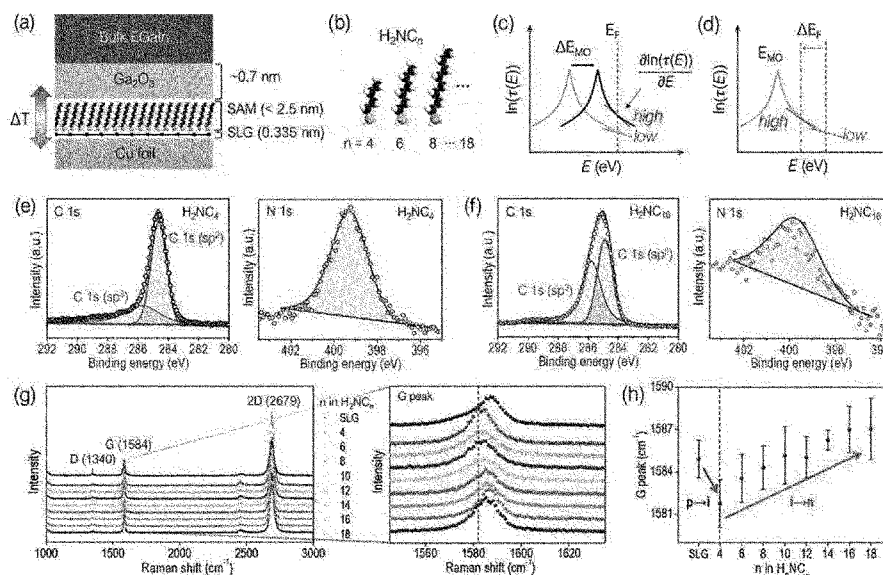




- (51) 국제특허분류: *H01L 35/24* (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/008807
- (22) 국제출원일: 2022 년 6 월 21 일 (21.06.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0080380 2021 년 6 월 21 일 (21.06.2021) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 윤효재 (YOON, HYO JAE); 04974 서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 310동 1402호, Seoul (KR). 박소현 (PARK, SOHYUN); 02477 서울특별시 동대문구 약령시로 5-1, 201호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 정은열 등 (JUNG, Eun Youl et al.); 06149 서울특별시 강남구 테헤란로55길 21, 402호 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

(54) Title: ORGANIC THERMOELECTRIC ASSEMBLY WITH IMPROVED THERMOELECTRIC PERFORMANCE OF SATURATED MOLECULES USING NONCOVALENT ANCHOR-INDUCED ELECTRON DOPING OF SINGLE LAYER GRAPHENE ELECTRODE AND ORGANIC THERMOELECTRIC DEVICE INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 그래핀 전극 도핑을 이용하여 포화 분자의 열전 성능이 향상된 유기 열전 접합체 및 이를 포함하는 유기 열전소자



(57) Abstract: The present invention relates to a nanoscale thermoelectric assembly assembled through non-covalent contact between graphene and molecules, and a thermoelectric device comprising same. The present invention ascertains an increase in the Seebeck value due to n-type doping induced by an electron interaction in non-covalent contact of molecules, and confirms the length dependence of the Seebeck value in a graphene-alkylamine SAM system, thereby enabling the development and industrial application of efficient organic thermoelectric devices at a molecular scale.

(57) 요약서: 본 발명은 그래핀과 분자의 비공유 접촉을 통한 나노 스케일의 열전 접합체 및 이를 포함하는 열전 소자에 관한 것으로서, 분자의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n 형 도핑에 기인한 지백값 상승을 규명하고, 그래핀-알킬 아민 SAM 시스템에서 지백값의 길이 의존성 확인하여 분자 규모의 효율적인 유기 열전 소자 개발과 산업적 활용을 가능하게 한다.

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수
하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 그래핀 전극 도핑을 이용하여 포화 분자의 열전 성능이 향상된 유기 열전 접합체 및 이를 포함하는 유기 열전소자 기술분야

