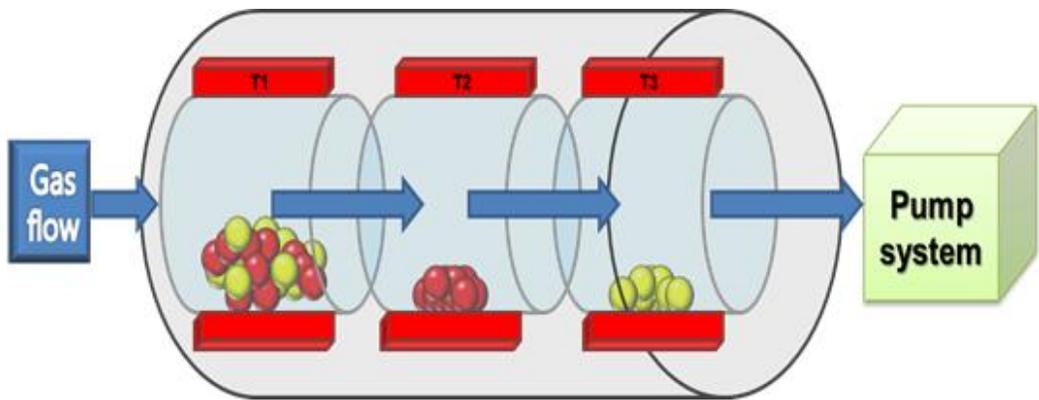


Fig. 7. Schematic diagram of sublimation purification

III 승화정제법

A. 실험방법

본 연구에 사용된 Alq_3 는 Fig. 8에 나타낸 Tris(8-hydroxyquinolino) aluminium, (Alq_3 , Jilin, 99%)를 사용하였다.

기존에 상용화되고 있는 승화정제기의 튜브는 지름이 80 ~ 500mm이다. 본 실험을 진행함에 있어 상용되고 있는 승화정제기를 사용 시 많은 양의 시료를 필요로 하므로 소량의 시료를 사용하여 실험을 진행할 수 있도록 튜브의 지름이 70mm인 연구용 승화정제기를 제작하였고 Fig. 9에 나타내었다. 연구용 승화정제기는 열처리 튜브 퍼니스(MUFFLE TUBE FURNACE, AJEON HEATING INDUSTRIAL Co., Ltd.)에 PID 컨트롤러(UPS-550)를 사용하여 온도와 시간을 제어하였다. 히터 배열을 튜브 좌측에 위치하도록 하여 히터와의 거리에 따른 열처리 변화를 확인하고자 하였다. MFC로 Ar gas의 유량을 조절하였으며 vacuum gauge(VD83 Pirani vacuum meter)를 연결하여 공정 초기 및 진행 중에 진공도를 확인하였다. 알루미늄 튜브의 양쪽에 진공도 유지를 위하여 사용된 고무링의 고온에 의한 경화를 막기 위하여 chiller를 사용하여 온도를 낮추어 주었다. 알루미늄 튜브의 길이가 1,000mm임에 따라 시료 채취에 어려움이 있어 glass inner 튜브를 2가지 종류(수직 절단, 수평 절단)로 제작하였으며 Fig. 10에 나타내었다.

시료는 앞서 설명한 Alq_3 를 5g 정량하여 사용하였다. Base pressure를 1.5×10^{-1} Torr로 하고 Ar gas를 5SCCM로 투입하여 working pressure를 5.5×10^{-1} Torr로 유지하였다. 초기 온도에서 분당 $5^\circ C$ 로 온도상승을 하고 $350^\circ C$ 와 $410^\circ C$ 에서 5h, 10h, 15h 동안 유지한 후 냉각하였다. 히터와의 거리에 따른 구역별 열처리 온도변화를 확인하기 위해 Fig. 11 과 같이 각각의 시료를 채취하여 분석하였다.

열처리 튜브 내 거리에 따른 온도변화를 Fig. 12에 나타내었다. $410^\circ C$ 로 가열 시 $210^\circ C \sim 243^\circ C$, $350^\circ C$ 로 가열 시 $185^\circ C \sim 205^\circ C$ 의 온도 구간에서 승화된 총량의 90%이상이 수득되었다.

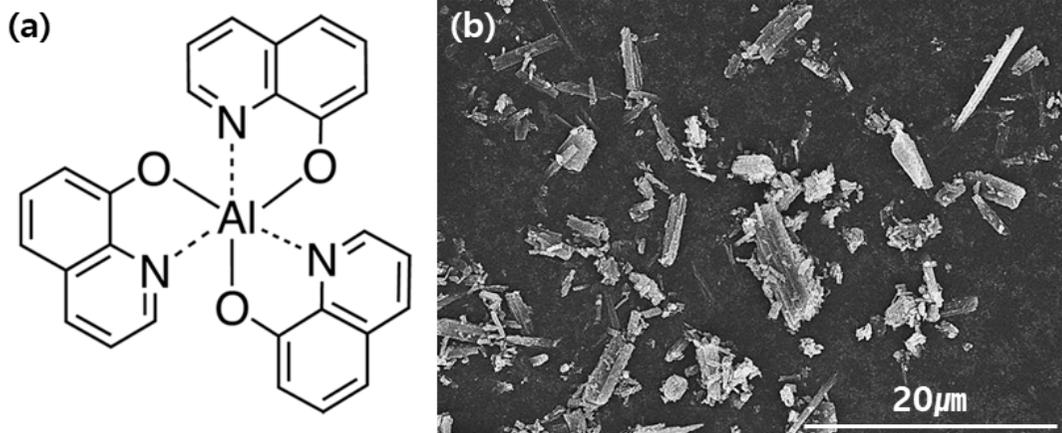


Fig. 8. Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium. (a) molecular structure, (b) SEM Image of AlQ₃ Powder

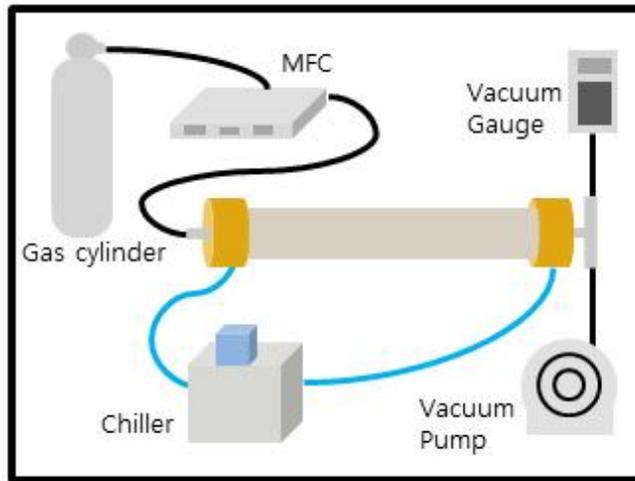
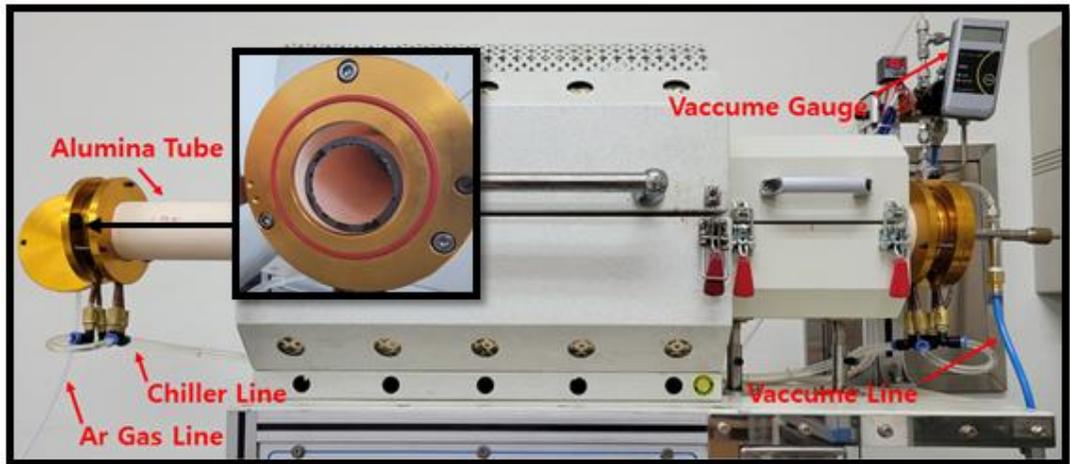


