



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월11일

(11) 등록번호 10-1573746

(24) 등록일자 2015년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0063405

(22) 출원일자 2014년05월27일

심사청구일자 2014년05월27일

(65) 공개번호 10-2015-0136633

(43) 공개일자 2015년12월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR101363241 B1

(73) 특허권자

주식회사 디엠에스

경기도 화성시 팔탄면 터너골로 211

(72) 발명자

박용석

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

(74) 대리인

박건우, 이윤직

전체 청구항 수 : 총 14 항

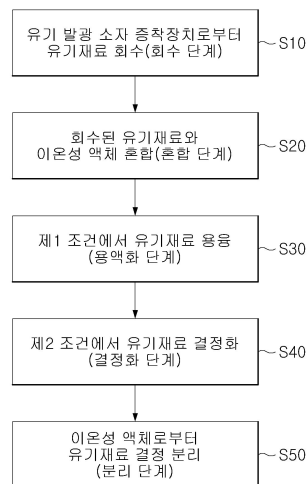
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제 방법

(57) 요약

본 발명은 이온성 액체를 이용하여 유기재료를 정제하는 방법에 관한 것으로서, 유기 발광 소자 증착장치에서 회수하는 회수 단계, 상기 회수된 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 포함하는 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

유기 발광 소자 증착장치로부터 유기재료를 회수하는 회수 단계;

상기 회수된 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 단계;

를 포함하여,

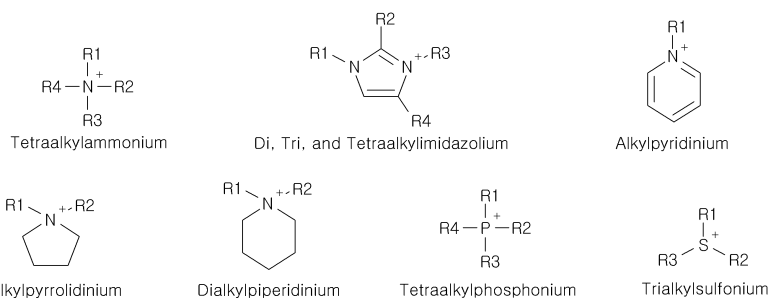
이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

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 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 5

제1항에 있어서,

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

청구항 6

제1항에 있어서,

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

청구항 7

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 8

제1항에 있어서,

상기 제2 조건은 상기 이온성 액체가 열분해되지 않는 조건인 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제2 조건은 상기 이온성 액체가 변색되지 않는 조건인 것을 특징으로 하는 유기재료 정제방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

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

청구항 11

제1항에 있어서,

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

청구항 12

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 13

유기 발광 소자 증착장치로부터 유기재료를 회수하는 단계;

상기 회수된 유기재료를 이온성 액체에 혼합하는 혼합 단계;

상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 결정화시키는 단계; 및

상기 결정화된 유기재료를 상기 이온성 액체로부터 분리하는 단계;

를 포함하여 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

청구항 14

유기재료를 이온성 액체에 혼합한 후 소정 온도에서 열처리하여 결정화시키고, 상기 결정화된 유기재료를 이온성 액체로부터 분리하여 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻는 방법이며,

상기 소정 온도는 상기 이온성 액체가 열적으로 안정한 온도 범위에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기재료를 정제하는 방법에 관한 것으로, 특히 이온성 액체를 이용함으로써 유기 발광 소자에 사용되는 유기재료를 고순도로 정제하는데 적합한 정제방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Diode; OLED)를 이용한 표시장치는 스마트폰, TV, 조명에 이르기까지 그 수요가 계속 증가하는 추세이다. 유기 발광 소자는 전자 주입층(Electron Injection Layer), 전자 전달층(Electron Transfer Layer), 정공 주입층(Hole Injection Layer), 정공 전달층(Hole Transfer Layer), 발광층(Emission Layer), 캡핑층(Capping Layer) 등 여러 유기재료층이 적층된 형태로 제조되는데, 이러한 유기재료의 적층은 진공 상태의 증착장치 내에서 고순도의 유기재료를 증발시켜 기판 위에 증착하는 방법으로 이루어진다.

[0003] 이 과정에서 기판에 증착되는 양은 증발된 유기재료의 10% 미만이며 나머지는 증착장치 표면에 부착되어 버려지게 되므로, 증착장치 표면으로부터 유기재료를 회수하여 재활용하는 것이 경제적, 환경적 관점에서 유리하다. 그런데, 증착장치 표면에 부착된 유기재료를 긁어내거나 용출액으로 추출하는 등의 방식으로 회수하더라도, 여기에는 각종 불순물들이 포함되어 있으므로, 이를 재활용하기 위해서는 고순도로 다시 정제하는 과정이 필수적으로 요구된다. 이때, 유기 발광 소자에 재사용하기 위해서는 정제 순도가 적어도 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9% 이상이 되어야 하며, 정제에 의한 유기재료 재활용 과정이 경제적으로 의미가 있기 위해서는 저비용으로 대량의 유기재료를 정제할 수 있어야 한다.

[0004] 현재 유기 발광 소자에 사용되는 고순도의 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 유기재료와 그 안에 포함된 불순물들의 승화점 차이를 이용한 정제방법으로, 진공 상태로 유지되는 관 내부의 길이 방향 일단부에 배치된 유기재료를 승화점 이상으로 가열하여 승화시키고 관 내부의 길이 방향 타단부 영역에서 유기재료가 냉각되어 재결정화되도록 함으로써 불순물이 제거된 고순도의 유기재료를 얻는 방법이다. 관 외부에 배치된 복수 개의 히터를 이용하여 관의 길이 방향으로 온도 구배를 형성하게 되면 유기재료와 그 안에 포함된 불순물이 재결정화되는 위치가 달라지게 되므로 유기재료와 불순물을 분리해내는 것이 가능하다.

[0005] 그러나 승화정제법에 의하면 재결정화되어 정제된 유기재료가 관 내벽에 증착되므로 이를 수작업으로 긁어내어 채취하여야 하고, 일반적으로 유기재료와 불순물의 승화점 차이가 충분히 크지 않을 뿐만 아니라 채취 과정에서도 불순물이 혼입되기 때문에 1회 공정만으로는 원하는 정도의 고순도 유기재료를 얻을 수 없어, 어느 정도 고순도로 예비 정제된 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 유기재료가 관 내벽에 증착되지 않은 채 유실되고, 이에 더하여 관 내벽에 증착된 유기재료를 불순물과 섞이지 않도록 채취하는 과정에서도 유기재료의 손실을 막기 어려워, 결과적으로 정제 수율이 60~70% 정도에 그치는 한계가 있다. 또한 기상법의 특성상 고온, 고진공 및 긴 공정 시간이 소요되고 대량 정제를 위해서는 승화정제기를 대형화하여야 하므로 정제 효율 면에서 한계가 있을 뿐만 아니라, 단결정을 얻기 어렵고, 승화온도 차이를 이용하는 방법이기 때문에 정제 대상이 바뀌게 되면 안정적인 수율이 얻어지기까지 오랜 기간의 공정 및 장비 최적화가 필요하다는 문제가 있다. 그리고 이러한 문제점들은 결국 비용 상승의 원인이 되므로, 승화정제법은 유기 발광 소자 증착장치에서 회수한 유기재료를 저비용으로 고순도로 정제하여 재활용하는 데에는 한계가 있는

방법이다.

