



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](#)

2024년 2월

석사학위 논문

[C<sub>12</sub>mim][TFSI] 이온성 액체에서  
등온 열처리한 Alq<sub>3</sub> 결정의 상변화

조선대학교 대학원

신소재공학과

나 서 정

# [C<sub>12</sub>mim][TFSI]이온성 액체에서 등온 열처리한 Alq<sub>3</sub> 결정의 상변화

Phase evolution of Alq<sub>3</sub> crystal isothermally  
heat-treated in [C<sub>12</sub>mim][TFSI] ionic liquids

2024년 2월 23일

조선대학교 대학원

신소재공학과

나 서 정

# [C<sub>12</sub>mim][TFSI]이온성 액체에서 등온 열처리한 Alq<sub>3</sub> 결정의 상변화

지도교수 신 동 찬

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2023년 10월

조선대학교 대학원

신소재공학과

나 서 정

# 나서정의 석사학위 논문을 인준함

위원장

이종국



위 원

강현철



위 원

신동찬



2023년 12월

조선대학교 대학원

## Table of Contents

LIST OF TABLES .....	ii
LIST OF FIGURES .....	iii
Abstract .....	vi
I . 서 론 .....	1
II . 이론적 배경 .....	6
A. 결정 성장 이론 .....	6
B. 상전이 .....	10
C. 평형과 성장 형태 .....	12
III . 실험방법 .....	14
IV . 결과 및 고찰 .....	23
V . 결론 .....	49
참고문헌 .....	50

## LIST OF TABLES

**Table. 1.** X-ray diffraction peak and miller index by phase of  $Alq_3$ . ..... 25

## LIST OF FIGURES

<b>Fig. 1.</b> Isomeric structure of $Alq_3$ molecules. ....	<b>3</b>
<b>Fig. 2.</b> XRD by phase of $Alq_3$ [11]. ....	<b>4</b>
<b>Fig. 3.</b> Examples of cations and anions of ionic liquids and changes in hydrophilic–hydrophobic properties associated with ion types[12]. ....	<b>5</b>
<b>Fig. 4.</b> Heterogeneous nucleation of spherical cap on a flat mold wall. ....	<b>8</b>
<b>Fig. 5.</b> Difference in Gibbs Free Energy of Homo and Hetero. ....	<b>9</b>
<b>Fig. 6.</b> The nomenclature for the different phase transitions. ....	<b>11</b>
<b>Fig. 7.</b> The equilibrium form, (a) The Wulff plot, (b) The depth of cusp is related to the value of surface free energies( $\gamma_A$ and $\gamma_B$ ). ....	<b>13</b>
<b>Fig. 8.</b> Sublimation method system. ....	<b>15</b>
<b>Fig. 9.</b> The structure of sublimation method tube. ....	<b>16</b>
<b>Fig. 10.</b> The heat treatment process temperature of sublimation purification. ....	<b>17</b>
<b>Fig. 11.</b> ILs purification system. ....	<b>19</b>
<b>Fig. 12.</b> (a) SEM image for initial material $\alpha$ -phase, (a) SEM image for initial material $\alpha$ , $\beta$ -phase, (c) Microstructure of bare powder $Alq_3$ crystal, Structural Combination of $[C_{12}mim]$ cation and $[TFSI]$ anion. ....	<b>21</b>



**Fig. 13.** The heat-treatment process temperature of ILs purification. .... 22

**Fig. 14.** XRD data of  $AlQ_3$  crystal heat-treated at different position. .... 26

**Fig. 15.** (a, b) SEM image observing section of sublimation method tube (a),  
(c, d) SEM image observing section of sublimation method tube (b).  
..... 27

**Fig. 16.** Differential scanning calorimetry curve for  $AlQ_3$ [11]. .... 28

**Fig. 17.** Differential scanning calorimetry curve for bare  $AlQ_3$  powder[18].  
..... 29

**Fig. 18.** XRD results according to heat-treatment time at 160 °C for initial  
material  $\alpha$ -phase. .... 31

**Fig. 19.** The microstructure according to heat-treatment time for initial  
material  $\alpha$ - $AlQ_3$  of 3 mol% at 160 °C. .... 32

**Fig. 20.** XRD results according to heat-treatment time at 160°C for initial  
material  $\alpha$ ,  $\beta$ -phase. .... 34

**Fig. 21.** The microstructure according to heat-treatment time for initial  
material  $\alpha$ ,  $\beta$ - $AlQ_3$  of 3 mol% at 160 °C. .... 36

**Fig. 22.** The microstructure crystal surface observation according to phase  
for initial material  $\alpha$ ,  $\beta$ - $AlQ_3$  of 3 mol% at 160 °C. .... 37

**Fig. 23.** The  $\beta$ -phase according to the generation environment. .... 39

**Fig. 24.** XRD results according to the generation environment of  $\beta$ -phase. .... 40

**Fig. 25.** Phase transition results according to heat-treatment temperature for  $\text{Alq}_3$  of 3 mol% at 160 °C. .... 42

**Fig. 26.** (a) Experimental solution  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $\text{Alq}_3$  dissolved in  $\text{CDCl}_3$ . The expanded spectrum is shown in (b)[7]. .... 45

**Fig. 27.** The liquid NMR results according to 3 mol%  $\text{Alq}_3$  crystalline phase at 160 °C. .... 46

**Fig. 28.** The solid NMR results according to 3 mol%  $\text{Alq}_3$  crystalline phase at 160 °C. .... 47

**Fig. 29.** The PL results in the range of 300–800 nm for initial material  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{Alq}_3$  of 3mol % at 160 °C. .... 49

## Abstract

### Phase evolution of Alq<sub>3</sub> crystal isothermally heat-treated in [C<sub>12</sub>mim][TFSI] ionic liquids

Seo Jeong Na

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

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Organic semiconductor materials have the advantage of being able to synthesize various compounds depending on the purpose, making it possible to control optoelectronic properties by adjusting the molecular structure. Currently, research is being actively conducted on the development of high-performance organic semiconductors and the improvement of the characteristics of the devices themselves. As the synthesis method is simple, manufacturing is easy, and the production cost is lowered by using inexpensive reagents, it is recognized as a material that can replace inorganic semiconductors. Although commercialization has been limited due to low charge mobility and unstable operation, various process technologies are being developed to maximize electrical performance. Organic semiconductors can be used in a variety of ways because they can be stacked and chemically modified, but in the OLED field where organic semiconductor materials are used, the crystal shape, size, and phase of the material must be controlled to improve device characteristics.

In this study, the initial nucleation behavior was studied by shortening the heat treatment time. In order to observe the phase change according to the initial phase in the ionic liquid, different heat treatment times were performed with different bare phases, and it was confirmed that the initial

material affects the crystal growth of Alq<sub>3</sub>. [C<sub>12</sub>mim][TFSI] was used as the ionic liquid, and the heat treatment temperature was fixed at 160 °C and the solute concentration was fixed at 3.0 mol%. The initial material used was an amorphous phase in which  $\alpha$  and  $\beta$  were mixed by more than 50 % and an  $\alpha$  single phase, and the heat treatment time was subdivided according to the initial phase to examine the phase change over time. In the case of a mixed phase of  $\alpha$  and  $\beta$ , a single phase of  $\beta$  appears after 15 min, and it takes 6 h for the final phase to reach the  $\delta$  phase. In the case of the  $\alpha$  single phase, the  $\delta$  phase is reached after 1 h, and the process similarly follows the order of  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ . Through this study, we were able to observe the changes in the crystal shapes of Alq<sub>3</sub> isomers and obtain the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\delta$  single phases. If single phases of organic semiconductor devices can be obtained, the photoelectric properties of specific phases can be determined, which can provide important information for device applications.

In addition, compared to the sublimation purification method, this study showed that phase change and crystal growth can be completed in a short process time at low temperature using an ionic liquid as a solvent. These results demonstrate the potential of a new process to purify high-purity organic semiconductor materials. The  $\beta$ -phase produced by sublimation purification and ionic liquid purification had different crystal shapes. The phenomenon of continuous phase change at the same temperature and the equilibrium shape of the  $\beta$ -phase require further study. Since the phase change of Alq<sub>3</sub> crystals has a great influence on the fabrication of device properties, controlling the crystal shape, size, phase, etc. and understanding the growth mechanism will contribute to OLED research.

## Abstract

### [C<sub>12</sub>mim][TFSI]이온성 액체에서 등온 열처리한 Alq<sub>3</sub> 결정의 상변화

Seo Jeong Na

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

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

유기 반도체 재료는 목적에 따라 여러 가지 화합물을 합성할 수 있는 장점이 있어 분자 구조 조절에 따라 광전자적 특성 제어가 가능하다. 현재 고성능 유기 반도체 개발과 소자 자체의 특성 개선에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있어 합성 방법이 단순하여 제조가 쉽고, 저렴한 시약을 사용하여 생산단가를 낮춰 무기물 반도체를 대체할 소재로 인식 받고 있다. 낮은 전하 이동도와 불안정한 구동을 가지고 있어 상용화에 제약이 있었지만, 전기적 성능을 극대화하기 위해 다양한 공정 기술을 개발 중에 있다. 유기 반도체는 적층 및 화학적 구조 변형이 가능해 다방면 활용이 가능한데 유기 반도체 재료가 사용되는 OLED 분야에서 디바이스의 특성 향상을 위해서는 재료의 결정 모양, 크기, 상 등을 제어해야 한다.

본 연구에서는 열처리 시간을 짧게 하여 초기 핵생성 거동을 연구하였다. 이온성 액체 내에서 초기 상에 따라 상변화를 관찰하기 위해 서로 다른 bare 상을 가지고 열처리 시간을 다르게 진행하며, 초기 물질이 Alq<sub>3</sub>의 결정 성장에 영향을 미치는 것을 확인했다. 이온성 액체는 [C<sub>12</sub>mim][TFSI]를 사용하였으며 열처리 온도는 160 °C 용질의 농도는 3.0 mol%로 고정하였다. 초기 물질은 α와 β가 50 % 이상 혼합된 비정질 상과 α 단일 상을 이용하여 초기 상에 따라 열처리 시간을 세분화하여 시간에 따른 상변화를 고찰하였다. α와 β가 혼합된 상의 경우 15 min이 지나면 β 단일 상이 나타나고 최종 상이 δ 상에 도달하기 까지 8 h이 걸린다. α 단일 상의 경우 1 h 후에 δ 상에 도달하고 그 과정은 마찬가지로 α → γ → δ의 순서를 따른다. Alq<sub>3</sub> 이성질체 결정 모양 변화를 관찰하고 α, β, δ 단일 상을

얻을 수 있었다. 유기 반도체 소자 단일 상을 얻을 수 있다면 특정 상에 대한 광 전기적 특성을 파악할 수 있어 소자 응용을 위한 중요한 정보를 제공할 수 있다.

또한, 본 연구에서는 승화정제법에 비해 이온성 액체를 용매로 하여 저온에서 짧은 공정시간 동안 상변화 및 결정 성장이 완결되는 것을 확인할 수 있었다. 이런 결과는 고순도 유기 반도체 재료를 정제하는 새로운 공정의 가능성을 보여준다. 승화정제법과 이온성 액체 정제법을 통해 생성된  $\beta$  상은 서로 다른 결정 모양을 가졌다. 같은 온도에서 상변화가 계속해서 일어나는 현상과  $\beta$  상의 평형 모양에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다.  $Alq_3$  결정의 상변화는 소자 특성 제작에 있어 큰 영향을 미치기 때문에 이렇게 결정 모양, 크기, 상 등을 제어하고 성장 메커니즘을 이해한다면 OLED 분야 연구에 기여할 수 있을 것이다.

## I. 서론

OLED는 유기 화합물을 기반으로 한 발광 소자의 일종으로, 유기 반도체 재료는 높은 이온전도성과 우수한 열 안정성 등의 이점을 가지고 무기 반도체를 대체할 수 있는 소재로 현재 많은 연구가 이루어지고 있다. 유기물 결정을 반도체 소자에 활용하면 높은 규칙성 배열, 높은 전하 이동도, 높은 열 안정성을 가지게 되는데 특히 분자 구조 모양에 따라 광전자적 특성을 제어할 수 있어, 적층 구조 및 모양 제어를 통해 유기 반도체 자체 성능도 조절할 수 있다.

Alq<sub>3</sub>는 우수한 전자 수송 능력과 열적 안정성 때문에 OLED 발광재료로 주로 사용되는데 meridional과 facial-Alq<sub>3</sub> 두 가지 이성질체 구조(Fig. 1)를 가지고,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -의 5가지 phase(Fig. 2)를 가진다[1-3]. 그러나 각 상의 분류는 명확히 구분되어 있지 않다[4-8]. Alq<sub>3</sub>의 상별 특징을 파악하고 이를 OLED 디스플레이 제작에 응용한다면 더 높은 특성을 가진 소자를 제작할 수 있을 것이다.

OLED 디스플레이 시장은 한국이 세계시장의 90 % 이상을 독점하고 있고, 특히 모바일과 TV 등의 제품군 확대로 연평균 30 % 이상의 성장을 지속하고 있다. OLED 패널의 재료비는 생산 원가 중 비중이 매우 높아 원가 감소의 핵심적 요소라고 할 수 있는데, 유비리서치에 따르면 2027년도 삼성 디스플레이의 소형 OLED용 재료 구매액은 5억 6천만 달러, BOE는 4억 3천만 달러, LG 디스플레이는 2억 달러를 예상하고 있다. OLED 유기 소재의 초기원료가 국산화된다면 생산비용 절감에 도움을 줄 수 있을 것이다.

현재 소재의 승화점 차이를 이용해 불순물을 정제하는 방법인 승화정제법을 이용해 많은 공정이 진행되고 있다. 그러나 승화정제법은 기상 정제법을 이용하여 상당량의 유기물질이 소실되기 때문에 오랜 공정시간 대비 낮은 수율로 인해 제작 단가가 높다는 단점이 있고, 이를 대체할 방법으로 이온성 액체 정제법이 연구되고 있다. 이온성 액체 정제법은 정제 공정을 단순화하여 재료별로 최적화된 공정 정제 장비 제작이 가능하고, 정제 수율 향상을 통해 양산화 과정에 용이하다.

이온성 액체는 헤테로 고리의 유기 양이온과 무기 음이온으로 이루어진 100 °C 이하의 온도에서 액체 상태가 되는 염의 혼합물을 말한다. 넓은 온도 범위에서 액체 상태를 유지하며 증기압이 0에 가까워 보통 용매가 증발하는 400 °C에서도 안전하게 존재할 수 있기 때문에 화학적으로 안전하고 비휘발성을 가진다[9]. 양이

온, 음이온의 종류에 따라 이온성 액체의 녹는점, 친수성 등의 물리적 성질이 달라지기 때문에 사용자의 목적에 맞게 선택적으로 조합해 사용이 가능하다(**Fig. 3**).

선행 연구에서는 이온성 액체를 기반으로 하면 저온에서도  $\delta$  상이 관찰되는 것을 확인하였다[8, 10]. 본 연구에서는 초기 상변화는 어떻게 이루어지는지 알기 위해 열처리 시간에 따라 SEM과 XRD를 이용해 관찰해보았다.  $\delta$  상까지의 빠른 도달을 위해 160 °C로 열처리 온도를 설정하였다. 이온성 액체에서의 열처리와 승화정제법에서의 상변화 차이점을 고찰하였다.