Fig. 9. Sublimation system

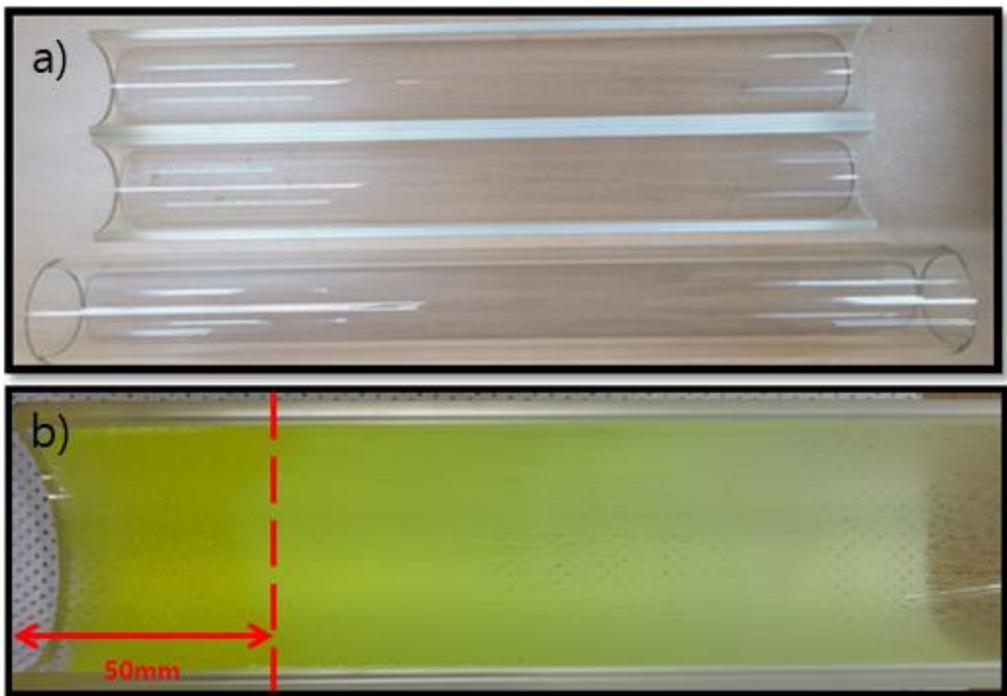


Fig. 10. a) Glass inner tube, b) Sublimation section of inner tube

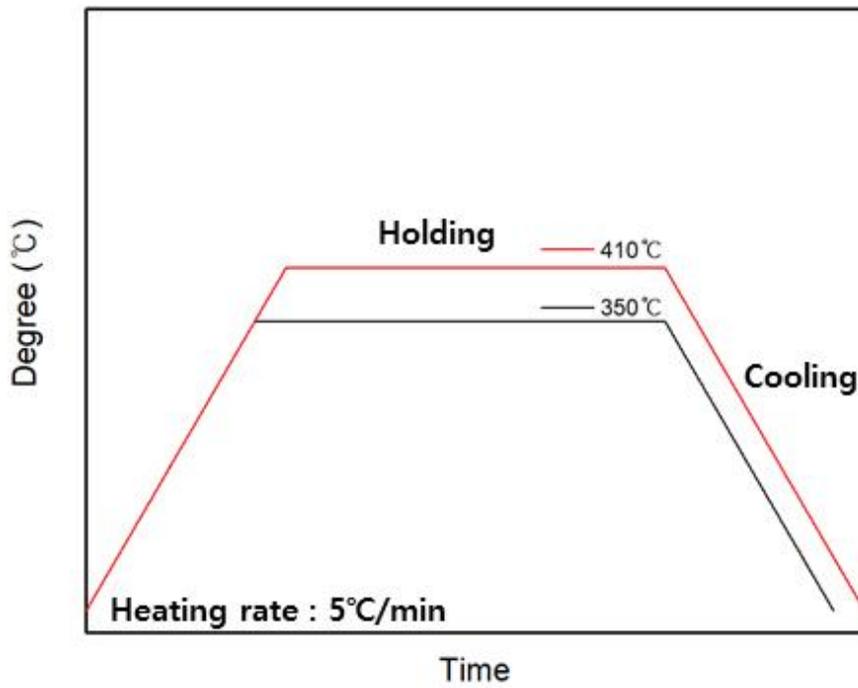


Fig. 11. Heat treatment process of sublimation purification

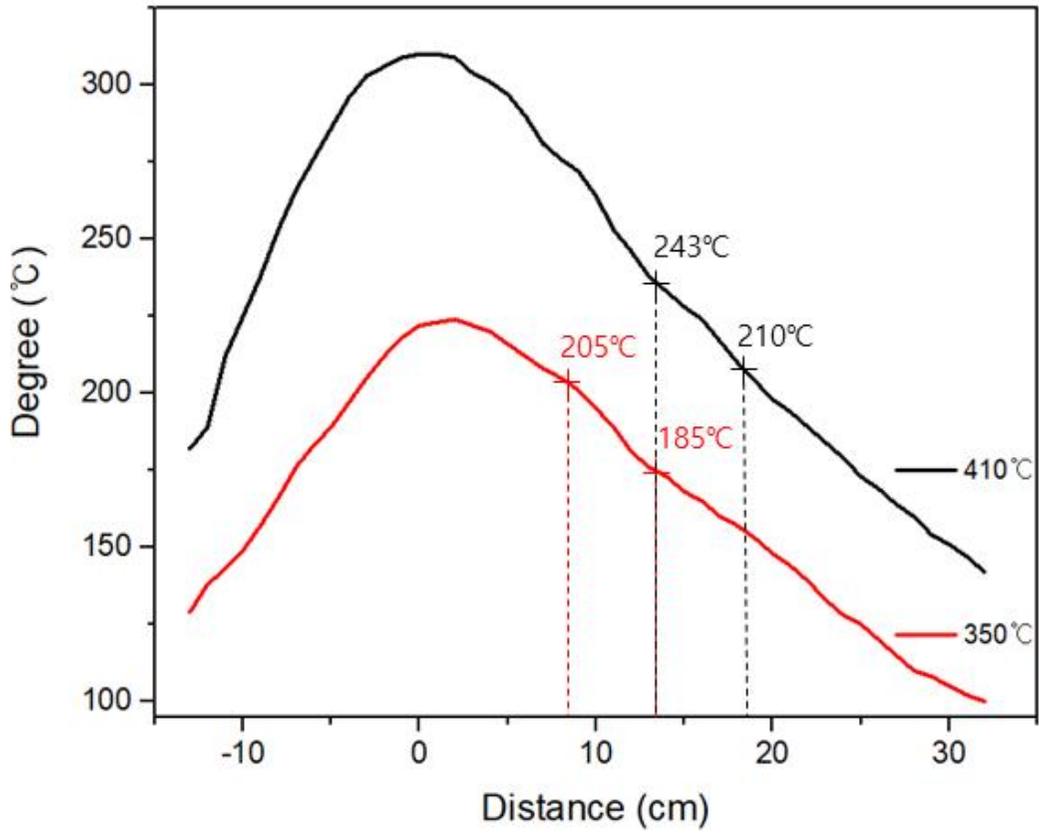


Fig. 12. Temperature by distance of 350°C, 410°C

추가로 IT0에 기상 증착을 하여 초기결정 생성 및 성장을 확인하였다. 사용된 장비를 Fig. 13에 나타내었으며, 분위기와 진공도를 조절할 수 있는 chamber 내에 heating plate가 있는 구조이다.

Glass도가니에 Alq_3 를 0.5g 담아 지름 20mm, 깊이 10mm의 원형 heating plate에 넣었다. Holder에 IT0를 위치시키고 적절하게 기상 증착이 이루어지도록 Alq_3 와의 간격을 25 ± 1 mm로 세팅하였다. 승화정제법과 동일하게 PID 컨트롤러(UPS-550)를 사용하여 온도와 시간을 제어하였고 MFC로 Ar gas의 유량을 조절하였으며 Vacuum Gauge(VD83 Pirani vacuum meter)를 연결하여 공정 초기 및 진행 중에 진공도를 확인하였다. Base pressure를 1.5×10^{-1} Torr로 하였고 Ar gas를 10SCCM로 투입하여 working pressure를 2.3×10^{-1} Torr로 실험을 진행하였다. 초기 온도에서 분당 $5^\circ C$ 로 온도상승을 하고 $350^\circ C$ 와 $410^\circ C$ 에서 5h, 10h, 15h 동안 유지한 후 IPA를 사용하여 급랭하였다.

실험조건은 $350^\circ C$ 에서 5, 10, 15h 동안 열처리를 진행하여 center를 관찰하였고 그 중 5h는 IT0의 외곽 부분을 2mm의 간격을 두고 A, B, C구간으로 나누어 관찰하였다(Fig. 14).

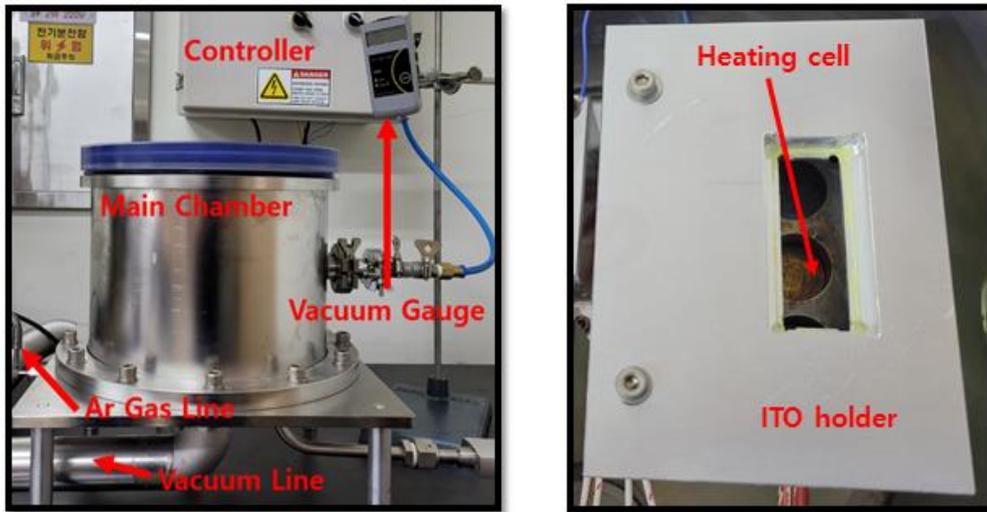


Fig. 13. Heat-treatment chamber System

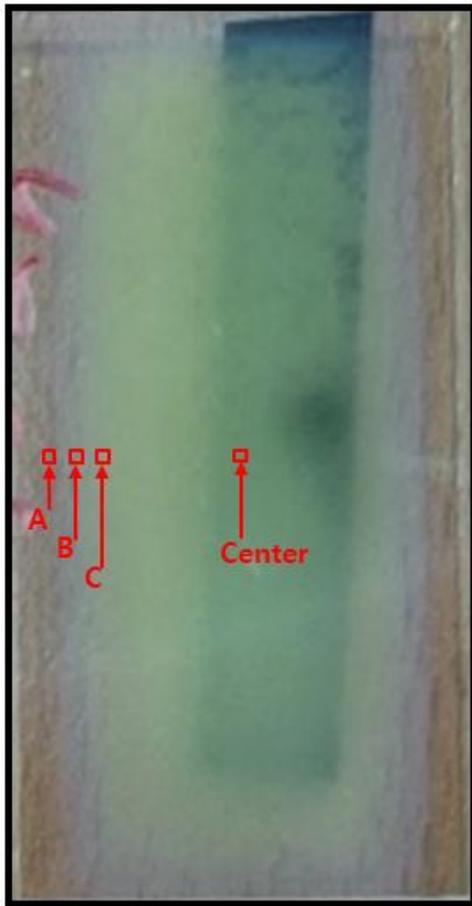


Fig. 14. Section of ITO with Alq₃ deposited

B. 결과 및 고찰

승화된 Alq_3 결정의 형태, 크기, 밀도를 분석하기 위해 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4800, HITACHI)를 사용하였다. $350^\circ C$ 에서는 튜브 내 벽을 따라 성장 후 결정들이 서로 뭉쳐지고 튜브 중심방향으로 결정들이 성장하며 시간이 더 지날수록 덩어리 형태로 변한 것을 확인할 수 있다. $410^\circ C$ 에서는 결정들이 개별적으로 성장하기보다 결정들이 결합되고 있거나 이미 결합되어진 형태가 주로 관찰되었다. 이를 통하여 열처리 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길어지면서 증착되는 양이 많아지고 각각의 결정들이 성장하면서 서로 합쳐지며 덩어리진 형태가 발견된다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 CdTe thin film의 증착 과정과 유사하다[13].

Fig. 17은 증착하기 전 ITO표면 SEM이미지다. SEM을 이용하여 $350^\circ C$ 에서 30min 동안 열처리한 결정의 A, B, C구간(Fig. 18)과 30min, 1h, 2h 동안 열처리한 샘플의 center(Fig. 19)를 관찰하였다. A→B→C로 갈수록 증착 속도가 증가한다. 그래서 초기 온도 상승 과정에서 center에 유사한 과정을 통하여 핵생성 및 성장을 하였다고 가정하였다. A구간은 길이 $0.1\mu m$ 정도의 결정이 생성됐고 B구간에서 길이가 $0.5\mu m$ 정도로 성장하였으며 이 결정들이 planer 성장하면서 C구간에서 서로 겹치는 것으로 보인다. Center를 시간에 흐름에 따라 관찰하였을 때 dendrite와 유사하게 성장하다 C축 방향으로 성장하는 것을 알 수 있다. 이것은 growth rate가 증가함에 따라 계면이 불안정해지고 planer→cellular→dendrite 성장을 하는 합금의 응고와 같은 경향을 보인다[14].

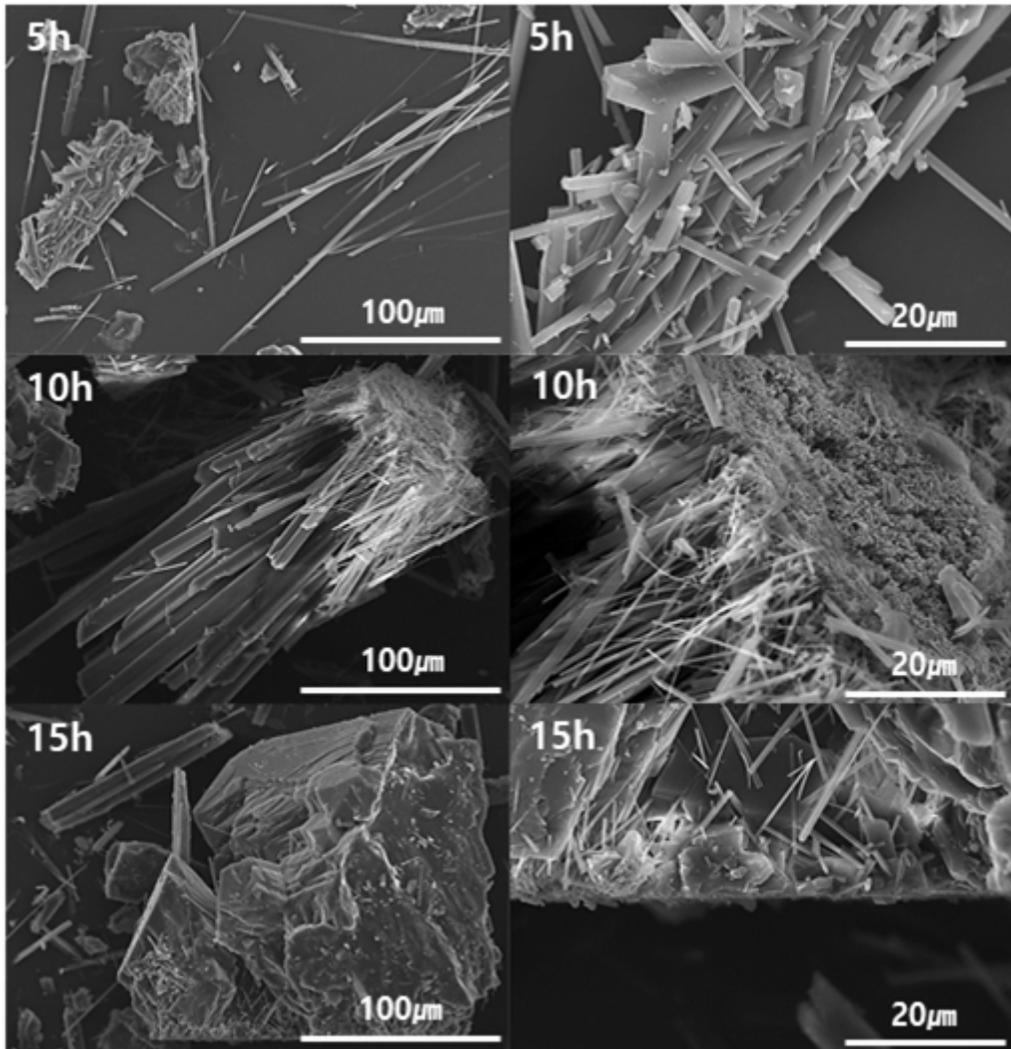


Fig. 15. SEM images of Alq₃ crystal heat-treated at 350°C at different growth times