- [1] 본 발명은 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG) 위에 알킬아민 (H_2NC_n)을 도입하여 비공유 결합 기반의 자가 단분자 조립막 (self-assembled monolayer, SAM)을 형성하여 그래핀 전극 도핑을 이용하여 포화 분자의 열전 성능이 향상된 유기 열전 접합체 및 이를 포함하여 열전 성능이 향상된 열전 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 열전 소재는 열에너지를 전기로 바꾸는 소재로서, 이 연구 분야는 에너지의 가장 마지막 단계인 열에너지를 재활용한다는 점에서 환경적으로나 과학적으로나 매우 흥미로운 분야이다. 특히, 마이크로-스케일, 나노-스케일 (microscale, nanoscale) 디바이스의 열적 성능 중요성은 날로 갈수록 중요해지고 있으나, 원자 단위 스케일 (atomic scale)에서 구조적 특징과 열적 특성의 관계에 대한 이해는 아직 부족한 실정이다. 현재 이 연구 분야에서 주목하고 있는 것은 높은 효율을 가지는 열전 재료의 개발과 열전 특성의 구조적 이유를 규명하는 것이며, 이러한 목표를 달성하기 위해서는 궁극적으로 분자 단위의 연구가 필요하다.
- [3] 본 발명의 발명자들은 포화 분자의 열전 성능 향상 전략으로 그래핀 전극 사용을 제시하고자 한다. 기존 분자 열전 소자 연구는 대개 π -전자가 풍부한 콘쥬게이션된 혹은 방향족성 분자를 사용하였으며, 이 경우에 콘쥬게이션 길이를 늘리면 열전 성능이 향상된다는 점이 일부 보고되고 있었다. 하지만, 비콘쥬게이션, 비방향족 분자, 즉 포화 탄화수소의 열전 성능을 향상시킬 수 있는 방법은 전혀 보고된 바가 없다.
- [4] 이와 관련하여 종래 기술로서, 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG)의 합성 방법은 니켈층에 Chemical Vapor Deposition (CVD) 기법을 사용하여 고품질의 신축성 그래핀 필름을 대규모로 성장시키고 전사하는 간단한 방법이 개발된 바 있다 (K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong. Nature 2009, 457, 706).
- [5] 또한, 본 발명의 발명자들은 이전에 인듐-갈륨 공융 조성체를 활용한 대면적 열전 측정 시스템을 개발하여 보고한 바가 있다 (S. Park, H. J. Yoon. Nano Lett. 2018, 18, 7715).
- [6] 하지만, 본 발명과 같이 열전 측정 방법 중 bottom electrode가 metal이 아닌 2D material을 도입한 경우는 최초이며, 특히 그래핀 전극을 사용하면서 이와 결합하는 포화 분자인 알킬 아민의 열전 성능을 향상시킬 수 있음을 최초로

규명하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 발명자들은 포화 탄화수소의 열전 성능을 향상시키기 위한 방법으로 그래핀 전극 사용을 제안하고자 하며, 말단에 아민 작용기를 가진 포화 탄화수소는 그래핀 전극 위에서 단분자 막 생성이 가능하고, 특히 아민 작용기가 그래핀 전극에 n-도핑을 일으켜서 새로운 밴드갭 구조를 형성하며, 이것이 열전 성능 향상으로 이어지게 된다.

과제 해결 수단

- [8] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG) 위에 알킬아민 (H_2NC_n , $n = 4, 6, 8, \dots, 18$)을 도입하여 비공유 결합 기반의 자가 단분자 조립막 (self-assembled monolayer, SAM)을 형성한 열전 접합체 및 이를 포함하는 열전소자를 제공하고자 하며, 이를 통하여 기존의 금-알켄싸이올 접합보다 더 높은 열전 성능을 확인하고 이의 메커니즘을 규명하고자 한다.

발명의 효과

- [9] 본 발명에 따른 열전 접합체는 금속-분자 (SAM)의 금속 열전 접합에 그래핀과 같은 다른 유형의 2D 재료를 도입한 것으로서, 이는 기존의 금-알켄싸이올 접합보다 현저히 높은, 약 5배 이상 향상된 열전 성능 (지벡값, Seebeck coefficient)을 가지며, 이는 현재까지 보고된 알킬 반복구조(backbone)를 가지는 분자 정션 중에 가장 높은 열전 성능이다.
- [10] 또한, 아민 작용기가 그래핀 전극에 n-도핑을 일으켜 도핑으로 유발된 gap state 개념에 대한 메커니즘을 확인하고, 분자 단위의 유기 열전 소자에서 그래핀 전극을 사용하여 높은 열전 성능 구현 가능성을 제시함으로써, 본 발명에 의해서 분자 열전 분야의 산업적 시장성을 높이고, 분자 수준의 열전 성능을 더욱 높일 수 있는 방법을 계속 연구할 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1의 (a)는 본 발명에 따른 대면적 열전 접합체의 구조를 설명하는 개략도이며, (b)는 본 발명의 일 실시예에서 사용한 분자이고, (c) 및 (d)는 분자 접합의 에너지 장벽 모양과 Seebeck 계수의 상관관계 (EF에서 투과 피크의 기울기)이며, (e) 및 (f)는 SLG에서 H_2NC_4 및 H_2NC_{16} SAM에 대한 C 1s 및 N 1s 영역의 예시적인 고해상도 XPS 스펙트럼이고, (g)는 SLG 및 H_2NC_n SAM에 대한 라만 스펙트럼이며, (h)는 SLG에서 H_2NC_n SAM에 대한 라만 스펙트럼의 G 피크 (cm^{-1}) 이동이다.
- [12] 도 2는 - 800 mV의 높이 및 전류 모드에서 획득한 STM 이미지로서 (a)는 SiO_2 위의 bare SLG, (b)는 SiO_2 의 H_2NC_n SAM//SLG이며, SLG의 육각형 패턴은 H_2NC_n 의 흡착으로 사라졌다.