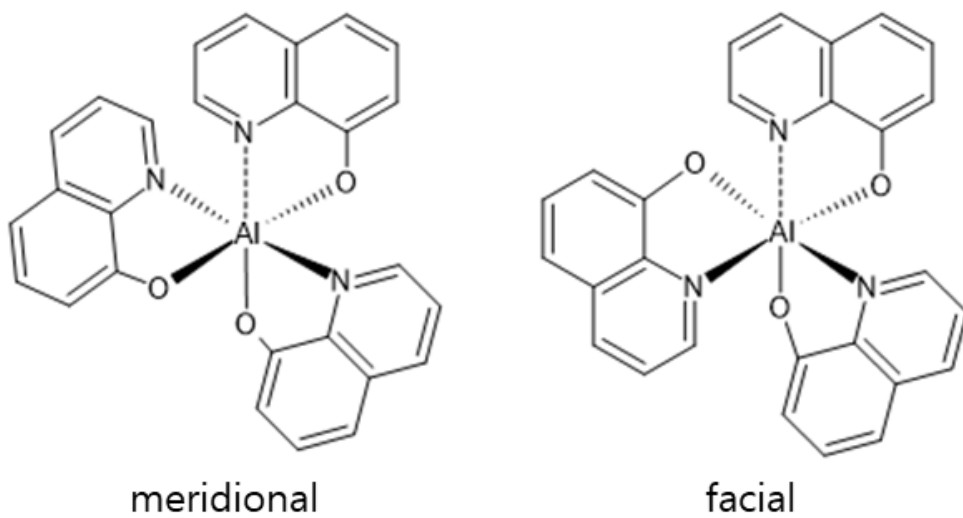


Fig. 1. Isomeric structure of Alq<sub>3</sub> molecules.

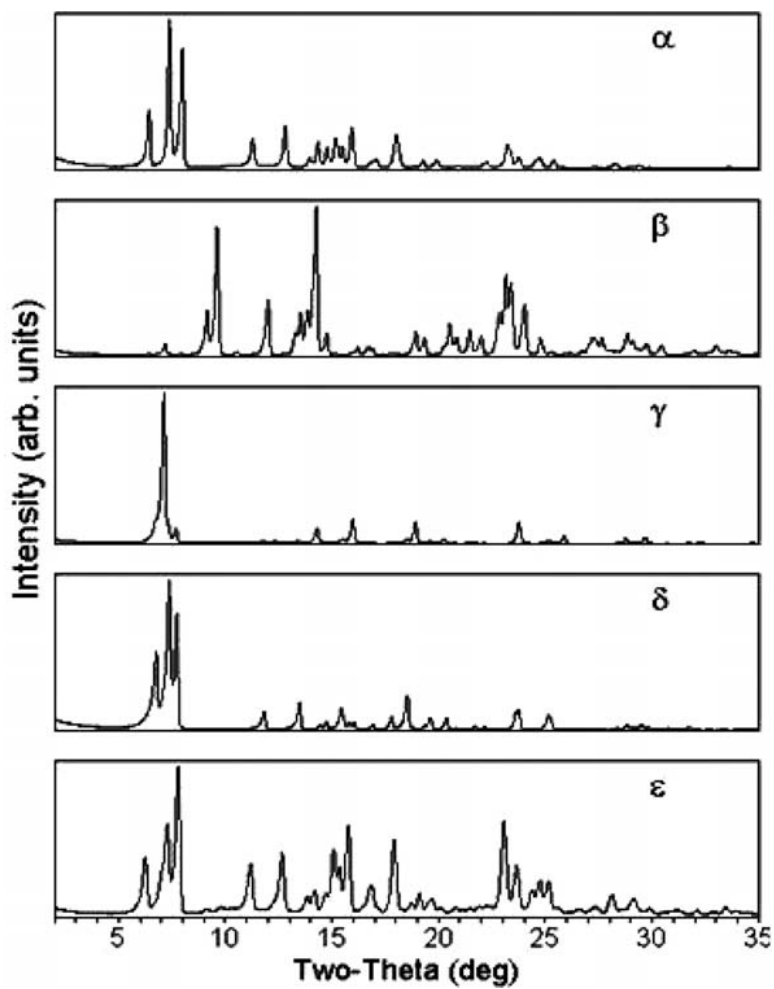
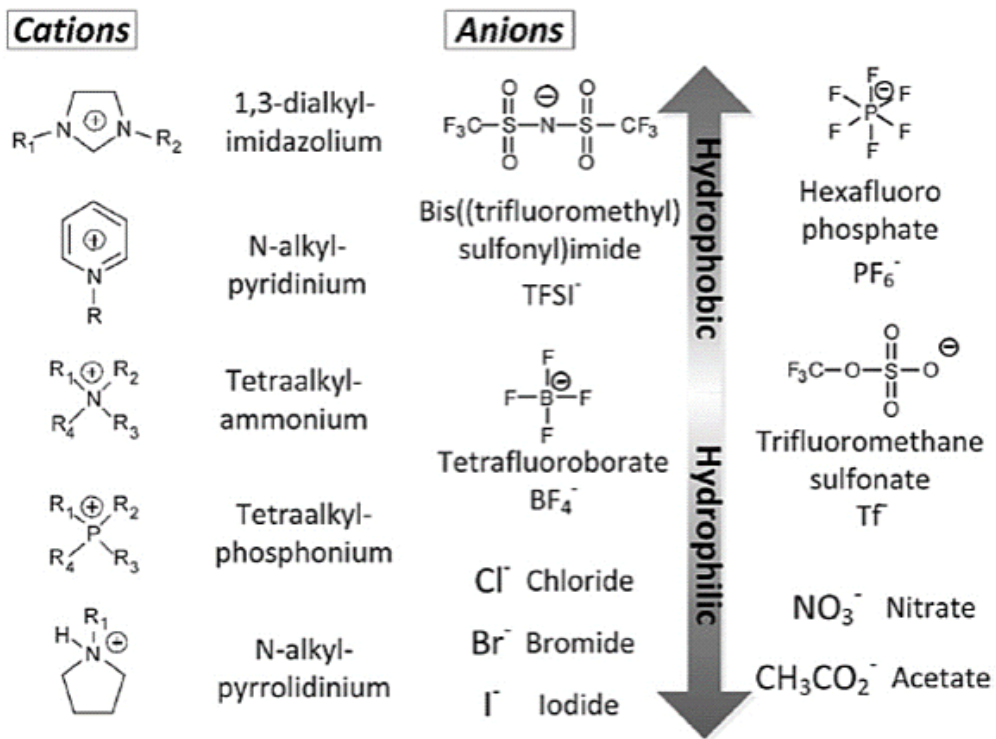


Fig. 2. XRD by phase of Alq<sub>3</sub>[11].



**Fig. 3.** Examples of cations and anions of Ionic Liquids and changes in hydrophilic-hydrophobic properties associated with ion types[12].

## II . 이론적 배경

### A . 결정 성장 이론[13, 14]

결정이 생성되는 방법에 따라 1차 핵생성과 2차 핵생성으로 나누어 설명한다. 1차 핵생성은 초기 조건에서 원소 또는 화합물의 생성을 나타내며 주로 물질의 초기 생성을 의미한다. 핵생성이 발생하는 장소에 따라 1차 핵생성을 균일 핵생성과 불균일 핵생성으로 구분할 수 있다. 균일 핵생성은 원소 생성 과정에서 원소나 화합물이 균일하게 분포되어 진행되는 경우를 의미한다. 불균일 핵생성은 주로 화학 반응기 내에서 불순물이나 원소가 반응기 벽면에 흡착되었을 때 표면에서 반응할 수 있으며 이런 과정은 균일 핵생성보다 쉽게 발생할 수 있다. 또한 화학 반응기 내에서 온도, 압력 및 농도가 서로 다르기 반응하는 경우 불균일한 핵생성이 발생할 수 있고, 혼합물 내에서 서로 다른 화학 물질이 다른 반응속도 및 조건을 갖게 된다면 생성될 수 있다.

불균일한 핵생성은 화학 반응 및 공정에서 고려해야 할 중요한 요소 중 하나이며 핵생성이 진행될 때에는 Volume free energy( $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ ) 및 Surface free energy( $4\pi r^2 \gamma$ ) 총 두 가지 에너지 변화가 생기게 된다. 이를 (식 1.1)에 나타내었다. 첫째 항은 체적자유에너지 변화로 핵이 생성되면서 부피가 감소하는 만큼에 해당하는 자유에너지 변화이고 둘째 항은 단위 면적당 표면자유에너지를 나타낸다. 따라서 두 가지 항의 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 증가하는데 이 두 항의 합을 Fig. 5에 나타내었다. 이는 액상 내 원자들이 뭉쳐 고상 입자를 형성할 때 자유에너지가 증가하다가

입자의 크기가 임계반지름( $r^*$ )에 도달한 후 자유에너지가 감소하는 것을 나타낸다. 이때 임계 이상의 입자를 핵(Nucleus)이라고 하며, 이 구간을 지났을 때 핵이 생성되었다고 표현한다.

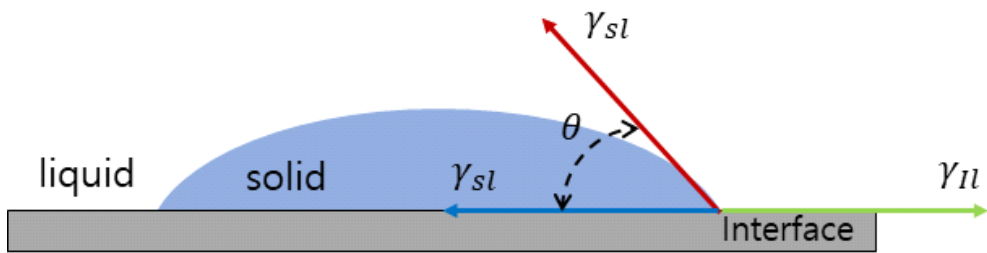


Fig. 4. Heterogeneous nucleation of spherical cap on a flat mold wall.

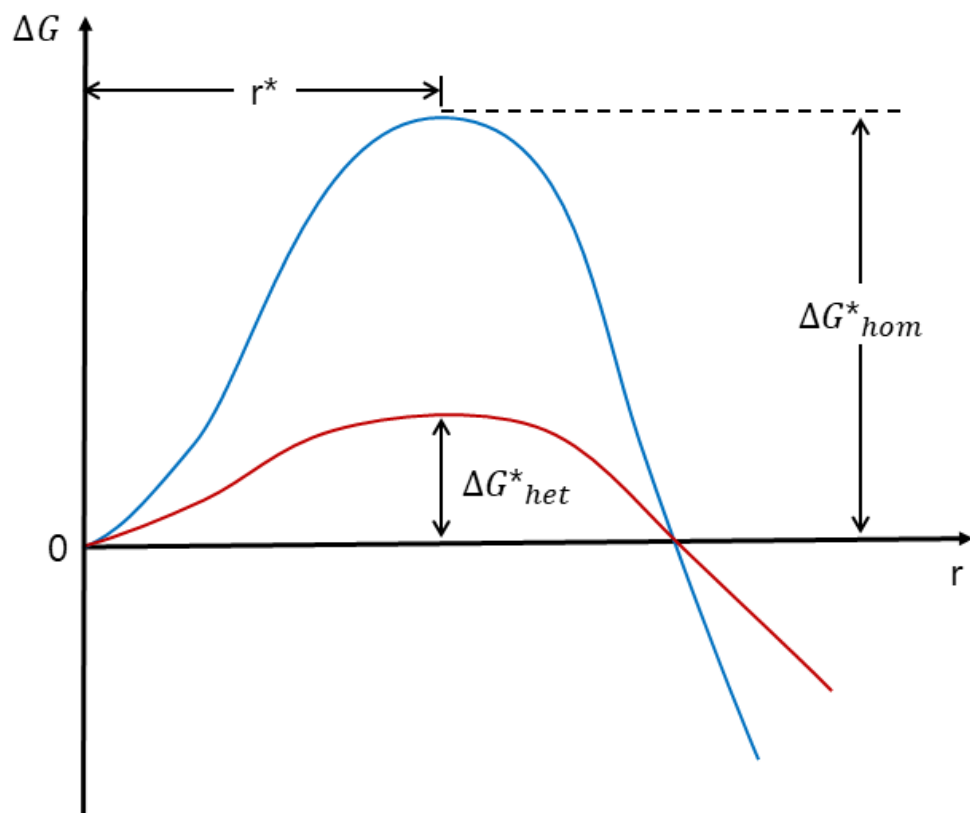


Fig. 5. Difference in Gibbs Free Energy of Homo and Hetero.

## B. 상전이[13]

상전이(phase transition)는 일반적으로 물질의 기본 상태(고체, 액체, 기체) 사이의 변화를 나타내는 데 사용되며, 네 가지 상태 중 하나에서 다른 하나로 변환되는 것을 말한다. 열역학계의 한 상과 물질의 상태는 균일한 물리적 특징을 갖는데, 상전이 동안 온도와 압력 같은 외부 조건의 변화로 인해 매체의 특성이 변화되고 이는 불연속적인 변화일 수 있다.

**Fig. 6**은 온도 및 압력의 영향으로 인한 물질의 상태 간 일반적인 전이를 나타낸다. 이는 Paul Ehrenfest 가 분류한 고전적인 상전이 분류로 일반적으로 평형상태를 나타낸다. 상전이는 온도가 어느점 아래로 떨어지면 물이 액체에서 고체로 변하는 것처럼 압력이나 온도가 변하고, 시스템이 한 영역에서 다른 영역으로 교차할 때 일어난다. 1차 상전이가 일어나면 많은 양의 잠열을 흡수하거나 내보낸다. 이런 잠열의 교환이 크게 일어나기 때문에 1차 상전이에서는 대부분 계 전체가 한꺼번에 상을 바꾸지 않고, 부분적으로 상이 바뀌며 혼합된 상태가 된다. 2차 상전이는 잠열이 일어나지 않는 형태로 상이 연속적으로 바뀐다. 끓는 물에 압력을 가해주면 물과 수증기의 구별이 없어지는 상태가 오는데 이러한 상태를 임계점이라고 하고 2차 상전이는 이 임계점 위의 상전이를 말한다.

또한 상전이는 화학적 구성을 변경하지 않고 고체가 다른 구조로 변경될 때 발생할 수도 있는데 원소에서는 이것을 allotropy라고 하고, 화합물에서는 polymorphism라고 한다. 하나의 결정 구조에서 다른 결정 구조로, 결정질 고체에서 비정질 고체로, 하나의 비정질 구조에서 다른 결정 구조로의 변화는 모두 고체에서 고체의 상전이 예이다.



