



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월10일

(11) 등록번호 10-1542344

(24) 등록일자 2015년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/56 (2006.01) **B01D 11/04** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0046481
 (22) 출원일자 2014년04월18일
 심사청구일자 2014년04월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2011192862 A
 KR101363241 B1
 US20060241287 A1

(73) 특허권자
주식회사 디엠에스
 경기도 화성시 팔탄면 터너골로 211
조선대학교산학협력단
 광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자
박용석
 서울 강남구 언주로30길 26, G동 4004호 (도곡동, 삼성타워팰리스)

신동찬
 광주 남구 제석로 99, 104동 702호 (봉선동, 봉선1차남양휴튼)

(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 22 항

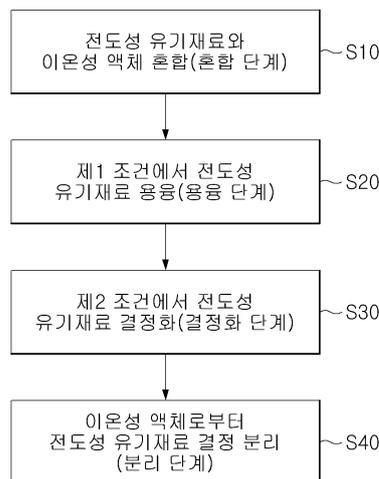
심사관 : 유창훈

(54) 발명의 명칭 **이온성 액체를 이용한 유기재료 정제 방법 및 장치**

(57) 요약

본 발명은 이온성 액체를 이용하여 유기재료를 정제하는 방법 및 장치에 관한 것으로서, 유기재료를 이온성 액체에 혼합하는 혼합 단계, 상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 제1 조건에서 용융시키는 용융 단계, 상기 용융된 유기재료를 제2 조건에서 결정화시키는 결정화 단계, 및 상기 결정화된 유기재료를 상기 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계를 포함하고, 상기 용융 단계 및 결정화 단계 중 적어도 어느 하나는 불활성 가스 분위기에서 진행되는 것을 특징으로 하는 것이다. 본 발명에 의하면, 간단한 공정에 의해 저비용으로 고순도의 유기재료를 효율적으로 정제할 수 있고, 상대적으로 짧은 시간에 많은 양의 유기재료를 높은 수율로 정제할 수 있으며, 정제 공정의 설계 및 제어가 용이하고 다양한 유기재료에 대응할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

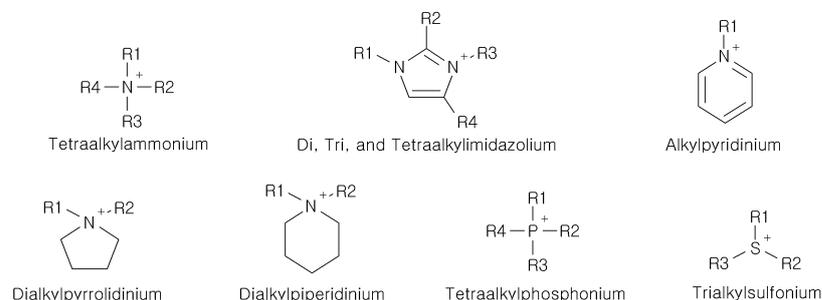
청구항 1

정제하고자 하는 유기재료를 이온성 액체에 혼합하는 혼합 단계;
 상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 제1 조건에서 용융시키는 용융 단계;
 상기 이온성 액체 내에서 용융된 유기재료를 제2 조건에서 결정화시키는 결정화 단계; 및
 상기 결정화된 유기재료를 상기 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계;
 를 포함하여,
 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻으며,
 상기 용융 단계 및 결정화 단계 중 하나 이상은 불활성 가스 분위기에서 진행되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 이온성 액체는 아래 [화학식 1]로 표현되는 양이온 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

[화학식 1]



(R1, R2, R3 및 R4은 탄소수 n개의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기)

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 이온성 액체는 Cl^- , Br^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, AcO^- , CH_3COO^- , CF_3COO^- , $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $C_3F_7COO^-$, $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$, $C_4F_{10}N^-$, $C_2F_6NO_4S_2^-$, $C_2F_6NO_6S_2^-$, $C_4F_{10}NO_4S_2^-$, $CF_3SO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_2^-$, $C_4F_9SO_3^-$, PF_6^- , $C_2H_6NO_4S_2^-$, $C_3F_6NO_3S^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CH_3CH(OH)CO_2^-$ 중 적어도 하나의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 유기재료는 전도성 유기재료인 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 불활성 가스는 N_2 , Ar, He, Ne 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 혼합 단계, 용융 단계, 결정화 단계 및 분리 단계를 1회 진행하는 것에 의해 99% 이상의 고순도로 정제된 유기재료가 얻어지는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 결정화된 유기재료는 상기 이온성 액체의 적어도 1 wt% 이상인 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
 이온성 액체로부터 분리된 상기 결정화된 유기재료를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
 상기 제1 조건 또는 제2 조건은 시간에 따라 변화하는 조건인 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
 상기 용융 단계는 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 소정의 속도로 온도를 제1 온도까지 변화시켜 제1 시간 동안 유지하는 단계이고,
 상기 결정화 단계는 상기 용융 단계 후 온도를 소정의 속도로 제2 온도까지 변화시켜 제2 시간 동안 유지하는 단계인 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
 제2 온도는 300℃ 이하인 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
 이온성 액체에 혼합된 상기 유기재료의 적어도 80% 이상이 용융되는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 13

제1항에 있어서,
 상기 분리 단계 이후에, 상기 분리된 유기재료 결정의 표면 불순물을 제거하기 위한 스웨팅 공정을 더 진행하는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 결정화 단계는, 시드(seed)를 삽입한 상태에서 진행되는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 용융 단계 및 상기 결정화 단계 사이에,

용융되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링 단계를 더 진행하는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 16

정제하고자 하는 유기재료 및 이온성 액체를 공급받아 두 물질을 혼합하는 혼합조;

상기 이온성 액체와 혼합된 유기재료를 상기 이온성 액체 내에서 용융시킨 후 결정화시키는 공정이 수행되는 용융/결정화조;

상기 용융/결정화조에 불활성 가스를 공급하기 위한 가스공급부;

상기 결정화된 유기재료를 상기 이온성 액체와 분리하는 분리조;

를 포함하는 유기재료 정제장치.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 분리조에서 이온성 액체와 분리된 상기 결정화된 유기재료를 세척하기 위한 세척조;

상기 세척된 유기재료를 건조하기 위한 건조조;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제장치.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 분리조에서 유기재료와 분리된 이온성 액체를 정제하는 이온성 액체 정제조;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제장치.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 세척은 세척액으로 이루어지고,

상기 유기재료 세척에 사용된 세척액을 정제하기 위한 세척액 정제조;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제장치.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 용융/결정화조에는 유기재료를 용융시키기 위한 용융조 및 용융된 유기재료를 결정화시키기 위한 결정화조가 구비되고,

상기 용융조 및 상기 결정화조 사이에는 용융되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링부가 구비되는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제장치.

청구항 21

제16항에 있어서,

이온성 액체로부터 분리된 유기재료 결정의 표면 불순물을 제거하기 위한 스웨팅 공정부가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 유기재료 정제장치.

청구항 22

정제하고자 하는 유기재료를 이온성 액체에 혼합하는 단계;

상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 결정화시키는 단계; 및

상기 이온성 액체 내에서 결정화된 유기재료를 상기 이온성 액체로부터 분리하는 단계;

를 포함하여 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻으며,

적어도 상기 결정화시키는 단계는 불활성 가스 분위기에서 진행되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 유기재료를 정제하는 방법 및 장치에 관한 것으로, 특히 이온성 액체를 이용함으로써 유기 전계 발광 소자 등의 유기 전자 소자에 사용되는 전도성 유기재료를 고순도로 정제하는데 적합한 정제방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전계 발광(EL; Electroluminescence) 소자, 유기 반도체 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 센서 소자 등 전자 소자에 유기재료를 사용하는 예가 점점 증가하고 있으며, 이로 인해 유기 전자 소자 제조의 원료로 사용하기 위한 고품질의 유기재료를 저비용으로 제공하는 것이 점점 중요해지고 있다.

[0003] 특히 유기 전계 발광 소자의 전자 주입층(Electron Injection Layer), 전자 전달층(Electron Transfer Layer), 정공 주입층(Hole Injection Layer), 정공 전달층(Hole Transfer Layer), 발광층(Emission Layer), 유기 광전 변환 소자의 광 흡수층, 유기 반도체 소자의 유기 반도체층 등에 사용되는 전도성 유기재료는 불순물이 포함되어 있으면 유기 전자 소자의 성능에 심각한 악영향을 주게 되므로, 적어도 99% 이상, 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도로 정제하는 과정이 반드시 필요하다.

[0004] 또한, 최근에는 유기 전자 소자의 제조에 사용된 전도성 유기재료들을 회수하여 다시 정제하는 공정도 개발되는 추세이다. 예를 들어, 유기 전계 발광 소자는 진공 상태에서 전도성 유기재료들을 증발시켜 기판에 증착시키는 방식으로 제조되는데, 이때 기판에 증착되는 양은 증발된 유기재료의 10% 미만이며, 나머지는 공정장치 표면에 부착된다. 이때 공정장치 표면에 부착된 전도성 유기재료를 긁어내는 등의 방식으로 회수하더라도, 여기에는 각종 불순물들이 포함되어 있으므로, 이를 재사용하기 위해서는 고순도로 다시 정제하는 과정이 필수적으로 요구된다.

[0005] 현재 유기 전계 발광 소자 등 유기 전자 소자 제조에 사용되는 고순도의 전도성 유기재료를 실용화 가능한 수준으로 대량 정제하기 위한 방법으로는 논문[H.J.Wagner, et al., Journal of Materials Science, 17, 2781 (1982)]에 개시된 승화정제법이 유일하게 사용되고 있다. 승화정제법은 전도성 유기재료와 그 안에 포함된 불순물들의 승화점 차이를 이용한 정제방법으로, 진공 상태로 유지되는 관 내부의 길이 방향 일단부에 배치된 전도성 유기재료를 승화점 이상으로 가열하여 승화시키고 관 내부의 길이 방향 타단부 영역에서 전도성 유기재료가 냉각되어 재결정화되도록 함으로써 불순물이 제거된 고순도의 전도성 유기재료를 얻는 방법이다. 관 외부에 배치된 복수 개의 히터를 이용하여 관의 길이 방향으로 온도 구배를 형성하게 되면 전도성 유기재료와 그 안에 포함된 불순물이 재결정화되는 위치가 달라지게 되므로 전도성 유기재료와 불순물을 분리해내는 것이 가능하다.