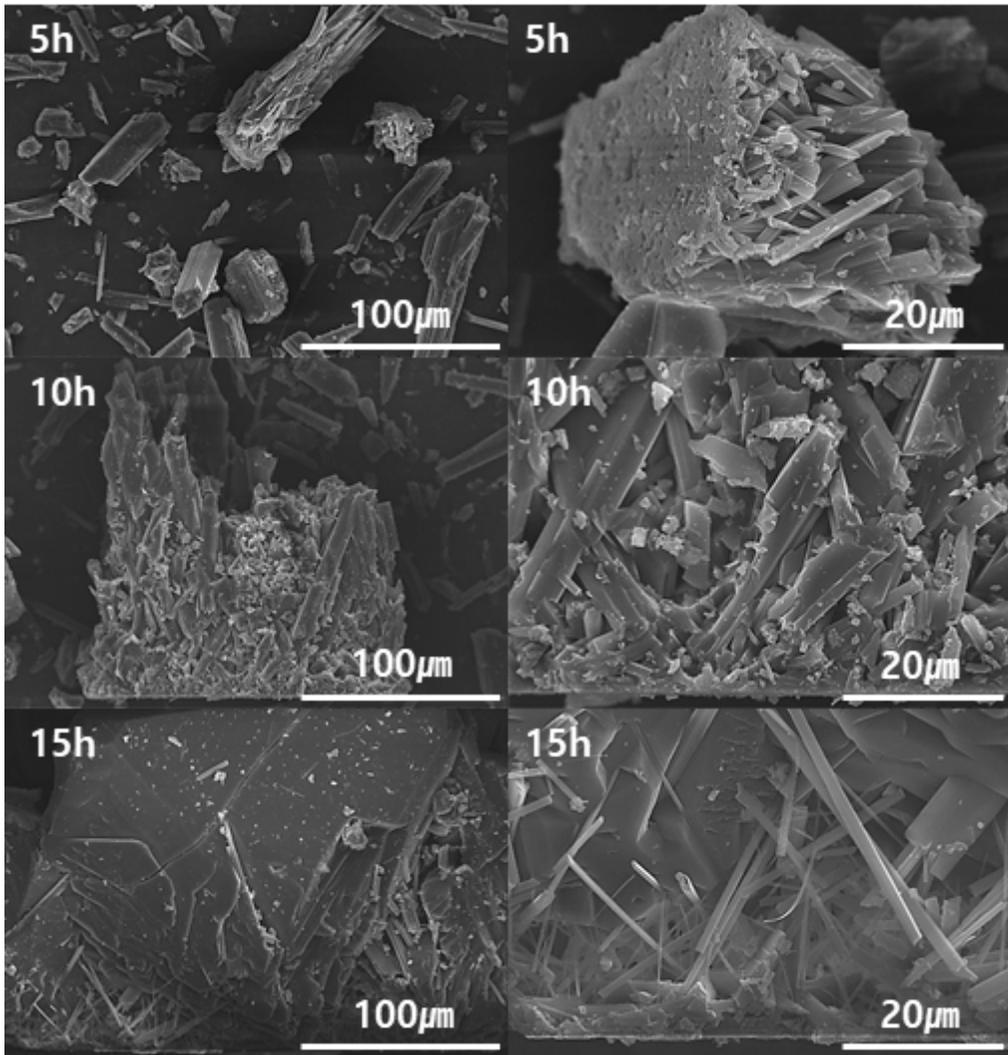


Fig. 16. SEM images of Alq₃ crystal heat-treated at 410°C at different growth times