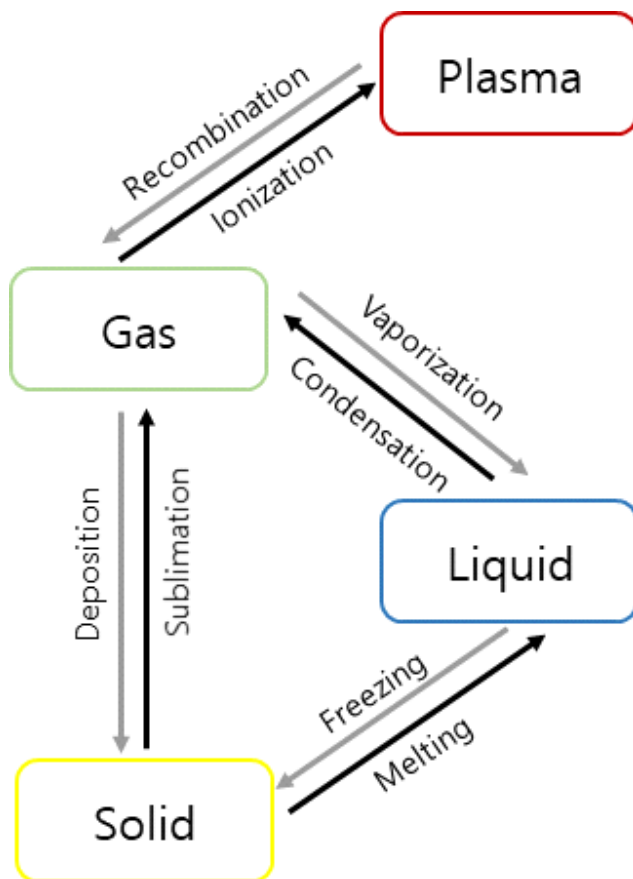


Fig. 6. The nomenclature for the different phase transitions.

## C. 평형과 성장 형태[15,16]

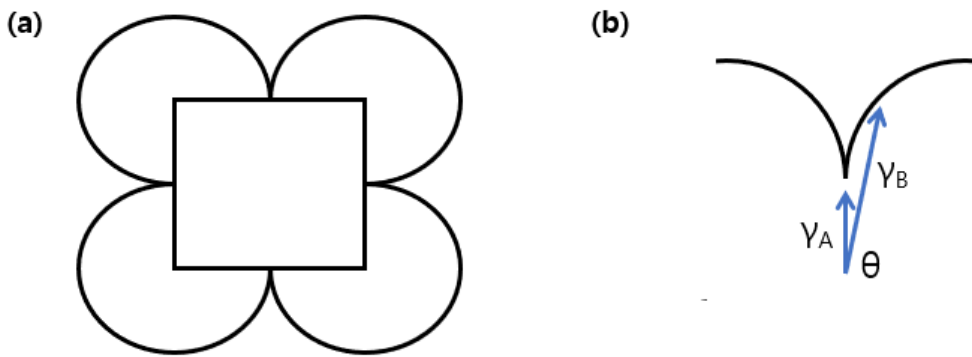
결정이 규칙적인 모양을 하고 있는 것은 그것을 이루고 있는 입자가 규칙적으로 배열되어 있기 때문인데, 입자 모양은 입자 모양은 평형 및 성장 형태에 의해 결정되고 결정체의 성장 방향은 결정격자의 방향에 의해 결정된다.

결정 표면의 높이가 해당 표면의 표면에너지와 비례하며 다음과 같은 식 1.2를 따른다.

$$\gamma_j : h_j = \lambda \gamma_j \quad (\text{식 1.2})$$

결정의 표면에너지는 Polar diagram( $\gamma$  plot)에서 면 방향의 함수로 표현되는데 높은 원자 밀도를 가지는 낮은 표면에너지 면은 최솟값(Cusps)으로 나타낸다. 표면 자유에너지가 최소일 때 평형 형태를 가지며 Wulff construction을 따른다. 결정의 표면에는 다양한 방향의 면이 존재하며 이러한 표면의 상대적인 에너지를 나타내는 것이 Wulff plot이다. Wulff plot은  $\gamma$  plot의 반경에 수직인 평면으로 구성되고, 결정의 평형 형태는 모든 결정면의 Surface creation work 합( $\gamma A$ )이 최소일 때 얻어진다.

입자 모양은 과포화도의 영향을 받는다. 낮은 과포화도에서는 면마다 성장률이 차이가 있기 때문에 다양한 형태의 입자가 발생하고 높은 과포화도에서는 면들이 같은 성장 속도를 가지기 때문에 입자는 등방성의 둥근 모양을 가진다. 즉, 등방성 물질은  $\gamma$ 값이 일정하므로 구형의 평형 모양을 가지고 이방성 물질은 표면에너지가 낮은 면이 우선적으로 생겨 각진 모양을 가지게 된다.



**Fig. 7.** The equilibrium form, (a) The Wulff plot, (b) The depth of cusp is related to the value of surface free energies( $\gamma_A$  and  $\gamma_B$ ).

### III. 실험방법

첫 번째 연구는 승화정제법을 이용해 고상에서의 상전이 과정을 알아보기 위해 진행되었다. ILs는 높은 열 안정성을 갖는 이미다졸계 양이온과 소수성의 음이온으로 이루어진 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide ( $[C_{12}mim][TFSI]$ , iolitec, 98%), 유기재료는 Tris(8-hydroxyquinolato)aluminum, ( $Alq_3$ , TCI, 98%)를 사용하였다. **Fig. 8**은 실험 과정을 도식화하여 나타내었다. 열처리 전  $Alq_3$ 는 초기 분말 상인  $\alpha$ - $Alq_3$ (**Fig (a)**)로 존재한다. 소량의 샘플을 제작할 수 있도록 튜브 지름이 70mm인 연구용 승화정제기(MUFFLE TUBE FURNACE, AJEON HEATING INDUSTRIAL Co., Ltd.)를 이용하였다. 기존에 상용화되고 있는 승화정제기 튜브가 80~500 mm이므로 약 7배 정도 축소된 사이즈라고 할 수 있다.

$Alq_3$ 를 3g 정량하여 alumina boat에 담고 Ar gas는 5 SCCM으로 투입하여 역 flow가 많이 일어나는 것을 방지했다. 5 °C/min의 속도로 온도를 승온시키고 550 °C에서 3 h 유지한 후 로냉하였다. PID 컨트롤러(UPS-550)를 사용해 온도와 시간을 제어하고, flow를 인가해 상이 맺히는 것을 관찰하기 위해 MFC(5850E, Brooks)로 Ar gas의 유량을 조절하였다. 시료 채취의 편리를 위해 glass inner tube를 3개 이어 고정시켰으며, **Fig. 9**에 나타내었다.

**Fig. 10**은 열처리 튜브 내 온도 변화를 나타내었다. 550 °C로 열처리 온도를 설정했을 때 최고 온도는 410 °C이다. 고온에서 승화된 시료와 초기 온도를 유지한 구간의 시료를 각각 채취해(**Fig. 9 (a), (b)**) 분석하였다.

용액 내 형성된  $Alq_3$  결정의 모양, 크기를 관찰하기 위해 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4800, HITACHI)를 사용하였다.  $Alq_3$  결정상 구조의 변화를 확인하기 위해 Multipurpose X-ray diffractometer(XRD, X' Pert PRO MRD, PANalytical Co.)를 사용하여 5° ~ 35° 범위에서 유지 시간 1초 당 0.02° 스캔 간격으로 얻어진 회절 peak로부터 확인하였다. X선은  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1.5406$ )타겟 조건으로 튜브 전압 40 kV, 전류 30 mA로 설정하였다.

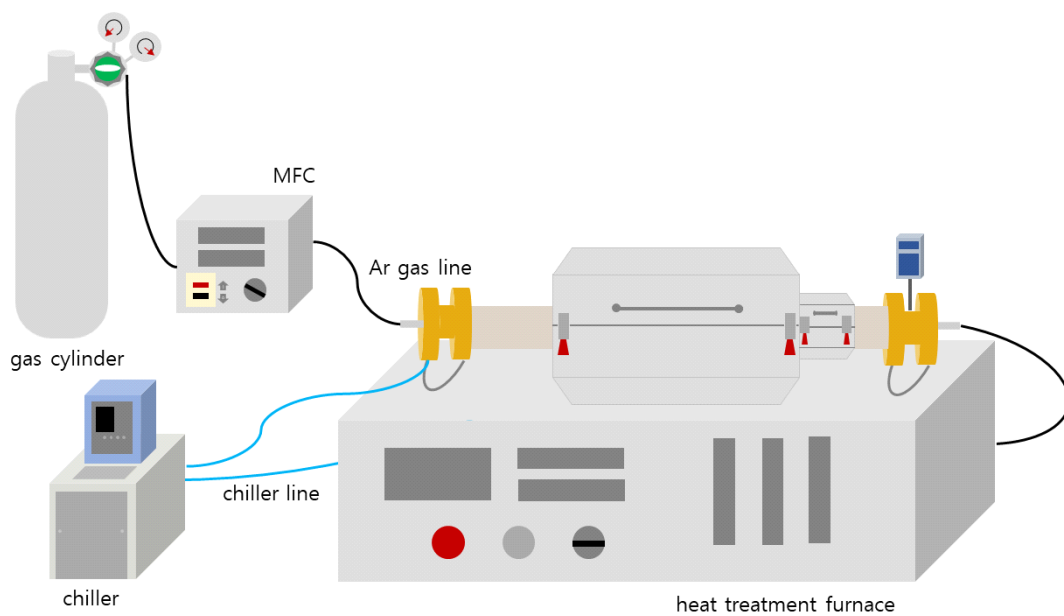


Fig. 8. Sublimation method system.

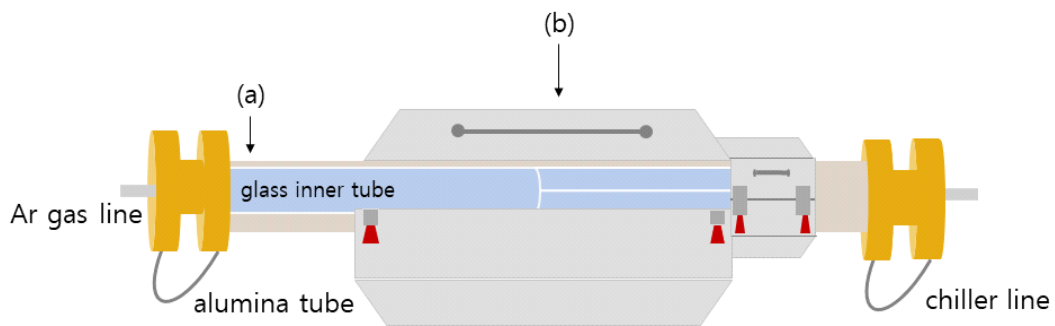


Fig. 9. The structure of sublimation method tube.

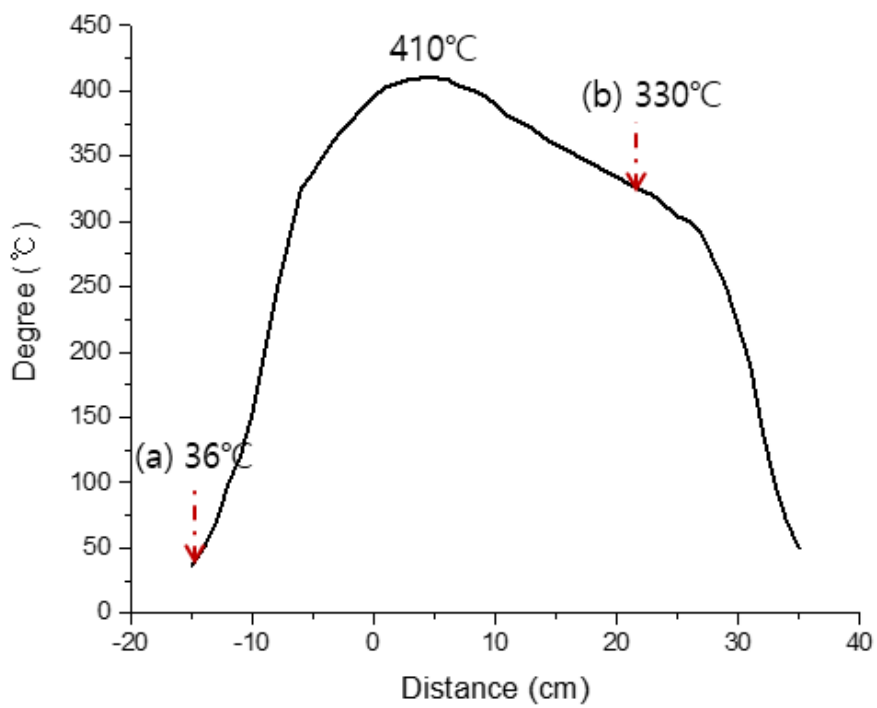


Fig. 10. The heat-treatment process temperature of sublimation purification.

두 번째 연구는 이온성 액체 내에서 핵생성 및 성장을 관찰하기 위해 진행되었다. 사용된 이온성 액체는 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide ( $[C_{12}mim][TFSI]$ , iolitec, 98 %) (**Fig. 12 (d)**), 유기재료는 Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium, ( $Alq_3$ , TCI, 98 %) (**Fig. 12 (a), (c)**)를 사용하였다. 다른 변수의 영향 없이 초기 상 형태가 핵생성 및 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 설계하였다. glass ampoule에  $[C_{12}mim][TFSI]$  용액 12g에  $Alq_3$  0.3207 g을 넣어 3 mol%를 유지해주었으며 마그네틱 바를 이용해 자석 교반기를 통해 45분 혼합하였다. 본 group에서 발표한 논문에서 의하면 이온성 액체를 용매로 사용하여  $Alq_3$ 를 정제했을 때 160 °C에서 빠른 시간 내에 순수한  $\delta$  상을 관찰할 수 있다[8]. 따라서 전체 상변화를 한눈에 관찰할 수 있을 것으로 기대되기 때문에 160 °C로 열처리 온도를 확정하였다. heating mantle를 이용해 5 °C/min의 속도로 온도를 승온시키고 미리 정의된 실험 조건 (**Fig. 13**)에 따라 열처리를 진행하였다. 이를 **Fig. 11**에 나타내었다. 최종 상태인  $\delta$  상이 도달하기까지 초기 열처리 시간에 따라 결정 성장 변화를 관찰하기 위해 열처리 시간을 다르게 설정하여 160 °C에서 등온 열처리한 후 isopropyl alcohol (IPA)을 사용하여 quenching 하였다. 열처리 조건은 15 min, 30 min, 35 min, 45 min, 1 h으로 하였으며 정제된  $Alq_3$ 를 얻기 위해,  $Alq_3$ 와  $[C_{12}mim][TFSI]$  이온성 액체를 isopropyl alcohol (IPA)과 filter paper로 여과한 후 건조기에서 60 °C에서 24시간 건조하여  $Alq_3$  결정을 얻었다.

FE-SEM을 이용하여 용액 내 형성된  $Alq_3$  결정의 모양, 크기를 관찰하였다. XRD를 사용하여  $Alq_3$  결정상 구조의 변화를 확인하였다. 또한 각 상별 광학적 특성을 알아보기 위해 Spectrophotofluorometer with TCSPC (Fluorolog3 with TCSPC, Horiba)를 사용하였다.