[0006] 그러나 승화정제법에 의하면 재결정화되어 정제된 전도성 유기재료가 관 내벽에 증착되므로 이를 수작업으로 긁어내어 채취하여야 하고, 일반적으로 전도성 유기재료와 불순물의 승화점 차이가 충분히 크지 않을 뿐만 아니라 채취 과정에서도 불순물이 혼입되기 때문에 1회 공정만으로는 원하는 정도의 고순도 전도성 유기재료를 얻을 수 없어, 어느 정도 고순도로 전처리된 원재료를 사용하지 않는 한 통상 3회 이상 동일한 공정을 반복하여야 하는 등 공정이 복잡한 문제가 있다. 뿐만 아니라, 관의 길이 방향 타단부에 연결된 진공펌프에 의한 펌핑 동작으로 인해 상당량의 전도성 유기재료가 관 내벽에 증착되지 않은 채 유실되고, 이에 더하여 관 내벽에 증착된 전도성

유기재료를 불순물과 섞이지 않도록 채취하는 과정에서도 전도성 유기재료의 손실을 막기 어려워, 결과적으로 정제 수율이 60~70% 정도에 그치는 한계가 있다. 또한 기상법의 특성상 고온, 고진공 및 긴 공정 시간이 소요 되고 대량 정제를 위해서는 승화정제기를 대형화하여야 하므로 정제 효율 면에서 한계가 있을 뿐만 아니라, 단 결정을 얻기 어렵고, 승화온도 차이를 이용하는 방법이기 때문에 정제 대상이 바뀌게 되면 안정적인 수율이 얻 어지기까지 오랜 기간의 공정 및 장비 최적화가 필요하다는 문제가 있다. 그리고 이러한 문제점들은 결국 비용 상승의 원인이 되므로, 승화정제법은 저비용으로 전도성 유기재료를 고순도로 정제하는 데에는 한계가 있는 방 법이다.

[0007]

승화정제법 외의 정제방법으로는 한국등록특허 제1363241호에 개시된 바와 같이 고온에서 유기용매에 유기재료 를 용해시킨 후 저온에서 재결정화하는 방법이 있으나, 전도성 유기재료의 경우 용해 가능한 유기용매의 종류가 제한적이고 용해 가능하더라도 용해도가 매우 낮으며, 재결정화 공정 후에 용매와 정제된 유기재료 결정의 분리가 어려운 문제가 있을 뿐만 아니라, 특히 정제과정에서 유기용매와의 반응 등으로 불순물이 포함될 가능성이 있다. 또한 일반적으로 유기재료의 용해도는 온도에 대략 비례하므로 대량의 유기재료를 재결정으로 석출시키 기 위해서는 넓은 온도 범위에서 온도를 변화시켜야 하는데 유기용매는 비등점(boiling point)이 낮은 특성상 액체로 존재하는 온도 영역이 좁고, 넓은 온도범위에서 온도를 변화시키는 과정에서 유기용매가 휘발하여 유기 용매와 유기재료의 성분비를 일정하게 유지하는 것이 사실상 불가능하다. 이러한 문제들에 의해 유기용매를 이 용한 재결정화 방법은 1회 공정으로 얻어낼 수 있는 순도 및 정제양에 한계가 있어, 승화정제를 위한 전처리 또 는 예비정제 방법으로 사용된다.

[0008]

전도성 유기재료를 유기용매에 용해시킨 후 재결정화하지 않고 용융시킨 후 결정화하여 정제하는 방법의 경우, 전도성 유기재료의 구조상 용융 온도가 높고, 결정화 후 정제된 결정만 분리하는 방법이 난해하여 공정상 어려 움이 있으며, 정제 과정에서 불순물이 혼입되기 쉬워, 역시 1회 공정으로 얻어낼 수 있는 순도 및 정제양에 한 계가 있다. 미국특허 제3,379,028호 등에 의하면 용매 하에서 공정을 진행하는 경우 용융 및 결정화 온도를 다 소 낮출 수 있다고 보고되고 있으나, 전도성 유기재료의 높은 용융 온도 및 결정화 온도를 생각할 때 이러한 방 법 역시 전도성 유기재료의 정제에 적용할 만큼 효과적이지 않다.

[0009]

이러한 이유로 유기재료의 결정화를 통한 정제방법은 99% 이상, 특히 99.9% 이상의 고순도가 요구되는 전도성 유기재료의 정제방법으로는 사용되지 않고 있으며, 전도성 유기재료의 정제방법을 개선하기 위한 연구는 대부분 기존의 승화정제법을 개선하는 방향, 가령 관 구조나 히터 배치 등 장치 구조를 개량하여 정제 수율을 향상시키 고자 하는 방향이나, 전도성 유기재료를 전처리 또는 예비정제한 후 승화정제하는 등의 방향으로 이루어지고 있 다. 그러나, 이러한 접근들은 종래의 정제방법이 가지고 있는 한계를 근본적으로 해결할 수 있는 방법은 아니어 서, 종래의 정제방법이 가지고 있는 다양한 문제점들을 해결하여 저비용의 간단한 공정에 의해 유기전자소자에 적용할 수 있는 수준으로 전도성 유기재료를 정제할 수 있는 새로운 방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010]

(특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1363241호

(특허문헌 0002) 미국특허 제3,379,028호

(특허문헌 0003) 한국공개특허공보 제2012-0061137호

(특허문헌 0004) 한국등록특허 제10-0624188호

비특허문헌

[0011]

(비특허문헌 0001) H.J.Wagner, et al., Journal of Materials Science, 17, 2781 (1982)

발명의 내용

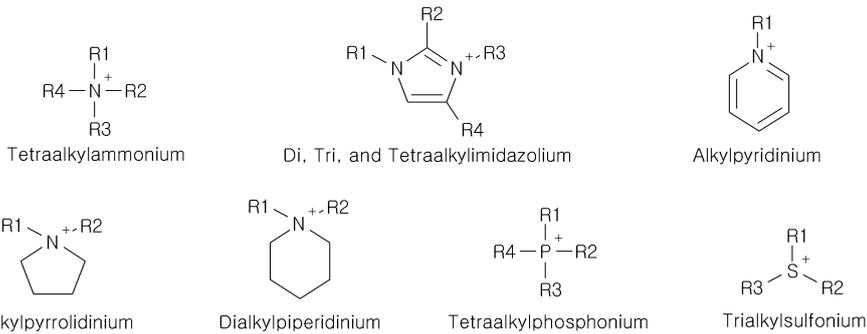
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기와 같은 종래의 정제방법이 가지고 있는 문제점을 해결할 수 있는 새로운 정제방법 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 하는 것으로, 구체적으로는 1회의 공정만으로도 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도 전도성 유기재료를 정제할 수 있는 정제방법 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한 본 발명은 정제 수율을 높이고, 장비를 대형화하지 않고도 상대적으로 짧은 시간에 많은 양의 전도성 유기재료를 정제할 수 있는 정제 방법 및 장치를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0014] 또한 본 발명은 정제 과정에서 불순물이 혼입되는 것을 최소화할 수 있는 정제 방법 및 장치를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0015] 또한 본 발명은 저비용으로 고순도의 전도성 유기재료를 효율적으로 정제할 수 있는 정제 방법 및 장치를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0016] 또한 본 발명은 정제 공정의 설계 및 제어가 용이하고 다양한 전도성 유기재료에 대응할 수 있는 정제 방법 및 장치를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0017] 또한 본 발명은 정제에 사용된 매질의 재사용이 가능한 정제 방법 및 장치를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일측면에 따른 유기재료 정제방법은, 정제하고자 하는 유기재료를 이온성 액체에 혼합하는 혼합 단계, 상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 제1 조건에서 용융시키는 용융 단계, 상기 이온성 액체 내에서 용융된 유기재료를 제2 조건에서 결정화시키는 결정화 단계 및 상기 결정화된 유기재료를 상기 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계를 포함하여, 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻으며, 상기 용융 단계 및 결정화 단계 중 하나 이상은 불활성 가스 분위기(atmosphere)에서 진행되는 것을 특징으로 한다. 이때 상기 불활성 가스는 N₂, Ar, He, Ne 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 상기 유기재료는 전도성 유기재료일 수 있으며, 상기 제1 조건 또는 제2 조건은 시간에 따라 변화하는 조건일 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 혼합 단계, 용융 단계, 결정화 단계 및 분리 단계를 1회 진행하는 것에 의해 정제된 유기재료의 순도는 99% 이상일 수 있다.
- [0020] 또한, 이온성 액체에 혼합된 상기 유기재료의 적어도 80% 이상이 용융되는 것일 수 있고, 상기 결정화된 유기재료는 상기 이온성 액체의 적어도 1 wt% 이상일 수 있다.
- [0021] 여기서 상기 용융 단계는 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 소정의 속도로 온도를 제1 온도까지 변화시켜 제1 시간 동안 유지하는 단계이고, 상기 결정화 단계는 상기 용융 단계 후 온도를 소정의 속도로 제2 온도까지 변화시켜 제2 시간 동안 유지하는 단계일 수 있다. 이때, 상기 제2 온도는 300℃ 이하일 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명의 일측면에 따른 유기재료 정제방법은, 상기 결정화 단계가 시드(seed)를 삽입한 상태에서 진행되는 것일 수 있고, 상기 분리 단계 이후에 상기 분리된 유기재료 결정의 표면 불순물을 제거하기 위한 스웨팅 공정을 더 진행할 수 있으며, 상기 용융 단계 및 상기 결정화 단계 사이에 용융되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링 단계를 더 진행할 수 있다. 또한, 이온성 액체로부터 분리된 상기 결정화된 유기재료를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 이온성 액체는 아래 [화학식 1]로 표현되는 양이온 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0024] [화학식 1]



[0025] (R1, R2, R3 및 R4은 탄소수 n개의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기)

[0026]

[0027] 또한, 상기 이온성 액체는 Cl^- , Br^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, AcO^- , CH_3COO^- , CF_3COO^- , $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $C_3F_7COO^-$, $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$, $C_4F_{10}N^-$, $C_2F_6NO_4S_2^-$, $C_2F_6NO_6S_2^-$, $C_4F_{10}NO_4S_2^-$, $CF_3SO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_2^-$, $C_4F_9SO_3^-$, PF_6^- , $C_2H_6NO_4S_2^-$, $C_3F_6NO_3S^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CH_3CH(OH)CO_2^-$ 중 적어도 하나의 음이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 측면에 따른 유기재료 정제장치는, 정제하고자 하는 유기재료 및 이온성 액체를 공급받아 두 물질을 혼합하는 혼합조, 상기 이온성 액체와 혼합된 유기재료를 상기 이온성 액체 내에서 용융시킨 후 결정화시키는 공정이 수행되는 용융/결정화조, 상기 용융/결정화조에 불활성 가스를 공급하기 위한 가스공급부, 상기 결정화된 유기재료를 상기 이온성 액체와 분리하는 분리조를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 이때, 상기 분리조에서 이온성 액체와 분리된 상기 결정화된 유기재료를 세척하기 위한 세척조 및 상기 세척된 유기재료를 건조하기 위한 건조조를 더 포함할 수 있고, 상기 분리조에서 유기재료와 분리된 이온성 액체를 정제하는 이온성 액체 정제조를 더 포함할 수 있다. 여기서, 상기 세척은 세척액으로 이루어지고, 상기 유기재료 세척에 사용된 세척액을 정제하기 위한 세척액 정제조를 더 포함할 수 있다.

[0030] 또한 본 발명의 다른 측면에 따른 유기재료 정제장치는, 상기 용융/결정화조에는 유기재료를 용융시키기 위한 용융조 및 용융된 유기재료를 결정화시키기 위한 결정화조가 구비되고, 상기 용융조 및 상기 결정화조 사이에는 용융되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링부가 구비될 수 있으며, 이온성 액체로부터 분리된 유기재료 결정의 표면 불순물을 제거하기 위한 스웨딩 공정부가 더 포함될 수도 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 유기재료 정제방법은, 정제하고자 하는 유기재료를 이온성 액체에 혼합하는 단계, 상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 결정화시키는 단계 및 상기 이온성 액체 내에서 결정화된 유기재료를 상기 이온성 액체로부터 분리하는 단계를 포함하여 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻으며, 적어도 상기 결정화시키는 단계는 불활성 가스 분위기에서 진행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 의하면, 이온성 액체 내에서 전도성 유기재료를 용융시킨 후 결정화하여 정제하는 방법을 사용함으로써, 종래의 정제방법이 가지고 있는 다양한 문제점들을 해결할 수 있는 효과가 있다.