- [13] 도 3은 서로 다른 온도 차이 ($\Delta T = 4, 8, 12K$)에서 그래핀 위에 형성된 알킬아민 SAM 접합체의 ΔV 의 히스토그램이다.
- [14] 도 4의 (a)는 Au/ SC_n 및 SLG/ H_2NC_n SAM에 대한 S 값의 길이 의존성을 비교한 것이며, (b)는 공유 접합에 비해 비공유 접합에서 S 값이 전반적으로 향상됨을 확인할 수 있는 그래프이다.
- [15] 도 5는 일 함수 (work function, WF)를 결정하기 위해 Cu//SLG 및 Cu//SLG/ HN_2C_n 접합체에 대해서 자외선 광전자 분광법 UPS 스펙트럼이다.
- [16] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 SLG/ HN_2C_n SAM으로 형성된 전계 효과트랜지스터 (FET)의 구조이다.
- [17] 도 7의 (a) 및 (b)는 각각 bare SLG (Si/SiO₂//SLG) 및 H_2NC_8 SAM (Si/SiO₂//SLG/ H_2NC_8)을 사용한 SLG에 대한 FET 분석으로 얻은 IDS-VGS 플롯이며, (c)는 알킬 사슬 길이의 함수로서 VCNP 및 EF 이동 정도의 플롯이다.
- [18] 도 8은 H_2NC_n SAM을 사용한 FET 분석으로 얻은 IDS-VGS 플롯이다.
- [19] 도 9의 (a)는 SLG/ H_2NC_n SAM에 대한 EF 시프트 및 DOS 변화 밴드 구조이며, (b)는 시뮬레이션된 Seebeck 계수의 플롯이고, (c)는 분자 길이의 함수로서 실험 및 이론적 S 값 간의 길이 의존성 비교이다.
- [20] 도 10의 (a)는 (2×2) 및 (3×3) 단위 셀을 사용하는 SLG에서 H_2NC_n SAM ($n = 16$)의 구조이고, (b)는 (2×2) 및 (3×3) 단위 셀 H_2NC_{16} //SLG의 DOS 스펙트럼이며, (c)는 0 eV 근처의 H_2NC_{16} //SLG와 bare SLG 사이의 DOS 변화 플롯으로서, 새로운 in-gap 상태는 물리 흡착시 -0.1 eV에 가깝다.
- [21] 도 11은 흡착(결합) 에너지 (E_b)를 나타낸 것으로서, (a)는 패킹 밀도에 따른 체인 길이의 변화에 따른 흡착(결합) 에너지, (b)는 기울기 각도 변화에 따른 흡착(결합) 에너지, (c)는 그래핀 N-C 거리 변화에 따른 흡착(결합) 에너지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [23] 본 발명은 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG); 및 상기 그래핀 단일층 상에 형성되고, n-알킬아민 (H_2NC_n , n은 4 내지 30의 정수임) 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층 (self-assembled monolayer, SAM);을 포함하는 유기 열전 접합체를 제공한다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 그래핀 단일층과 n-알킬아민 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층은 비공유 접촉으로 결합하는 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 n-알킬아민의 아민기와 상기 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n-형 도핑이 형성되는 것을 특징으로 한다,
- [26] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 n이 증가함에 따라 유기 열전 접합체의 열전 특성이 증가하는 것을 특징으로 한다.

[27]

[28] 또한, 본 발명은 제1 전극; 제 2 전극; 및 상기 본 발명에 따른 유기 열전 접합체;를 포함하는 유기 열전 소자를 제공한다.

[29]

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 그래핀 단일층이 제1 전극으로 기능하며, 상기 SAM의 n-알킬아민의 아민기와 상기 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n-형 도핑이 그래핀 전극에 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 실시를 위한 형태

[30]

이하, 본 발명의 구체적인 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[31]

[32]

1. SLG (single-layer graphene) 및 SAM의 준비

[33]

본 발명의 발명자들은 CVD 증착을 기반으로 이전에 보고된 절차 (Nature 2009, 457, 706)에 따라 구리 호일에 SLG를 준비하고 라만분광법과 주사 터널링 현미경 (Scanning Tunneling Microscope, STM)을 사용하여 단일층 구조 및 그 특성을 확인하였으며, 아민 앵커와 SLG의 비공유 상호작용은 가역적 흡탈착이 가능하여 SLG의 화학 구조를 변화시키지 않고 잘 패킹된 단층 (well-packed monolayers)으로 만들 수 있었다.