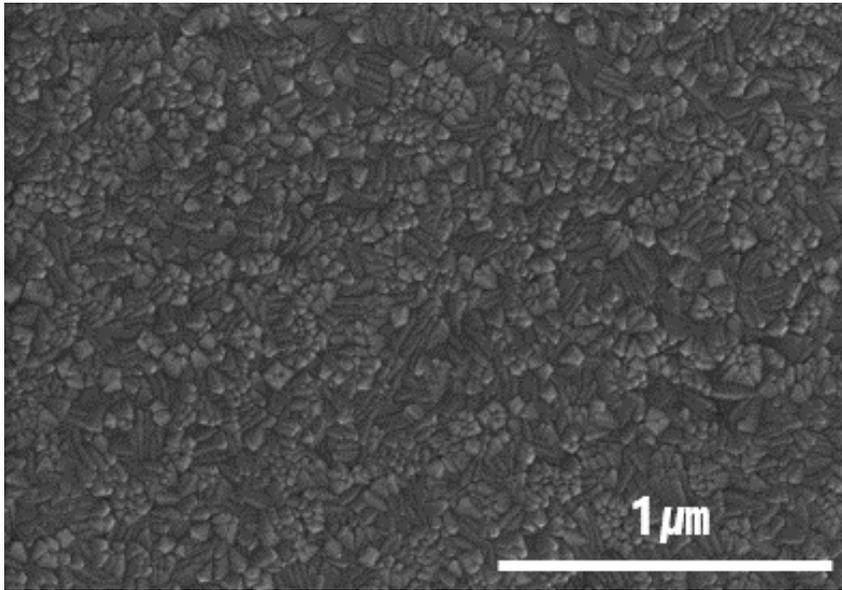


Fig. 17. SEM image of the ITO surface before deposition

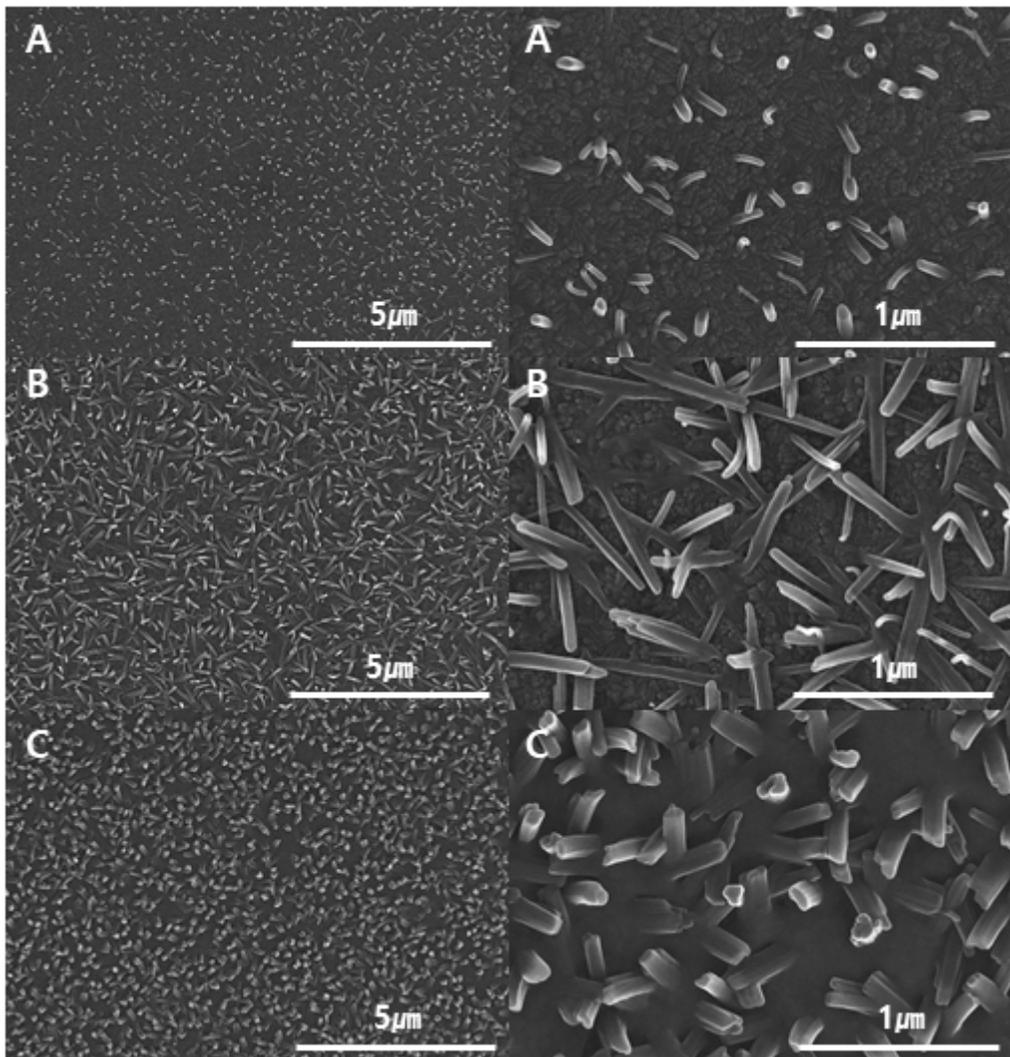


Fig. 18. SEM image of section A, B, and C

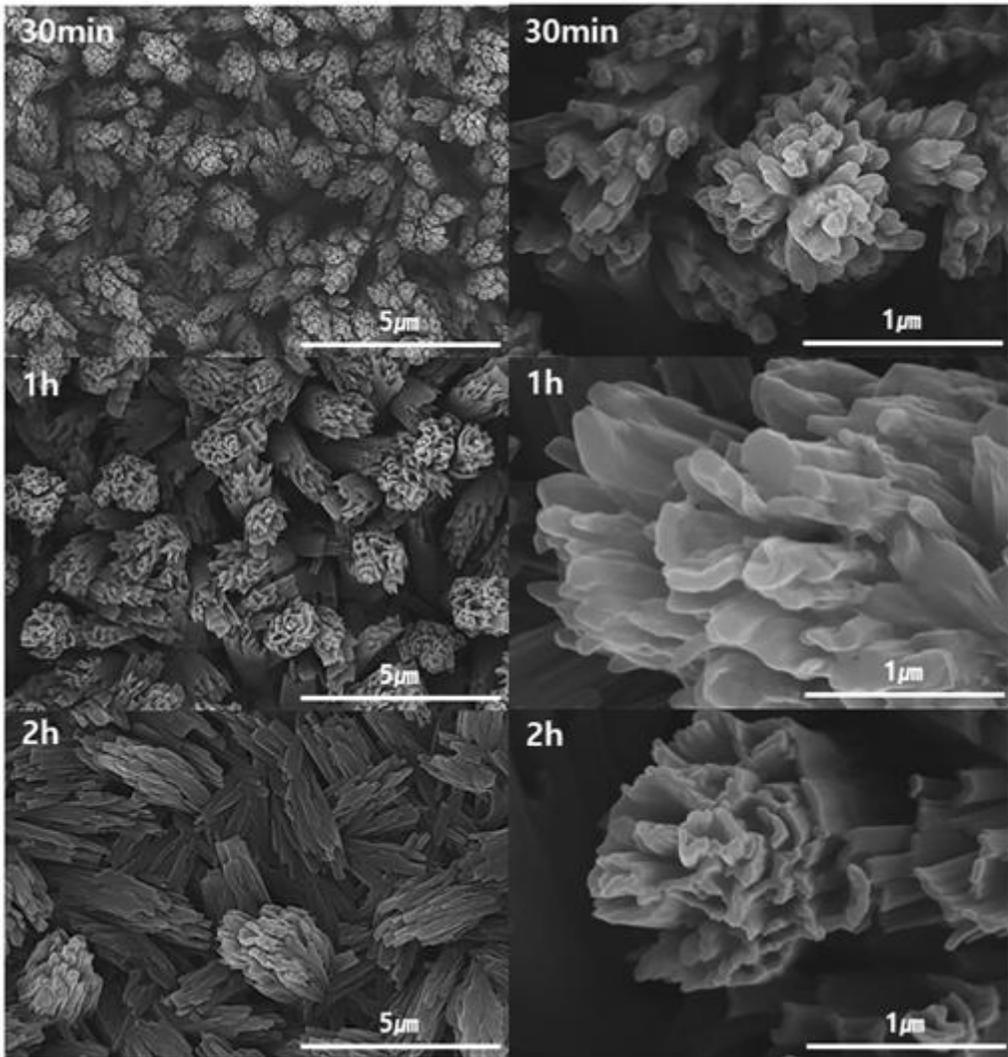


Fig. 19. SEM images of the central section deposited at different times

Alq₃결정이 어떠한 phase로 이루어져 있는지 확인하기 위해 high resolution X-ray diffractometer(HR-XRD, X' Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 사용하여 5° ~ 35° 범위에서 분석하여 Fig. 20에 나타내었다.

Bare powder는 α , β 상이 혼합되어 있었다. 승화 지점의 온도는 185°C~243°C로 상대적으로 저온이기 때문에 meridional상들이 얻어졌다. 350°C에서 열처리된 결정들은 초기 β 상이 지배적이었으나 열처리 시간이 증가함에 따라 α 상의 비율이 늘어났다. 410°C에서 5, 10h 동안 열처리한 결정은 단일 α 상이지만 열처리 시간이 15h로 늘어남에 따라 다시 α , β 상이 혼합되었다.

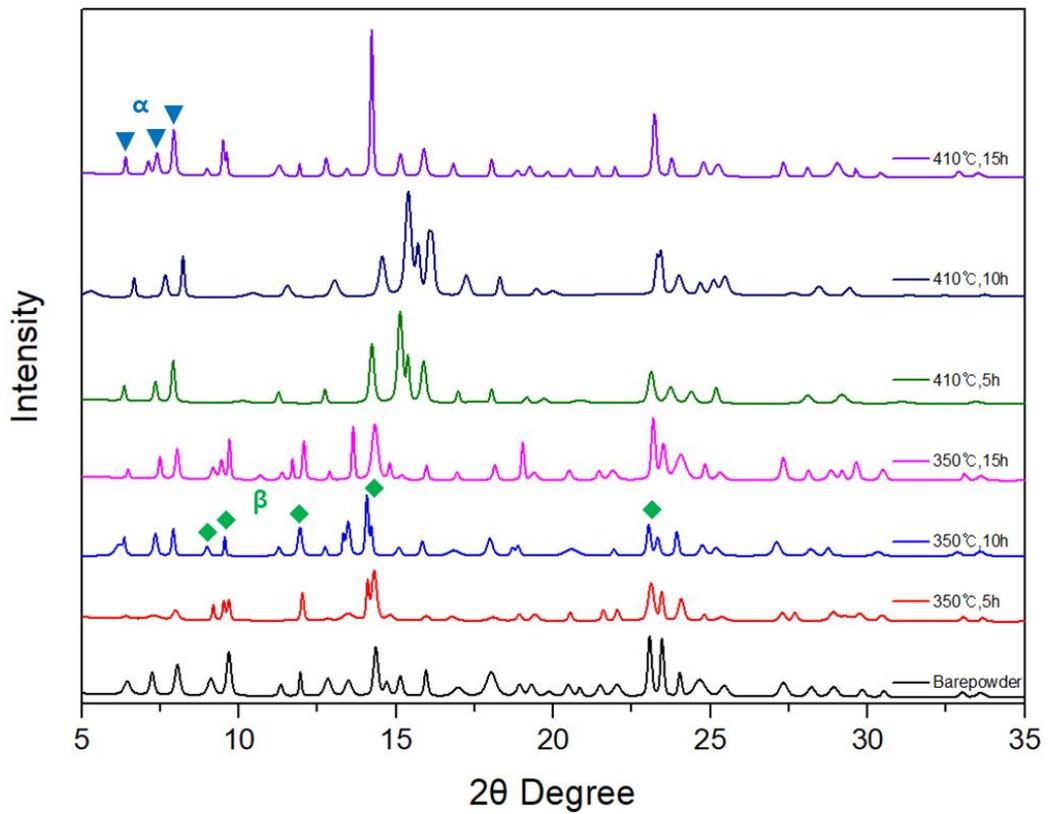


Fig. 20. XRD data of Alq₃ crystal heat-treated at 350°C, 410°C at different growth times

결정들의 광학적 특성 분석을 위해 Macro-Photo luminescence Spectrometer (1403, Spex)와 Time-resolving photoluminescence/Raman system (LabRAM HR800, Horiba)로 측정하여 Fig. 22-24에 나타내었다. XRD결과에서 특징적인 변화를 보인 C1의 결정들을 분석하고 측정 결과는 Fig. 21과 비교하였다. 특징적인 점은 meridional로 분류되는 α , β , ϵ 상은 $525(\text{cm}^{-1})$ 에서, facial로 분류되는 γ , δ 상은 $530(\text{cm}^{-1})$ 에서 높은 peak를 나타낸다. $525 \sim 530(\text{cm}^{-1})$ 은 주로 Al-O 신축결합에 대한 peak로 facial상이 상대적으로 blue shift된 경향을 보인다. 결정들은 모두 α , β 상들로 이루어진 meridional상으로 모두 $525(\text{cm}^{-1})$ 부근에서 높은 intensity를 가진다.

Alq₃로 PL분석을 진행한 논문들을 종합하였을 때 meridional은 $510 \pm 5\text{nm}$, facial은 $470 \pm 5\text{nm}$ 에서 highest intensity가 나타났고 facial로 상전이 하면서 blue shift하는 경향이 있음을 알 수 있다[24-28]. PL측정결과 507nm, 516nm를 기준으로 두 개의 그래프가 합쳐진 형태로 meridional이다. 두 지점의 중간 점인 511.5nm를 중심으로 좌측의 영역이 그래프 전체 영역에서 어느 정도 비중을 차지하는지 계산하였다. Barepowder는 34%이고 열처리 시간이 증가함에 따라 350°C는 37% → 36% → 26%, 410°C는 31% → 27% → 34%로 계산되었다. 또한 반치폭(Full Width Half Maximum)은 barepowder가 80.9이고 350°C에서 78.7 → 81.0 → 75.7, 410°C에서는 79.5 → 76.6 → 75.5로 나타났다. Fig. 24는 각 조건의 highest intensity를 온도와 시간에 따라서 나타낸 그래프이다. 350°C에서 10h, 10°C에서는 5h, 10h 동안 열처리한 결정이 제일 우수한 성능을 나타냈다. 이로 미루어 봤을 때 Alq₃의 특성은 열처리 시간에 따라 증가하거나 감소하지 않고 특정 시간에서 가장 높은 성능을 가질 수 있음을 확인하였다.

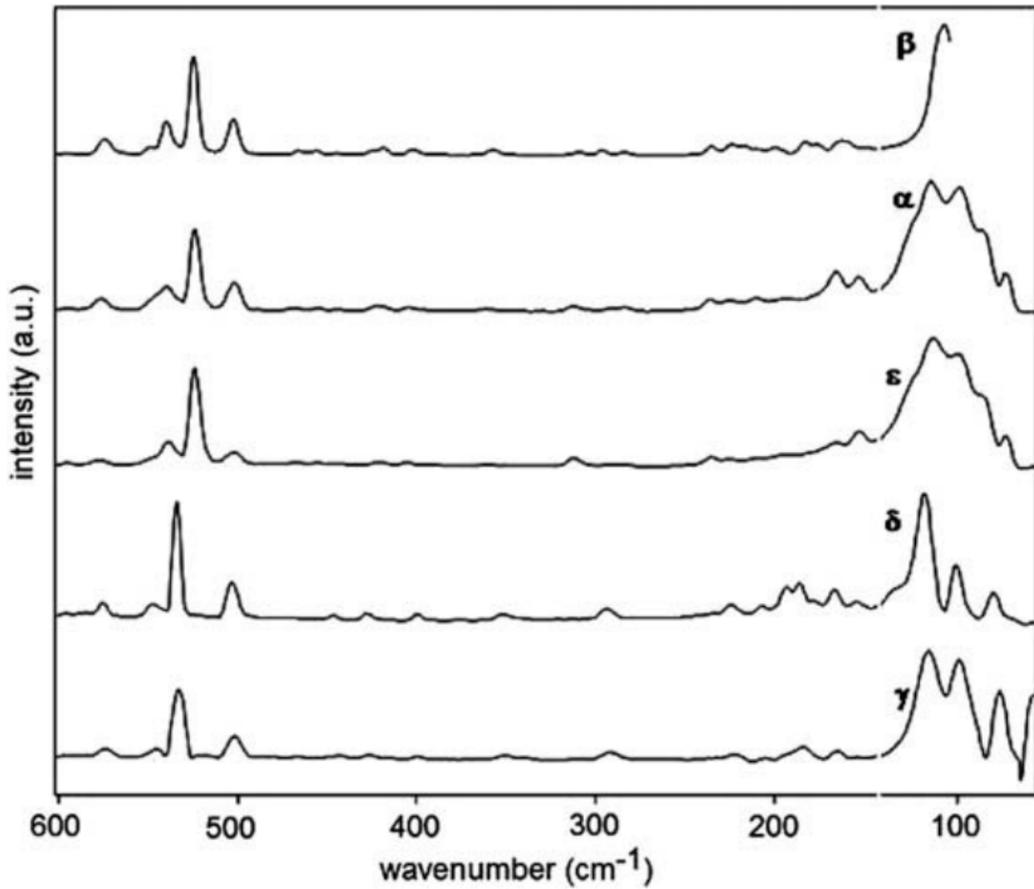


Fig. 21. Micro-Raman spectra for crystalline powders of five Alq₃ phases. The order of presentation is chosen to emphasize the similarities and differences among the crystalline forms[2]