[0033] 구체적으로는, 1회의 공정만으로도 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도로 전도성 유기재료를 정제할 수 있는 효과가 있다.

[0034] 또한 본 발명에 의하면, 정제 수율이 약 90% 이상으로 높고, 장비를 대형화하지 않고도 상대적으로 짧은 시간에 많은 양의 전도성 유기재료를 정제할 수 있는 효과가 있다.

[0035] 또한 본 발명에 의하면, 액상 공정을 사용할 뿐만 아니라 화학적으로 안정한 이온성 액체를 사용하므로 정제 과

정에서 불순물이 혼입되는 것을 최소화되는 효과가 있다.

[0036] 또한 본 발명에 의하면, 저비용으로 고순도의 전도성 유기재료를 효율적으로 정제할 수 있는 효과가 있다.

[0037] 또한 본 발명에 의하면, 액체로 존재하는 온도 범위가 넓고, 휘발성이 낮으며, 무수히 많은 조합이 가능한 이온성 액체를 사용함으로써, 정제 공정의 설계 및 제어가 용이하고 다양한 전도성 유기재료에 대응할 수 있는 효과가 있다.

[0038] 또한 본 발명에 의하면, 정제에 사용되는 매질인 이온성 액체의 물성 변화가 최대한 억제되는 불활성 분위기를 공정 가스 분위기로 사용함으로써, 정제에 사용된 이온성 액체의 재사용이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제 방법의 주요 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 유기재료 정제방법의 바람직한 온도 변화 곡선이다.

도 3은 본 발명에 따른 유기재료 정제 장치를 기능블럭 별로 도시한 개략적인 구성도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 정제 전 NPB의 주사전자현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 정제 전 NPB의 HPLC 순도 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1(결정화 온도 110℃)에 따른 정제 후 NPB의 주사전자현미경 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1(결정화 온도 110℃)에 따른 정제 후 NPB의 HPLC 순도 분석 결과이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1(결정화 온도 170℃)에 따른 정제 후 NPB의 주사전자현미경 사진이다.

도 9은 본 발명의 실시예 1(결정화 온도 170℃)에 따른 정제 후 NPB의 HPLC 순도 분석 결과이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1에 의해 얻어진 NPB 결정의 시차주사 열량측정(DSC) 결과이다.

도 11은 본 발명의 실시예 2(결정화 온도 110℃)에 따른 정제 후 NPB의 주사전자현미경 사진이다.

도 12는 본 발명의 실시예 2(결정화 온도 110℃)에 따른 정제 후 NPB의 HPLC 순도 분석 결과이다.

도 13은 본 발명의 실시예 2(결정화 온도 170℃)에 따른 정제 후 NPB의 주사전자현미경 사진이다.

도 14는 본 발명의 실시예 2(결정화 온도 170℃)에 따른 정제 후 NPB의 HPLC 순도 분석 결과이다.

도 15은 본 발명의 실시예 3에 따른 정제 전 Alq3의 주사전자현미경 사진이다.

도 16은 본 발명의 실시예 3에 따른 정제 후 Alq3의 주사전자현미경 사진이다.

도 17은 본 발명의 비교예에 따른 NPB의 온도에 따른 매크로 사진이다.

도 18은 본 발명의 비교예에 따른 NPB의 온도에 따른 시차주사 열량측정(DSC) 결과이다.

도 19는 본 발명의 실시예 4~6에 따른 정제 후의 주사전자현미경 사진이다.

도 20는 본 발명의 실시예 7~9에 따른 정제 후의 주사전자현미경 사진이다.

도 21은 열처리 가스 분위기에 따른 이온성 액체의 변색 정도를 관찰한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이하의 설명은 구체적인 실시예들을 포함하지만, 본 발명이 설명된 실시예들에 의해 한정되거나 제한되는 것은 아니다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

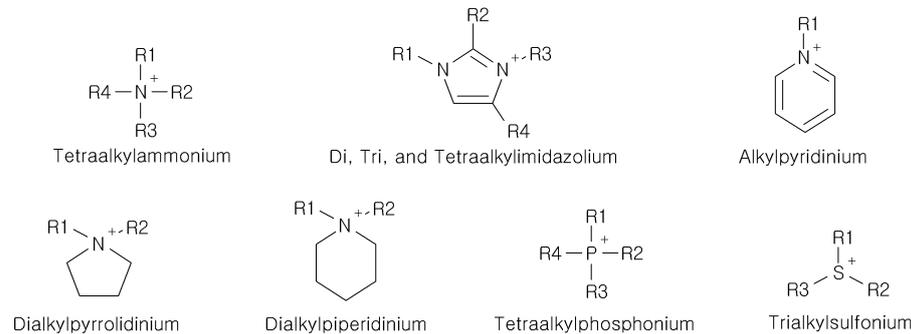
[0041] 본 발명에서 유기 전계 발광 소자 등의 유기 전자 소자의 원료로 사용될 수 있을 정도로 고순도의 전도성 유기 재료를 저비용, 고효율로 정제할 수 있는 새로운 정제방법에 대한 연구를 거듭하는 과정에서, 이온성 액체 내에서 전도성 유기재료를 용융시킨 후 결정화시키는 방법이 종래기술의 다양한 문제점들을 해결할 수 있는 방법이라는 점을 알아내어 본 발명에 이르게 되었다. 이는 용융 결정화 방법 등의 액상정제 방법이 이러한 목적에 적

합하지 않아 승화정제법이 일반적으로 사용되고 있는 해당 기술분야의 기술현실 및 통상적인 인식에 반하는 것이다.

[0042] 본 발명에 따른 전도성 유기재료 정제 방법은 이온성 액체(ionic liquid)에 정제하고자 하는 전도성 유기재료를 혼합한 다음 제1 조건에서 전도성 유기재료를 용융시킨 후 제2 조건에서 결정화시키는 과정을 통해 전도성 유기재료에 포함된 불순물을 분리하여 정제하는 것을 특징으로 하는 것이다. 여기서 제1 및 제2 조건은 온도, 압력, 공정 가스 분위기 등의 공정 조건을 의미한다.

[0043] 이온성 액체는 이온만으로 구성된 액체를 말하며, 일반적으로 거대 양이온과 보다 작은 음이온으로 이루어져 있는 넓은 의미의 용융염(molten salt)으로서, 특별히 한정하는 것은 아니나 이온성 액체를 구성하는 양이온으로는 다음 [화학식 1]의 양이온이 사용될 수 있다. [화학식 1]에서 R1, R2, R3 및 R4은 탄소수 n개의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기 일 수 있다.

[0044] [화학식 1]



[0045] 또한, 양이온과 함께 이온성 액체를 구성하는 음이온은 Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, AcO⁻, CH₃COO⁻, CF₃COO⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻, C₄F₉SO₃⁻, C₃F₇COO⁻, (CF₃SO₂)(CF₃CO)N⁻, C₄F₁₀N⁻, C₂F₆NO₄S₂⁻, C₂F₆NO₆S₂⁻, C₄F₁₀NO₄S₂⁻, CF₃SO₂⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₂⁻, C₄F₉SO₃⁻, PF₆⁻, C₂H₆NO₄S₂⁻, C₃F₆NO₃S⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, CH₃CH(OH)CO₂⁻ 등의 음이온 중 하나 일 수 있다.

[0047] 이온성 액체는 그 구조적 특징으로 인해 낮은 융점을 가지며 증기압이 매우 낮아 넓은 온도 범위에서 안정한 액체로 존재하는 특성이 있다. 또한, 열적 안정성 및 이온 전도성이 뛰어나고, 친수성 및 소수성의 다양한 유기물, 무기물, 고분자 물질들을 녹일 수 있으며, 휘발성이 낮고 난연성이며 폭발성도 낮아 일반 유기용매에 비해 친환경적인 물질이다.

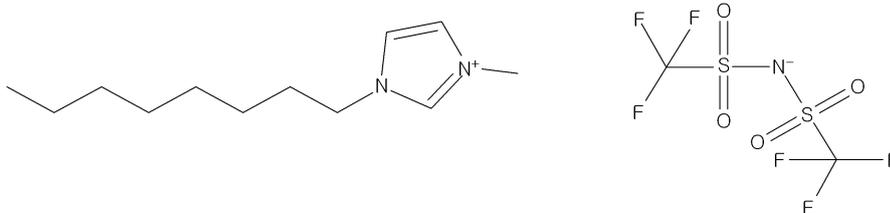
[0048] 도 1은 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 전도성 유기재료 정제 방법의 주요 흐름도이다. 도 1은 필수적인 단계들만을 도시한 것으로, 이외에도 부가적인 단계들이 포함될 수 있음은 물론이다.

[0049] 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 전도성 유기재료 정제 방법을 설명하면, 정제하고자 하는 전도성 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계(S10), 제1 조건에서 이온성 액체 내의 전도성 유기재료를 용융시키는 용융 단계(S20), 제2 조건에서 용융된 전도성 유기재료를 결정화시키는 결정화 단계(S30), 결정화된 전도성 유기재료를 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계(S40)를 포함한다.

[0050] 보다 구체적으로 설명하면, 우선 전도성 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계(S10)는, 불순물이 포함된 전도성 유기재료를 그 정제에 적합한 이온성 액체 내에 넣고 혼합하는 단계이다. 이때 고체 상태의 전도성 유기재료가 이온성 액체와 보다 균일하게 혼합될 수 있도록 자성바(magnetic bar)를 이용한 스테어링(stirring) 등의 혼합 방법을 사용할 수 있다. 전도성 유기재료는 본 발명에 따른 방법을 사용하여 정제하고자 하는 유기재료로서, 그 물질을 구체적으로 제한하는 것은 아니나 유기 전계 발광 소자의 전자 주입층, 전자 전달층, 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층, 유기 광전 변환 소자의 광 흡수층, 유기 반도체 소자의 유기 반도체층 등에 사용되는 전도성 유기재료인 것이 바람직하다.

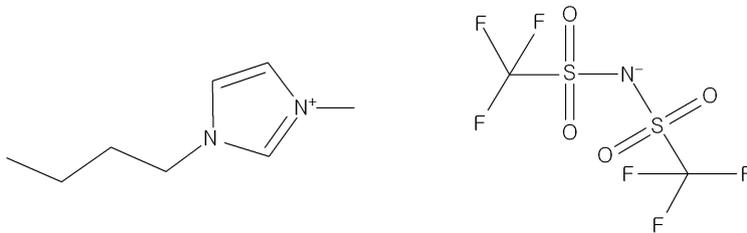
[0051] 또한 이온성 액체는 정제 대상인 전도성 유기재료에 따라 적절히 선택될 수 있는데, 특히 긴 알킬 치환기를 갖는 이미다졸륨 기반의 이온성 액체가 본 발명의 이온성 액체로 특히 적합하다. 예를 들어 아래 [화학식 2]의 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술포닐이미이드[1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide](이하 '[Oim][TFSI]')으로 약칭함)이나 [화학식 3]의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술포닐이미이드[1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide](이하 '[Bmim][TFSI]')으로 약칭함) 등이 사용될 수 있다.