- [0006] 한국등록특허 제1363241호에는 고온에서 유기용매에 유기재료를 용해시킨 후 저온에서 재결정화하여 유기재료를 정제하는 방법이 제시되어 있으나, 이러한 방법은 정제과정에서 유기용매와의 반응으로 불순물이 포함되는 등의 원인에 의해 1회 공정으로 얻어낼 수 있는 순도 및 정제양에 한계가 있다. 따라서, 이러한 방법은 승화정제 공정 전의 예비정제 공정으로 활용될 뿐 단독으로 유기재료의 고순도 정제에 사용되기는 어려우며, 결국 유기 발광 소자 증착장치에서 회수한 유기재료를 재활용할 수 있을 정도의 고순도로 정제하기 위해서는 추가적인 승화정제 공정이 필요하다는 문제가 있다.
- [0007] 또한, 유기용매를 이용한 재결정 방법은 유기 전자 소자에 사용되는 유기재료를 상용화 가능하도록 충분한 양으로 용해시킬 수 있는 유기용매의 종류가 제한적일 뿐만 아니라, 유기재료와의 반응으로 인해 정제에 사용된 유기용매를 재활용하기 어렵다는 단점이 있으며, 정제 과정에서 유기용매가 휘발하여 유기용매와 유기재료의 성분비를 일정하게 유지하는 것이 사실상 불가능하므로 공정의 안정적인 제어가 어렵다는 문제가 있다.
- [0008] 따라서, 이와 같은 종래의 정제방법이 가지고 있는 다양한 문제점들을 해결하고, 저비용의 간단한 공정에 의해 유기 발광 소자 증착 장치로부터 회수한 유기재료를 재사용 가능한 정도의 고순도로 정제할 수 있는 새로운 방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1363241호

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) H.J.Wagner, et al., Journal of Materials Science, 17, 2781 (1982)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 종래의 정제방법이 가지고 있는 문제점을 해결할 수 있는 새로운 정제방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것으로, 구체적으로는 유기 발광 소자 증착장치에서 회수한 유기재료를 1회의 공정만으로도 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도로 정제할 수 있는 정제방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한 본 발명은 높은 정제 수율로, 장비를 대형화하지 않고도 상대적으로 짧은 시간에 많은 양의 유기재료를 정제할 수 있는 정제 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0013] 또한 본 발명은 정제 과정에서 불순물이 혼입되는 것을 최소화할 수 있는 정제 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0014] 또한 본 발명은 저비용으로 고순도의 유기재료를 효율적으로 정제할 수 있는 정제 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0015] 또한 본 발명은 정제 공정의 설계 및 제어가 용이하고 다양한 유기재료에 대응할 수 있는 정제 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0016] 또한 본 발명은 정제에 사용된 매질의 재활용이 가능한 정제 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일측면에 따른 유기재료 정제방법은, 유기 발광 소자 증착장치로부터 유기재료를 회수하는 회수 단계, 상기 회수된 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 포함하여, 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻는 것을 특징으로 한다. 이때 상기 제1 조건 또는 제2 조건은 시간에 따라 변화하는 조건일 수 있고, 상기 제2 조건은 상기 이온성 액체가 열분해되지 않는 조건이거나 변색되지 않는 조건일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 혼합 단계, 용융 단계, 결정화 단계 및 분리 단계를 1회 진행하는 것에 의해 정제된 유기재료의 순도는 99% 이상일 수 있다.

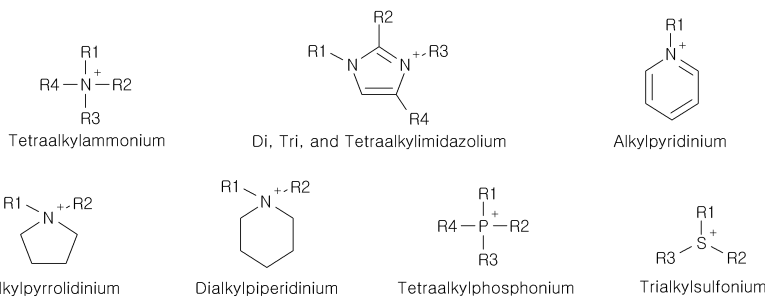
[0019] 또한, 이온성 액체에 혼합된 상기 유기재료의 적어도 80% 이상이 용융되는 것일 수 있고, 상기 결정화된 유기재료는 상기 이온성 액체의 적어도 1 wt% 이상일 수 있다.

[0020] 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.

[0021] 또한 본 발명의 일 측면에 따른 유기재료 정제방법은, 상기 분리 단계 이후에, 상기 분리된 유기재료 결정의 표면 불순물을 제거하기 위한 스웨팅 공정을 더 진행하는 것일 수 있으며, 상기 용융 단계 및 상기 결정화 단계 사이에, 용융되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링 단계를 더 진행하는 것일 수 있다.

[0022] 상기 이온성 액체는 아래 [화학식 1]로 표현되는 양이온 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0023] [화학식 1]



[0024] (R1, R2, R3 및 R4은 탄소수 n개의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기)

[0026] 또한, 상기 이온성 액체는 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⁻ 중 적어도 하나의 음이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 측면에 따른 유기재료 정제방법은, 유기 발광 소자 증착장치로부터 유기재료를 회수하는 단계, 상기 회수된 유기재료를 이온성 액체에 혼합하는 혼합 단계, 상기 이온성 액체에 혼합된 유기재료를 결정화시키는 단계 및 상기 결정화된 유기재료를 상기 이온성 액체로부터 분리하는 단계를 포함하여 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻는 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 유기재료 정제방법은, 유기재료를 이온성 액체에 혼합한 후 소정 온도에서 열처리하여 결정화시키고, 상기 결정화된 유기재료를 이온성 액체로부터 분리하여 이온성 액체에 혼합되기 전보다 고순도로 정제된 유기재료를 얻는 방법이며, 상기 소정 온도는 상기 이온성 액체가 열적으로 안정한 온도 범위에서 선택되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 유기 발광 소자 증착장치에서 회수한 유기재료를 이온성 액체 내에서 용융시킨 후 결정화하

여 정제하는 방법을 사용함으로써, 종래의 정제방법이 가지고 있는 다양한 문제점들을 해결할 수 있는 효과가 있다.

- [0030] 구체적으로는, 승화정제법 등의 추가적인 공정 없이 1회의 공정만으로도 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도로 유기재료를 정제할 수 있는 효과가 있다.
- [0031] 또한 본 발명에 의하면, 정제 수율이 약 90% 이상으로 높고, 장비를 대형화하지 않고도 상대적으로 짧은 시간에 많은 양의 유기재료를 정제할 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 또한 본 발명에 의하면, 액상 공정을 사용할 뿐만 아니라 화학적으로 안정한 이온성 액체를 사용하므로 정제 과정에서 불순물이 혼입되는 것을 최소화되는 효과가 있다.
- [0033] 또한 본 발명에 의하면, 저비용으로 고순도의 유기재료를 효율적으로 정제할 수 있는 효과가 있다.
- [0034] 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 유기재료에 대응할 수 있는 효과가 있다.
- [0035] 또한 본 발명에 의하면, 정제에 사용되는 매질인 이온성 액체의 열분해 온도 이하에서 공정을 진행함으로써, 정제에 사용된 이온성 액체의 재활용이 가능한 효과가 있다.