[34]

하기 도 1a와 같이 구리 호일 (Cu//SLG)에 SAM, SLG를 형성하기 위해 메탄올 및 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran, THF) 혼합 용매 (각 용매는 HPLC grade이며 부피비 1:9)와 함께 18 mM H_2NC_n 용액에서 인큐베이션하였다.

[35]

[36]

2. SAM 형성의 확인

[37]

SAM의 형성은 주사 터널링 현미경 (STM) 및 X 선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 확인하였다.

[38]

STM 분석에서 SLG의 육각형 패턴은 H_2NC_n 의 흡착에 따라 사라졌으며 (도 2), 고해상도 XPS 스펙트럼에서 C1s 신호는 각각 sp^2 및 sp^3 탄소에 해당하는 284.7 및 285.8 eV에서 두 피크의 조합으로 표시되었다. sp^3 대 sp^2 의 피크 통합 비율은 알케인 사슬 길이가 증가함에 따라 증가하였다 (도 1e 및 1f). N 1s의 결합 에너지는 400 eV에서 관찰되었다 (도 1e 및 1f). 알케인 사슬 길이가 증가함에 따라 N 1s 대 sp^3 C1 피크의 통합 비율이 감소하였다. 이는 SLG에서 원하는 SAM의 형성 확인해주는 것이다.

[39]

SLG에서 SAM의 형성은 라만 분광법에 의해 추가로 확인하였다. 라만 스펙트럼은 각각 약 1580 cm^{-1} 및 2680 cm^{-1} 에서 G 및 2D 밴드를 나타내었다 (도

1g). G 밴드는 그래핀을 포함한 탄소 기반 물질의 주요 스펙트럼 특징이며 2D 밴드는 그래핀 육각 격자의 완벽한 대칭을 의미한다. 이 밴드는 Brillouin 영역의 Γ 및 K 지점에서 포논 상호 작용을 나타낸다. 또한, 1340 cm^{-1} 에서 D 밴드를 관찰하였으며, D 밴드는 Brillouin 영역의 중앙에서 멀어지는 격자 운동으로 인한 불안정한 구조로 인하여 생기는 밴드를 나타낸다. SLG의 D 밴드 강도는 알킬 사슬 길이에 관계없이 SAM 형성시에 변하지 않았으며, 이는 SLG와 H_2NC_n 간의 비공유 접촉임을 의미한다. SLG의 특성은 2D/G에 의해 결정될 수 있다. SLG의 2D/G 신호 비율이 2 이상으로 좋은 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

- [40] 라만 분광 분석의 용이성을 위해 Cu 포일에서 SiO_2/Si 기판으로 SLG를 옮겼다. 이송 (transfer)은 특히 Cu의 지배적인 라만 신호를 제거하기 위한 것이며, SLG 위에 SAM 형성시 G 밴드 위치는 순수한 SLG의 위치와 관련하여 파란색 이동되었다 (도 1g 및 1h). 이는 아민 앵커에 의한 SLG의 n 형 도핑에 기인하는 것이며, 알킬 사슬 길이가 증가함에 따라 G 밴드의 청색 이동 정도가 점차 증가하여 원하는 SAM이 형성됨을 확인할 수 있다. SAM 형성시에 SLG의 n 형 도핑은 Field Effect Transistor (FET) 분석에 의해 추가로 확인하였다.

[41]

[42] **3. 열 전압 측정**

- [43] 종래 보고된 방법 (Nano Lett. 2018, 18, 7715)에 따라 EGaIn 원뿔형 팁으로 구성된 열 접합을 형성하고 열 전압 (ΔV , μV)을 측정하였다.

- [44] 도 3a는 서로 다른 온도 차이 ($\Delta T = 4, 8, 12\text{K}$)에서 그래핀 위에 형성된 알킬아민 SAM 접합체의 ΔV 의 히스토그램을 보여준다. 작동하는 열전 접합부의 수율은 64 - 93%였다. 단일 가우스 곡선으로 히스토그램을 피팅하여 ΔV (ΔV_{mean}) 및 표준 편차 $\sigma_{\Delta V}$ 의 평균값을 도출하였으며, 이를 하기 [표 1]에 나타내었다.