[0052] [화학식 2]



[0053]

[0054] [화학식 3]



[0055]

[0056] 이온성 액체는 양이온과 음이온의 조합에 의해 이론적으로는 10^{18} 에 이르는 무수한 조합이 가능하므로 다양한 전도성 유기재료에 대응할 수 있다. 즉, 정제하고자 하는 전도성 유기재료에 따라 그 정제에 적합한 특성을 갖는 이온성 액체를 선택하여 사용하는 것이 가능하다. 또한, 상업적으로 사용되는 전도성 유기재료, 특히 유기 전계 발광 소자용 전도성 유기재료는 대부분 유사한 기본구조 및 극성을 가지고있고 이러한 기본구조를 바탕으로 일부분의 반응기가 치환된 구조여서 비슷한 결정화 거동이 나타나므로, 굳이 다양한 이온성 액체를 설계하지 않더라도 [Oim][TFSI]나 [Bmim][TFSI] 등 일부 이온성 액체를 이용하여 공정 조건을 최적화하는 방법으로 본 발명에 따른 정제방법은 다양한 전도성 유기재료의 정제에 사용될 수 있다.

[0057] 전도성 유기재료와 이온성 액체를 혼합한 후에는 제1 조건에서 이온성 액체 내의 전도성 유기재료를 용융시키는 용융 단계(S20)를 수행한다. 여기서 제1 조건이란 제1 온도, 제1 압력 및 제1 가스 분위기 조건 등 이온성 액체 내에서 전도성 유기재료를 용융시키는 공정 조건을 의미하며, 어느 하나의 고정된 조건이 아닌 시간에 따라 변화되는 조건일 수도 있다. 예를 들어 전도성 유기재료와 이온성 액체를 혼합한 후 제1 온도로 소정 시간 유지하면서 전도성 유기재료를 용융시킬 수도 있으나, 소정 속도로 온도를 변화시키면서 용융시킬 수도 있다.

[0058] 용융 결정화를 위해서는 이온성 액체 내에서 전도성 유기재료가 우선 용융되어야 하므로, 높은 정제 수율을 위해 제1 조건은 이온성 재료 내에 혼합된 전도성 유기재료의 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 실질적으로 전량 용융되는 조건으로 설정될 수 있으며, 이는 전도성 유기재료가 전량 용융되기에 충분한 고온으로 제1 온도 조건을 설정하는 것에 의해 달성될 수 있다.

[0059] 용융 단계(S20) 후에는 이온성 액체 내에서 용융된 전도성 유기재료를 제2 조건에서 결정화시키는 결정화 단계를 수행한다(S30). 여기서 제2 조건이란 제2 온도, 제2 압력 및 제2 가스 분위기 조건 등 이온성 액체 내에서 용융된 전도성 유기재료를 결정화시키는 공정 조건을 의미하며, 어느 하나의 고정된 조건이 아닌 시간에 따라 변화되는 조건일 수도 있다.

[0060] 제2 조건은 제1 조건과 온도, 압력, 가스 분위기 중 적어도 어느 하나가 상이한 조건일 수 있으며, 압력 및 가스 분위기는 동일하고 온도가 상이한 조건인 것이 바람직하다. 가스 분위기 및 압력을 동일하게 하고 온도를

변화시키는 경우, 제2 온도는 제1 온도보다 낮은 온도일 수 있으나, 실시예를 통해 후술되는 바와 같이 결정화 온도가 높을수록 고품질의 결정 성장 및 고순도의 정제 효과가 나타나므로, 제2 온도는 제1 온도보다 높은 온도인 것이 바람직하다. 즉, 제1 온도에서 전도성 유기재료의 용융이 일어나고, 더 높은 온도인 제2 온도로 승온하여 용융된 유기재료의 결정화가 진행될 수 있으며, 이 과정에서 용융되었던 전도성 유기재료가 불순물이 배제된 상태의 고순도 결정으로 석출되므로, 후술하는 분리 단계(S40)를 통해 고순도로 정제된 전도성 유기재료를 얻을 수 있다.

[0061] 한편, 이상의 설명에서는 온도를 변화시켜 전도성 유기재료를 용융시키고 결정화시키는 예를 설명하였으나, 온도 대신 압력을 변화시키거나 온도와 압력을 모두 변화시키는 것에 의해 전도성 유기재료의 용융 및 결정화를 유도할 수도 있다. 또한, 결정화 단계(S30)는 결정의 핵생성을 보다 용이하게 하기 위해 결정 시드(seed)를 삽입한 상태에서 진행할 수 있다. 이때 결정 시드는 정제 대상인 고순도 유기재료와 동일한 물질의 고순도 결정인 것이 바람직하다.

[0062] S30 단계에서 불순물과 분리된 고순도의 전도성 유기재료 결정이 형성되므로, 불순물을 포함한 이온성 액체로부터 결정화된 전도성 유기재료를 분리하게 되면 고순도로 정제된 전도성 유기재료를 취득할 수 있다(S40). 이온성 액체로부터 전도성 유기재료 결정을 분리하는 방법은 전도성 유기재료의 결정 크기를 고려하여 전도성 유기재료 결정만을 걸러낼 수 있는 필터를 이용하는 등의 방법을 사용할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니며 다양한 방법이 사용될 수 있음은 자명하다.

[0063] 도 1에는 S40 단계까지만 도시하였으나, 이온성 액체로부터 분리된 전도성 유기재료를 세척한 후 건조하는 공정이 더 수행될 수 있으며, 정제된 전도성 유기재료 결정의 표면에 포함된 불순물을 제거하기 위하여 적정 온도로 가열하거나 표면 부분만 살짝 용융시키는 등의 스웨팅 공정을 더 진행할 수 있다. 또한, 이온성 액체에 혼합된 전도성 유기재료가 용융 단계(S20)에서 전량 용융되지 않고 일부가 용융되지 않은 상태에서 결정화 단계(S30)가 진행되는 경우, 분리 단계(S40)에서 용융되지 않은 저순도 유기재료가 고순도 결정과 섞일 수 있으므로, 용융 단계(S20) 및 결정화 단계(S30) 사이에 용융되지 않은 전도성 유기재료를 걸러내기 위한 필터링 단계를 더 진행할 수 있다.

[0064] 전도성 유기재료가 용융될 정도의 고온에서는 일반 유기용매의 경우 휘발성이 강하여 안정한 액체상으로 존재하지 않는 경우가 많고, 액체로 존재하더라도 전도성 유기재료와의 비율이 일정하게 유지되지 않으며, 전도성 유기재료와의 반응 등으로 인한 불순물 혼입으로 유기 전자 소자에서 요구되는 수준의 고순도 정제는 이루어지지 않는다. 용매를 사용하지 않고 전도성 유기재료 단독으로 용융하여 결정화를 유도하는 경우에는 정제된 결정을 분리해내는 것이 용이하지 않고 기상으로부터의 불순물 혼입을 막을 수 없어, 역시 유기전자소자에서 요구되는 고순도 정제는 달성할 수 없다.

[0065] 반면 이온성 액체는 액체로 안정하게 존재하는 온도 범위가 넓어 전도성 유기재료의 용융 온도에서도 그 특성이 변하지 않고, 증기압이 매우 작아 전도성 유기재료와의 비율도 일정하게 유지되며, 화학적으로 안정하여 전도성 유기재료 결정 내에 불순물로 혼입되는 양도 무시할만한 수준이다. 특히 본 연구에 의하면 결정화를 진행하는 제2 온도가 높을수록 고순도의 결정을 얻을 수 있는데, 이온성 액체는 고온까지 안정한 액체로 존재하므로 이온성 액체 내에서 전도성 유기재료의 용융 결정화를 진행하게 되면 상대적으로 높은 온도에서 결정화 단계를 진행할 수 있어 고순도의 정제가 가능한 효과가 있다. 즉, 전도성 유기재료를 혼합하여 용융 온도까지 승온시키고 결정화 온도로 변화시키는 극히 단순한 1회의 공정을 통해 대량의 고순도 전도성 유기재료 정제가 가능하며, 이는 일반 유기용매 또는 용매가 없는 용융 결정화에 의해서는 기대할 수 없는 특성이다.

[0066] 도 2는 본 발명에 따른 유기재료 정제방법의 바람직한 온도 변화 곡선으로, 이온성 액체에 전도성 유기재료를 혼합한 후 소정의 속도로 제1 온도(T1)까지 승온하여 일정 시간(t2-t1) 유지함으로써 전도성 유기재료를 용융시킨다. 제1 온도는 전도성 유기재료 및 이온성 액체의 조합에 따라 전도성 유기재료가 가급적 전량 용융될 수 있을 정도의 온도로 설정할 수 있으며, 이온성 액체 내에서 용융시키는 것에 의해 전도성 유기재료의 용융 온도를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 정제 전의 전도성 유기재료에는 저품질의 초기 결정이 포함되어 있을 수 있으므로 제1 온도(T1)로 유지시키는 시간은 초기 결정을 포함한 전도성 유기재료가 전량 용융될 수 있도록 충분한 시간으로 설정하는 것이 바람직하다.