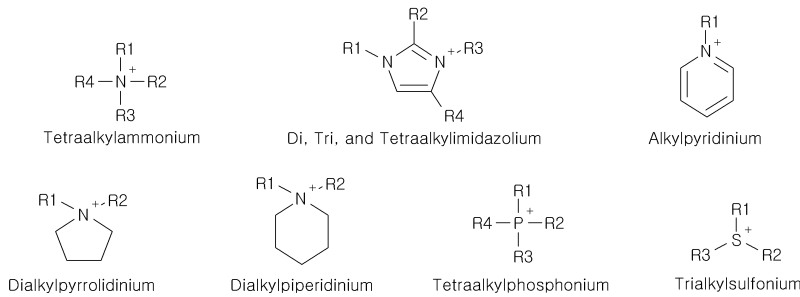
도면의 간단한 설명

- [0036] 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 1~4에 따른 정제 전 NPB의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1~4에 따른 정제 후 NPB의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 6은 실시예 1, 2에 따라 얻어진 NPB 결정의 시차주사 열량측정(DSC; differential scanning calorimetry) 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 비교예에 따른 NPB의 온도에 따른 매크로 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 비교예에 따른 NPB의 온도에 따른 시차주사 열량측정(DSC) 결과이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 5~12에 따른 정제 후 CPL의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 10은 열처리에 따른 이온성 액체의 변색 정도를 관찰한 결과이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예 5~12에 따른 정제 후 CPL의 매크로 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 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.
- [0038] 본 발명에 따른 유기재료 정제 방법은 유기 발광 소자 증착장치로부터 회수한 유기재료를 이온성 액체(ionic liquid)에 혼합한 다음 제1 조건에서 유기재료를 용융시킨 후 제2 조건에서 결정화시키는 과정을 통해 유기재료에 포함된 불순물을 분리하여 정제하는 것을 특징으로 하는 것이다. 여기서 제1 및 제2 조건은 온도, 압력, 공정 분위기 등의 공정 조건을 의미한다.
- [0039] 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.

[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] 또한, 양이온과 함께 이온성 액체를 구성하는 음이온은 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^- , $C_2H_6NO_4S_2^-$, $C_3F_6NO_3S^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CH_3CH(OH)CO_2^-$ 등의 음이온 중 하나 일 수 있다.

[0043] 이온성 액체는 그 구조적 특징으로 인해 낮은 용점을 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.

[0044] 도 1은 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 유기재료 정제 방법의 주요 흐름도이다. 도 1은 필수적인 단계들만을 도시한 것으로, 이외에도 부가적인 단계들이 포함될 수 있음은 물론이다.

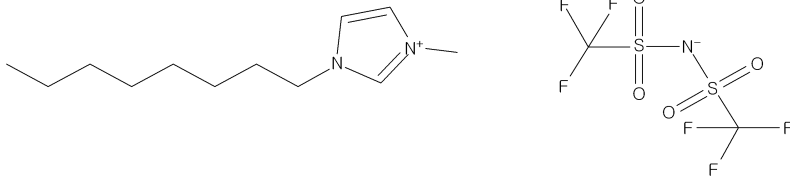
[0045] 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 유기재료 정제 방법을 설명하면, 유기 발광 소자 증착장치로부터 유기재료를 회수하는 회수 단계(S10), 회수된 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계(S20), 제1 조건에서 이온성 액체 내의 유기재료를 용융시키는 용액화 단계(S30), 제2 조건에서 용융된 유기재료를 결정화시키는 결정화 단계(S40), 결정화된 유기재료를 이온성 액체로부터 분리하는 분리 단계(S50)를 포함한다.

[0046] 보다 구체적으로 설명하면, 우선 유기 발광 소자 증착장치로부터 유기재료를 회수하는 회수 단계(S10)는, 증착 공정 중 기관에 증착되지 않고 증착장치의 내벽에 증착된 유기재료를 회수하는 단계이다. 여기서 증착장치는 진공 증발 장치(Vacuum Evaporator)일 수 있으며, 유기재료는 유기 발광 소자를 구성하는 임의의 유기재료일 수 있다. 예를 들어, 유기재료는 유기 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), 캡핑층(Capping Layer) 재료 중 어느 하나일 수 있다. 증착장치의 내벽으로부터 유기재료를 회수하는 방법은, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 증착된 유기재료를 긁어서 수거하거나 용출액으로 추출하여 회수하는 방법을 사용할 수 있다. 이렇게 회수된 유기재료의 순도는 통상 85~98% 정도이다.

[0047] 회수된 유기재료를 이온성 액체와 혼합하는 혼합 단계(S20)는, 불순물이 포함된 유기재료를 그 정제에 적합한 이온성 액체 내에 넣고 혼합하는 단계이다. 이때 고체 상태의 유기재료가 이온성 액체와 보다 균일하게 혼합될 수 있도록 자성바(magnetic bar)를 이용한 스테어링(stirring) 등의 혼합 방법을 사용할 수 있다.

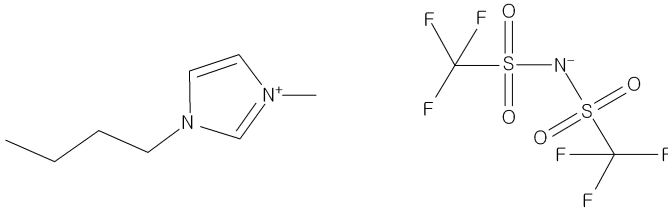
[0048] 이온성 액체는 정제 대상인 유기재료에 따라 적절히 선택될 수 있는데, 특히 긴 알킬 치환기를 갖는 이미다졸륨 기반의 이온성 액체가 본 발명의 이온성 액체로 특히 적합하다. 예를 들어 아래 [화학식 2]의 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술폰닐이미이드[1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide](이하 [Oim][TFSI]로 약칭함)이나 [화학식 3]의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술폰닐이미이드[1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide](이하 [Bmim][TFSI]로 약칭함) 등이 사용될 수 있다.

[0049] [화학식 2]



[0050]

[0051] [화학식 3]



[0052]

[0053] 이온성 액체는 양이온과 음이온의 조합에 의해 이론적으로는 10^{18} 에 이르는 무수한 조합이 가능하므로 다양한 유기재료에 대응할 수 있다. 즉, 정제하고자 하는 유기재료에 따라 그 정제에 적합한 특성을 갖는 이온성 액체를 선택하여 사용하는 것이 가능하다. 또한, 유기 발광 소자 제조에 상업적으로 사용되는 유기재료, 특히 전도성 유기재료는 대부분 유사한 기본구조 및 극성을 가지고 있고 이러한 기본구조를 바탕으로 일부분의 반응기가 치환된 구조여서 비슷한 결정화 거동이 나타나므로, 굳이 다양한 이온성 액체를 설계하지 않더라도 [Oimim][TFSI]나 [Bmim][TFSI] 등 일부 이온성 액체를 이용하여 공정 조건을 최적화하는 방법으로 본 발명에 따른 정제방법은 다양한 유기재료의 정제에 사용될 수 있다.

[0054] 회수된 유기재료와 이온성 액체를 혼합한 후에는 제1 조건에서 이온성 액체 내의 유기재료를 용융시키는 용액화 단계(S30)를 수행한다. 여기서 제1 조건이란 제1 온도, 제1 압력 및 제1 분위기 조건 등 이온성 액체 내에서 유기재료를 용융시키는 공정 조건을 의미하며, 어느 하나의 고정된 조건이 아닌 시간에 따라 변화되는 조건일 수도 있다. 예를 들어 유기재료와 이온성 액체를 혼합한 후 제1 온도로 소정 시간 유지하면서 유기재료를 용융시킬 수도 있으나, 소정 속도로 온도를 변화시키면서 용융시킬 수도 있다.

[0055] 용융된 유기재료를 결정화시켜 정제하기 위해서는 이온성 액체 내에서 유기재료가 우선 용융되어야 하므로, 높은 정제 수율을 위해 제1 조건은 이온성 액체 내에 혼합된 유기재료의 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 실질적으로 전량 용융되는 조건으로 설정될 수 있으며, 이는 유기재료가 전량 용융되기에 충분한 고온으로 제1 온도 조건을 설정하는 것에 의해 달성될 수 있다.