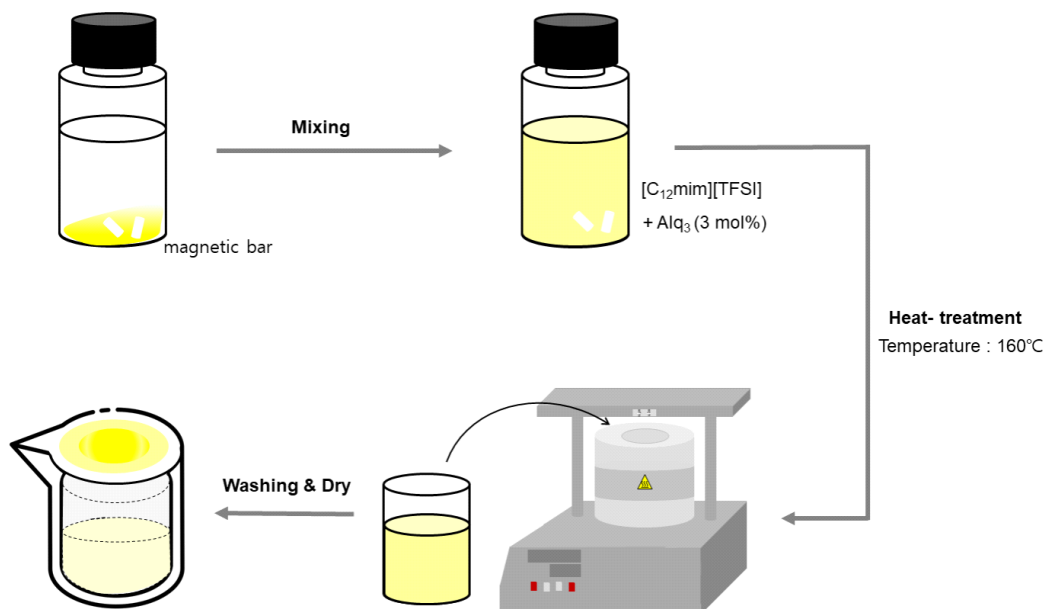
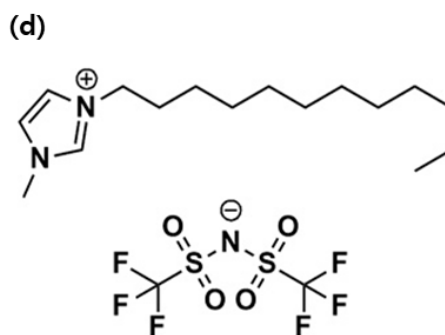
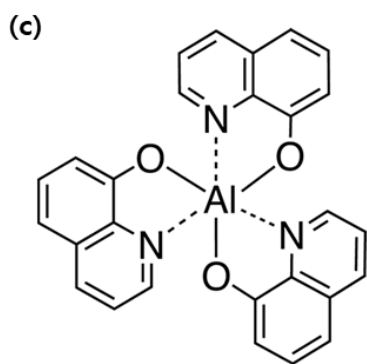
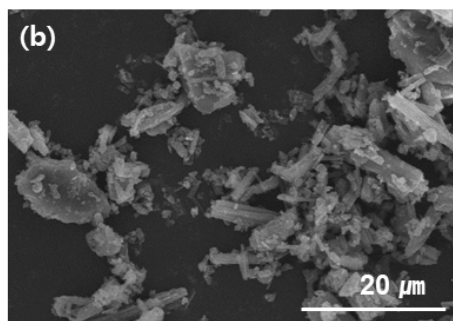
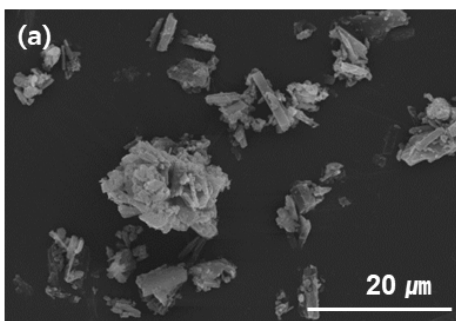


Fig. 11. ILs purification system.

상별 결정 모양을 확인하기 위해 초기 powder를 다르게 하여 같은 과정을 진행하였다. 사용된 ILs은 높은 열 안정성을 갖는 이미다졸계 양이온과 소수성의 음이온으로 이루어진 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide( $[C_{12}mim][TFSI]$ , JSI, 99 %)이다. 유기재료는 Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium, ( $Alq_3$ , ITASCO, 99 %)를 사용하였다. 이온성 액체의 순도 차이가 상전이에 미치는 영향이 없다는 것을 확인한 후 실험을 진행하였다. 열처리 전  $Alq_3$ 는 초기 분말 상인  $\alpha$ ,  $\beta$ - $Alq_3$ (**Fig. 12 (c)**)로 존재한다. 바이알에  $[C_{12}mim][TFSI]$ 용액 12 g,  $Alq_3$  0.3207 g 넣어 3 mol%를 유지해주었으며 마그네틱 바를 이용해 자석 교반기를 통해 45분간 혼합하였다. 결정을 성장시키기 위해 용액을 heating mantle에서 160 °C에서 등온 열처리하였다. 열처리 시간은  $\delta$  상이 관찰되는 시점을 기준으로 분배하여 15 min, 20 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 6 h으로 설정하였다. 열처리가 끝난 혼합물은 isopropyl alcohol(IPA)를 사용하여 급랭시켜  $[C_{12}mim][TFSI]$ 과  $Alq_3$  결정을 분리하였으며, 60 °C에서 24h 건조하였다.

FE-SEM과 XRD를 이용해 결정 구조를 파악하고 각 상별 광학적 특성을 알아보기 위해 Fluorolog3로 PL 분석을 진행하였다. 이성질체를 가진  $Alq_3$ 를 분류하고 XRD 데이터를 교차 검증 하기 위해 500 MHz Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (ProPulse, Agilent(USA)) 분석을 진행하였다. 1차원  $^{13}C$  NMR 스펙트럼은 5mm AutoXDB probe를 사용하여 측정되었다. 1차원  $^{13}C$  NMR 스펙트럼은 표준 조건에서 얻어졌다. 건조한  $Alq_3$ 를 고체상태의 NMR로 측정하였다.



**Fig. 12.** (a) SEM image for initial material  $\alpha$ -phase, (a) SEM image for initial material  $\alpha, \beta$ -phase, (c) Microstructure of bare powder  $\text{Alq}_3$  crystal, Structural Combination of  $[\text{C}_{12}\text{mim}]$  cation and  $[\text{TFSI}]$  anion.

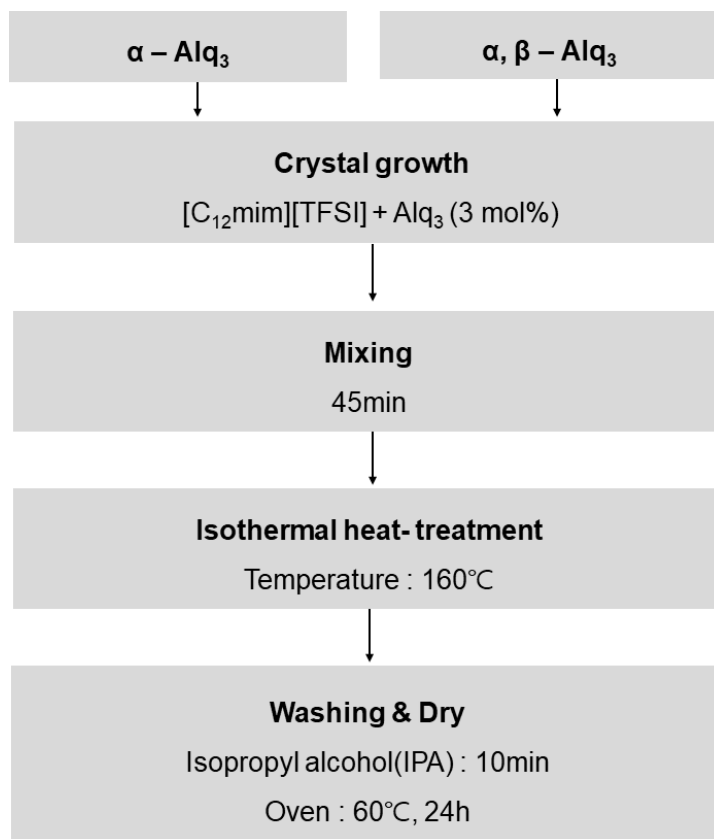


Fig. 13. The heat-treatment process temperature of ILs purification.

## IV. 결과 및 고찰

**Table. 1**은  $Alq_3$ 의 상별 X-ray diffraction peak와 각 peak에서 miller index이다. 이를 이용해 초기 상이  $\alpha$ 인  $Alq_3$ 를 승화정제기에서 승화하고 난 후 얻어진 결정상의 X-ray 회절 결과를 **Fig. 14**에 나타내었다.

**Fig. 15**는 각 구간을 FE-SEM으로 관찰한 이미지이다. 열처리 튜브 내 거리에 따라 다른 온도가 측정되었고 튜브의 중심을 550 °C로 설정하여 열처리를 진행하였을 때 약 330 °C의 위치에서부터 결정이 생성되었다(**Fig. 9 (b)**). **Fig. 14**를 보면 얻어진 결정은  $\alpha$ -phase를 갖는데 **Fig. 15 (b)**를 통해  $\alpha$ -phase의 결정상을 확인할 수 있다. **Fig. 16**에 나타낸 DSC 그래프를 참고하면 약 350 °C에서 열처리하여 얻어진다고 보고된 선행 연구들[11, 17]과 유사한 결과값을 보인다.

**Fig. 15 (a)**를 보면 막대 상이 구형 형태로 뭉쳐 성장하는 것을 관찰할 수 있고 여기서 얻어진 결정은  $\beta$ -phase라고 할 수 있다(**Fig. 14**). 이 구간은 역 flow가 걸린 튜브 앞쪽 부분으로 heat treatment furnace가 tube를 감싸지 않은 위치(**Fig. 9 (a)**)이기 때문에 약 36 °C의 저온으로 측정되었다.  $\alpha$ -phase인 초기 분말  $Alq_3$ 를 이용해  $\beta$ -phase가 존재한다는 것은 DSC 상변화 데이터와 동일한 결과값을 얻을 수 있고, 저온에서 고온으로 열처리했을 경우 진행되는  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ -phase 상전이 방향과 일치한다는 것을 의미한다. **Fig. 17**은 본 group에서 분석한  $Alq_3$  bare powder의 DSC 그래프이다[18].

**Table. 1.** X-ray diffraction peak and miller index by phase of Alq<sub>3</sub>.

<b>X-ray diffraction peaks in Alq<sub>3</sub> phase identification</b>	
Alq <sub>3</sub> phase	High Intensity Diffraction peaks for phase Identification two-theta position(h, k, l)
$\alpha$	6.37(010), 7.34(100), 7.92( $\bar{1}\bar{1}0$ ), 11.24(110)
$\beta$	9.1(100), 9.5( $\bar{1}\bar{1}0$ ), 12.0(01 $\bar{1}$ ), 14.2(101), 23.1(121)
$\gamma$	7.08(100)
$\delta$	6.7(010), 7.33(110), 7.67( $\bar{1}\bar{1}0$ ), 13.41(020)

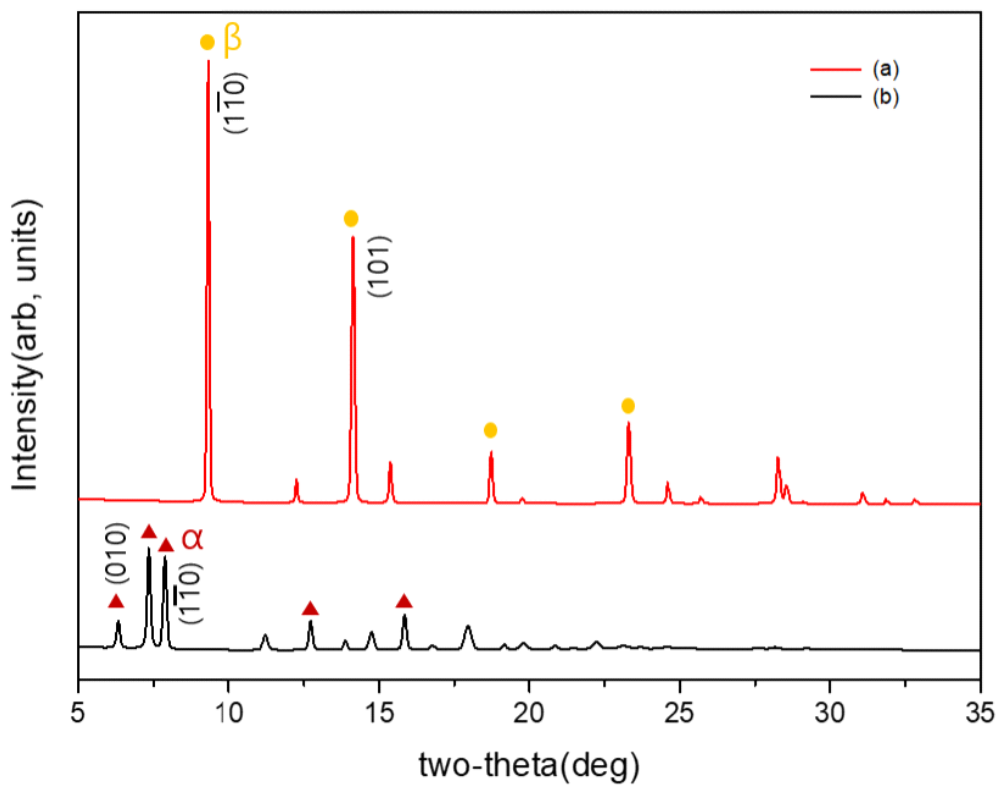


Fig. 14. XRD data of Alq<sub>3</sub> crystal heat-treated at different position.

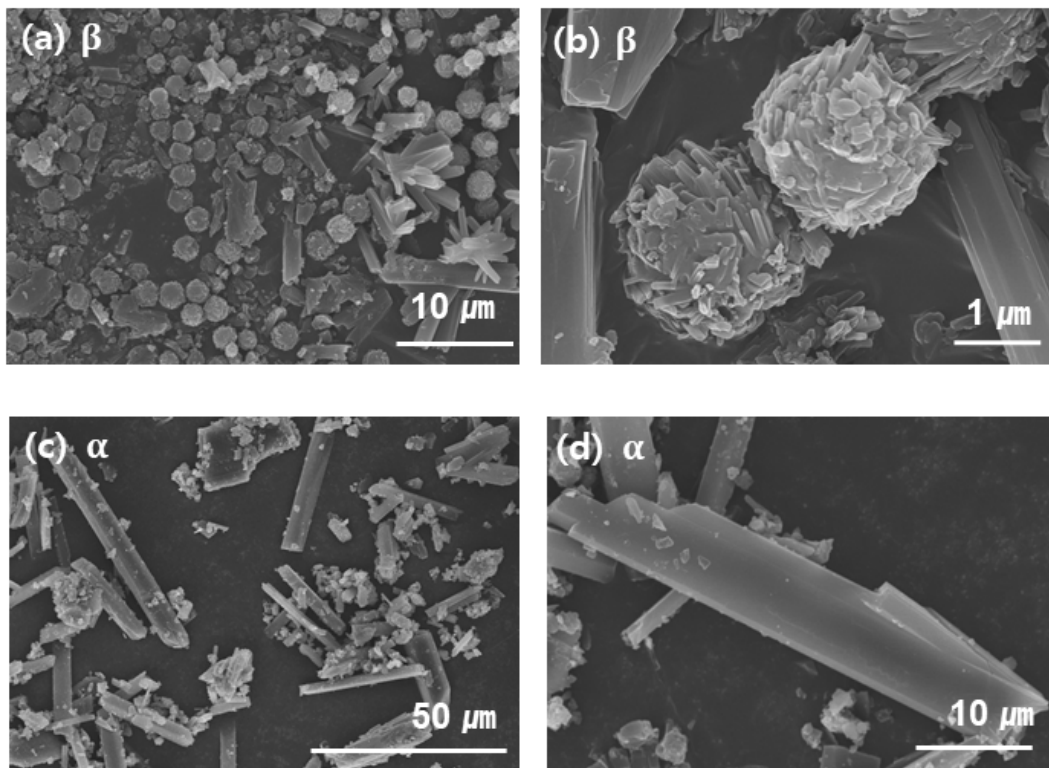


Fig. 15. ((a), (b)) SEM image observing section of sublimation method tube (a), ((c), (d)) SEM image observing section of sublimation method tube (b).