- [0067] 제1 온도(T1)에서의 유지 시간이 종료된 후에는 결정화 온도인 제2 온도(T2)까지 소정 속도로 승온시키고, 제2 온도(T2)에서 일정 시간(t_4-t_3) 유지시킨다. 이때 제2 온도(T2)에 따라 결정이 성장하는데 필요한 시간 및 성장된 결정의 형상은 각각 다르며, 결정의 순도도 차이가 나게 된다. 고순도의 결정이 형성되도록 하기 위해서는 제2 온도(T2)가 가급적 높은 것이 바람직하다. 한편 제2 온도(T2)에서 유지되는 동안 용융된 전도성 유기재료 결정의 핵생성 및 결정 성장이 진행되게 되므로, 제2 온도(T2)에서 유지시키는 시간은 용융된 전도성 유기재료가 대부분 결정화될 수 있을 정도로 충분한 시간으로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0068] 제2 온도(T2)에서 결정화를 진행한 후에는 소정의 속도로 온도를 내려 분리 단계(S40)을 진행할 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 유기재료 정제방법을 도 2의 온도 변화 곡선으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐이며, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니다. 예를 들어, 전도성 유기재료의 용융을 위해 제1 온도에서 일정 시간 유지하는 대신, 소정의 속도로 제2 온도까지 승온시키는 과정에서 용융되도록 할 수도 있으며, 이 경우 승온 속도는 상대적으로 작게 하는 것이 좋다. 또한, 도 2에서는 제2 온도가 제1 온도보다 높은 것으로 도시하였으나 제2 온도는 제1 온도보다 낮은 온도일 수도 있으며, 제2 온도에서 일정 시간 유지하는 대신 소정의 속도로 온도를 변화시키는 과정에서 결정화가 이루어지도록 할 수도 있다. 혼합 단계(S10) 및 분리 단계(S40)가 이루어지는 온도도 상온으로 한정하는 것은 아니며, 예를 들어 제1 온도(T1)에서 이온성 액체에 전도성 유기재료를 혼합할 수도 있다.
- [0070]
- [0071] 이상 설명한 본 발명에 따른 유기재료 정제방법에 의하면, 이온성 액체 내에 전도성 유기재료를 혼합하여 용융 및 결정화시킨 후 걸러내기만 하면 되므로, 저비용의 간단한 공정으로 전도성 유기재료를 정제할 수 있다. 특히, 실시예를 통해 설명하는 바와 같이, 본 발명에 따른 정제방법에 의하면 1회의 공정만으로도 대략 99.9%에 이를 정도의 고순도 정제가 가능하다. 본 발명에 따른 정제방법에 의해 종래의 정제방법에 의해서는 얻을 수 없는 이러한 고순도 정제가 가능한 이유는, 승화정제법과는 달리 정제공정이 액상에서 이루어지므로 전도성 유기재료에 분위기 중에 존재하는 불순물이 혼입되기 어렵다는 점 외에도, 이온성 액체가 화학적으로 안정하여 전도성 유기재료의 불순물로 작용하지 않는다는 점, 이온성 액체 내에서 용융 결정화를 진행할 경우 상대적으로 낮은 온도에서 용융 및 결정화가 일어나고 이온성 액체가 상대적으로 고온까지 액상으로 안정하여 결과적으로 고품질의 결정화가 가능한 고온에서 결정화 단계를 진행할 수 있다는 점 등이 원인으로 예상된다.
- [0072] 또한, 이온성 액체를 이용한 이와 같은 공정은 상압 또는 저진공에서 단시간에 이루어질 수 있고 원 재료의 손실이 거의 없어 정제 수율도 90% 이상으로 높으므로, 고진공에서 상대적으로 장시간이 소요되며 정제 수율이 70% 이하로 낮은 승화정제법 대비 비용 효율이 우수하며, 장비를 대형화하지 않고도 짧은 시간 내에 대량 정제가 가능하다는 점 등 소요 비용 측면에서 장점이 있다.
- [0073] 정제 조건의 설계 및 제어의 용이성 측면에서도 본 발명은 유리한 효과가 있다. 즉, 일반 유기용매는 휘발성이 크기 때문에, 용융 결정화에 고온이 필요한 전도성 유기재료에는 적용하기 곤란하고, 승온되는 과정에서 유기용매가 휘발되어 설계한 대로 공정이 이루어지지 않는 반면, 이온성 액체는 대부분의 전도성 유기재료 정제에 대응이 가능하고 넓은 온도 범위에서 액체상으로 존재할 뿐만 아니라 화학적으로 안정하여 이온성 액체와 전도성 유기재료의 혼합비가 승온 과정에서도 사실상 동일하게 유지된다.
- [0074] 도 3은 본 발명에 따른 전도성 유기재료 정제 방법을 수행하기 위하여 구성할 수 있는 정제 장치의 예를 기능블럭 별로 도시한 구성도이다. 도 3을 참조하여 설명하면 본 발명에 따른 정제 장치는, 유기재료 공급조 및 이온성 액체 공급조로부터 각각 정제하고자 하는 유기재료 및 이온성 액체를 공급받아 두 물질을 혼합하는 혼합조를 구비하고, 혼합된 유기재료 및 이온성 액체를 용융하고 결정화하는 공정이 수행되는 용융/결정화조를 구비한다. 이때 용융/결정화조에는 측정부가 연결되어 온도, 압력 등의 조건을 측정할 수 있으며, 가스공급부 및 배기부가 연결되어 용융 및 결정화가 진행되는 공정 가스 분위기를 조절할 수 있도록 되어 있다. 또한 도시하지는 않았으나 용융/결정화조에는 진공펌프가 연결되어 가스공급부로부터 제공되는 분위기 가스를 배기하고 용융 및 결정화가 진행되는 압력을 조절할 수 있도록 할 수 있으며, 이때 진공펌프는 배기부에 포함될 수 있다. 도 3에는 용융/결정화조가 하나의 구성인 것처럼 도시되어 있으나, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니며 용융/결정화조 내에 용융이 진행되는 용융조 및 결정화가 진행되는 결정화조가 구분되어 구비되어 있는 것일 수 있다. 이때, 용융조와 결정화조 사이에는 용융되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링부가 구비되어 있는 것이 바람직하다.
- [0075] 결정화된 유기재료는 분리조에서 이온성 액체와 분리되어 세척조로 이송되며, 유기재료와 분리된 이온성 액체는

이온성 액체 정제소에서 내부에 포함된 불순물들을 제거하고 이온성 액체 공급조로 재순환될 수 있다. 또한, 세척조로 이송된 유기재료는 세척액 투입조로부터 공급된 세척액을 이용해 세척되어 건조조에서 건조됨으로써 최종 정제된 유기재료가 되며, 사용된 세척액은 세척액 정제소에서 정제되어 세척액 투입조로 재순환될 수 있다.

[0076] 또한, 도 3에는 도시되어 있지 않으나, 본 발명에 따른 정제장치에는 이온성 액체로부터 분리된 유기재료 결정의 표면 불순물을 제거하기 위한 스웨팅 공정부가 더 포함될 수 있으며, 전체 공정 중 적어도 일부 공정을 사용자에 의해 입력된 공정 레시피에 따라 제어하는 제어부가 더 포함될 수 있다.

[0077] 도 3은 본 발명에 따른 정제 장치를 기능블럭으로 도시한 것이므로 실제 장치의 구성과 상이할 수 있으며, 복수의 기능들이 실제로는 하나의 구성에서 이루어질 수 있다. 예를 들어 유기재료 공급조 또는 이온성 액체 공급조를 별도로 구비하지 않고 혼합조에 유기재료 또는 이온성 액체가 직접 투입되도록 구성될 수 있으며, 건조조를 별도로 구비하는 대신 세척조 내에서 건조까지 이루어지도록 장치를 구성할 수도 있다. 또한, 도 3에 개시된 기능블럭들은 본 발명에 따른 유기재료 정제장치에 모두 구비되어 있어야 하는 것은 아니며, 가령 이온성 액체 정제조나 세척액 정제조 등은 생략될 수 있는 선택적 구성으로 이해되어야 한다. 생산성 향상을 위해서는 각 기능블럭들을 인라인으로 배치하여 공정들이 순차적으로 진행될 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

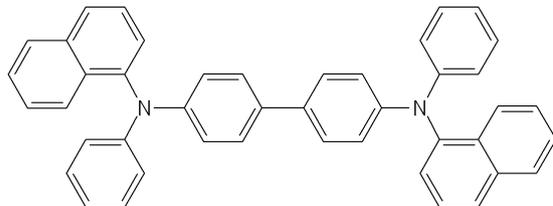
[0078] 1. 이온성 액체 내에서의 정제 결과

[0079] 이하 본 발명에 따라 이온성 액체를 이용하여 전도성 유기재료를 정제한 결과를 실시예 및 비교예를 통해 설명한다.

[0080] <실시예 1>

[0081] 실시예 1은 유기 전계 발광 소자의 재료로 사용되는 전도성 유기재료인 N,N'-bis-(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (이하 'NPB'로 약칭함)를 [Oim][TFSI] 이온성 액체를 이용하여 정제한 예이다. NPB의 화학식을 아래 [화학식 4]에 나타내었다.

[0082] [화학식 4]



[0083]

[0084] 도 4 및 도 5는 각각 정제 전의 저순도 NPB의 주사전자현미경 사진 및 HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 순도 분석 결과이다. 도 4, 5에서 확인되는 바와 같이, 정제 전 NPB 입자의 형상은 1~2 μm 정도의 무정형 형상이었으며, 순도는 82.4%의 저순도였다.

[0085] 정제 전의 저순도 NPB를 분쇄하여 [Oim][TFSI] 이온성 액체에 2 wt%의 혼합비로 혼합한 후(이온성 액체 / NPB = 0.5 / 0.01 g), 아르곤(Ar) 가스 분위기로 유지되는 열처리실에서 상온부터 110℃까지 5℃/min의 속도로 승온하면서 NPB를 용융시킨 후 110℃에서 1시간 동안 유지하면서 결정화를 유도하였다. 그 다음 다시 상온까지 0.5℃/min의 속도로 서냉한 후, 형성된 NPB 결정을 필터를 이용하여 이온성 액체로부터 분리하여 이소프로필알콜(IPA)로 세척하고 50℃ 오븐에서 1시간 동안 건조함으로써 최종 정제된 NPB의 결정을 얻었다. 이렇게 얻어진 결정의 형상은 주사전자현미경을 이용해 확인하였고, HPLC로 그 순도를 확인하였다(도 6, 7).

[0086] 또한, 결정화 온도에 따른 영향을 확인하기 위해 170℃까지 5℃/min의 속도로 승온하면서 NPB를 용융시킨 후 170℃에서 1시간 동안 유지하면서 결정화를 유도한 샘플도 준비하였으며, 결정화 온도를 제외한 다른 공정 조건은 모두 동일하였다. 170℃에서 결정화시킨 결정의 형상에 대한 주사전자현미경 사진 및 HPLC 순도 데이터도 도 8, 9에 각각 나타내었다.

[0087] 도 6 및 도 8의 주사전자현미경 사진으로부터, 상대적으로 낮은 온도인 110℃에서 결정화시킨 경우 10~20 μ m 내외의 타원형의 막대상 결정이 형성되었으며, 상대적으로 높은 온도인 170℃에서 결정화시킨 경우 30~40 μ m 내외로 더 큰 균일한 막대상으로 결정화가 이루어졌음을 알 수 있었다. 또한, 도 7 및 도 9의 HPLC 순도 데이터로부터, 결정화 온도가 110℃ 및 170℃인 경우 각각 99.80% 및 99.92%에 이르는 고순도 NPB가 얻어졌음이 확인되었다. 즉, 본 발명의 정제 방법에 의할 경우, 정제된 결정의 순도가 결정화 온도에 따라 다소 차이는 있으나, 단 1회의 간단한 정제 공정을 통해 99.9% 이상의 고순도 NPB를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0088] 도 10은 이렇게 얻어진 NPB 결정의 시차주사 열량측정(DSC; differential scanning calorimetry) 결과이다. 측정에는 DSC Q20(TA instruments)을 사용하였으며, 질소 퍼지 가스 하에서 10℃/min 가열 속도로 측정하였다. 두 샘플 모두 약 240℃ 부근에서 강한 흡열(endothermic) 피크가 나타나는 것으로부터 정제된 NPB 결정이 이 온도에서 용융된다는 것을 알 수 있었으며, 170℃에서 결정화시킨 샘플의 피크가 110℃에서 결정화시킨 샘플의 피크보다 반각폭이 작고 면적이 큰 것으로부터 더 고온에서 결정화시킬수록 결정의 질이 우수하고 더 많은 양의 결정이 형성된다는 것을 알 수 있다. 이는 결정화 온도가 더 높을수록 더 큰 크기의 결정이 형성되고 정제된 결정의 순도도 더 높게 나타난 도 6 내지 도 9의 결과와 일치하는 결과이다.

[0089] <실시예 2>

[0090] 실시예 2는 유기재료인 NPB를 [Bmim][TFSI] 이온성 액체를 이용하여 정제한 예이다. 실시예 1과 비교하면 이온성 액체가 [Omim][TFSI]에서 [Bmim][TFSI]으로 바뀌었을 뿐, 나머지 공정 조건은 동일하게 진행하였다.

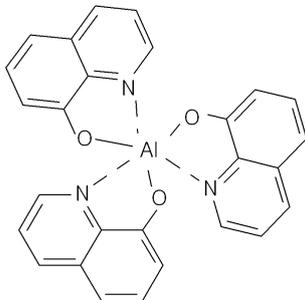
[0091] 110℃ 및 170℃에서 결정화시킨 NPB 결정의 주사전자현미경 사진 및 HPLC 순도 데이터를 각각 도 11 내지 도 14에 나타내었다.