[0056] 용액화 단계(S30) 후에는 이온성 액체 내에서 용융된 유기재료를 제2 조건에서 결정화시키는 결정화 단계를 수행한다(S40). 여기서 제2 조건이란 제2 온도, 제2 압력 및 제2 분위기 조건 등 이온성 액체 내에서 용융된 전도성 유기재료를 결정화시키는 공정 조건을 의미하며, 어느 하나의 고정된 조건이 아닌 시간에 따라 변화되는 조건일 수도 있다.

[0057] 제2 조건은 제1 조건과 온도, 압력, 분위기 중 적어도 어느 하나가 상이한 조건일 수 있으며, 압력 및 분위기는 동일하고 온도가 상이한 조건인 것이 바람직하다. 분위기 및 압력을 동일하게 하고 온도를 변화시키는 경우, 제2 온도는 제1 온도보다 낮은 온도일 수 있으나, 실시예를 통해 후술되는 바와 같이 이온성 액체의 열분해 온도 이하에서는 결정화 온도가 높을수록 고품질의 결정 성장 및 고순도의 정제 효과가 나타나므로, 제2 온도는 제1 온도보다 높은 온도인 것이 바람직하다. 즉, 제1 온도에서 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(S50)를 통해 고순도로 정제된 유기재료를 얻을 수 있다.

[0058] 한편, 이상의 설명에서는 온도를 변화시켜 유기재료를 용융시키고 결정화시키는 예를 설명하였으나, 온도 대신 압력을 변화시키거나 온도와 압력을 모두 변화시키는 것에 의해 유기재료의 용융 및 결정화를 유도할 수도 있다. 또한, 결정화 단계(S40)는 결정의 핵생성을 보다 용이하게 하기 위해 결정 시드(seed)를 삽입한 상태에

서 진행할 수 있다. 이때 결정 시드는 정제 대상인 유기재료와 동일한 물질의 고순도 결정인 것이 바람직하다.

[0059] S40 단계에서 불순물과 분리된 고순도의 유기재료 결정이 형성되므로, 불순물을 포함한 이온성 액체로부터 결정화된 유기재료를 분리하게 되면 고순도로 정제된 유기재료를 취득할 수 있다(S50). 이온성 액체로부터 유기재료 결정을 분리하는 방법은 유기재료의 결정 크기를 고려하여 유기재료 결정만을 걸러낼 수 있는 필터를 이용하는 등의 방법을 사용할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니며 다양한 방법이 사용될 수 있음은 자명하다.

[0060] 도 1에는 S50 단계까지만 도시하였으나, 이온성 액체로부터 분리된 유기재료를 세척한 후 건조하는 공정이 더 수행될 수 있으며, 정제된 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 유기재료가 용액화 단계(S30)에서 전량 용융되지 않고 일부가 용융되지 않은 상태에서 결정화 단계(S40)가 진행되는 경우, 분리 단계(S50)에서 용융되지 않은 저순도 유기재료가 고순도 결정과 섞일 수 있으므로, 용액화 단계(S20) 및 결정화 단계(S30) 사이에 용융되지 않은 유기재료를 걸러내기 위한 필터링 단계를 더 진행할 수 있다.

[0061] 이상 설명한 본 발명에 따른 유기재료 정제방법에 의하면, 이온성 액체 내에 유기재료를 혼합하여 용융 및 결정화시킨 후 걸러내기만 하면 되므로, 저비용의 간단한 공정으로 유기재료를 정제할 수 있다. 특히, 실시예를 통해 설명하는 바와 같이, 본 발명에 따른 정제방법에 의하면 단 1회의 공정만으로도 대략 99.9%에 이를 정도의 고순도 정제가 가능하므로, 유기 발광 소자 제조에 재활용하기 위해 추가적으로 승화정제 공정을 진행할 필요가 없다. 본 발명에 따른 정제방법에 의해 종래의 정제방법에 의해서는 얻을 수 없는 이러한 고순도 정제가 가능한 이유는, 승화정제법과는 달리 정제공정이 액상에서 이루어지므로 유기재료에 분위기 중에 존재하는 불순물이 혼입되기 어렵다는 점 외에도, 이온성 액체가 화학적으로 안정하여 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.

[0062] 또한, 이온성 액체를 이용한 이와 같은 공정은 상압 또는 저진공에서 단시간에 이루어질 수 있고 원재료의 손실이 거의 없어 정제 수율이 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.

[0063] 정제 조건의 설계 및 제어의 용이성 측면에서도 본 발명은 유리한 효과가 있다. 즉, 일반 유기용매를 이용한 재결정 방법은 본 발명에 따른 정제방법처럼 고순도 정제는 어렵기도 하지만, 일반 유기용매의 높은 휘발성 때문에 용융 결정화에 고온이 필요한 유기재료에는 적용하기 곤란하고, 승온되는 과정에서 유기용매가 휘발되어 설계한 대로 공정이 안정적으로 이루어지지 않는 반면, 이온성 액체는 유기 발광 소자에 사용되는 대부분의 유기재료에 대응이 가능하고 넓은 온도 범위에서 액체상으로 존재할 뿐만 아니라 화학적으로 안정하여 이온성 액체와 유기재료의 혼합비가 승온 과정에서도 사실상 동일하게 유지된다.

[0064] 도 2는 본 발명에 따른 유기재료 정제방법의 바람직한 온도 변화 곡선으로, 이온성 액체에 유기재료를 혼합한 후 소정의 속도로 제1 온도(T1)까지 승온하여 일정 시간(t2-t1) 유지함으로써 유기재료를 용융시킨다. 제1 온도는 유기재료 및 이온성 액체의 조합에 따라 유기재료가 가급적 전량 용융될 수 있을 정도의 온도로 설정할 수 있다. 이때, 유기재료를 이온성 액체 내에서 용융시키게 되면 대기 중에서의 용융온도 또는 일반 유기용매 내에서의 용융온도보다 상대적으로 낮은 온도에서 용융이 일어나며, 이러한 이온성 액체 내에서의 용융 특성으로 인해 상대적으로 넓은 공정 범위 및 높은 정제 수율을 확보할 수 있다. 또한, 증착장치 내벽으로부터 회수된 유기재료에는 저품질의 초기 결정이 포함되어 있을 수 있으므로 제1 온도(T1)로 유지시키는 시간은 초기 결정을 포함한 유기재료가 전량 용융될 수 있도록 충분한 시간으로 설정하는 것이 바람직하다.

[0065] 제1 온도(T1)에서의 유지 시간이 종료된 후에는 결정화 온도인 제2 온도(T2)까지 소정 속도로 승온시키고, 제2 온도(T2)에서 일정 시간(t4-t3) 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 유기재료 결정의 핵생성 및 결정 성장이 진행되게 되므로, 제2 온도(T2)에서 유지시키는 시간은 용융된 유기재료가 대부분 결정

화될 수 있을 정도로 충분한 시간으로 설정하는 것이 바람직하다.