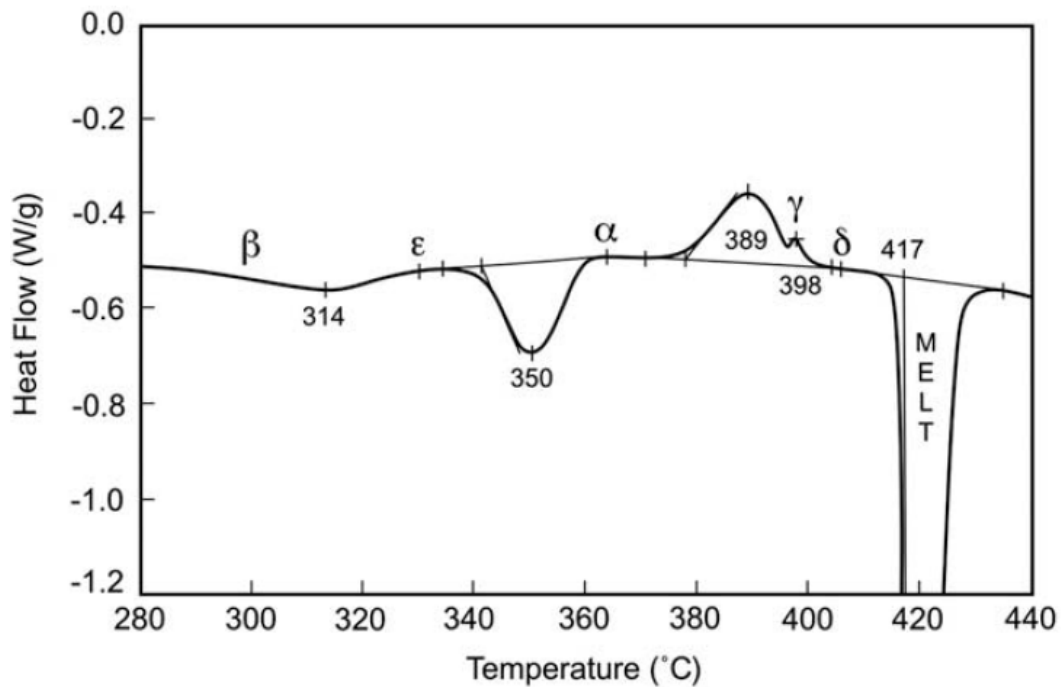


Fig. 16. Differential scanning calorimetry curve for Alq<sub>3</sub>[11].

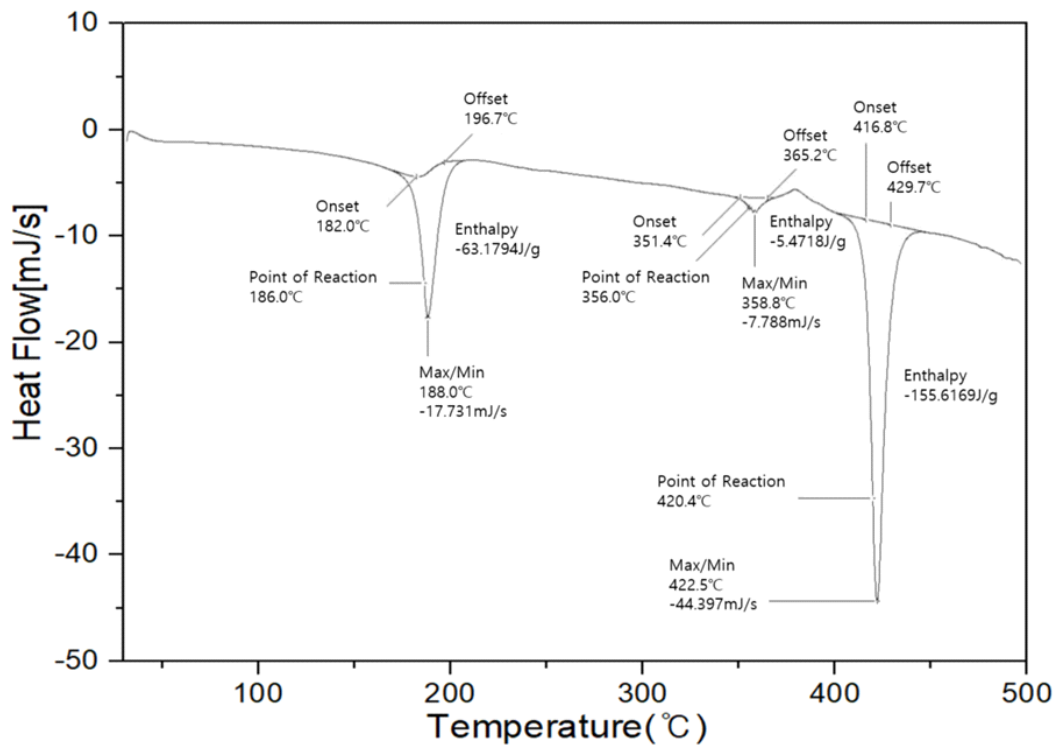


Fig. 17. Differential scanning calorimetry curve for bare Alq<sub>3</sub> powder[18].

앞선 방법으로 얻어지는 결정은 대부분 저온 상인  $\alpha$  또는  $\beta$  상이다. 따라서 승화정제법으로 정제 할 경우 제조되기 쉬운  $\alpha$  상이나  $\alpha$ ,  $\beta$  상으로 제조되어 두 가지 초기 powder를 이용해 이온성 액체 정제법을 진행하였다.

390 °C 이상에서만 얻어지는  $\delta$ -phase는 이온성 액체 기반으로 열처리를 진행하면 저온에서도 쉽게 얻을 수 있다.  $\delta$ -phase까지 빠른 도달을 위해 열처리 온도는 160 °C로 설정하여 실험을 진행하였다. 초기 분말이  $\alpha$ -phase인  $Alq_3$ 를 용질로 하여 상온(25°C)에서부터 열처리를 시작했을 때, 생성된 결정은 대류현상을 보이며 움직인다. 열은 노란색을 띄던 혼합물은 8분이 지나면 160 °C에 도달하여 용액이 투명해지기 시작하고, 열처리 시간이 15분을 지나면 결정들이 아래로 가라앉는다. filter paper를 통해 정제한 용액은 건조 후 대부분 yellowish off-white한 색을 띤다.

**Fig. 18**은  $Alq_3$  결정상 구조의 변화를 확인하기 위해 관찰한  $Alq_3$ 의 XRD 그래프이다. 열처리 시간을 15 min, 30 min, 35 min, 40 min, 45 min, 1h로 했을 때 결정상 구조의 변화를 확인하기 위해 5° ~ 35° 범위에서  $Alq_3$ 의 XRD 회절 peak를 분석하였다. 30분까지 초기 상태를 유지하다가 1시간이 지나면  $\delta$ -phase에 도달한 것으로 사료된다. 그 사이 상변화를 알아보기 위해 시간을 더 세분화하여 분석했을 때, 초기 시간(15 min, 30 min, 35 min) 11.24 degree 구간에서  $\alpha$ -phase intensity는 감소하다가 40 min이 지나면 peak가 사라진다. 7.08 degree 구간을 보면  $\gamma$ -phase는 35 min 지난 순간부터 peak가 나타났다가 1 h 후 사라진다. 따라서 열처리 시간이 증가할수록  $\alpha$ -phase가  $\gamma \rightarrow \delta$ -phase 순으로 상전이 한 것으로 판단된다. 이는 기존에 알고 있던 고상 열처리 진행 방향과 일치함을 확인할 수 있다.

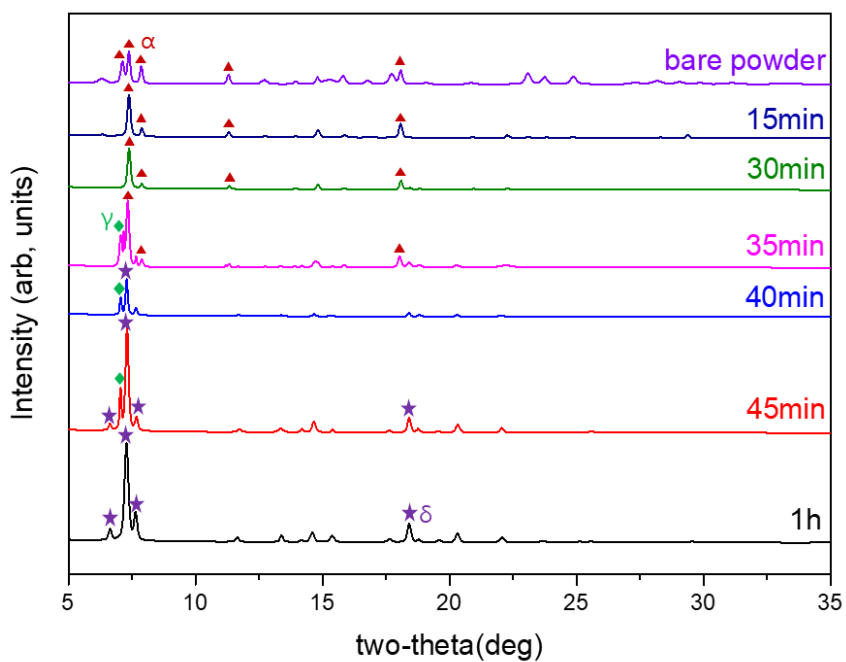


Fig. 18. XRD results according to heat treatment time at 160 °C for initial material  $\alpha$ -phase.

**Fig. 19**는 초기 분말이  $\alpha$ -phase인  $Alq_3$ 를 용질로 하여 결정 모양을 관찰한  $Alq_3$ 의 미세구조이다. **Fig. 18**과 비교해 보았을 때 (a), (b)는  $\alpha$ -phase (c)는  $\alpha$  또는  $\gamma$ -phase, (d)는  $\gamma$  또는  $\delta$ -phase, (e), (f)는  $\delta$ -phase로 판단한다. 모두 막대 상을 띄고 있어 확대하여 단면의 차이점을 관찰하였다.

일반적으로 사용되는 정제법이 고체상에서 재결정이 진행되는 승화정제법인 만큼, (a)와 (b)를 보면 같은  $\alpha$ -phase라도 고온에서 재결정이 이뤄지며 열처리 환경에 따라 다른 결정 모양을 이루는 것으로 추측할 수 있다. 승화정제법을 통해 불순물이 많은 벽면 쪽에 우선적으로 불균일 핵생성이 되었을 bare 상태는 서로 다른 막대 상이 한쪽 면으로 이어진 판상 형태를 갖는다. 그에 비해 열류체 내에서 성장한  $\alpha$ -phase는 막대 상의 형태만 유지하고 있다. 따라서  $\alpha$ -phase는 막대 상의 특징을 보이는 것으로 추측할 수 있다. (c)와 (b)는 유사한 모습을 보여 (c)의 SEM 이미지 또한  $\alpha$ -phase으로 확인된다. 열처리 시간이 35 min을 지날 때 매우 짧은 시간  $\beta$ -phase가 형성되다 사라졌기 때문에,  $\beta$ -phase는 측정된 SEM 이미지에서 나오지 않았을 수 있다고 판단된다. (c)와 (d)를 비교했을 때 크기가 많이 감소한 결정들이 관찰되어 핵생성이 새로 이루어진 것으로 볼 수 있다. (d)와 (e)가 유사한 모습을 보여 (d) 역시  $\delta$ -phase로 추측해보면 (d),(e),(f)의 시간에 따라 생성 및 성장 되는 결정의 SEM 이미지를 통해  $\delta$ -phase는  $\alpha$ -phase와는 다르게 육각면체를 띄는 막대 결정들이 서로 붙어 형성되다가 시간이 더 지나면 성장하여 하나의 육각기둥으로 분리된다.

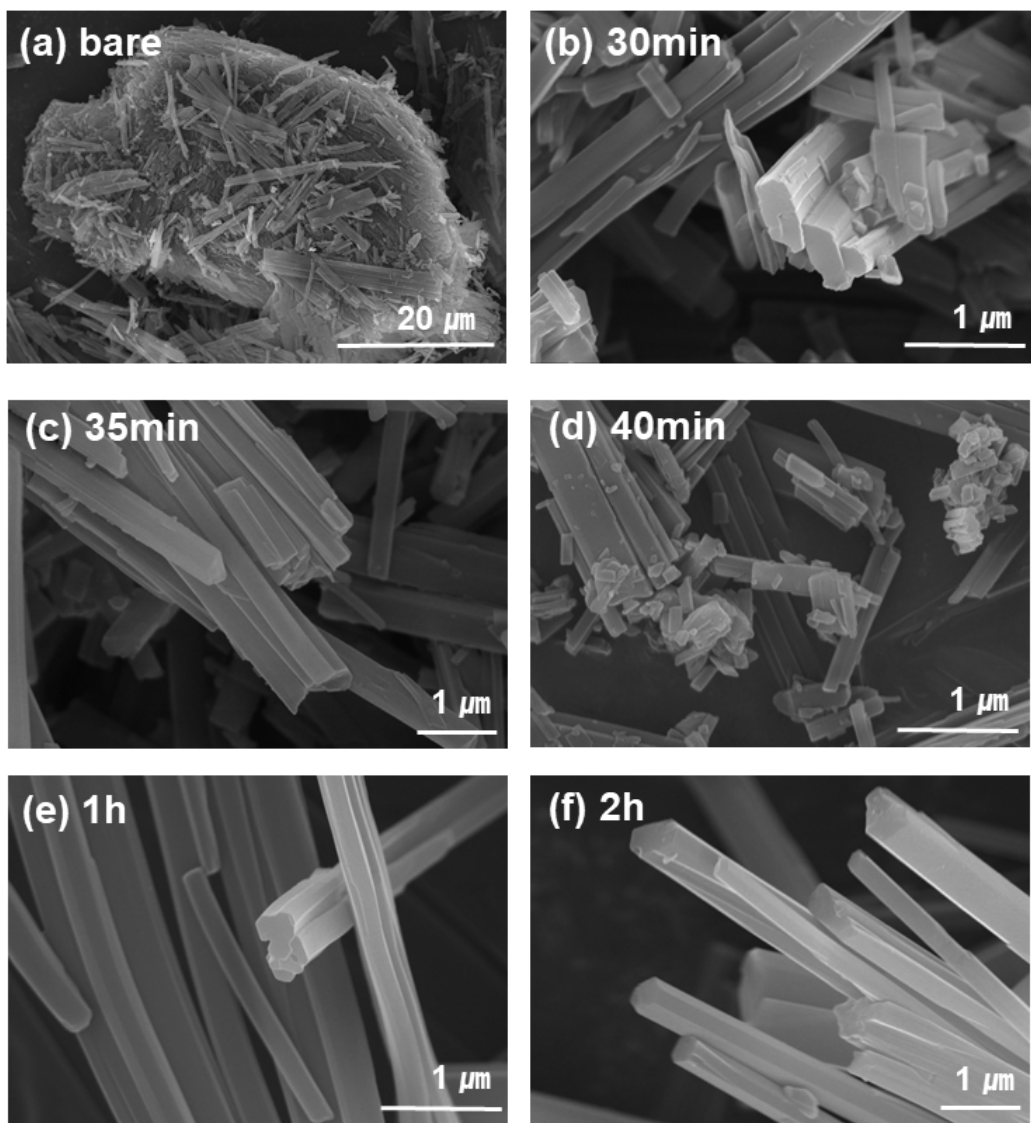


Fig. 19. The microstructure according to heat-treatment time for initial material  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> of 3 mol% at 160 °C.