[0092] 도 11 및 도 13의 주사전자현미경 사진으로부터, 상대적으로 낮은 온도인 110℃에서 결정화시킨 경우 10~20 μ m 내외의 원형의 판상구조 결정이 형성되었으며, 상대적으로 높은 온도인 170℃에서 결정화시킨 경우 30~40 μ m 내외의 균일한 막대상으로 결정화가 이루어졌음을 알 수 있었다. 또한, 도 12 및 도 14의 HPLC 순도 데이터로부터, 결정화 온도가 110℃ 및 170℃인 경우 각각 99.67% 및 99.83%에 이르는 고순도 NPB가 얻어졌음이 확인되었다. 즉, 본 발명의 정제 방법에 의할 경우, 실시예 1과는 다른 이온성 액체인 [Bmim][TFSI]를 사용하더라도, 단 1회의 간단한 정제 공정을 통해 99.8% 이상의 고순도 NPB를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0093] <실시예 3>

[0094] 실시예 3은 유기 전계 발광 소자의 재료로 사용되는 전도성 유기재료인 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (이하 'Alq3'로 약칭함)를 [Omim][TFSI] 이온성 액체를 이용하여 정제한 예이다. 실시예 1과 비교하면 유기재료가 NPB에서 Alq3로 바뀌었을 뿐, 나머지 공정 조건은 동일하게 진행하였다. Alq3의 화학식을 아래 [화학식 5]에 나타내었다.

[0095] [화학식 5]



[0096]

[0097] 도 15는 정제 전의 저순도 Alq3의 주사전자현미경 사진이고, 도 16은 결정화 온도 170℃로 정제한 고순도 Alq3 결정의 주사전자현미경 사진이다. 도 15, 16로부터 본 발명에 따른 정제방법에 의해 5 ~ 10 μ m 내외의 균일한 주머니상의 결정이 얻어졌음을 알 수 있었다. 또한 HPLC 분석결과(미도시) 실시예 1의 NPB의 경우와 유사한 수

준으로 고순도의 Alq3 결정이 얻어졌음이 확인되었다.

[0098]

<비교예>

[0099]

비교를 위해 이온성 액체에 혼합하지 않은 정제 전 NPB를 아르곤(Ar) 가스 분위기로 유지되는 열처리로에 넣고, 상온부터 5°C/min의 속도로 승온하면서 용융 및 결정화 진행 여부를 관찰하였다. 도 17의 매크로 사진으로부터 이온성 액체에 혼합하지 않은 NPB의 경우 160°C 이상의 고온에서 용융이 진행됨을 알 수 있었다. 이는 [Oimim][TFSI] 또는 [Bmim][TFSI] 이온성 액체에 혼합한 경우 약 85°C 정도의 저온에서 용융이 이루어지는 것과 비교하면, 매우 높은 온도였다.

[0100]

또한, 이온성 액체에 혼합하지 않은 NPB의 경우 결정화는 관찰되지 않았는데, 도 18의 시차주사 열량측정(DSC; differential scanning calorimetry) 결과를 보면 약 140°C 부근에서 초기 결정의 약한 용융 피크가 나타날 뿐 250°C까지 결정화 피크는 나타나지 않았다. 이러한 결과에 의하면, 이온성 액체를 사용하지 않는 경우 용융 결정화에 의한 고순도 정제는 어렵다는 것을 확인할 수 있다.

[0101]

2. 용융 및 결정화 가스 분위기에 따른 정제 효과

[0102]

이하 본 발명에 따라 이온성 액체를 이용하여 전도성 유기재료를 정제함에 있어서, 용융 및 결정화 진행 시 공정 가스 분위기가 미치는 영향을 실시예들을 통해 설명한다.

[0103]

<실시예 4~6>

[0104]

실시예 4~6은 유기 전계 발광 소자 증착장치에서 회수한 캡핑층(CPL) 물질을 [Oimim][TFSI] 이온성 액체에 8wt% 혼합한 후 상온에서 240°C까지 5°C/min의 속도로 승온하여 1시간 유지한 후 상온까지 동일 속도로 서냉하여 결정화하는 과정을 통해 정제한 예로서, 공정 가스 분위기를 실시예 4는 산소(O₂), 실시예 5는 아르곤(Ar), 실시예 6은 질소(N₂)로 하여 진행하였다.

[0105]

도 19는 실시예 4~6에 따라 정제된 결정의 주사전자현미경 사진으로, 도 19(a)~도 19(c)가 각각 실시예 4~6에 해당하는 결과이다. 공정 가스 분위기에 따라 결정 형상 및 품질이 다소 차이가 있었으며, 모든 공정 가스 분위기에서 결정이 크게 성장하여 결정화에 따른 고순도 정제가 이루어졌음을 확인할 수 있었으나 산소 분위기에서 진행한 실시예 4의 경우 아르곤이나 질소 분위기에서 진행한 실시예 5, 6와 비교할 때 결정 표면에 미세한 입자들이 관찰되었다. 이러한 입자들은 고순도로 정제된 결정입자와는 다른 것으로 용융 과정에서 미처 용융되지 않은 비정질일 수 있으며, 이로부터 용융 및 결정화 공정이 진행되는 공정 가스 분위기를 아르곤이나 질소 등의 불활성 가스 분위기로 하는 것이 정제 순도 측면에서 더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0106]

<실시예 7~9>

[0107]

실시예 7~9는 유기 전계 발광 소자 증착장치에서 회수한 전자수송층(ETL) 물질을 [Bmim][TFSI] 이온성 액체에 8wt% 혼합한 후 상온에서 240°C까지 5°C/min의 속도로 승온하여 1시간 유지한 후 상온까지 동일 속도로 서냉하여 결정화하는 과정을 통해 정제한 예로서, 공정 가스 분위기를 실시예 7은 산소(O₂), 실시예 8은 아르곤(Ar), 실시예 9는 질소(N₂)로 하여 진행하였다.

[0108]

도 20은 실시예 7~9에 따라 정제된 결정의 주사전자현미경 사진으로, 도 20(a)~도 20(c)가 각각 실시예 7~9에 해당하는 결과이다. 공정 가스 분위기에 따라 결정 형상 및 품질이 다소 차이가 있었으며, 산소 분위기에서 진행한 실시예 7의 경우 아르곤이나 질소 분위기에서 진행한 실시예 8, 9와 비교할 때 다소 작고 군집되어 완벽하게 성장하지 못한 결정의 형상이 관찰되었다. 이로부터 용융 및 결정화 시 아르곤이나 질소 등의 불활성 가스 분위기에서 진행하는 것이 정제 순도 측면에서 더 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

[0109]

유기재료와 이온성 액체가 동일함에도 가스 분위기에 따라 실시예 4~9와 같은 차이가 나는 이유를 확인하기 위해 이온성 액체를 고온에서 열처리하였을 때 가스 분위기에 따라 어떠한 차이가 있는지 평가하였으며, 그 결과

를 도 21에 나타내었다. 이온성 액체로는 [Oimim][TFSI]과 [Bmim][TFSI]을 사용하였으며, 열처리는 210℃에서 1시간 동안 진행하였고, 이때 가스 분위기는 산소, 아르곤 및 질소로 조절하였다. 도 21(a)~(c)는 [Oimim][TFSI] 이온성 액체에 대한 결과로, 순차적으로 산소, 아르곤 및 질소 분위기에서 열처리한 결과이다. 도면으로부터, 산소 분위기를 사용한 도 21(a)의 경우 아르곤이나 질소와 같은 불활성 가스 분위기를 사용한 경우에 비해 이온성 액체가 심하게 변색된 것을 알 수 있다. 이러한 변색은 이온성 액체의 물성 변화를 의미하고, 이온성 액체의 물성 변화는 전도성 유기재료의 용융 및 결정화 거동에 영향을 미치므로 본 발명에 따른 정제 방법에 있어서 바람직한 현상이라고는 할 수 없다. 산소 분위기에서 가장 심하게 변색된 이러한 결과는 실시예 4-6의 결과와도 그 경향이 일치하는 것이다.

[0110] 도 21(d)~(f)는 [Bmim][TFSI] 이온성 액체에 대한 결과로, 순차적으로 산소, 아르곤 및 질소 분위기에서 가열한 결과이다. [Oimim][TFSI] 이온성 액체보다는 다소 나은 결과를 보이지만, 역시 산소 분위기를 사용한 도 21(d)의 경우 아르곤이나 질소와 같은 불활성 가스 분위기를 사용한 경우에 비해 이온성 액체의 변색 정도가 심하게 나타났으며, 이는 실시예 7-9의 결과와도 그 경향이 일치하는 것이다.

[0111] 이상의 실시예 4-9 및 가스 분위기에 따른 이온성 액체의 변색 실험 결과로부터, 본 발명에 따른 정제방법은 불활성 가스 분위기에서 진행되는 것이 더욱 바람직하다는 것을 알 수 있다. 산소 분위기의 경우에도 1회의 공정에 의해 고순도 정제가 가능한 본 발명의 효과가 나타나므로 종래기술에 따른 정제방법에 비해서는 우수한 특성을 나타내나, 불활성 가스 분위기에서 진행되는 것이 더욱 우수한 정제 특성을 얻을 수 있다. 불활성 가스 분위기에서 정제하는 경우 결정 표면이 상대적으로 깨끗하므로, 별도의 스웨팅 공정을 생략할 수도 있다.

[0112] 특히 실시예 1, 2에서 결정화 온도를 증가시킬수록 고순도의 정제가 가능하였는데, 불활성 가스 분위기를 사용할 경우 상대적으로 고온까지 이온성 액체의 물성 변화를 억제할 수 있으므로 결과적으로 더 고순도의 정제가 가능할 뿐만 아니라, 사용된 이온성 액체를 이온성 액체 정제조에서 정제한 후 재사용할 수 있다는 장점이 있다. 즉, 산소 분위기의 경우 고순도 정제를 위해 높은 결정화 온도를 사용할 경우 이온성 액체의 물성이 변화될 수 있으므로, 공정의 안정성 측면에서 바람직하지 않음은 물론 이온성 액체의 재사용이 상대적으로 어렵다.

[0113] 이상의 결과로부터, 본 발명에 개시된 이온성 액체를 이용한 정제방법을 사용하면 전도성 유기재료를 단 1회의 간단하면서도 저비용의 공정을 통해 대략 99.9%에 이를 정도의 고순도로 정제하는 것이 가능함을 알 수 있고, 이는 종래의 정제방법이 가지고 있는 근본적인 한계를 극복한 것이라는 점에서 매우 중요한 의미가 있다. 실시예에서는 일부 전도성 유기재료에 대한 정제 결과만을 개시하였으나 이는 예시적인 것이며, 본 발명에 따른 정제방법은 유기 전계 발광 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 반도체 소자 등에 사용되는 전도성 유기재료들 대부분에 효과적으로 적용될 수 있다. 이온성 액체를 이용한 정제방법에 의해 이러한 우수한 정제효과가 나타나는 이유는 완전히 규명된 것은 아니나, 유기 전계 발광 소자 등에 사용되는 전도성 유기재료의 경우 이온성 액체와 구성 성분 및 분자량이 유사하므로 혼합이 용이하고, 용액 내에서 속도론(kinetics) 적으로 매우 유리하여, 결정화에 있어서 우수한 거동을 보이기 때문으로 추측할 수 있다.