[45] [표 1]

n (H ₂ N _n)	T (K)	sample s (#)	tips (#)	junctions (#)	counts	ΔV_{mean} $\sigma_{\Delta V}$	S _{SAM} (mV/K)	yield (%)
4	4	3	13	39	2964	-95 ± 22	30.6 ± 3.4	84
	8	3	13	39	2964	-229 ± 76		71
	12	3	14	39	2964	-334 ± 91		64
6	4	3	14	40	3040	-107 ± 44	24.9 ± 1.2	88
	8	3	14	40	3040	-197 ± 42		82
	12	3	14	40	3040	-302 ± 76		81
8	4	3	14	40	3040	-68 ± 23	16.0 ± 0.7	90
	8	3	14	40	3040	-124 ± 26		81
	12	3	14	40	3040	-190 ± 37		82
10	4	3	14	40	3040	-44 ± 22	11.2 ± 0.3	92
	8	3	14	40	3040	-87 ± 21		88
	12	3	14	40	3040	-126 ± 41		86
12	4	3	14	40	3040	-31 ± 13	10.6 ± 0.7	93
	8	3	14	40	3040	-66 ± 24		88
	12	3	14	40	3040	-111 ± 33		85
14	4	3	14	40	3040	-25 ± 9	9.8 ± 0.5	90
	8	3	14	40	3040	-57 ± 12		90
	12	3	14	40	3040	-96 ± 14		88
16	4	3	14	40	3040	-29 ± 10	8.0 ± 0.7	92
	8	3	14	40	3040	-59 ± 15		80
	12	3	14	40	3040	-81 ± 30		86
18	4	3	14	40	3040	-32 ± 8	7.8 ± 0.2	90
	8	3	14	40	3040	-59 ± 10		88
	12	3	14	40	3040	-85 ± 27		88

[46] 도 3b는 본 발명의 접합체에 대한 ΔT 의 변화에 따른 ΔV 의 추세를 보여준다. 본 발명에서의 모든 SAM은 ΔT 가 증가함에 따라 ΔV 가 음의 값으로 증가하여 양의 지벡값 (Seebeck coefficient, $S = -\Delta V/\Delta T$)을 가진다. ΔV 값은 ΔT 가 증가, 알케인

사슬 길이가 짧아짐에 따라 증가했다. ΔV 가 ΔT 에 대한 의존성과 길이는 단층의 패킹 구조의 차이로 설명될 수 있다. 긴 알킬 아민에서 알케인 백본 사이의 강한 측면 상호 작용은 고체와 같은 단층을 생성하는 반면에 짧은 알킬 아민은 상대적으로 무질서한 단층을 생성하며 이는 알켄싸이올레이트 SAM과 같은 구조를 가진다.

[47]

[48] 4. 비공유 접촉을 통한 지백값 (S) 상승 확인

[49] 본 발명에 따른 열전 접합체에 대해서 열전 성능에 대한 비공유 접촉의 영향을 조사하기 위해 SLG//H₂NC_n//Ga₂O₃/EGaIn 및 Au/SC_n//Ga₂O₃/EGaIn 접합에 대한 S 값을 비교하였다 (상기 두 접합은 동일한 EGaIn 상부 전극과 알케인 backbone을 가지고 있는 바, 서로 다른 접촉 특성의 효과를 확실하게 구분할 수 있음).

[50] 도 4a는 Au/SC_n 및 SLG//H₂NC_n SAM에 대한 S 값의 길이 의존성을 비교한다. 두 시스템 모두 동일한 교차점 $n = 10$ 을 가졌으며, 특히, 유사한 공유 접합에 비해 비공유 접합에서 S 값이 전반적으로 향상됨을 확인할 수 있다 (도 4b).

[51] SLG//H₂NC₄ (30.6 $\mu\text{V/K}$)의 S 값은 Au/SC₄ (6.4 $\mu\text{V/K}$)보다 5배 더 높았다. SLG//H₂NC₁₈ (7.8 $\mu\text{V/K}$)과 Au/SC₁₈ (2.5 $\mu\text{V/K}$) 사이의 S 값에는 3배 차이가 있었다. 이와 같은 열전 성능은 전자 구조 효과가 SLG//H₂NC_n과 Au/SC_n SAM 사이에서 관찰된 S 값의 차이에 크게 기여한다는 것이다.

[52]

[53] 5. 지백값 (S)의 길이 의존성

[54] S의 길이 의존성은 아래와 같은 semiempirical parametric equation으로 설명할 수 있다 (ACS Nano 2011, 5, 551).

$$[55] \quad S = S_c + \beta^s \times d$$

[56] 여기서 S_c 는 절연 유기 성분을 갖지 않는 가상의 비 단락 접합에서 S 값이고, β^s 는 분자 길이 ($\text{\AA}$ 단위의 d 또는 탄소 원자 수와 같은 반복 단위 수)에 따른 S 값 변화의 비율이다.