초기 bare 상을 다르게 하여 이온성 액체 내에서 핵생성 및 성장 과정을 다시 확인하기 위해  $\alpha$ ,  $\beta$  상인  $Alq_3$ 를 용질로 진행하였다. 상온(25°C)에서 시작해 온도가 137 °C가 되는 약 4분이 지나면 혼합물의 가운데부터 투명해지기 시작한다. 약 8분이 지나 160 °C에 도달했을 때 용액 전체가 주황빛으로 투명해진다. 이는 대류 현상으로 열이 전달되면서 유체 안의  $Alq_3$ 가 상변화를 진행하고 있다고 판단된다.

**Fig. 20**은 열처리 시간을 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 24 h로 했을 때 관찰한  $Alq_3$ 의 XRD 그래프이다. 열처리 시간이 15 min의 경우 정제 후 얻어진 분말의 양이 매우 적어 같은 실험을 5회 반복해 측정하였다. 160°C에서 15 min 열처리했을 때 single  $\beta$ -phase가 나타난다. 초기 분말 상태와 비교했을 때  $\alpha$  상이 사라졌으므로 열류체 내에서  $\alpha$ -phase는 시간이 지나면  $\beta$ -phase로 상전이 한다고 판단된다. 30min 7.08 degree 구간을 보면  $\gamma$ -phase가 혼합되어 존재하는 것으로 확인된다. single  $\beta$ -phase에서  $\gamma$ -phase가 나타났으므로  $\beta$ -phase는  $\gamma$ -phase로 간다. 3h 후부터 6.7, 7.67 degree 구간에서 peak intensity가 나타나기 시작해 6h 후 single  $\delta$ -phase가 된다. 열처리 시간이 길어짐에 따라  $\beta \rightarrow \beta$ ,  $\gamma \rightarrow \beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta \rightarrow \delta$  의 상변화를 통해 최종적으로  $\delta$  상이 얻어짐을 확인하였다. 동일 온도에서 초기 상과 관계없이 열처리 시간이 증가할수록 상전이가 일어나며 다음과 같은  $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  과정으로 생성된다고 할 수 있다.

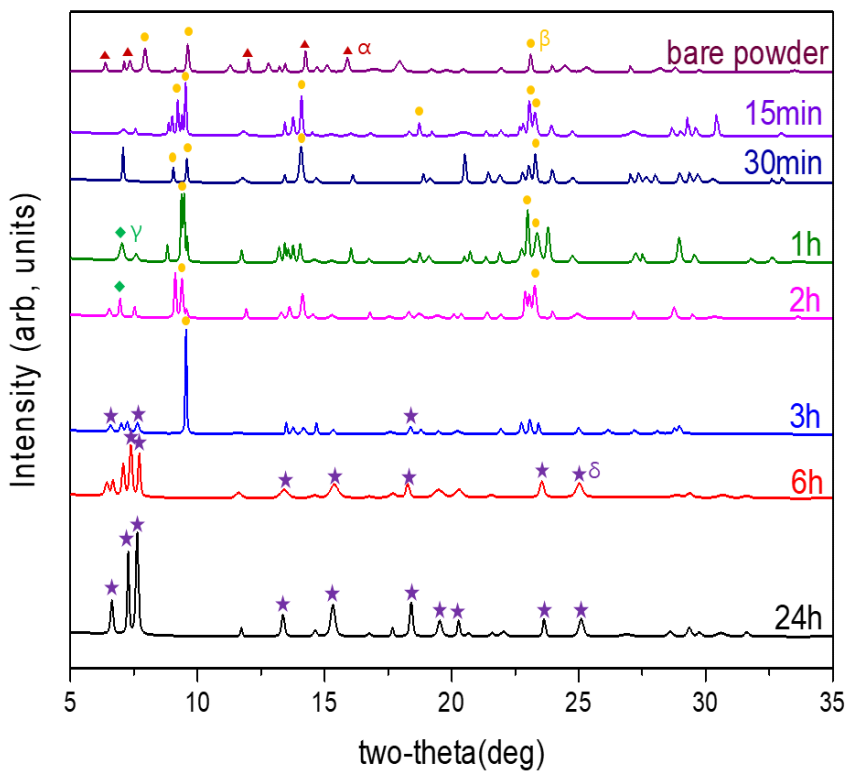


Fig. 20. XRD results according to heat-treatment time at 160 °C for initial material  $\alpha$ ,  $\beta$ -phase.



다음 상을 FE-SEM으로 관찰해보면 **Fig. 21**과 같다. **Fig. 21**은 열처리 시간을 1 5 min, 30 min, 1 h, 2 h 3 h, 24 h로 하였을 때 결정 모양을 관찰한  $Alq_3$ 의 미세 구조이다. 열처리를 진행한 시간을 제외하고 모든 변수가 동일하지만, 다른 형태의  $Alq_3$ 가 형성되었다. 온도 변수 외에 핵생성 및 성장에 직접적인 영향을 미치는 요인이 있다고 판단된다.

열처리 시간이 30 min일 때 단일  $\beta$ -phase이 나타나 **Fig. 21 (b)**를  $\beta$ -phase으로 정의할 수 있다. 열처리 시간이 지날수록 **Fig. 21 (b), (c), (d)**를 보면  $\beta$  상의 표면에 다른 형태의 상이 생성되어 성장하는 것을 관찰할 수 있다. 다른 형태의 상을  $\gamma$ -phase라고 했을 때 둥근 암석 형태의  $\beta$  상과는 달리  $\gamma$  상은 기다란 막대 구조 형태를 띄는 것을 관찰할 수 있다.

**Fig. 22**는 서로 다른 형태의 상을 확대해 본 SEM 이미지이다. (a)는 bare- $Alq_3$ , (b)는 15 min, (c), (d)는 2 h, (e)는 8 h, (f)는 24 h 열처리했을 때 나온 시료를 가지고 측정하였다. (c)를 보면  $\beta$  상과  $\gamma$  상이 서로 다른 구조를 갖고 있다고 판단된다.  $Alq_3$ 는 분자고리 배열에 따라 meridional과 facial 두 가지 이성질체 형태를 가진다. 많은 선행 연구결과[20-22]에 따르면  $\beta$ 는 meridional,  $\delta$ 는 facial 구조로 구분되었다. 15 min의 단일  $\beta$ -phase과 24 h의 단일  $\delta$ -phase를 통해 meridional과 facial 모양이 서로 다른 것을 확인할 수 있다. meridional인  $\beta$ -phase는 암석 모양, facial인  $\delta$ -phase의 경우 긴 막대상을 갖는다. 이에  $\gamma$ -phase 또한 막대상 구조를 띄고 있어 facial 구조로 추정한다.

**Fig. 22 (b)**에 비해 (c)에서  $\beta$  상의 입자 수가 줄어드는 것을 볼 수 있고 (d), (e)에서 표면에서 성장된  $\gamma$  상이 시간이 지날수록 떨어져 크기가 성장하는 것을 볼 수 있다.  $\gamma$  상으로 추정되는 막대상이  $\beta$ 의 표면에서 불균일 핵생성이 되어 성장한 뒤 표면에서 분리되어 존재한다고 핵생성 및 성장 과정을 추론한다. 크기가 막대 모양으로 커지는 것은 **Fig. 20**의 XRD 분석과 함께 종합했을 때 7.08 degree 구간에서 peak가 나타나 결정 성장면이  $\gamma$ 상의 (1,0,0)면으로 우선 성장되었다고 말할 수 있다. 모든  $Alq_3$ 의 상전이는 초기상과 관계없이 일정한 열처리 시간이 지나면 최종적으로 모두  $\delta$ -phase에 이른다.

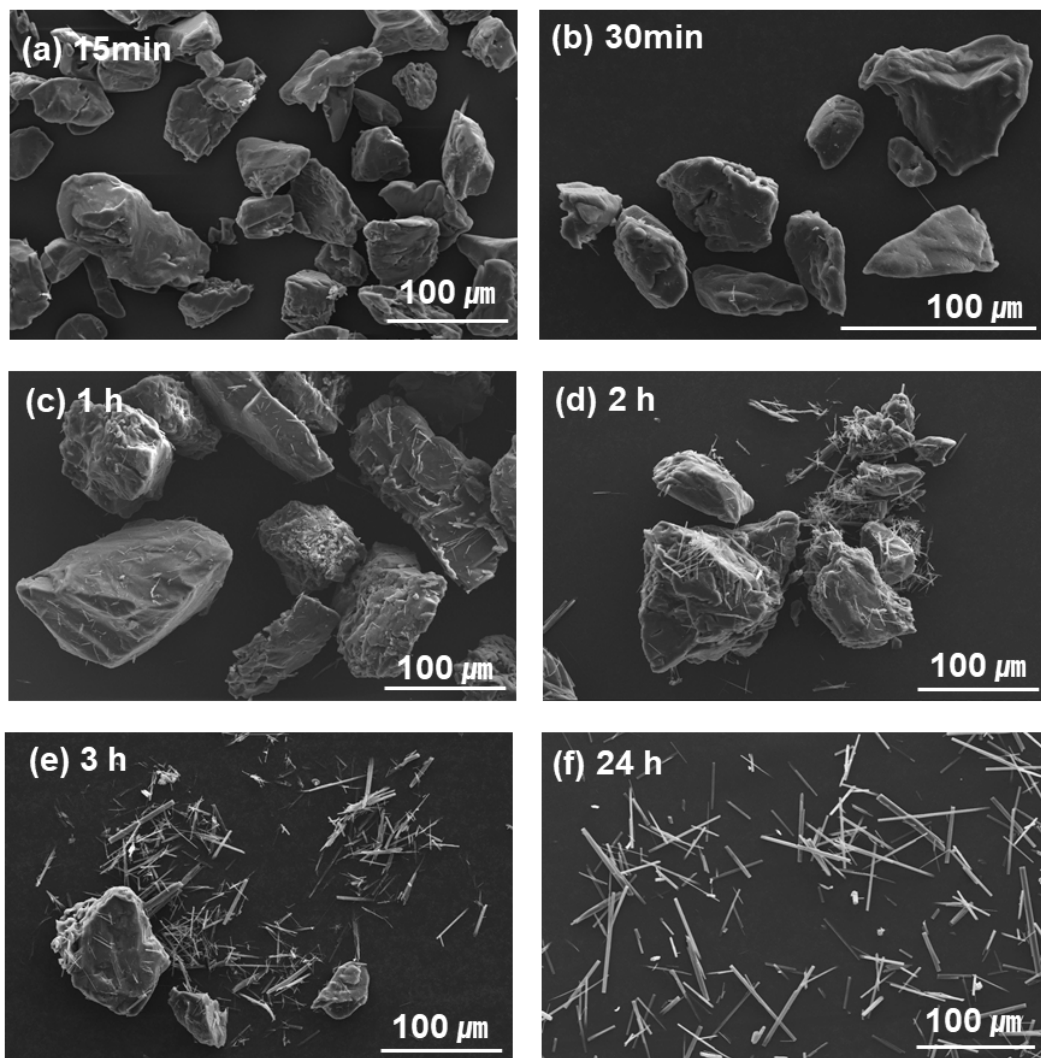


Fig. 21. The microstructure according to heat-treatment time for initial material  $\alpha$ ,  $\beta$ -Alq<sub>3</sub> of 3 mol% at 160 °C

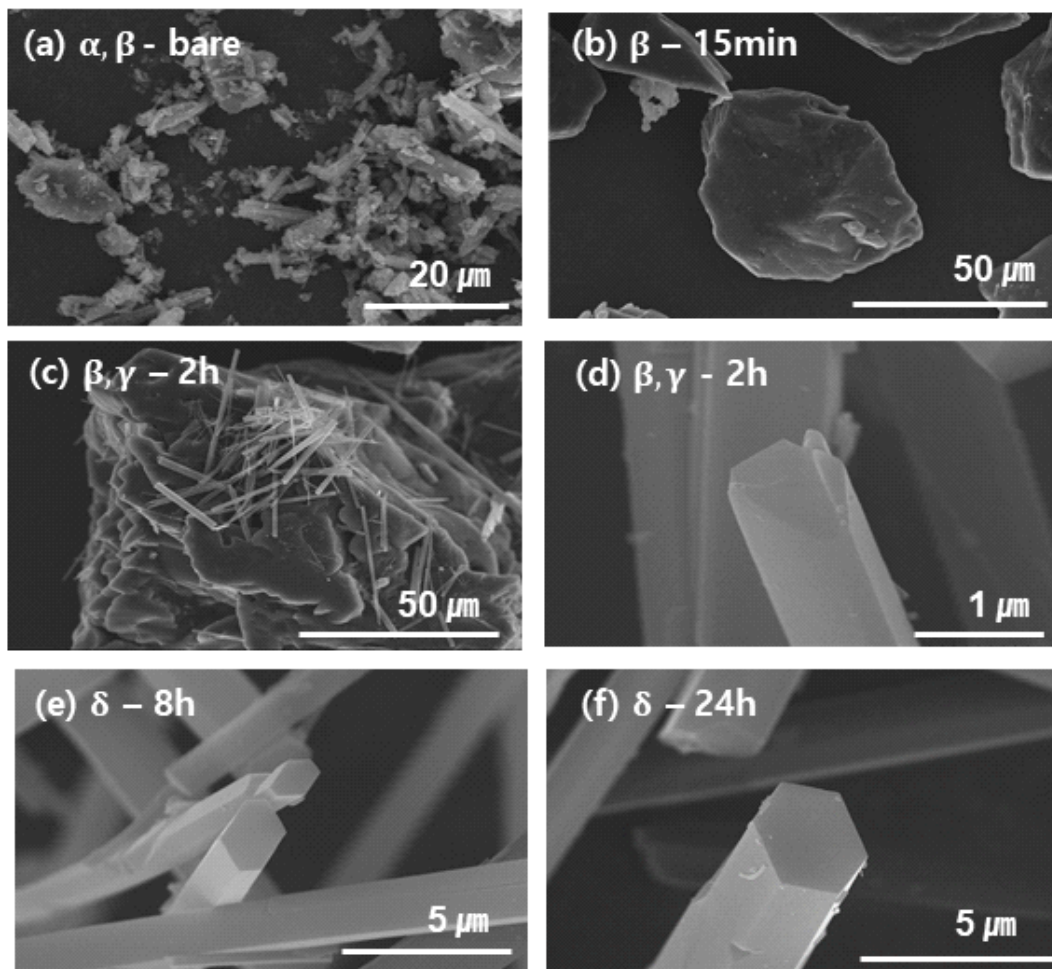


Fig. 22. The microstructure crystal surface observation according to phase for initial material  $\alpha, \beta$ -Alq<sub>3</sub> of 3 mol% at 160 °C

**Fig. 23**는 서로 다른 환경에서 얻어진 단일  $\beta$  상을 구분한 이미지이다. 정제 방법에 따라 다른 결정 이미지를 가진 것을 확인할 수 있다. 승화정제법을 통해 얻은 결정은 구형의  $\beta$  상이 성장하는데(**Fig. 15 (b)**) 이온성 액체를 통해 얻은 결정은 불규칙한 모습을 보이며(**Fig. 22 (b)**) 형성되었다. 두  $\beta$  상의 생성 환경에서 달라지는 차이에 대해 생각해보았을 때 이온성 액체에서 정제하게 될 경우 filter paper를 이용해 필터링이 되는 과정이 포함되게 된다. 이 과정에서 상대적으로 크기가 작은  $\alpha$  상이 제외되면서  $\beta$  단일 상이 얻어졌다고 추측한다. 그러나 결정은 평형상태에서 다음과 같은 불규칙한 모양으로 존재하기 어렵다.