[0114] 이상 한정된 실시예 및 도면을 참조하여 설명하였으나, 이는 실시예일뿐이며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 다양한 변형 실시가 가능하다는 점은 통상의 기술자에게 자명할 것이다.

[0115] 예를 들어, 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 정제방법은 이온성 액체와 상대적으로 잘 혼합되는 전도성 유기재료의 정제에 특히 적합하지만, 그 외의 유기재료 정제에도 사용될 수 있다. 여기서 유기재료에는 금속 유기 화합물(Metal Organic Compound)도 포함될 수 있다.

[0116] 또한, 본 발명에 따른 정제방법은 이온성 액체 내에서 전도성 유기재료가 용융된 후 결정화되는 과정을 따르는 것이 바람직하나, 전도성 유기재료가 이온성 액체 내에 용해된 후 재결정화되어 정제되는 것을 배제하는 것은 아니다.

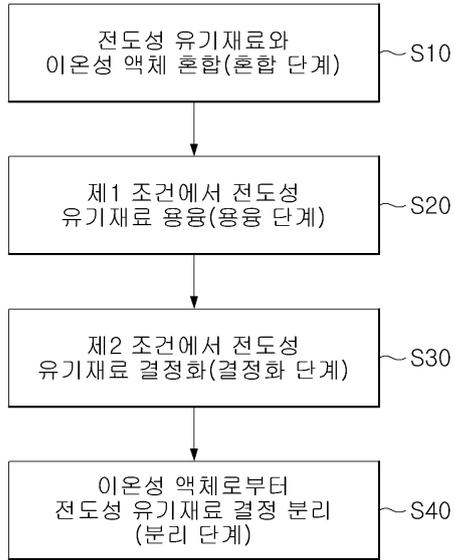
[0117] 또한 본 발명에 따른 정제방법은 모든 공정이 불활성 가스 분위기에서 진행되어야 하는 것은 아니며, 용융 및 결정화 공정 중 적어도 어느 하나, 바람직하게는 용융 및 결정화 공정 모두가 불활성 가스 분위기에서 진행된다면 족하다. 또한, 여기서 불활성 가스 분위기는 100% 불활성 가스 분위기만으로 한정되는 것이 아님은 자명하며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 자연적으로 또는 인위적으로 다른 가스가 일부 혼합되는 경우를 배제하는 것은 아니다.

[0118]

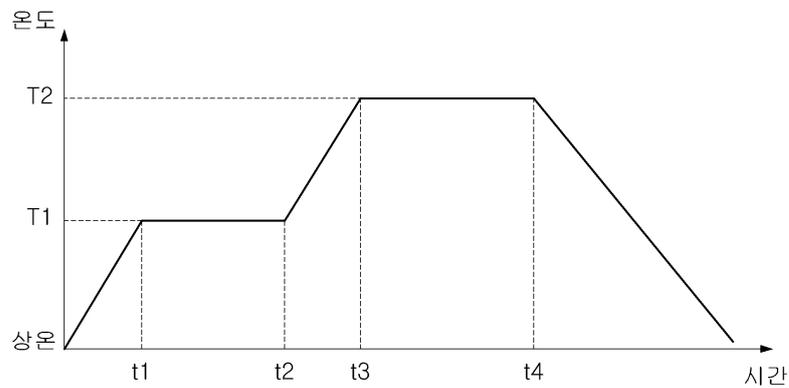
또한, 본 발명은 정제에 사용되는 이온성 액체로 복수 종류의 이온성 액체를 혼합하여 사용하거나 다른 용매와 혼합하여 사용하는 것을 배제하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 특허청구범위의 기재 및 그 균등 범위에 의해 정해져야 한다.

도면

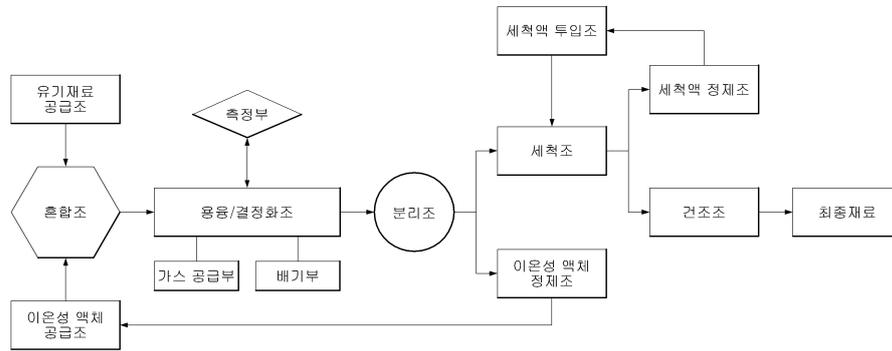
도면1



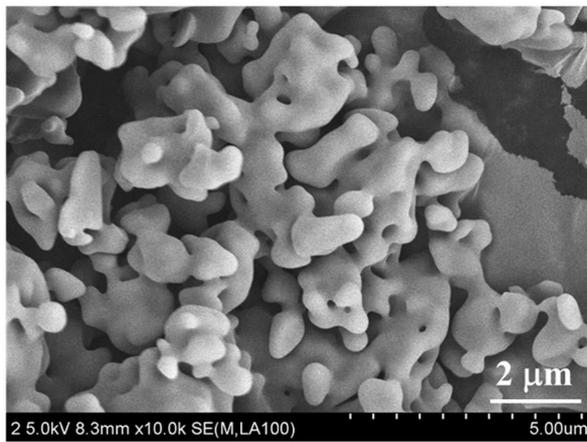
도면2



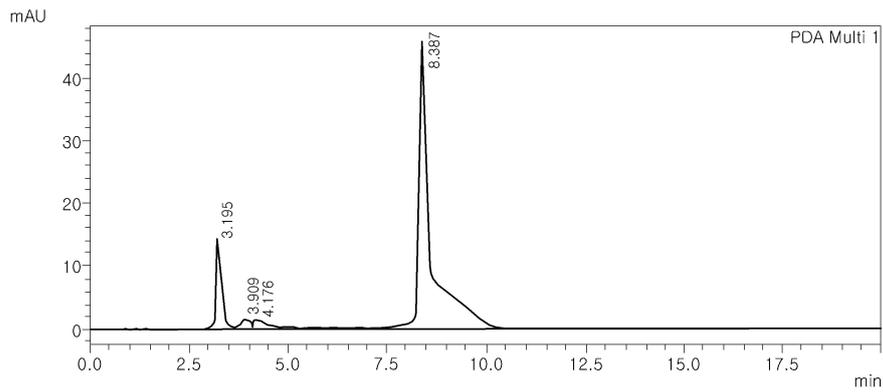
도면3



도면4

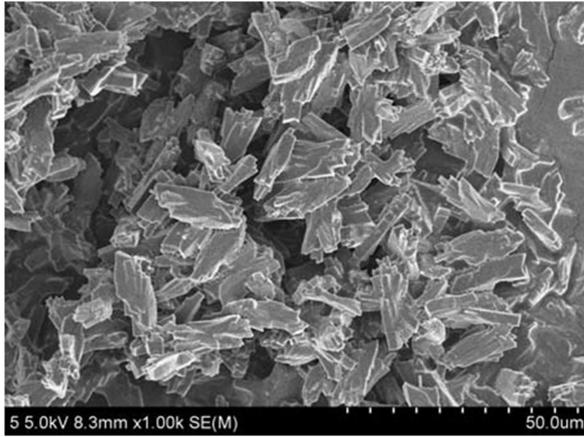


도면5

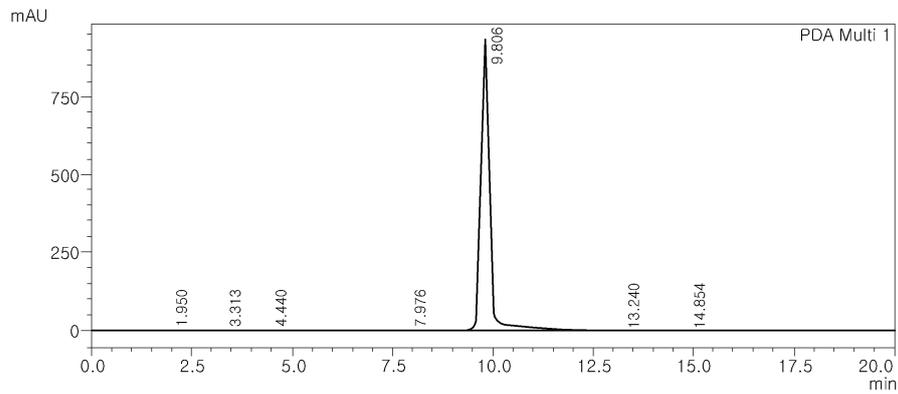


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Area%	Height%
1	3.195	145258	14190	12.865	22.827
2	3.909	25169	1419	2.229	2.282
3	4.176	28580	1130	2.531	1.817
4	8.387	930086	45424	82.375	73.073
Total		1129093	62162	100.000	100.000

도면6

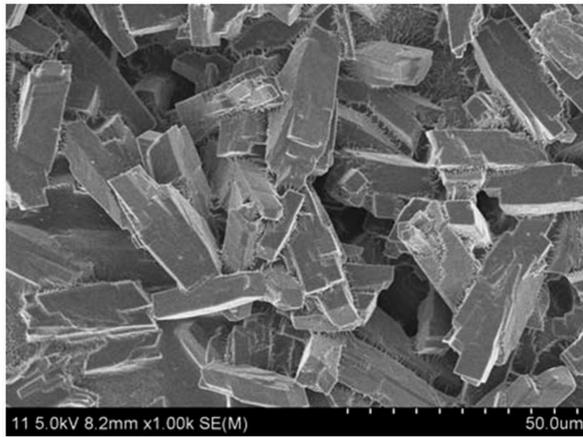


도면7

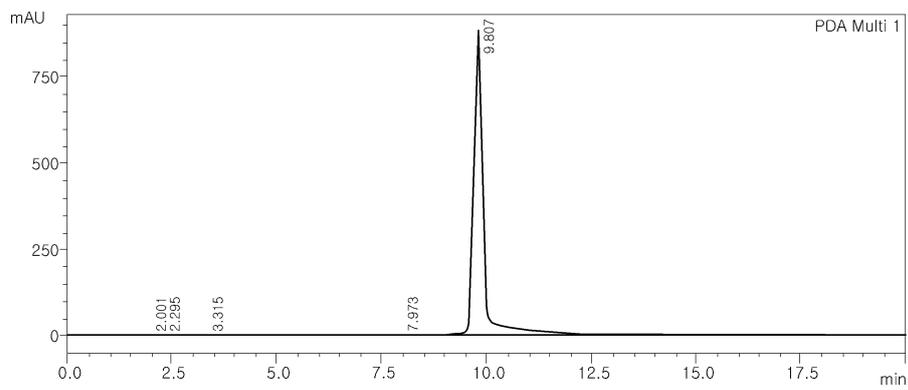


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Area%	Height%
1	1.950	3543	349	0.027	0.037
2	3.313	2914	142	0.022	0.015
3	4.440	2344	130	0.018	0.014
4	7.976	6437	646	0.049	0.069
5	9.806	13030187	936048	99.804	99.796
6	13.240	5057	347	0.039	0.037
7	14.854	5286	303	0.040	0.032
Total		13055751	937966	100.000	100.000