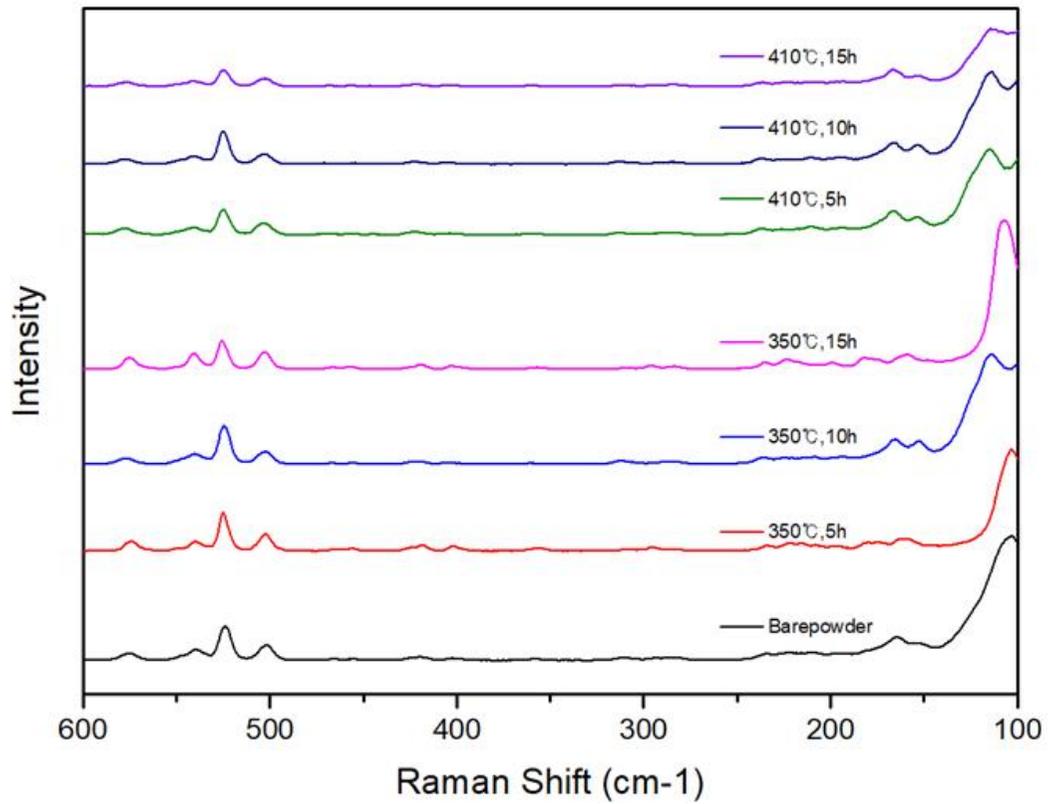


Fig. 22. Raman data of Alq₃ crystal heat-treated at 350°C, 410°C at different growth times

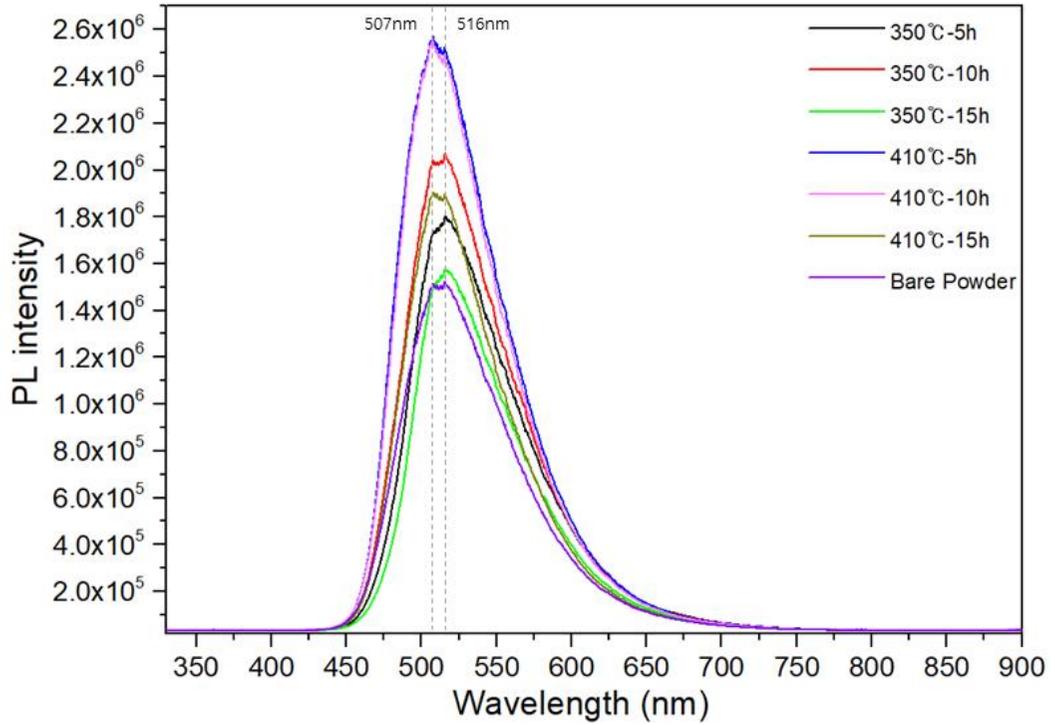


Fig. 23. PL data of Alq₃ crystal heat-treated at 350°C, 410°C at different growth times

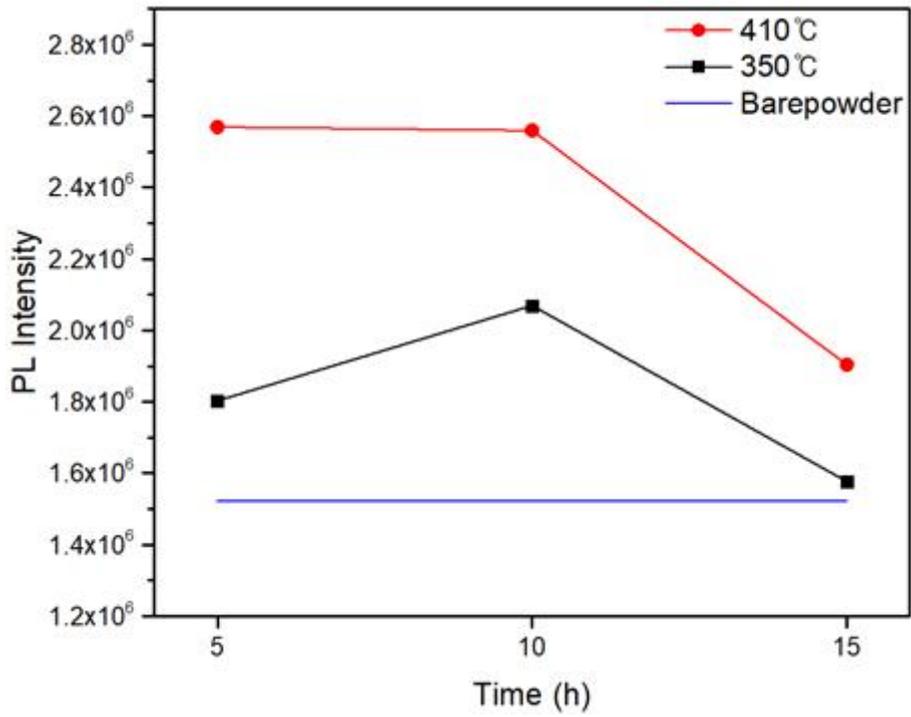


Fig. 24. The highest intensity of PL data by time of 410°C and 350°C

IV 용액성장법

A. 실험방법

연구에 사용된 이온성 액체는 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide($[C_{12}mim][TFSI]$, JSI, 99%)이고, 승화정제법에서 사용된 재료와 같은 액체의 AlQ_3 를 사용하였다.

AlQ_3 와 이온성 액체를 Magnetic Stirrer를 사용하여 1h 동안 혼합하고 열처리를 진행하였다. 동시에 많은 조건에서 실험을 진행하기 위해 한 번에 두 가지 온도에서 각각 8개의 결정을 열처리할 수 있는 Fig. 25의 block heater(SBH200DC, COLE-PARMER LTD.)를 사용하였다. 분위기에 의한 영향은 거의 없으므로 vial에 glass cover를 씌워 외부요인을 차단하였다. 초기 온도에서 분당 $5^{\circ}C$ 로 온도상승을 하고 $100^{\circ}C$, $160^{\circ}C$ 에서 1d, 2d, 5d 동안 유지하였다. 열처리된 혼합물은 급랭 후 IPA와 paper filter로 분리 및 세척 하였고 $60^{\circ}C$ 건조기에서 72h 이상 건조해서 결정을 얻었다.



Fig. 25. Block heater for heat treatment

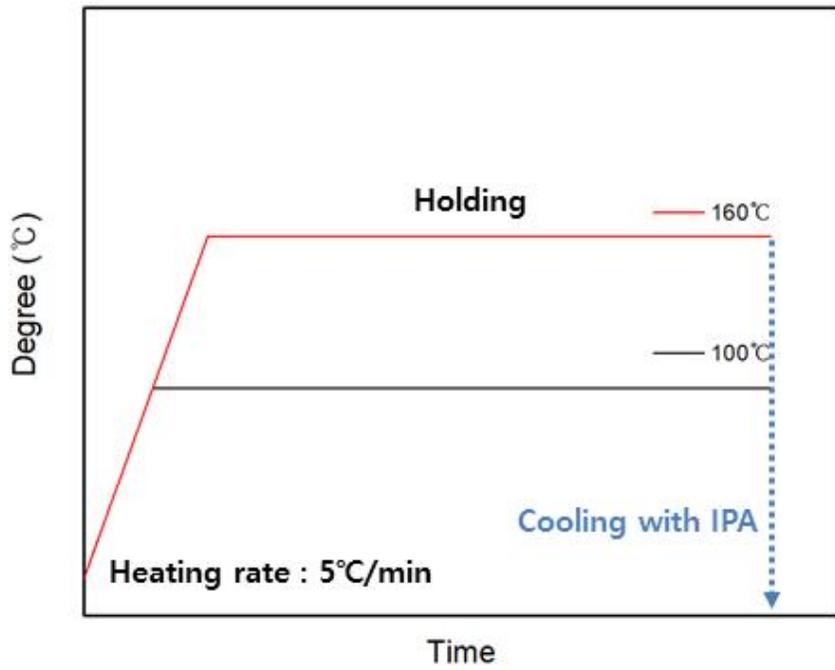


Fig. 26. Heat treatment process of solution growth method

B. 결과 및 고찰

이온성 액체가 열처리 온도와 분위기에 의해 어떻게 변화하는지에 대한 논문이 보고되었다[15]. 이 논문에서 이온성액체의 열적 안정성은 $[C_2mim][TFSI]$, $[C_{12}mim][TFSI]$, $[C_8mim][TFSI]$ 순서로 안정하다는 것이 확인되었다. 또한, 분위기에 따른 변화는 N_2 , air, O_2 순서로 안정하지만 $250^\circ C$ 의 고온에서 열처리하는 경우를 제외하고 큰 차이가 없다. 내용을 종합하여 볼 때 이온성액체는 분위기에 크게 영향을 받지 않고 주로 온도의 영향이 큰 것으로 보인다.

이전 연구결과[8]에 따르면 상온에서 Alq_3 의 용해도는 $[C_2mim][TFSI]$ 의 경우 0.67 mol%, $[C_8mim][TFSI]$ 의 경우 4.1 mol%정도 용해되었고 $[C_{12}mim][TFSI]$ 은 상온에서 용해되지 않았다. Imidazolium 기반의 이온성액체 alkyl chain이 커질수록 점도가 높아지므로 같은 음이온일 경우 양이온의 크기가 클수록 점도가 커진다. 발표된 논문을 참고하면 상온에서 imidazolium 기반의 이온성 액체의 점도는 $[C_2mim][TFSI]$ 의 경우 28~34 cP [16-20], $[C_4mim][TFSI]$ 의 경우 47~69 cP [16,21-22], $[C_8mim][TFSI]$ 의 경우 93 cP [23]로 확인된다. $[C_{12}mim][TFSI]$ 는 발표된 바가 없어 직접 측정하였고 156~164 cP로 확인되었다.

용액성장법 또한 Alq_3 결정의 형태, 크기, 밀도를 분석하기 위해 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4800, HITACHI)를 사용하였다. $100^\circ C$ 로 열처리하는 경우 초기 덩어리와 작은 rod가 섞여 있었으나 열처리 시간이 증가함에 따라 덩어리는 줄어들고 rod가 증가하였다. 5일 정도 열처리 시간이 늘어나면 덩어리는 거의 관찰되지 않았다. 초기 용해된 Alq_3 가 덩어리 상태로 크게 뭉친 후 개별결정으로 성장한 것으로 보인다. $160^\circ C$ 로 열처리하는 경우는 높은 온도로 인하여 결정성장 속도가 증가하여 1일 동안 열처리한 결정에서도 rod형태만이 관찰되었다.