다음 상의 XRD 그래프를 비교해 보면 **Fig. 24**과 같다. 승화정제법을 통해 얻어낸 결정상인 (a)와 달리 (b)는 비정질 상이 많이 포함된 것을 확인할 수 있다. 따라서 이온성 액체 정제법을 통해 얻은  $\beta$  상의 경우 비정질 상으로 대부분 구성되어 이처럼 다른 형상을 보이는 것으로 추정된다. 이는 추후에 용액 상태로 XRD를 분석하는 등의 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

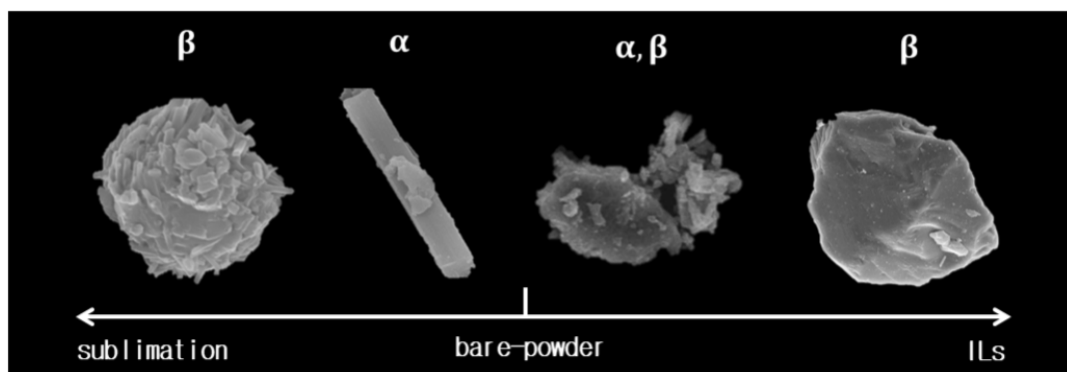


Fig. 23. The  $\beta$ -phase according to the generation environment.

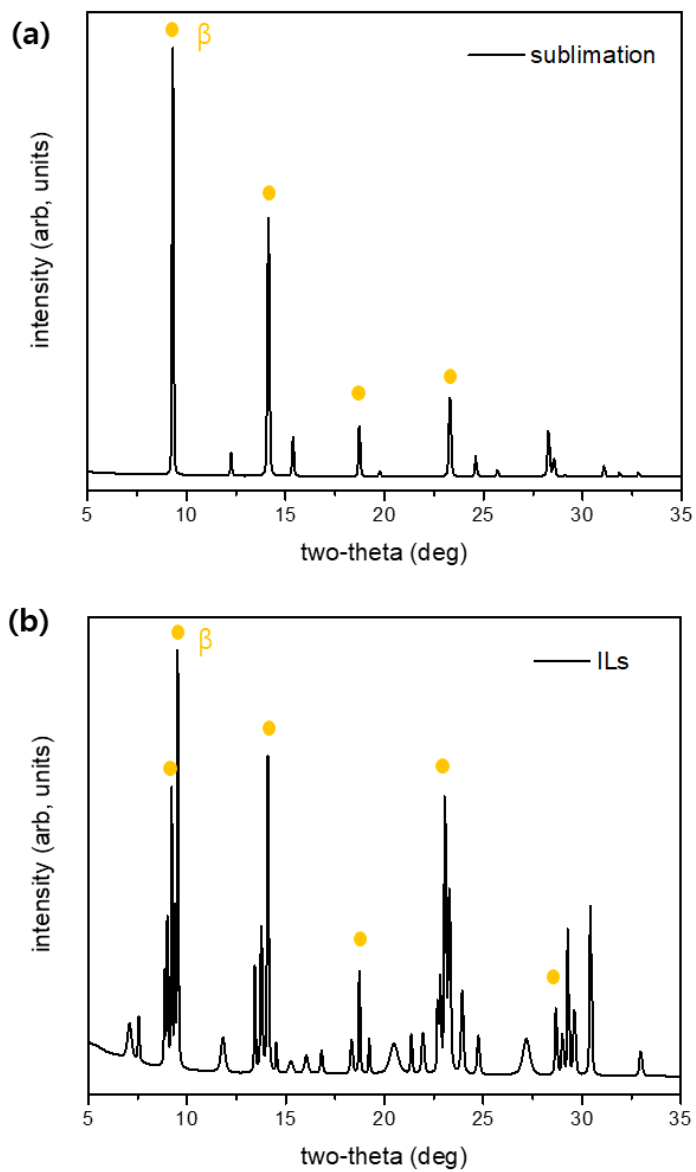


Fig. 24. XRD results according to the generation environment of  $\beta$ -phase.

**Fig. 25**는 열처리 시간에 따라 X-ray 회절 결과를 정리한 표이다. **Fig. 18**과 비교해보면 고상에서는  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  순으로 상전이가 일어났고, 이온성 액체를 사용해 열류체 내에서 핵생성을 하면  $\alpha (\rightarrow \beta) \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  방향으로 상전이가 일어났다(**Fig. 20**).  $\beta$ -phase를 제외하면 두 상전이 순서가 일치함을 확인할 수 있다.

일반적으로 상전이는 압력과 온도에 변수가 존재하면 깁스 자유에너지의 변화로 인해 일어난다. 또한 그 환경에서 가장 안정한 상을 유지하기 때문에 1번의 상전이가 일어난다. 그러나 이온성 액체를 이용해 정제할 경우 동일한 온도와 압력의 조건에서 1번 이상의 상전이를 관찰할 수 있다. 이에 대한 가설로 pH 변화로 짐작해 설명할 수 있다.

가장 일반적으로 이미다졸륨 양이온의 탈양성자화는  $C_2$  position에서 일어난다[19]. 이온성 액체에 탈양성자화가 일어나면  $C_2$  position에서  $H^+$ 가 deprotonation 되어 산성화된다. pH에 변화가 생기면  $Alq_3$ 에서 리간드 결합을 하고 있는 quinoline 고리에 영향을 주고, 이는 곧 리간드 결합의 각도와 길이를 변화시켜[20] 상전이가 일어나는 것으로 추측한다. 나머지 조건을 동일하게 한 후 인위적으로 pH를 조절해 변화에 따른 상전이를 관찰하는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

정제된  $Alq_3$ 를 glass ampoule로 옮겨 담으면 벽면에 달라붙는 현상을 통해 정전기적 특징을 유추할 수 있는데  $\beta$  상이 포함된 경우, 정제된  $Alq_3$ 는 powder 형태를 유지하며 glass ampoule의 아래 면에 우선적으로 위치한다. 그러나  $\alpha, \gamma, \delta$ -phase 중 일부가 포함되어 있다면 생성된 결정은 벽면에 달라붙는 모습을 보인다. 초기 분말이  $\alpha$  상인  $Alq_3$ 는  $\beta$  상이 포함된  $\alpha, \beta$  혼합 상보다 정전기적 특징이 강하다고 할 수 있다.

**Fig. 25 (c)**는 시간 흐름에 따른 상의 변화를 이미지로 나타내었다. 초기 상에 관계없이 오랜 시간이 지나면  $\delta$  상이 생성되지만, 초기 분말 상에 따라  $\delta$  단일상에 도달하기까지 필요한 열처리 시간이 다르다. 초기 상의 차이가 최종적으로 형성되는 핵생성 속도에 영향을 미친 것으로 판단되며  $\alpha, \beta$  혼합 상보다  $\alpha$  상만을 초기 상으로 가질 때 약 6배 정도 빠르게  $\delta$  상이 관찰되었다. 따라서  $\beta$  상에 비해  $\alpha$  상이 전하 이동이 쉽게 일어나고 전기 전달 능력이 뛰어나다고 할 수 있다. 이는  $\alpha$  상이 facial- $Alq_3$ 의 특징을 갖는다고 판단한다.

(a)

Bare	15min	30min	35min	40min	45min	1h	2h
$\alpha - Alq_3$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha, \gamma$	$\gamma, \delta$	$\gamma, \delta$	$\delta$	$\delta$

(b)

Bare	15min	30min	1h	2h	3h	6h	24h
$\alpha, \beta - Alq_3$	$\beta$	$\beta, \gamma$	$\beta, \gamma$	$\beta, \gamma$	$\beta, \gamma, \delta$	$\delta$	$\delta$

(c)

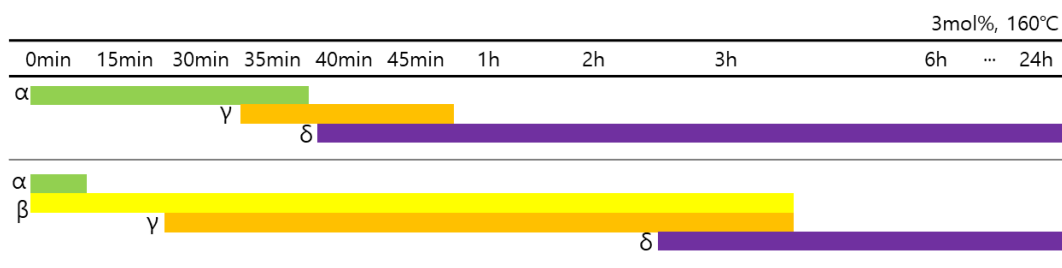


Fig. 25. Phase transition results according to heat-treatment temperature for  $Alq_3$  of 3 mol% at 160 °C

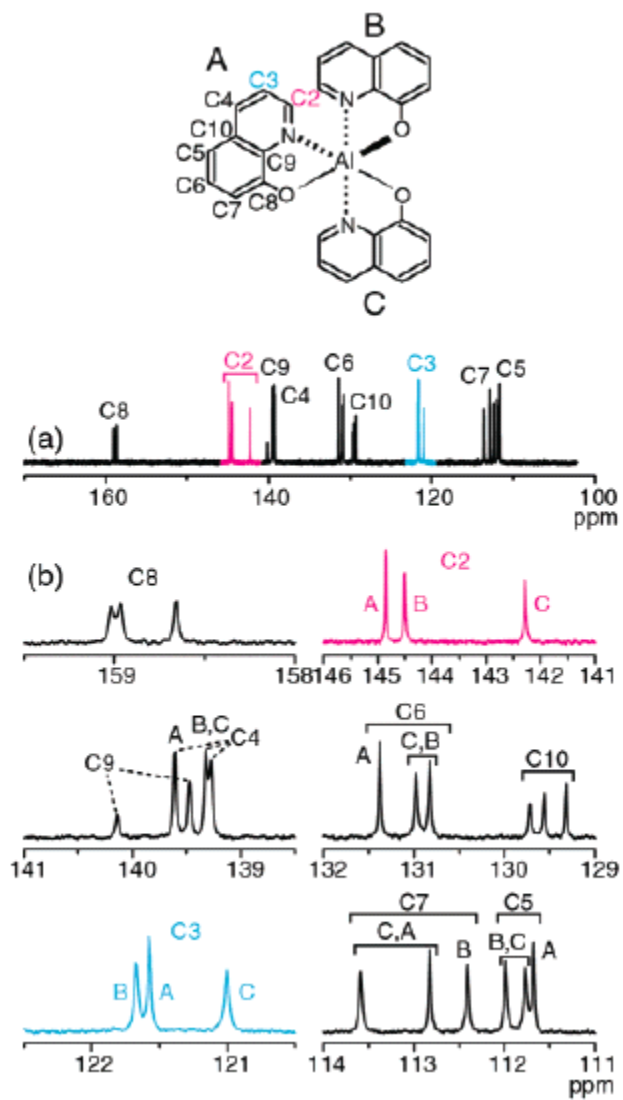


**Fig. 28**은 500MHz Nuclear Magnetic Resonance Spextrometer (ProPulse, Agilent(USA))를 이용하여 분석한 CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼이다. 이성질체의 구조를 분류하고 화합물의 구조를 분석하기 위해 각 상이 단일 상으로 존재하였을 때를 기준으로 측정하였다. (a)는  $\alpha$  bare powder, (b)는  $\alpha$ ,  $\beta$ 의 혼합 상으로 15분 동안 열처리를 진행해 얻어진  $\beta$ , (c)는  $\alpha$ ,  $\beta$ 의 혼합 상으로 24시간 동안 열처리를 진행해 얻어진  $\delta$  상을 이용하여 분석을 진행하였다. 액체 NMR 측정 시  $\text{Alq}_3$ 의 특성상 용매인  $\text{CDCl}_3$ 와 만나 모두 meridional- $\text{Alq}_3$  이성질체 특징만을 보였기 때문에(**Fig. 27**) 고체 NMR로 분석을 진행하였다.

meridional의 분자 내 상호 작용은 160-170 ppm 구간에서 불균등한 간격의 resonance line을 일으킨다. **Fig. 26**의 산소 근처에 위치하는  $\text{C}_8$  탄소는 quinoline 고리의 질소 근처에 인접한  $\text{C}_2$  탄소와의 환경 차이로 설명할 수 있다[21].

$\delta$ - $\text{Alq}_3$ 의 경우 분자 간 패킹으로 인해 resonance line이 분리되는 것으로 나타나는데(**Fig. 28 (c)**) 2개의 명확하고 동일한 간격의 resonance line이 150ppm 구간에서 관찰된다.  $\delta$  상은 facial- $\text{Alq}_3$ 를 가진 이성질체로 이미 알려져 있으므로 분할은 meridional- $\text{Alq}_3$  이성질체의 분자 내 상호작용에서 발생하지 않는다고 판단된다[21-24]. 따라서  $\text{C}_2$  position에서 분할이 일어나지 않은  $\beta$  상의 경우 meridional- $\text{Alq}_3$ 로 추측되고 이는  $\beta$  상은 meridional- $\text{Alq}_3$ ,  $\delta$  상은 facial- $\text{Alq}_3$ 로 알려진 기존 데이터들과 유사하다[5, 18].

**Fig. 28** (a)  $\alpha$ - $\text{Alq}_3$ 의 경우 (c)와 유사한 resonance line를 가진다. 따라서 지금까지의 데이터를 종합하여  $\alpha$ - $\text{Alq}_3$ 를 facial 구조로 추정했을 때, (d)와 (f)로 두 이성질체의 NMR spectrum을 정리할 수 있다.



**Fig. 26.** (a) Experimental solution  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $\text{Alq}_3$  dissolved in  $\text{CDCl}_3$ . The expanded spectrum is shown in (b)[7].