[57] 본 발명에서는 C₄NH₂에서 C₁₀NH₂까지의 짧은 분자에 대해 분자 길이에 대한 S 값의 변화가 순차적으로 감소함을 확인하였다 (도 4a). 이에 대한 β^s 및 S_c 값은 $-3.1 \pm 0.4 \mu\text{V (KnC)}^{-1}$ 및 $41.7 \pm 3.5 \mu\text{V/K}$ 이었다. C₁₀NH₂에서 β^s 가 -3.1 ± 0.4 에서 $-0.47 \pm 0.07 \mu\text{V(KnC)}^{-1}$ 로 전환되었다.

[58]

[59] 6. 전자 구조와 열전성능의 관계성

[60] 일 함수 (work function, WF)를 결정하기 위해 HN₂C_n 접합체에 대해서 자외선 광전자 분광법 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 측정을 수행하였으며 (도 5), Cu foil 위 SLG의 WF는 4.5 eV로 측정되었고, SAM 형성시 3.8 eV로 감소하였다. 라만 분광 분석과 함께 WF의 감소는 아민 앵커에 의한 n 형 도핑을 명확하게 보여주는 것이다.

[61] 또한, field-effect transistor (FET) 방법을 사용하여 SLG//H₂NC_n SAM의 전자

구조를 추가로 특성화하였다. FET 장치의 소스 및 드레인 전극은 패터화된 스텐실 마스크가 있는 Si/SiO₂ 웨이퍼 위에 크롬 (3 nm) 및 금 (60 nm) 금속 층의 순서로 열증착에 의해 제작하였다. 이 위에 PMMA 기판의 그래핀 필름을 금 패턴의 Si/SiO₂ 웨이퍼로 옮겼다. 이후, 기판을 아세톤에 담구어 PMMA를 1시간 동안 제거하였다. 각 그래핀 장치는 게이트 폭과 길이가 각각 100 및 40 μm인 전자빔 리소그래피에 의해 분리하였다. 마지막으로 불순물, 전하 웅덩이 및 기계적 주름을 제거하기 위해서 그래핀 소자를 저 진공 상태에서 운반 가스 (100 sccm)로 아르곤 분위기에서 5시간 동안 200 °C에서 열로 어닐링 하였다. SLG/H₂NC_n SAM으로 형성된 FET의 구조는 하기 도 6에 나타내었다.

- [62] FET 방법을 사용하면 다음 방정식에 따라 도핑 레벨 n (전하 캐리어 농도) 및 페르미 레벨 E_F 와 밀접한 관련이 있는 전하 중성점 V_{CNP} (Dirac 포인트)를 결정할 수 있다 (Nano Lett. 2010, 10, 490; Nanotechnology 2015, 26, 475202.)

[63]

$$n = \frac{C_{ox}}{e} \Delta V_{CNP} = \frac{\epsilon_0 \kappa_{ox}}{e d_{ox}} \Delta V_{CNP}$$

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi n} = \hbar v_F \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0 \kappa_{ox} \Delta V_{CNP}}{e d_{ox}}}$$

- [64] 여기서 ϵ_0 은 자유 공간 유전율 ($e^2 \text{GeV}^{-1} \text{m}^{-1}$)이다. κ_{ox} 는 게이트 재료의 비 유전율 (300 nm SiO₂, $\kappa_{ox} = 3.9$)이다. ΔV_{CNP} 는 두께가 d_{ox} ($= 300 \text{ nm}$) 인 유전체에 적용된 게이트 전압의 변화이다. e 는 기본 전하 (C), $\hbar$ 는 변환된 플랑크 상수 (eVs), v_F 는 빛의 속도 (m/s)에 따른 페르미 속도이다.

- [65] 본 발명에서 SAM으로 FET 장치를 제작하고 이를 이용해 V_{CNP} 를 측정하고 E_F 를 도출하였다. 그래핀 (SLG)은 $V_{CNP} > 0$ 을 보였는데, 이는 p형 도핑을 나타낸다 (도 7a). 이론적으로 그래핀만 있다면 $V_{CNP} = 0$ 을 보여야 하나 이는 구리 에칭 및 습식 이송 공정 과정에서 물 분자에 의한 도핑, FET 측정에서 백 게이트에 의한 공기 노출 시간이 길어지기 때문이다. p형 도핑은 라만 분광 분석 결과와 일치했다. 전류-전압 곡선 ($I_{DS}-V_{GS}$)은 각 SAM에서 30개의 서로 다른 접합에서 측정되었다. I_{DS} 와 V_{GS} 는 드레인과 소스 사이에서 측정된 전류와 게이트와 소스에 각각 적용되는 전압에 해당한다. 하기 도 7b에서 확인할 수 있는 바와 같이 SAM이 형성되면 V_{CNP} 는 SAM이 없는 것에 비하여 감소하였으며, 특히 알킬 사슬 길이가 증가함에 따라 점차 감소하여 n형 도핑을 나타낸다 (도 7c). 이는 라만 분광 분석 (도 1g) 결과와 일치한다. 알킬 사슬의 길이가 길어짐에 따라 패킹은 밀도가 높아져 단위 면적당 질소 원자가 더 많아지고 n도핑이 향상되고 E_F 가 더 많이 이동한다. 실제로 그래핀의 표면 커버리지와 H₂NC_n SAM의 패킹 안정화 에너지는 $n = 10$ 에서 상당한 전이를 나타내며, 이러한 결과와 일치하며 본