- [0066] 제2 온도(T2)에서 결정화를 진행한 후에는 소정의 속도로 온도를 내려 분리 단계(S50)을 진행할 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따른 유기재료 정제방법을 도 2의 온도 변화 곡선으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐이며, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니다. 예를 들어, 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(S20) 및 분리 단계(S50)가 이루어지는 온도도 상온으로 한정하는 것은 아니며, 예를 들어 제1 온도(T1)에서 이온성 액체에 유기재료를 혼합할 수도 있고, 제2 온도(T2)에서 이온성 액체로부터 유기재료를 분리할 수도 있다.
- [0068] 유기 발광 소자에 사용되는 유기재료가 용융될 정도의 고온에서는 일반 유기용매의 경우 휘발성이 강하여 안정한 액체상으로 존재하지 않는 경우가 많고, 액체로 존재하더라도 유기재료와의 비율이 일정하게 유지되지 않으며, 유기재료와의 반응 등으로 인한 불순물 혼입으로 유기 발광 소자에서 요구되는 수준의 고순도 정제는 이루어지지 않는다. 용매를 사용하지 않고 유기재료 단독으로 용융하여 결정화를 유도하는 경우에는 쉽게 용융 결정화가 일어나지도 않을 뿐만 아니라 용융 결정화가 일어나더라도 정제된 결정을 분리해내는 것이 용이하지 않고 기상으로부터의 불순물 혼입을 막을 수 없어, 역시 유기 발광 소자에서 요구되는 고순도 정제는 달성할 수 없다.
- [0069] 반면 이온성 액체는 액체로 안정하게 존재하는 온도 범위가 넓어 유기재료의 용융 온도에서도 그 특성이 변하지 않고, 증기압이 매우 작아 유기재료와의 비율도 일정하게 유지되며, 화학적으로 안정하여 유기재료 결정 내에 불순물로 혼입되는 양도 무시할만한 수준이다. 특히 실시예들에 의해 후술되는 바와 같이, 이온성 액체의 열분해 온도 이하에서는 결정화를 진행하는 제2 온도가 높을수록 고순도의 결정을 얻을 수 있는데, 이온성 액체는 고온까지 안정한 액체로 존재하므로 이온성 액체 내에서 유기재료의 용융 결정화를 진행하게 되면 상대적으로 높은 온도에서 결정화 단계를 진행할 수 있어 고순도의 정제가 가능한 효과가 있다. 즉, 유기재료를 혼합하여 용융 온도까지 승온시키고 결정화 온도로 변화시키는 극히 단순한 1회의 공정을 통해 대량의 고순도 유기재료 정제가 가능하며, 이는 고순도 정제를 위해서는 승화정제법을 진행하여야 한다는 종래의 일반적인 인식과는 반하는 것이다.
- [0070] 도 3은 본 발명에 따른 유기재료 정제 방법을 수행하기 위하여 구성할 수 있는 정제 장치의 예를 기능블럭 별로 도시한 구성도이다. 도 3을 참조하여 설명하면 본 발명에 사용할 수 있는 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 공정분위기를 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.
- [0071] 결정화된 유기재료는 분리조에서 이온성 액체와 분리되어 세척조로 이송되며, 유기재료와 분리된 이온성 액체는 이온성 액체 정제조에서 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 정제조에서 정제되어 세척액 투입조로 재순환될 수 있다.
- [0072] 또한, 도 3에는 도시되어 있지 않으나, 본 발명에 따른 정제장치에는 이온성 액체로부터 분리된 유기재료 결정의 표면 불순물을 제거하기 위한 스웨딩 공정부가 더 포함될 수 있으며, 전체 공정 중 적어도 일부 공정을 사용자에게 의해 입력된 공정 레시피에 따라 제어하는 제어부가 더 포함될 수 있다.

[0073] 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.

[0074] 이하 본 발명에 따라 이온성 액체를 이용하여 유기재료를 정제한 결과를 실시예들을 통해 상세히 설명한다.

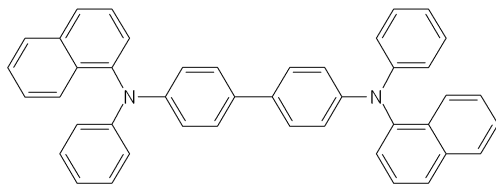
[0075] 1. 이온성 액체를 이용한 고순도 정제 검증

[0076] 우선 본 발명에 따른 정제 방법이 유기 발광 소자에 사용되는 유기재료의 고순도 정제에 사용될 수 있다는 점을 실시예 1~4를 통해 검증하였다.

[0077] <실시예 1>

[0078] 실시예 1은 유기 발광 소자에 사용되는 유기재료인 N,N'-bis-(1-naphyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (이하 'NPB'로 약칭함)를 [Oimim][TFSI] 이온성 액체를 이용하여 정제한 예이다. NPB의 화학식을 아래 [화학식 4]에 나타내었다.

[0079] [화학식 4]



[0080]

[0081] 주사전자현미경으로 확인 결과 정제에 사용된 저순도 NPB 입자는 1~2 μm 정도의 무정형 형상이었으며(도 4), HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 순도 분석 결과 82.4 %의 저순도였다. 이러한 저순도 NPB를 분쇄하여 [Oimim][TFSI] 이온성 액체에 2 wt%의 혼합비로 혼합한 후(이온성 액체 / NPB = 0.5 / 0.01 g), 아르곤(Ar) 가스 분위기로 유지되는 열처리소에서 상온부터 110℃까지 5℃/min의 속도로 승온하면서 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.

[0082] <실시예 2>

[0083] 결정화 온도를 170℃로 한 점을 제외하면, 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0084] <실시예 3>

[0085] 실시예 3은 유기재료인 NPB를 [Bmim][TFSI] 이온성 액체를 이용하여 정제한 예이며, 실시예 1과 비교하면 이온성 액체가 [Oimim][TFSI]에서 [Bmim][TFSI]으로 바뀌었을 뿐 나머지 공정 조건은 동일하게 진행하였다.

[0086] <실시예 4>

[0087] 결정화 온도를 170℃로 한 점을 제외하면, 실시예 3과 동일하게 진행하였다.

[0088] 도 5는 본 발명의 실시예 1~4에 따른 정제 후 NPB의 주사전자현미경 사진으로, 도 5(a)는 실시예 1, 도 5(b)는 실시예 2, 도 5(c)는 실시예 3, 도 5(d)는 실시예 4에 따라 정제한 NPB 사진이다. 도 5(a)와 (b)를 비교해보면, 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 5(c)와 (d)를 비교해보아도, 결정화 온도가 110℃에서 170℃로 높아짐에 따라 더 크고 균일한 결정이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0089] 아래의 <표 1>은 실시예 1~4에 따라 정제된 NPB 결정의 순도를 HPLC로 확인한 결과이다.

표 1

구분	이온성 액체	결정화 온도(℃)	순도(%)
실시예 1	[Oim][TFSI]	110	99.80
실시예 2	[Oim][TFSI]	170	99.92
실시예 3	[Bmim][TFSI]	110	99.67
실시예 4	[Bmim][TFSI]	170	99.83

[0091] <표 1>의 순도 측정 결과에 의하면, 본 발명의 정제 방법에 의할 경우 정제된 결정의 순도가 이온성 액체 및 결정화 온도에 따라 다소 차이는 있으나, 단 1회의 간단한 정제 공정을 통해 99.5% 이상 고순도 NPB를 얻을 수 있음을 확인할 수 있으며, 결정화 온도가 높을수록 정제 순도가 더 향상되는 결과가 얻어졌다. 이는 결정화 온도가 높을수록 더 크고 균일한 결정이 형성된 도 5의 주사전자현미경 결과와 일치하는 결과이다. [Oim][TFSI] 이온성 액체 및 170℃ 결정화 온도를 적용한 실시예 2에서 99.92%의 가장 우수한 결과가 얻어졌으며, 이온성 액체로 [Bmim][TFSI]를 사용한 경우에는 99.9% 이상의 순도는 얻어지지 않았다. 그러나, 결정화 온도가 높을수록 정제 순도가 향상되는 경향을 보이는 것으로 보아 결정화 온도를 170℃보다 더 높게 조절할 경우 더 향상된 정제 순도가 얻어질 것임은 자명하다. 즉, 본 발명에 따른 정제 방법에 의하면, 결정화 온도 등 공정 조건 조절을 통해 99.9% 이상의 고순도 정제가 가능함을 쉽게 예상할 수 있다.

[0092] 도 6은 실시예 1, 2에 따라 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 실시예 2 샘플의 피크가 110℃에서 결정화시킨 실시예 1 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 5 및 <표 1>의 결과와 일치하는 결과이다.