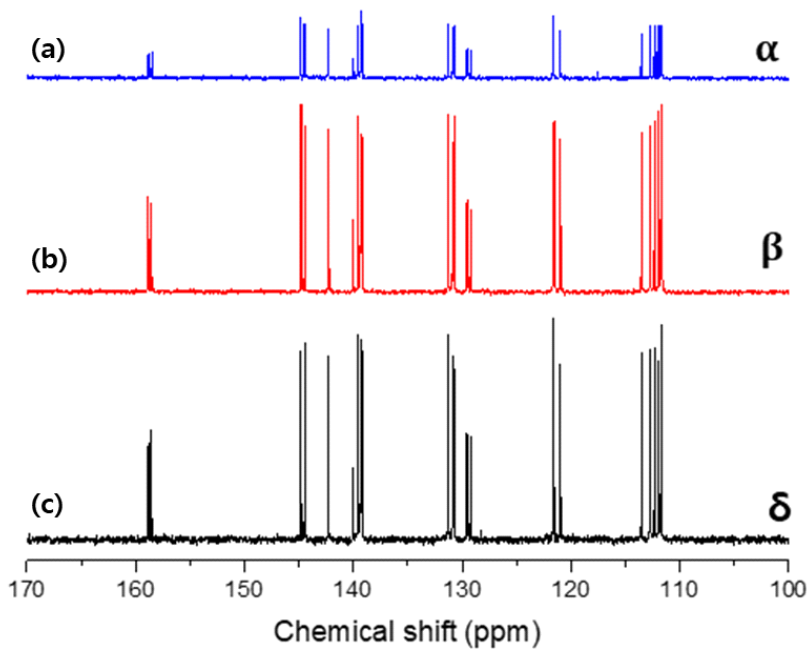


Fig. 27. The liquid NMR results according to 3 mol%  $\text{Alq}_3$  crystalline phase at 160 °C.

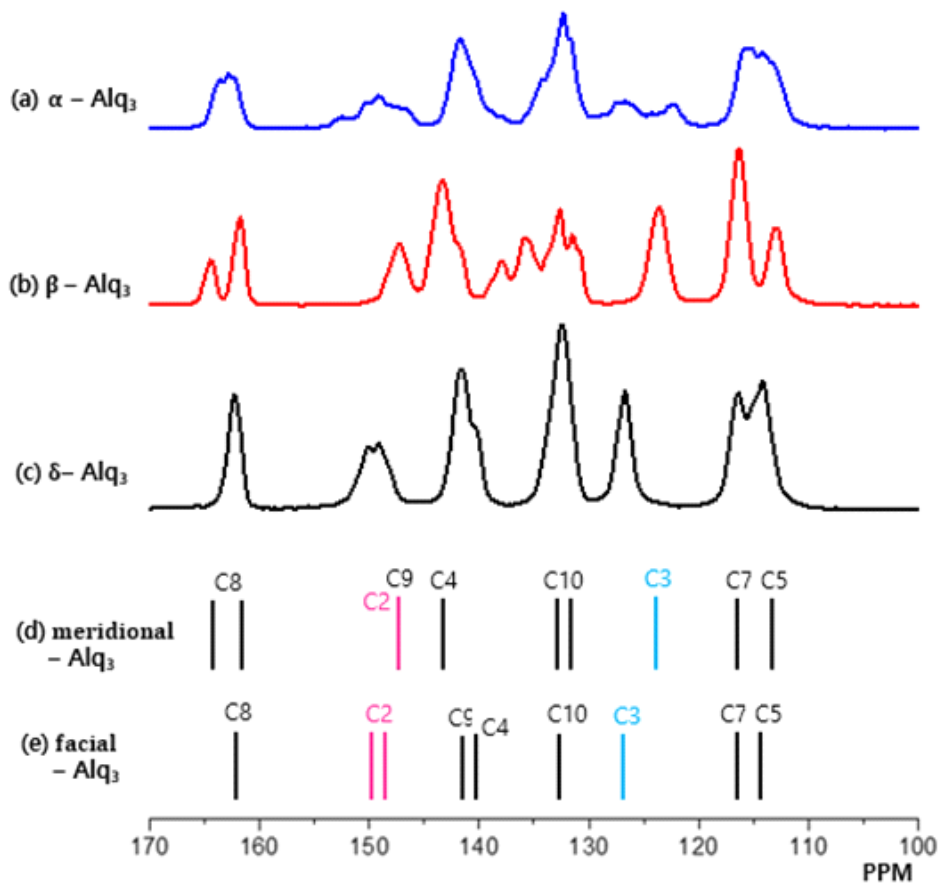
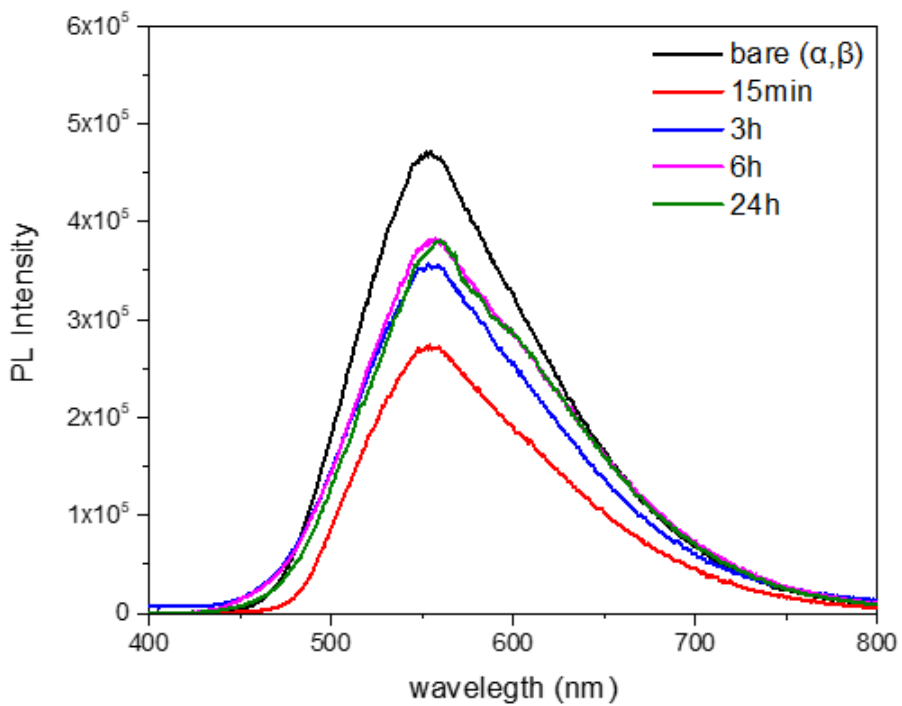


Fig. 28. The solid NMR results according to 3 mol% Alq<sub>3</sub> crystalline phase at 160 °C.

**Fig. 29**는 광학적 특성을 알아보기 위해 Spectrophotofluorometer with TCSPC(Fluorolog3 with TCSPC, Horiba)를 사용하여 나타낸 그래프이다. XRD 결과에서 특정 상이 나오는 결정들을 선정하여 CW 450W Xenon source와 UV xenon flash tube를 이용하여 400-800nm range에서 분석하였다. 각각  $\alpha$ ,  $\beta$  혼합 상의 bare powder, 15분 열처리를 진행해 얻어진  $\beta$ , 3시간 열처리를 진행해 얻어진  $\beta + \gamma + \delta$ , 6시간/24시간 열처리를 진행해 얻어진  $\delta$  상을 이용하여 분석을 진행하였다.

$Alq_3$ 의 quinoline 고리에 붙은 치환기는 전자 구조 및 에너지 레벨에 영향을 주어 발광 특성에 영향을 미친다. 특히 facial 구조로 알려진  $\delta$  상이 우수한 발광 특성을 가진다고 알려져 있다[7, 10]. **Fig. 29**에서 6시간, 24시간 열처리 한 그래프를 보면  $\delta$  단일상이 나오면 결정 길이의 성장 여부와 관계없이 유사한 발광 특성을 볼 수 있다. 이온성 액체에서 정제하면 초기  $\alpha$  상으로 사용했을 때 최소 1시간 만에  $\delta$  단일 상을 얻을 수 있어 공정시간을 단축할 수 있음을 확인하였다.

실험실에서 연구를 진행했을 때 불순물 등의 영향으로 bare powder의 상태에서 순도가 높아 intensity 값이 상대적으로 많이 차이나는 것으로 사료된다. 그러나 15 min에서의 단일  $\beta$  상보다  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  상의 facial 구조가 혼합되면 우수한 발광 특성을 확인할 수 있었다. 이는  $\alpha$  상이 facial 구조라는 근거로 판단된다.



**Fig. 29.** The PL results in the range of 300–800 nm for initial material  $\alpha, \beta$ -Alq<sub>3</sub> of 3 mol% at 160 °C

## V. 결론

유기 디스플레이를 상용화하기 위해서는 청색 인광 재료의 개발이 필요하고, facial 구조는 유기 디스플레이 제작 시 재료의 효율을 높여주는 기대효과를 얻는다. 본 연구는 각 상들의 이성질체 구조에 대해 분류하고 각 상들의 특징에 대해 분석하였다.  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  상은 facial 구조로 막대 모양의 결정상을 가지며 발광 특성이 우수하다.  $\beta$  상은 meridional 구조로 구형 모양의 결정상을 가지는데 추후 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

또한 열처리 시간을 다르게 하여 같은 온도에서 초기 핵생성을 확인하였다.  $Alq_3$ 의 경우 이온성 액체 내에서  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 의 순서를 띄며 이것은 고상에서의 핵생성 순서인  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 와 유사한 순서를 갖는다.  $\beta$  상은 meridional 구조로 facial에 비해 전하의 이동이 약해 저온에서 안정상을 갖는 것으로 판단된다.

깁스 자유에너지는 압력과 온도가 변했을 때 바뀔 수 있는데  $160^\circ C$  1기압인 조건에서 상이 1번 이상 바뀐 이유는 pH 변화로 짐작해 설명할 수 있다.  $Alq_3$ 는 리간드 결합을 하고 있고 열을 가했을 때 이온성 액체와  $Alq_3$ 가 결합하며  $H^+$  이온으로 인해 비교적 약한 리간드 결합이 끊어지고 음이온과 결합하며 pH 변화가 생겨 상의 변화를 촉진 시켰을 것으로 예상된다.

기존 열처리 방법으로 많이 사용되는 정제법은 높은 온도와 긴 공정시간을 요구한다. 그러나 이온성 액체를 사용할 경우 기존 열처리 방법보다 저온, 저농도, 짧은 공정시간으로 정제를 가능하게 할 수 있다. 기존 정제법과 이온성 액체를 사용한 정제법의 차이점을 이해하고 이를 반영해 정제법을 개선한다면 상변화 및 결정 성장을 촉진할 수 있는 환경을 제시할 수 있을 것이다.

초기 핵생성을 관찰하며 핵들이 성장하는 과정에 대해 확인하고, 한 온도에서 여러 상을 확인함으로써 원하는 상을 선택하여 제작이 가능하다는 점을 제시하였다. 여러 상을 가지는 유기발광소재의 상 변화를 이해하면 다양한 광전자소재의 제작에 도움을 줄 수 있다. 특정 모양과 특정 상을 필요한 곳에 사용할 수 있게 된다면 전반적인 디바이스 특성 향상에도 영향을 미칠 수 있을 것이다.

## 참고 문헌

- [1] M. Cölle and W. Brütting, Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq<sub>3</sub>, *phys. stat. sol.*, 201, (2004), 1095-1115
- [2] M. Cölle, R. E. Dinnebier and W. Brütting, The structure of the blue luminescent  $\delta$ -phase of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III) (Alq<sub>3</sub>), *CHEM. COMMUN.*, 23, (2002) 2908-2909.
- [3] M. Rajeswaran and T. N. Blanton, Single-crystal structure determination of a new polymorph ( $\epsilon$ -Alq<sub>3</sub>) of the electro luminescence OLED(organic light-emitting diode) material, tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq<sub>3</sub>), *J. Chem. Cryst. Allogr.*, 35, (2005) 71-76.
- [4] Jin-Song Hu et al, Facile solution synthesis of hexagonal Alq<sub>3</sub> nanorods and their field emission properties, *CHEM. COMMUN.*, (2007), 3083-3085
- [5] 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.
- [6] Ryo Katakura et al, Configuration-Specific Synthesis of the Facial and Meridional Isomers of Tris(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq<sub>3</sub>), *CHEM. COMMUN.*, 45, (2006) 5730-5732.
- [7] H. Kaji, Y. Kusaka, G. Onoyama and F. Horii, CP/MAS <sup>13</sup>C NMR Characterization of the Isomeric States and Intermolecular Packing in Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq<sub>3</sub>), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, (2006) 4292-4297.
- [8] 박세연, 최세원, 오용택, 신동찬, 용액법을 이용한 [C<sub>12</sub>mim][TFSI] 용매에서의 Alq<sub>3</sub> 결정 성장 메커니즘, *공학기술논문지*, 9, (2016) 121-125.
- [9] 손영목, 강종석, 이은성 액체의 반응성 및 전기화학적 특성 연구동향, *Tech-Issue Emerging S&T report*, (2005) 1-45.
- [10] 박수호, 승화정제법과 용액성장법에 따른 Alq<sub>3</sub>의 결정성장, *조선대학교 대학원*, (2022).
- [11] M. Rajeswaran, T. N. Blanton, C. W. Tang, W. C. Lenhart, S. C. Switalski



i, 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<sub>3</sub>, tris (quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology, Polyhedron, 28, (2009) 835-843.

[12] Y. S. Ye, J. Rick and B. J. Hwang, Ionic liquid polymer Electrolytes, J. Mater. Chem., 8, (2013) 2719-2743.

[13] D. A. POTER, K. E. Easterling, and M. Y. SHERIF, Phase transformation in metals&alloys, 교보문고, (2010) 167-178.

[14] W. D. Callister, Jr. D. G. Rethwisch, Materials science and engineering an introduction (Eighth edition), 교보문고, (2015) 352-389.

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

[16] P. Marcus, É. Protopopoff and V. Maurice, Surface Chemistry and Passivation of Metals and Alloys, Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling (Concepts, Experiments, Modeling and Cases), Science Direct, (2019) 91-120.

[17] Tu Lee and Ming Shiou Lin, Sublimation Point Depression of Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq<sub>3</sub>) by Crystal Engineering, Crystal Growth & Design, 9, (2007), 1803-1810

[18] 서지민, 전하를 이용한 [C<sub>12</sub>mim][TFSI]내의 Alq<sub>3</sub>결정 성장 및 이온성 액체 도핑을 통한 특성 변화, 조선대학교 대학원, (2020).

[19] Scott T. Handy and Maurice Okello, The 2-Position of Imidazolium Ionic Liquids: Substitution and Exchange, J. Org. Chem., 70, (2005), 1915-1918

[20] 김기현, 열처리 조건 및 광 조사에 따른 이미다졸계 이온성 액체의 색변화, 조선대학교 대학원, (2016).

[21] Gary P. Kushto et al, 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

[22] Kaji, H. et al, Relationships between Light-Emitting Properties and Different Isomers in Polymorphs of Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq<sub>3</sub>) Analyzed by Solid-State <sup>27</sup>Al NMR and Density Functional, Theory (DFT) Cal

culations, Jpn. J. Appl. Phys. 44, (2005), 3706-3711

[21] 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.

[24] Mithun Goswami et al, Characterisation of different polymorphs of tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium(III) using solid-state NMR and DFT calculations, J. Chem. Central, 9, (2009), 1-11