발명자들의 추론을 증명한다 (도 7c). 다른 길이 SAM의 FET 측정 결과는 도 8에 나타나 있다.

[66]

[67] **7. 도핑으로 유도된 gap states (doping-induced gap states)**

[68] Tight binding model에 따르면, 완전 결정질 및 도핑되지 않은 SLG는 에너지 간격 (gap)이 0인 밴드 구조, 즉 디락 원뿔 (도 9a의 파란색 선)을 보여준다. 그래핀의 육각형 격자 시스템은 작은 에너지 gap을 만든다. 이러한 경우의 예로는 결정 결함의 형성, 변형을 증가, 화학/물리적 흡착에 의해 유도된 도핑 등이 있다. 그래핀 표면의 분자 흡착은 새로운 HOMO (highest occupied molecular orbital) 및 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)를 형성한다. 이는 그래핀의 밴드 구조에 영향을 미치고 결과적으로 분자는 도판트로 작용한다.

[69] H_2NC_n 의 아민기 ($-\text{NH}_2$)의 질소 원자는 물리흡착을 통하여 SLG를 형성하는 탄소 원자와 상호 작용하여 새로운 in-gap 상태를 생성하며, SLG에서 아민 분자의 물리 흡착시 이러한 에너지 상태의 생성과 상태에 영향을 미치는 요인과 영향을 주지 않는 요인을 조사하기 위해 Ab initio 계산을 수행하였다.

[70] 물리 흡착시 -0.1 eV에 가까운 새로운 in-gap 상태가 나타났으며 (도 10), 새로이 생성된 in-gap 상태는 알킬 사슬의 길이, 표면 법선에 대한 분자의 기울기 각도, SLG 표면과 질소 원자 사이의 거리에 따라 변하지 않았다. 계산에서 눈에 띄는 특징은 알킬 사슬의 길이가 길어짐에 따라 SAM이 더 높은 흡착 에너지로 더 밀집되어 있다는 것이다 (도 11). 계산 결과는 FET 실험에 의해 결정된 EF의 이동 (원래 SLG에 비해 최대 0.52 eV까지)이 분자 길이에 따른 초분자 패킹 구조의 차이로 인한 것이 아님을 명시적으로 보여준다. 오히려 더 긴 H_2NC_n 분자의 경우 단위 면적당 질소 원자가 더 많기 때문에 SLG에 대해 더 많은 n 형 도핑이 발생한다.

[71] 도 9a는 계산 및 FET 분석을 기반으로 개략적으로 그려진 밴드 구조를 보여주며, 아민 분자의 물리 흡착 전후의 전자 구조 변화를 요약하여 보여준다.

[72] SLG 표면에서 H_2NC_n SAM의 물리 흡착은 도핑 유도 갭 상태 (DIGS)를 생성하고 갭 근처에서 상태 밀도 (DOS)를 증가시킨다 (도 9a에서 검은색으로 채워진 피크). 알킬 사슬이 증가하면 EF는 더 양의 값으로 이동하고 갭 상태는 -0.1eV로 고정되며 (도 9a), 결과적으로 DIGS의 에너지 오프셋이 증가한다. 이는 FET 분석과 일치함을 알 수 있다 (도 7c). 알킬 사슬 길이에 대한 도핑 정도의 의존성은 더 긴 분자에서 더 잘 채워진 패킹 SAM에서 발생하는 물리 흡착 및 전자 밀도의 향상된 안정성에 기인하고, 새로운 DIGS가 접합부의 열 전력을 지배한다는 것을 의미한다.