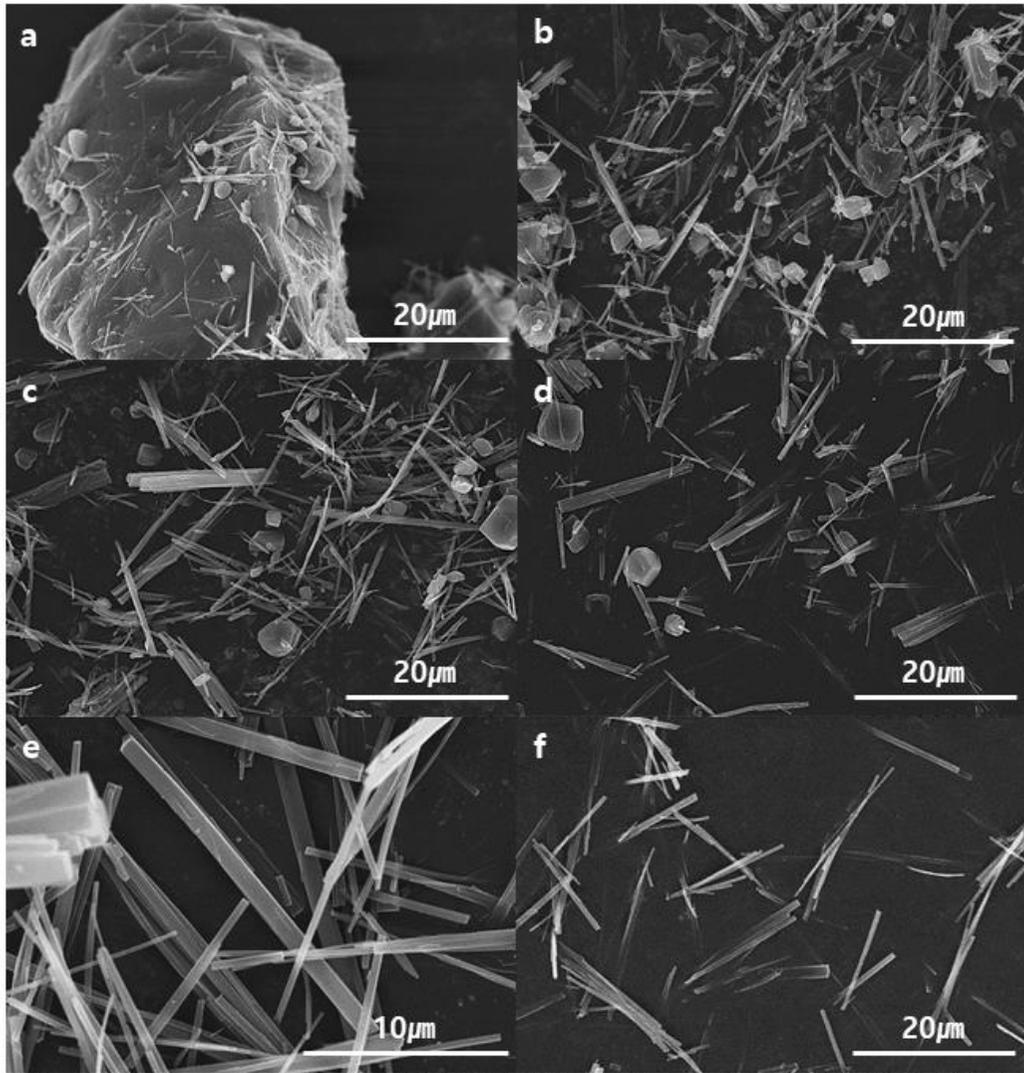


Fig. 27. SEM image of Alq₃ crystals heat treated at 100°C for a) 1d at 4mol%, (b) 1d at 8mol%, (c) 2d at 4mol%, (d) 2d at 8mol%, (e) 5d at 4mol%, (f) 5d at 8mol%

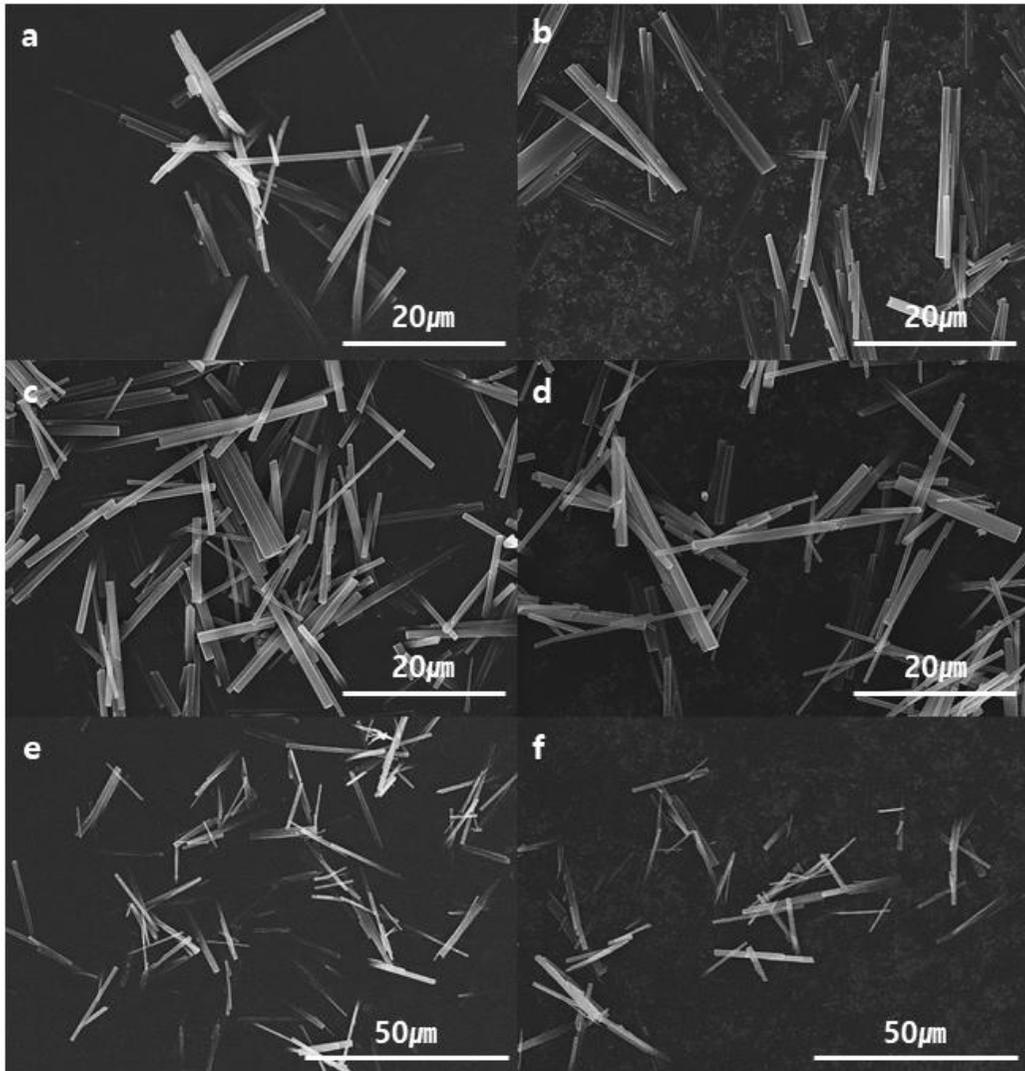


Fig. 28. SEM image of Alq₃ crystals heat treated at 160°C for a) 1d at 4mol%, (b) 1d at 8mol%, (c) 2d at 4mol%, (d) 2d at 8mol%, (e) 5d at 4mol%, (f) 5d at 8mol%

용액성장법으로 재결정화된 Alq_3 또한 결정의 phase를 확인하기 위해 high resolution X-ray diffractometer(HR-XRD, X' Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 사용하여 $5^\circ \sim 35^\circ$ 범위에서 분석하여 Fig. 29-30에 나타내었다.

100°C에서 1d \rightarrow 5d로 열처리 시간이 증가하면서 4mol%의 농도에서는 β 에서 β , γ , δ 로 상전이하고 8mol%에서는 β 에서 δ 로 상전이 하였다. 160°C에서는 4mol%에서 6h 동안 열처리한 결정만 γ , δ 상이 나타나고 나머지 조건에서는 모두 δ 상이었다. 종합하면 Alq_3 는 β , γ , δ 순으로 경시 변화를 하지만 온도와 시간에 따라 속도의 차이가 발생하는 것으로 보인다. 이전 연구에서는 100°C에서 β 상이 얻어지고 열처리 온도가 증가할수록 γ , $\delta \rightarrow \delta$ 의 순서로 상의 변화하며 16 mol%, 180°C에서 열처리하였을 경우 pure한 δ 상이 얻어짐을 보고하였다[8]. 이와 비교하였을 때 상이 경시 변화하는 측면은 매우 유사하고 1/4수준의 낮은 mol농도와 160°C의 상대적으로 더 낮은 온도에서도 δ 상이 얻어짐을 확인하였다. 상의 변화는 농도보다는 온도의 영향이 더욱 큰 것을 알 수 있다.

Unit-cell parameters가 포함된 논문[2]의 XRD data를 취합하고 d-spacing 하여 얻어진 miller index를 본 연구에서 얻어진 상에 적용해서 Fig. 31에 나타내었다. b)와 d)는 각각 α , β 와 γ , δ 의 혼합상으로 c)와 d)의 β , δ 상 특성 peak를 제외하여 α 상과 γ 상을 표기하였다. β 상은 2θ 가 9.1° , 9.5° , 12.0° , 14.2° , 23.1° 에서 (100), (1-10), (01-1), (101), (121)면을 나타내고 α 상은 6.37° , 7.34° , 7.92° 에서 (010), (100), (1-10)면을 나타낸다. δ 상은 6.7° , 7.33° , 7.67° , 13.41° 의 위치에서 (010), (100), (1-10), (020), (2-20), (1-30)면이 나타났고 γ 상은 7.08° 위치에서 (100)면을 나타냈다.