[0093] <비교예>

[0094] 비교를 위해 이온성 액체에 혼합하지 않은 정제 전 NPB를 아르곤(Ar) 가스 분위기로 유지되는 열처리조에 넣고, 상온부터 5℃/min의 속도로 승온하면서 용융 및 결정화 진행 여부를 관찰하였다. 도 7의 매크로 사진으로부터 이온성 액체에 혼합하지 않은 NPB의 경우 160℃ 이상의 고온에서 용융이 진행됨을 알 수 있었다. 이는 [Oim][TFSI] 또는 [Bmim][TFSI] 이온성 액체에 혼합한 경우 약 85℃ 정도의 저온에서 용융이 이루어지는 것과 비교하면, 매우 높은 온도였다.

[0095] 또한, 이온성 액체에 혼합하지 않은 NPB의 경우 결정화는 관찰되지 않았는데, 도 8의 시차주사 열량측정(DSC; differential scanning calorimetry) 결과를 보면 약 140℃ 부근에서 초기 결정의 약한 용융 피크가 나타날 뿐 250℃까지 결정화 피크는 나타나지 않았다. 이러한 결과에 의하면, 이온성 액체를 사용하지 않는 경우 용융 결정화에 의한 고순도 정제는 어렵다는 것을 확인할 수 있다.

[0096] 2. 유기 발광 소자 증착장치에서 회수한 유기재료 정제 실험

[0097] 이하 실제 유기 발광 소자 증착장치에서 회수한 유기재료를 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 정제방법에 의해 정제한 결과를 실시예 5 내지 12를 통해 설명한다.

[0098] <실시예 5>

[0099] 실시예 5는 유기 발광 소자 증착장치에서 회수한 캡핑층(CPL) 물질을 [Bmim][TFSI] 이온성 액체에 8wt% 혼합한 후, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 상온에서 220℃까지 5℃/min의 속도로 승온하여 1시간 유지한 후 상온까지 0.5℃/min 동일 속도로 서냉하여 결정화하는 과정을 통해 정제한 예이다. 형성된 결정은 필터를 이용하여 이온성 액체로부터 분리하여 이소프로필알콜(IPA)로 세척하고 50℃ 오븐에서 1시간 동안 건조함으로써 최종 정제된 결정을 얻었다. 이렇게 얻어진 결정의 형상은 주사전자현미경을 이용해 확인하였고, HPLC로 그 순도를 확인하였다.

[0100] <실시예 6>

[0101] 결정화 온도를 240℃로 한 점을 제외하면, 실시예 5와 동일하게 진행하였다.

[0102] <실시예 7>

[0103] 분위기 가스를 아르곤(Ar) 대신 질소(N₂)를 사용한 점을 제외하면, 실시예 5와 동일하게 진행하였다.

[0104] <실시예 8>

[0105] 분위기 가스를 아르곤(Ar) 대신 질소(N₂)를 사용한 점을 제외하면, 실시예 6과 동일하게 진행하였다.

[0106] <실시예 9~12>

[0107] [Omim][TFSI] 이온성 액체를 이용하여 정제한 예이며, 이온성 액체가 [Bmim][TFSI]에서 [Omim][TFSI]으로 바뀐 점을 제외하면 나머지 공정 조건은 실시예 5~8과 각각 동일하게 진행하였다.

[0108] 도 9는 본 발명의 실시예 5~12에 따른 정제 후 결정의 주사전자현미경 사진이다. 도 9로부터, 이온성 액체 및 공정 분위기에 상관없이 더 높은 온도에서 결정화시킨 실시예에서 더 크고 뚜렷한 형상의 결정이 관찰되었다.

[0109] 아래의 <표 2>는 실시예 5~12에 따라 정제된 CPL 결정의 순도를 HPLC로 확인한 결과이다.

표 2

구분	이온성 액체	공정 분위기	결정화 온도(℃)	순도(%)
실시예 5	[Bmim][TFSI]	Ar	220	99.85
실시예 6	[Bmim][TFSI]	Ar	240	99.90
실시예 7	[Bmim][TFSI]	N ₂	220	99.88
실시예 8	[Bmim][TFSI]	N ₂	240	99.90
실시예 9	[Omim][TFSI]	Ar	220	99.79
실시예 10	[Omim][TFSI]	Ar	240	99.76
실시예 11	[Omim][TFSI]	N ₂	220	99.82
실시예 12	[Omim][TFSI]	N ₂	240	99.74

[0111] <표 2>의 순도 측정 결과에 의하면, 모든 실시예에서 99.5% 이상의 순도가 얻어졌으며, 실시예 6, 8의 경우는

99.9% 이상의 고순도가 얻어졌다. 이로부터, 본 발명의 정제 방법에 의한 경우 이온성 액체, 공정 분위기 및 결정화 온도 등 구체적인 공정 조건에 따라 다소 차이는 있으나 실제 유기 발광 소자 증착장치에서 수거한 유기재료를 단 1회의 간단한 정제 공정을 통해 99.5% 이상 고순도로 정제할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0112] 한편, 결정화 온도에 따른 정제 순도 결과는 실시예 5~8과 실시예 9~12가 상반된 경향을 나타내었다. 즉, 이온성 액체로 [Bmim][TFSI]를 사용한 실시예 5~8의 경우 결정화 온도가 220℃에서 240℃로 증가함에 따라 정제 순도도 향상되는 결과가 얻어졌으며, 이는 실시예 1~4의 경향과 동일하였다. 반면 이온성 액체로 [Omim][TFSI]를 사용한 실시예 9~12의 경우에는 결정화 온도가 220℃에서 240℃로 증가함에 따라 정제 순도가 약간 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 더 높은 온도에서 결정화시킬수록 고품질 및 고순도의 결정이 얻어지는 다른 실시예들의 경향과는 다른 것이었으며, 더 높은 결정화 온도에서 더 크고 뚜렷한 형상의 결정이 얻어진 도 9의 주사전자현미경 결과로부터 예상되는 것보다 일치하지 않는 결과였다.

[0113] 이온성 액체에 따라 실시예 5~12와 같은 서로 다른 경향이 나타나는 이유를 확인하기 위해 [Omim][TFSI]과 [Bmim][TFSI] 이온성 액체를 고온에서 열처리하였을 때 어떠한 변화가 나타나는지를 평가하였으며, 그 결과 도 10에 나타내었다. 열처리는 210℃에서 1시간 동안 진행하였고, 이때 분위기는 아르곤 또는 질소로 조절하였다. 도 10(a), (b)는 [Bmim][TFSI] 이온성 액체를 각각 아르곤 및 질소 분위기에서 열처리한 결과로, 육안상으로는 열처리 전과 비교하여 변화가 관찰되지 않았다. 반면 [Omim][TFSI] 이온성 액체를 각각 아르곤 및 질소 분위기에서 열처리한 도 10(c), (d)를 보면, 이온성 액체에 어느 정도 변색이 발생한 것을 관찰할 수 있었다.

[0114] 이러한 변색은 이온성 액체의 열분해에 기인하는 것일 수 있는데, 이온성 액체의 열분해는 물성 변화를 일으키고 이온성 액체의 물성 변화는 유기재료의 용융 및 결정화 거동에 영향을 미치게 되며, 특히 열분해에 의해 변질된 이온성 액체가 유기재료의 표면에 흡착되어 순도가 낮아질 수 있으므로, 본 발명에 따른 정제 방법에 있어서 바람직한 현상이라고는 할 수 없다. 도 11은 실시예 5~12에 따라 정제된 CPL 물질의 매크로 사진인데, 이온성 액체로 [Bmim][TFSI]를 사용한 실시예 5~8의 경우 정제된 CPL 물질의 변색은 관찰되지 않았으나, 이온성 액체로 [Omim][TFSI]를 사용한 실시예 9~12의 경우 다소 변색이 관찰되었으며, 특히 결정화 온도가 높은 실시예 10 및 12의 경우 변색 정도가 더 심하였다. 이는 도 10의 이온성 액체 변색 경향과 일치하는 결과이다.