도면8

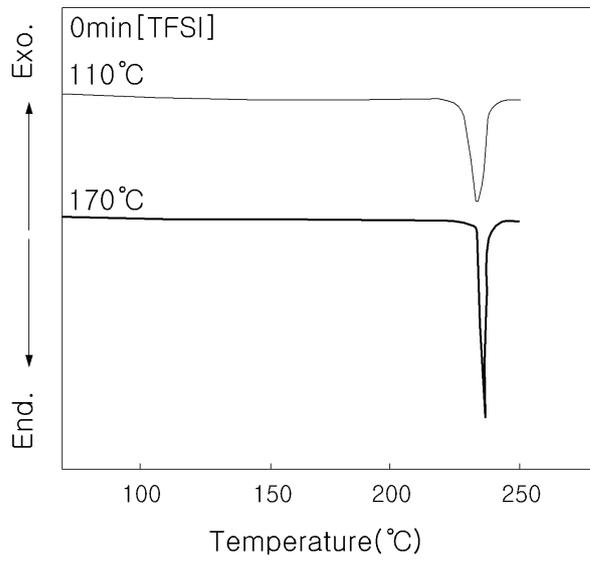


도면9

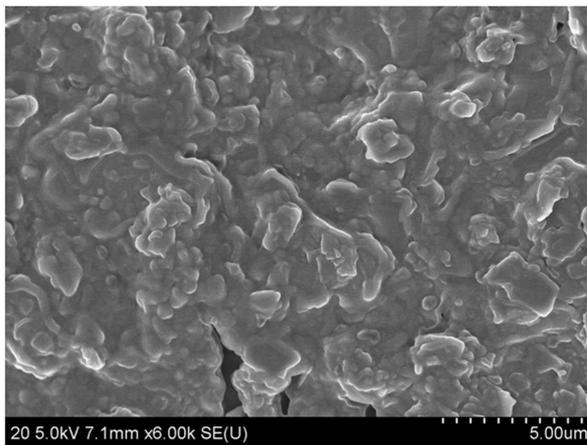


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Area%	Height%
1	2.001	6706	704	0.050	0.080
2	2.295	1183	191	0.009	0.022
3	3.315	1357	194	0.010	0.022
4	7.973	1373	162	0.010	0.018
5	9.807	13384483	880451	99.921	99.858
Total		13395101	881701	100.000	100.000

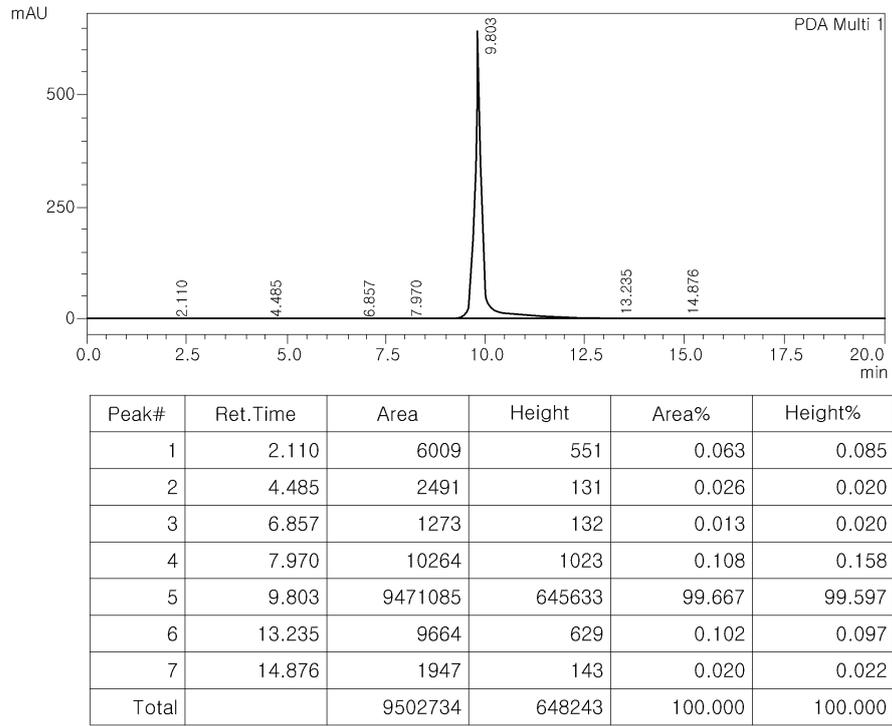
도면10



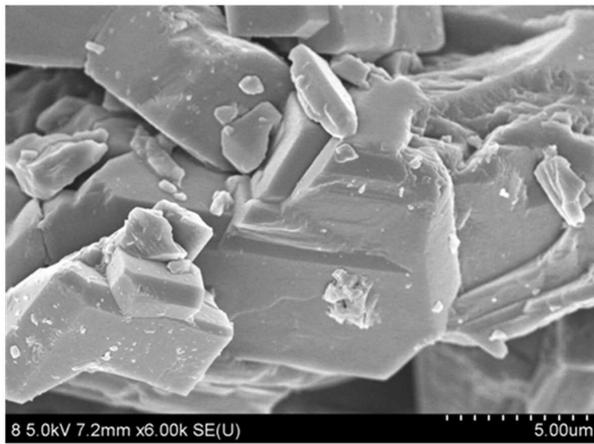
도면11



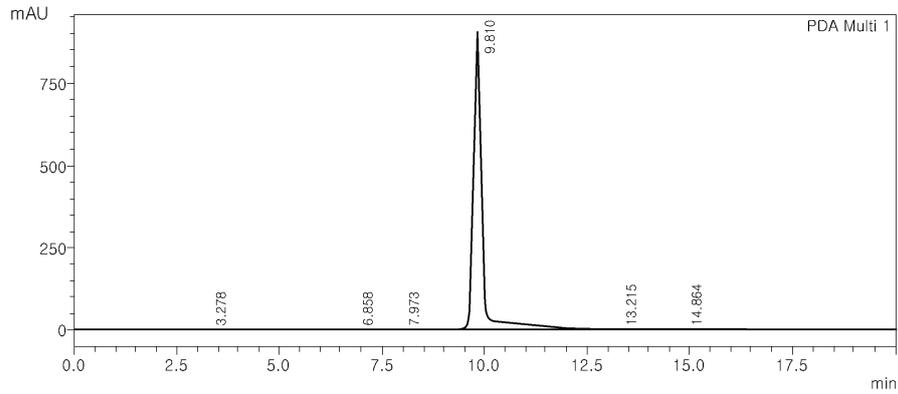
도면12



도면13

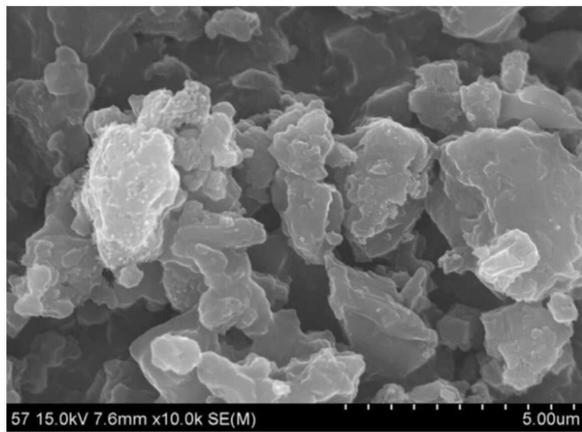


도면14

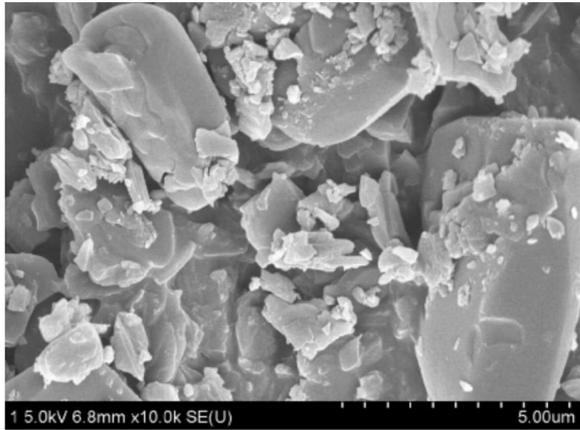


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Area%	Height%
1	3.278	2343	108	0.017	0.012
2	6.858	1057	108	0.008	0.012
3	7.973	10141	997	0.074	0.110
4	9.810	13653696	903973	99.834	99.796
5	13.215	6429	461	0.047	0.051
6	14.864	2783	172	0.020	0.019
Total		13676448	905819	100.000	100.000

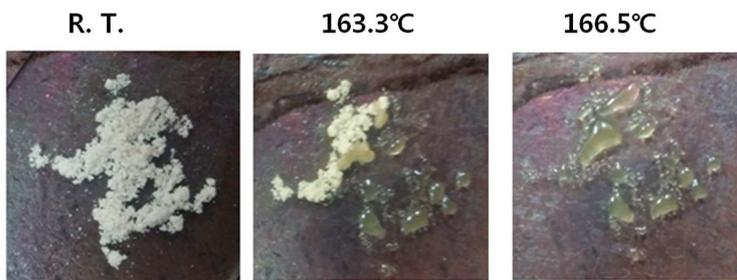
도면15



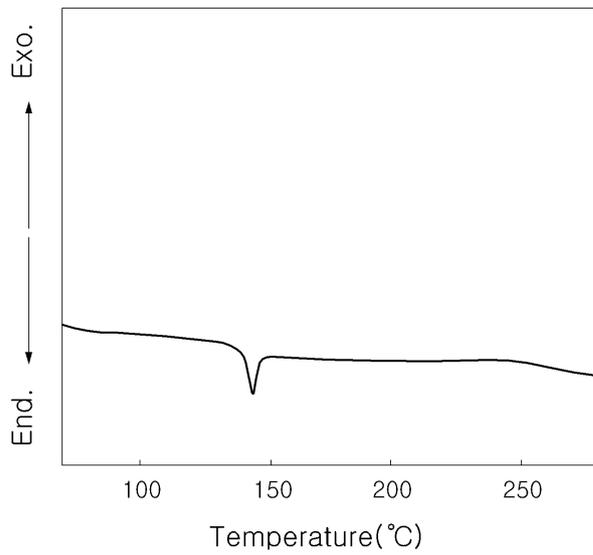
도면16



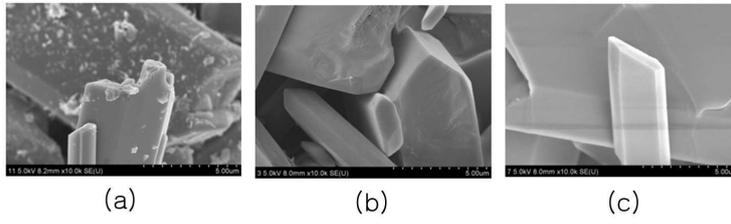
도면17



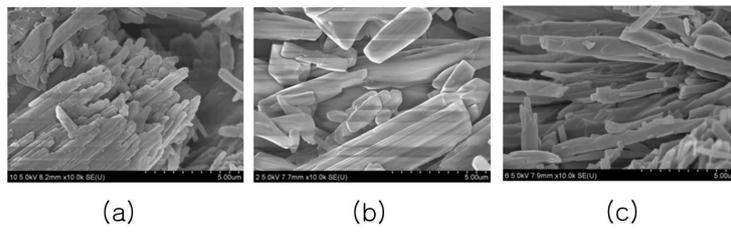
도면18



도면19



도면20



도면21