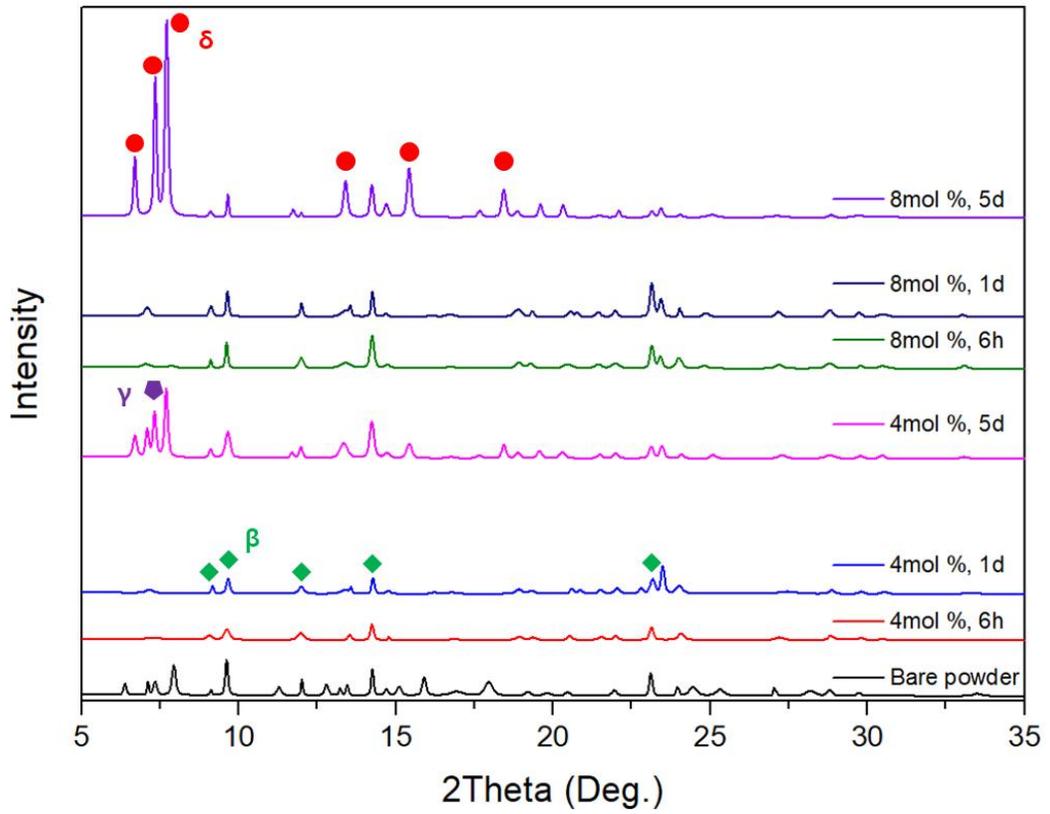


Fig. 29. HR-XRD data of AlQ_3 phase heat-treated at $100^\circ C$

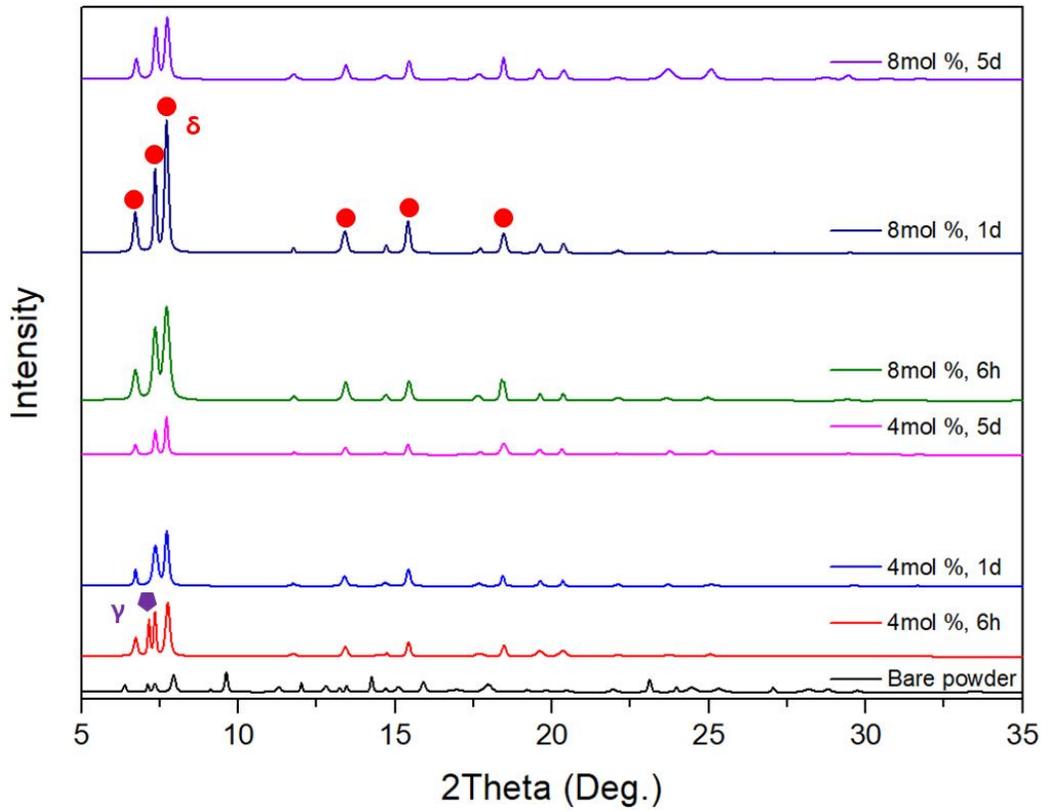


Fig. 30. HR-XRD data of Alq_3 phase heat-treated at $160^\circ C$

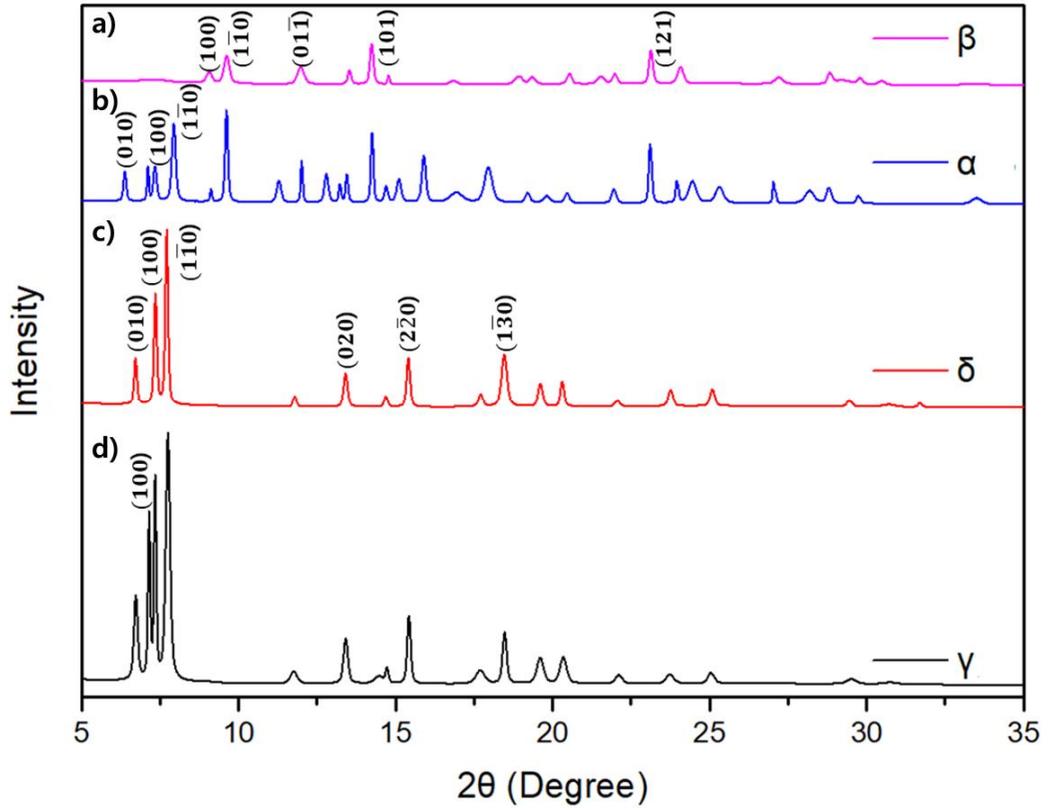


Fig. 31. XRD data of phases obtained in the study. a) β , b) α and β ,
 c) δ , d) γ and δ

승화정제법과 마찬가지로 결정들의 광학적 특성 분석을 위해 Macro-Photo luminescence Spectrometer(1403, Spex)와 Time-resolving photoluminescence/Raman system (LabRAM HR800, Horiba)로 측정하여 Fig. 32-33에 나타내었다.

XRD분석 내용을 바탕으로 특징성이 있는 100°C에서 4mol%로 6h, 1d, 5d 동안 열처리된 결정과 160°C에서 8mol%로 6h, 1d, 5d 동안 열처리된 결정을 분석하였다. 단일 β 상인 100°C에서 6h, 1d 동안 열처리된 결정들은 meridional의 특성 peak인 525(cm^{-1})와 일치하였고 β, γ, δ 상이 혼합되었던 100°C에서 5d 동안 열처리된 결정은 meridional과 facial이 섞여 있으므로 525(cm^{-1})와 530(cm^{-1})에서 특성 peak가 나타났다. 160°C에서 열처리된 결정들은 모두 δ 상으로 530(cm^{-1})에서 peak가 관찰되어 facial의 특성 peak와 일치하였다.

PL 분석 결과를 Fig. 34에 나타내었다. 용액성장법으로 얻어진 결정들도 507nm, 516nm를 기준으로 두 개의 그래프가 합쳐져 있고 두 지점의 중간점인 511.5nm를 중심으로 좌측 영역의 비율을 계산하였다. Barepowder는 33%이고 열처리 시간이 증가함에 따라 100°C는 28% → 28% → 38%, 160°C는 34% → 38% → 41%로 계산되었다. 또한 반치폭(Full Width Half Maximum)은 Barepowder가 84.90이고 100°C에서 79.5 → 82.4 → 93.4, 160°C에서는 96.2 → 100 → 98.2로 나타났다. Fig. 34는 각 조건의 highest intensity를 온도와 시간에 따라서 나타낸 그래프이다. 100°C에서 1d, 160°C에서 6h 동안 열처리한 결정이 제일 우수한 성능을 나타냈다. Facial인 γ, δ 상이 포함되면서 좌측 영역이 증가하는 경향을 보이며 반치폭 또한 93.4~100까지 크게 상승하였다.

종합하여 볼 때 facial 상이 포함되면서 blue shift하는 것과 유사함을 보인다. 하지만 그 변화폭이 크지 않다. 그 이유로 이온성액체의 2-position에서 deprotonation된 H^+ 이온의 영향이 있을 것으로 추측된다[29]. Alq_3 에 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{TFSI}]$ 를 ppm단위로 도핑하여 특성을 변화시킨 연구는 Alq_3 의 리간드 결합으로 가장 불안정한 퀴놀린 부분에 영향을 주어 리간드 결합의 각도와 길이를 변화시킨 것으로 추측한다[30]. 이와 같은 영향으로 용액성장법으로 얻어진 결정들은 100°C, 160°C에서 열처리를 하여 deprotonation을 통한 H^+ 이온이 더욱 많이 생성되어 퀴놀린 부분에 주는 영향이 더 클 것으로 판단된다.

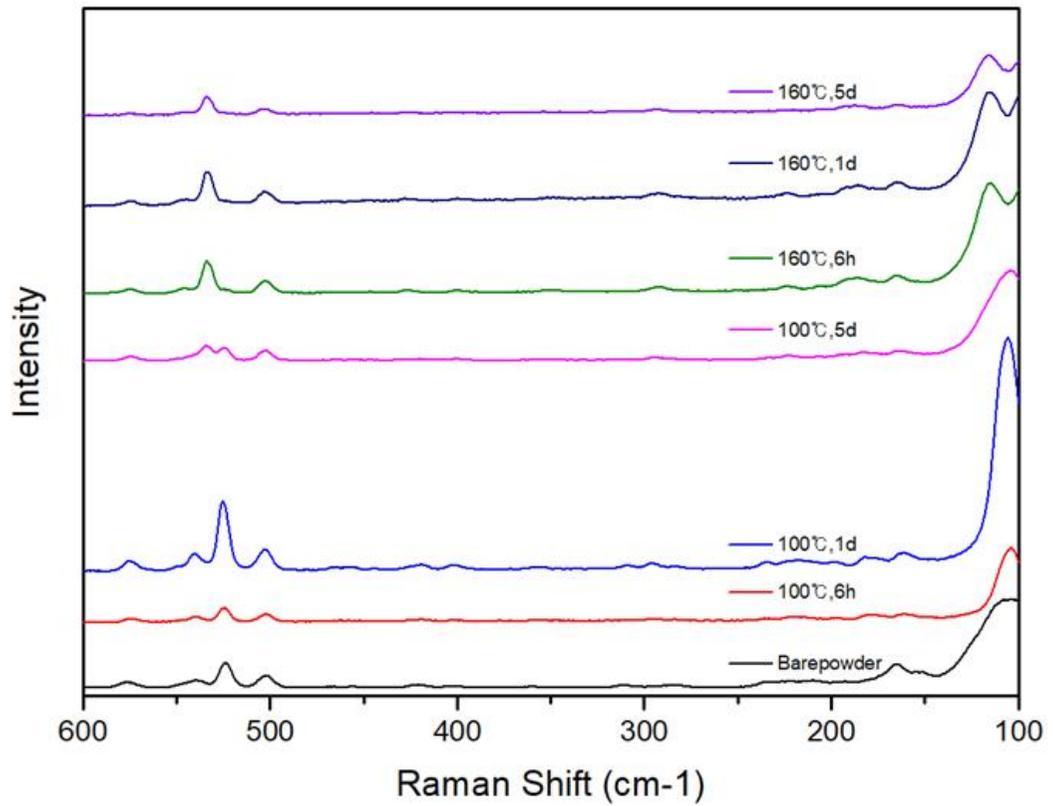


Fig. 32. Raman data of Alq₃ crystal heat-treated at 100°C, 160°C at different growth times