[0115] 이러한 도 10 및 도 11의 결과로부터 <표 2>에서 나타난 온도에 따른 경향을 설명할 수 있다. 즉, [Bmim][TFSI] 이온성 액체의 경우 상대적으로 고온까지 이온성 액체의 열분해에 기인한 변색이 발생하지 않으며, 따라서 상대적으로 고온의 결정화 온도를 사용할 수 있다. 도 11에 의하면 240℃의 결정화 온도에서 정제한 CPL 물질도 변색은 관찰되지 않았으므로 240℃의 온도는 여전히 [Bmim][TFSI]의 열분해 온도 이하로 생각할 수 있고, 이는 220℃에서 240℃로 결정화 온도가 증가한 경우 정제 순도가 증가한 <표 2>의 데이터에 의해 뒷받침된다. [Bmim][TFSI] 이온성 액체를 사용하는 경우 240℃ 결정화 온도에서 99.9%의 정제 순도가 얻어졌는데, 열분해 온도 이하의 온도 범위에서 결정화 온도를 더 최적화시킬 경우 정제 순도가 더 향상될 것임은 자명하다.

[0116] 반면, [Omim][TFSI] 이온성 액체의 경우 210℃ 정도의 온도에서 이미 열분해가 일어나므로 그 이상의 온도 범위에서는 결정화 온도를 증가시키면 오히려 정제 순도가 낮아지는 경향이 나타날 것으로 예상할 수 있으며, 이러한 예상은 <표 2>의 결과와 일치한다. 즉, 210℃ 정도의 온도에서 이미 열분해가 일어나는 것을 고려하면 220℃보다 240℃는 [Omim][TFSI] 이온성 액체의 열분해가 더 진행된 온도이므로, 정제 순도가 더 낮아진 것으로 예상된다.

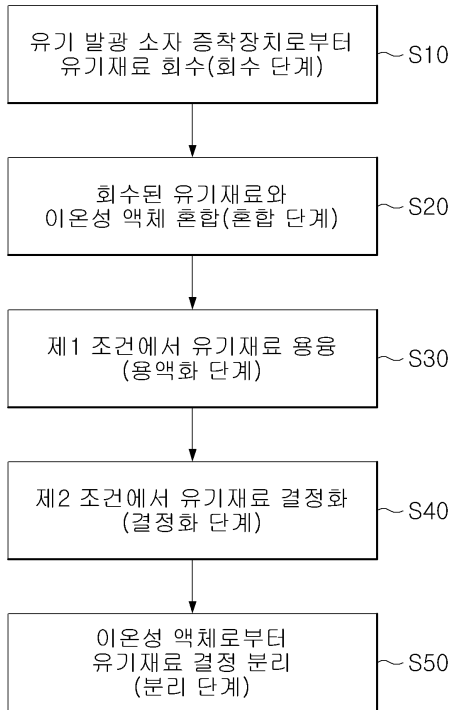
[0117] 그러나 [Omim][TFSI] 이온성 액체도 적절한 공정 온도 범위가 [Bmim][TFSI]보다 다소 낮을 뿐 본 발명의 기술사상을 구현하는데 아무런 문제없이 적용할 수 있다. <표 2>의 순도 데이터로부터 알 수 있듯이 이미 열분해가 일어나 정제 순도가 온도 증가에 따라 낮아지는 범위에 속한 220℃의 온도에서도 대략 99.8%의 정제순도가 얻어지므로, 열분해 온도 이하의 온도 범위에서 최대한 결정화 온도를 높게 설정하여 공정 조건을 최적화할 경우 단 1회의 공정을 진행하는 것만으로 99.9% 이상의 정제가 가능할 것이라는 것은 쉽게 예상할 수 있다.

[0118] 본 발명에 따른 정제 방법에 있어서, 결정화 온도를 이온성 액체의 열분해 온도 이하로 유지하는 것이 반드시 필수적인 것은 아니다. 왜냐하면 <표 2>의 결과로부터 알 수 있듯이, 이온성 액체가 열분해되어 변색이 발생한 온도 범위에서 결정화를 진행하더라도 99.8%에 이르는 고순도 정제 결과가 얻어졌으며, 이는 유기 발광 소자 제조에 재사용할 수 있을 정도로 충분히 고순도이기 때문이다. 그러나 바람직하게는 이온성 액체의 열분해 온도 범위에서 결정화 온도를 최적화할 경우 보다 고순도의 정제 결과를 얻을 수 있으며, 변색이 없는 깨끗한 결정 표면을 얻을 수 있으므로 별도의 스웨팅 공정을 생략할 수 있다는 장점이 있다.

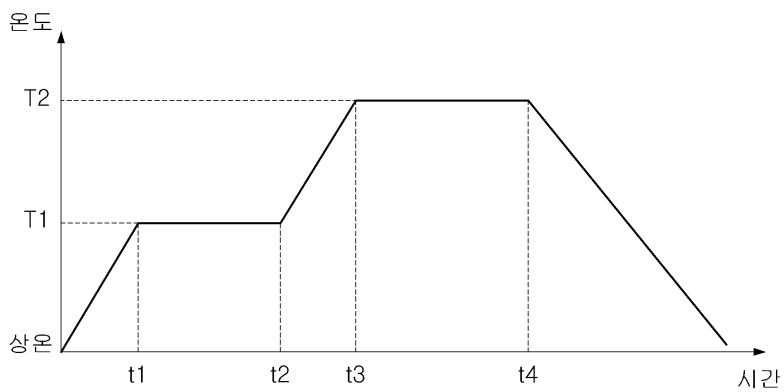
- [0119] 본 발명에서 결정화 온도를 이온성 액체의 열분해 온도 이하로 유지하는 것은 정제 순도 측면뿐만 아니라 이온성 액체의 재활용 측면에서도 의미가 있다. 즉, 이온성 액체의 열분해로 인한 물성 변화가 없는 열분해 온도 이하 범위에서 정제 공정을 진행할 경우, 사용된 이온성 액체를 이온성 액체 정제조에서 정제한 후 재사용할 수 있다는 장점이 있다. 반면 이온성 액체의 열분해 온도 이상에서 공정을 진행하는 경우 이온성 액체의 물성이 변화될 수 있으므로, 이온성 액체의 재사용이 상대적으로 어렵다.
- [0120] 이상의 결과로부터, 본 발명에 개시된 이온성 액체를 이용한 정제방법을 사용하면 유기 발광 소자 증착장치로부터 회수한 저순도 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 기술적 의미가 있다. 실시예에서는 유기 발광 소자에 사용되는 일부 유기재료에 대한 정제 결과만을 개시하였으나 이는 예시적인 것이며, 본 발명에 따른 정제방법은 유기 발광 소자에 사용되는 다른 유기재료들은 물론, 유기 광전 변환 소자, 유기 반도체 소자 등에 사용되는 유기재료들 대부분에 효과적으로 적용될 수 있다. 이온성 액체를 이용한 정제방법에 의해 이러한 우수한 정제효과가 나타나는 이유는 완전히 규명된 것은 아니나, 유기 발광 소자 등에 사용되는 유기재료들, 특히 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.
- [0121] 이상 한정된 실시예 및 도면을 참조하여 설명하였으나, 이는 실시예일뿐이며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 다양한 변형 실시가 가능하다는 점은 통상의 기술자에게 자명할 것이다.
- [0122] 예를 들어, 본 발명에 따른 이온성 액체를 이용한 정제방법은 이온성 액체와 상대적으로 잘 혼합되는 유기 발광 소자에 사용되는 유기재료의 정제에 특히 적합하지만, 그 외의 유기재료 정제에도 사용될 수 있다. 여기서 유기재료에는 금속 유기 화합물(Metal Organic Compound)도 포함될 수 있다. 또한, 유기 발광 소자 증착장치로부터 회수한 유기재료를 재활용하기 위한 정제방법으로서뿐만 아니라, 증착에 사용하기 위해 최초로 합성한 저순도 유기재료의 정제에도 유용하게 사용될 수 있다.
- [0123] 또한, 본 발명에 따른 정제방법은 이온성 액체 내에서 유기재료가 용융된 후 결정화되는 과정을 따르는 것이 바람직하나, 유기재료가 이온성 액체 내에 용해된 후 재결정화되어 정제되는 것을 배제하는 것은 아니다.
- [0124] 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

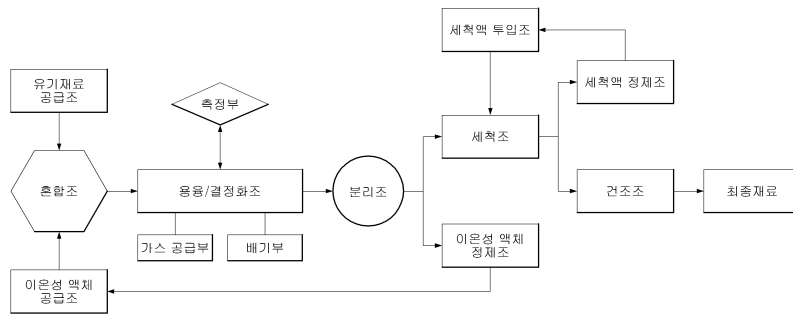
도면1



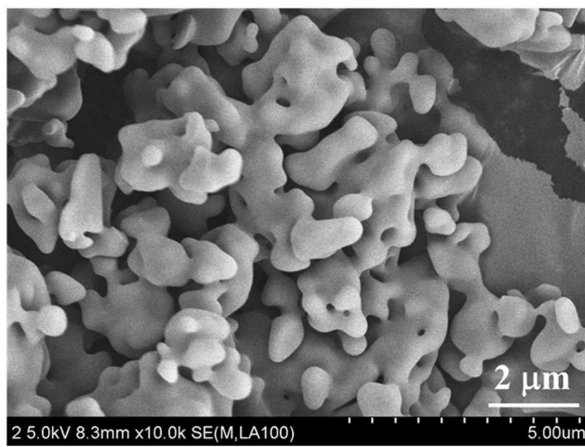
도면2



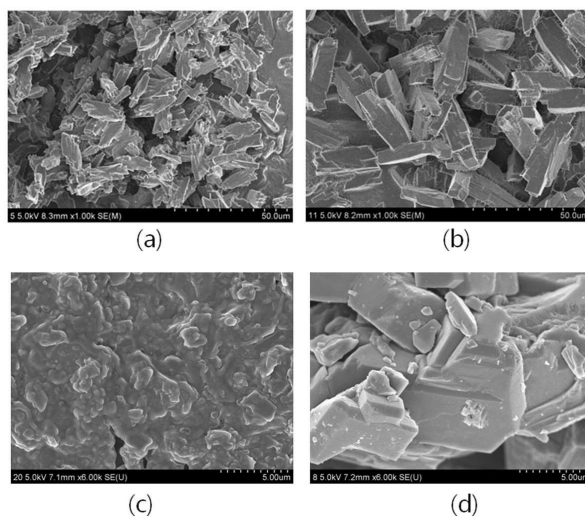
도면3



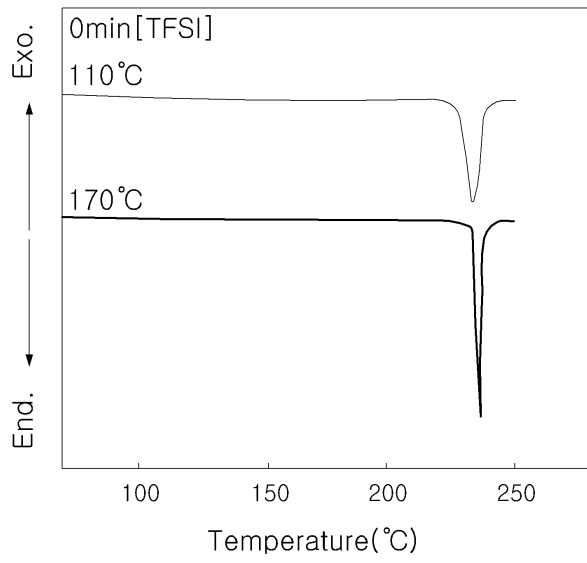
도면4



도면5



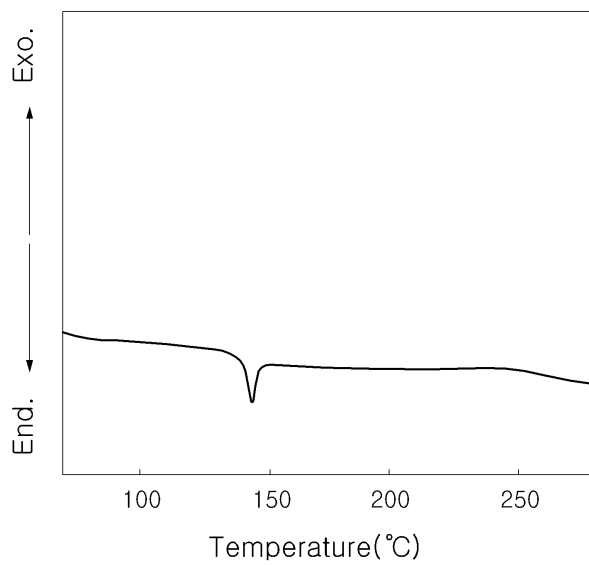
도면6



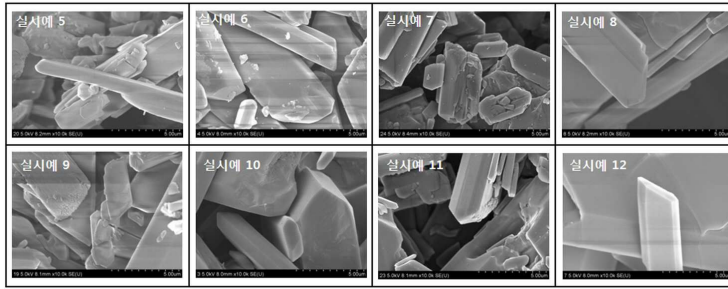
도면7



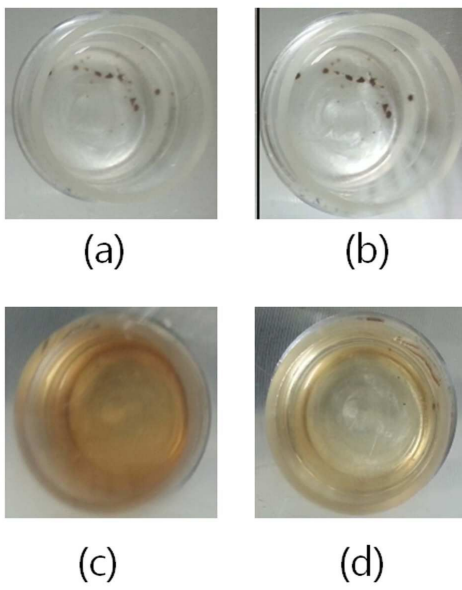
도면8



도면9



도면10



도면11

	Ar		N ₂	
	220 °C	240 °C	220 °C	240 °C
Bmim	실시예 5 	실시예 6 	실시예 7 	실시예 8
Omim	실시예 9 	실시예 10 	실시예 11 	실시예 12