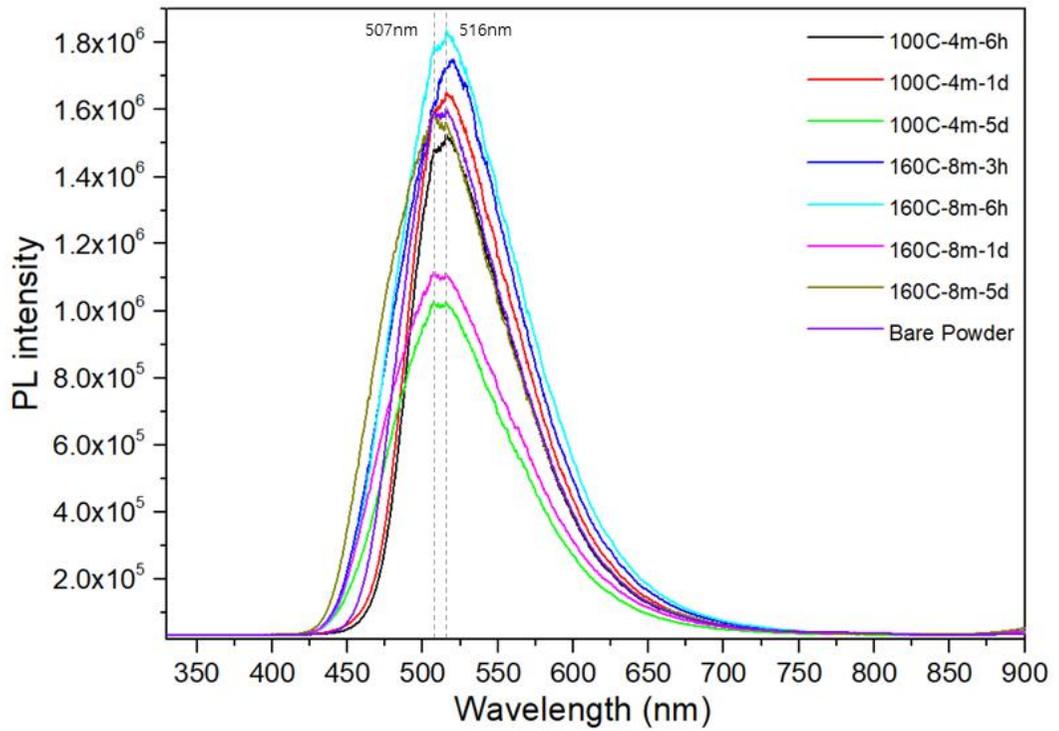


Fig. 33. PL data of Alq₃ crystal heat-treated at 100°C, 160°C at different growth times

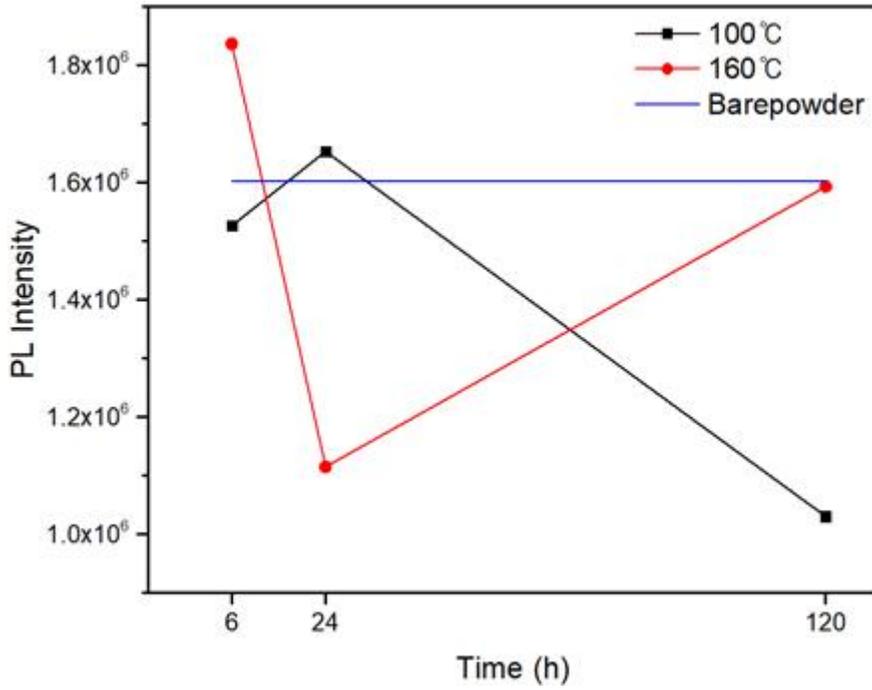


Fig. 34. The highest intensity of PL data by time of 100°C and 160°C

V. 결론

승화정제법과 이온성액체($C_{12}mim [TFSI]$)를 용매로 사용한 용액성장법으로 열처리하여 얻어진 Alq_3 결정의 결정성장 및 특성에 관해 연구하였다. 승화정제법으로 얻어지는 Alq_3 결정을 분석한 결과 planer 성장 후 튜브 안쪽으로 dendrite 형태로 성장하였고 높은 온도에서는 증착 속도가 증가하여 개별 결정성장보다 결정이 뭉쳐 덩어리진 형태로 변화하는 것을 확인하였다. 모든 조건에서 α , β 가 혼합되어 있었고 410°C의 온도에서 5, 10h 동안 열처리한 결정에서만 단일 α 상이 확인되었다. Raman 측정에서는 모두 meridional 상으로 큰 차이를 보이지 않았으나 PL 측정 결과 단일 α 인 결정의 특성이 가장 우수하였다.

용액성장법으로 얻어지는 Alq_3 결정은 덩어리 형태의 결정이 열처리 시간이 길어지며 rod 형태로 변화하였고 농도보다 온도의 영향을 크게 받아 높은 온도에서 열처리하면 변화하는 시간이 크게 단축되었다. 100°C에서 열처리 시간이 길어짐에 따라 $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 로 상전이 하였고 160°C의 온도에서 1d 이상 열처리할 시 단일 δ 상을 얻을 수 있었다. Raman과 PL 측정 결과 facial 상으로 상전이 할수록 blue shift하는 경향이 나타남을 확인하였다. 하지만 PL 특성이 승화정제법에 비해 좋지 않은 이유는 2-position의 deprotonation으로 인한 H^+ 이온의 영향으로 판단된다.

승화정제법의 전, 후처리 공정은 용액성장법에 비해 약 2시간 이상 소요되었고 승화정제법은 도가니 내 잔여물이 0.02% 이하가 되었을 때 수율은 48.5%, 용액성장법은 80%로 약 1.6배의 차이를 보였다. PL 특성으로 비교 시 용액성장법은 승화정제법의 71% 수준이었다. 따라서 용액성장법이 승화정제법을 대체할 수 있다는 가능성을 확인하였으며 OLED 발광재료 제조에 사용된다면 공정의 단순화 및 수율 상승으로 인하여 원가절감을 기대할 수 있다고 판단된다. 용액성장법과 승화정제법에 관한 연구는 앞으로 용액성장법을 이용한 연구들이 비교할 수 있는 기본 자료로 활용될 것이다.

참고문헌

- [1] 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
- [2] 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
- [3] Tu Lee, Ming Shiou Lin, Sublimation Point Depression of Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq_3) by Crystal Engineering, *Crystal Growth & Design*, 7, 9, (2007)
- [4] J. N. Kim, S. N. Kim, 결정성장학, CRYSTAL GROWTH, (2001)
- [5] T. Kimura, *Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, InTech, 09, (2011) 75-100
- [6] C. Maton, N. D. Vos, and C. V. Stevens, *Chemical Society Reviews*, 42, (2013) 5963-5977
- [7] Nageshwar D Khupse, Anil Kumar, Ionic liquids: New materials with wide applications, *Indian Journal of Chemistry*, 79, (2010) 635-648
- [8] 박세연, Growth mechanism of Alq_3 via solution growth method with $[C_{12}mim][TFSI]$ ionic liquid, 조선대학교 대학원, (2018)
- [9] Yanting Wang and Gregory A. Voth, Tail Aggregation and Domain Diffusion in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 110, (2006) 18601-18608
- [10] Yanting Wang, Wei Jiang, Tianying Yan, and Gregory A. Voth, *Accounts of Chemical Research*, 40, (2007) 1193-1199
- [11] C Roth, S Chatzipapadopoulos, D Kerle, F Friedriszik, M Lutgens, S Lochbrunner, O Kuhn and R Ludwig, Hydrogen bonding in ionic liquids probed by

linear and nonlinear vibrational spectroscopy, *New Journal of Physics*, 14, 105026, (2012) 15

[12] J. M. Kim, 유기 물질의 승화정제 방법 및 장치, 1020120031129, filed March 27, 2012, Issued January 3, 2014

[13] C. Doroodya, K.S. Rahmanb, S.F. Abdullahc, M.N. Harifa, H.N. Roslya, S.K. Tiongc, N. Aminc, Temperature difference in close-spaced sublimation (CSS) growth of CdTe thin film on ultra-thin glass substrate, *Results in Physics*, 18, (2020), 103213

[14] W. Losert, B. Q. Shi, and H. Z. Cummins, Evolution of dendritic patterns during alloy solidification: Onset of the initial instability, *PNAS* January 20, 95, 2, (1998) 431-438

[15] 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

[16] P. Bonhôte, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts, *Inorganic Chemistry*, 35, (1996) 1168-1178

[17] A. B. McEwen, H. L. Ngo, and K. LeCompte, J. L. Goldman, Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications *Journal of The Electrochemical Society*, 146, (1999) 1687-1695

[18] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, *Chemistry Letters*, (2000) 922-923

[19] H. Matsumoto, H. Kageyama, and Y. Miyazaki, Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions, *Chemical Communications*, 16, (2002) 1726-1727

[20] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson, and J. F. Brennecke, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37, (2005) 559-568

[21] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and

hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*, 3, (2001) 156-164

[22] O. O. Okoturo, and T. J. VanderNoot, Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568, (2004) 167-181

[23] S. H. Lee, and S. B. Lee, The Hildebrand solubility parameters, cohesive energy densities and internal energies of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids, *Chemical Communications*, 27, (2005) 3469-3471

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

[25] M. Colle and W. Brütting, Alq₃ and Characterization of its Excited Electronic Triplet State, *Growth and Interfaces*, (2006) 95-128

[26] Shang-Yu Hung, Ruei-Lin Kao, Ku-Yen Lin, Chun-Chuen Yang, Kuen-Song Lin, Yu-Chiang Chao, Jyh-Shyang Wang, Ji-Lin Shen, Kuan-Cheng Chiu, Characterization of facial and meridional Alq₃ thin films fabricated from physical vapor transport at high substrate temperatures, *Materials Chemistry and Physics*, 154, (2015) 100-106

[27] Bingshe Xua, Hua Wanga, Yuying Haob, Zhixiang Gaob, Hefeng Zhoua, Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material δ -Alq₃, *Journal of Luminescence*, 122-123, (2007) 663-666

[28] M. Cölle, J. Gmeiner, W. Milius, H. Hillebrecht, W. Brütting, Preparation and Characterization of Blue-Luminescent Tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq₃), *Advanced Functional Materials*, 13, 2, (2003) 108-112

[29] Scott T. Handy and Maurice Okello, The 2-Position of Imidazolium Ionic Liquids: Substitution and Exchange, *The Journal of Organic Chemistry*, 70, 5, (2005) 1915-1918

[30] 서지민, 전하를 이용한 [C₁₂mim][TFSI]내의 Alq₃결정 성장 및 이온성 액체 도핑을 통한 특성변화, 조선대학교 대학원, (2020)