[73]

[74] **8. S의 시뮬레이션**

[75] 아래의 식을 이용하여 전극-SAM-전극 접합체의 S 값을 시뮬레이션할 수 있다 (Phys. Rev. B 2003, 67, 241403)

[76]

$$\tau(E) = \frac{\Gamma_L \cdot \Gamma_R}{\left(\frac{\Gamma_L + \Gamma_R}{2}\right)^2 + (E - E_{MO})^2}$$

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial \ln(\tau(E))}{\partial E} \Big|_{E=E_F}$$

[77] 여기서 $\tau(E)$ 는 투과 계수 (transmission coefficient), E_{MO} 는 접근 가능한 분자 궤도의 에너지 레벨이며, Γ_L 및 Γ_R 은 각각 왼쪽 (아래쪽) 및 오른쪽 (위쪽) 접촉으로 인한 커플링 상수 값이다. e 는 전자의 전하, k_B 는 볼츠만 상수, E_F 는 전극의 페르미 레벨, T 는 접합부의 평균 절대 온도이다. 상기 모델에 따르면 E_F 에서 Lorentzian 모양의 transmission coefficient 기울기는 S 에 해당한다. 기울기가 가파르면 S 값이 커진다. 이 시뮬레이션에서는 바닥과 위의 두 전극이 같다고 가정하며, 양쪽 모두 SAM과 커플링 상수(Γ)를 0.05 eV로 가정한다. 이는 기존 다른 EGaIn 접합체에서 반데르발스 계면에서 적용된 값이다 (Chem. Commun. 2019, 55, 8780).

[78] 도 8b는 FET 측정에서 얻은 ΔE 값으로 시뮬레이션 된 $\tau(E)$ 의 플롯을 보여준다. 계산된 S 값은 실험값과 잘 일치함을 알 수 있다. S 의 시뮬레이션을 통해 얻은 값들은 하기 [표 2]에 정리하였다.

[79] [표2]

n (H ₂ NC _n)	Calc. S	Exp. S
4	62.4	30.6
6	50.7	24.9
8	38.8	16.0
10	31.1	11.2
12	29.9	10.6
14	28.6	9.8
16	27.8	8.0
18	27.1	7.8

[80] β^S 값은 $n = 10$ 일 때 -3.1 ± 0.1 에서 $-0.35 \pm 0.03 \mu V(KnC)^{-1}$ 로 변화했으며, 이는 실험적으로 관찰된 기울기 전환 (-3.1 ± 0.4 에서 $-0.43 \pm 0.03 \mu V(KnC)^{-1}$)과 잘 맞다 (도 9c).

[81] H₂NC₁₀에서 β^S 의 변화는 긴 알킬 SAM과 짧은 알킬 SAM의 패킹 구조가 다르기 때문인 것으로서, 액체와 같은 SAM이 SC₁₀에서 고체와 같은 SAM으로 전환된다는 것이 입증된다. 마찬가지로 SLG/H₂NC_n SAM에서는 H₂NC₁₀ 이후

패킹 및 표면 커버리지가 점진적으로 변경된다. β^s 의 변화는 직접 터널링에서 호핑으로의 전송 메커니즘의 전환 때문일 수 있다.

- [82] 또한, 상기의 데이터는 접합부의 열전 성능에 대한 n형 도핑이 유도한 새로운 밴드 갭 구조의 지배적인 효과를 뒷받침하는 것이다. 시뮬레이션 된 S 값의 길이의 의존성에 대한 전체적인 경향은 실험적으로 결정된 것과 일치하지만, S의 절대 값에는 편차가 있었다. 이는 다음과 같은 이유로 설명될 수 있다.
- [83] (1) 첫째 편차는 단분자 막의 초분자 패킹 (packing) 구조로 인한 복잡성 때문일 수 있다. 앞서 살펴본 식을 보면 S는 단일 분자 시스템에 잘 맞을 수 있는 이상적인 Lorentzian (로렌츠) 모양의 transmission peak를 기반으로 결정되지만, 실제 접합 및 단분자막 내의 분자는 어느 정도 무질서하고 결합으로 인해 로렌츠에서 가우시안으로 transmission function의 모양이 변할 수 있다. 이것은 E_F 에서 기울기를 줄이고 실험에서 감소된 S 값의 원인이 될 수 있다.
- [84] (2) 둘째 S에 대한 Γ 의 효과는 무시할 수 없다. $\Gamma = 0.050$ eV 일 때 H_2NC_n SAM에서 $n = 4, 6, 8$ 에 대한 S 값은 각각 43.7, 30.3 및 20.3 $\mu V/K$ 였다. Γ 이 4 배 (0.20 eV까지) 증가했을 때 S 값은 각각 38.8, 26.0 및 19.8 $\mu V/K$ 로 감소했다. 대조적으로, 긴 분자 길이 ($n > 10$)의 경우 S 값은 Γ 의 변동에 크게 의존하지 않았다. 이 결과는 ΔE 가 더 작고 HN_2C_n 의 알케인 사슬 길이가 더 짧기 때문에 S 값이 Γ 의 변화에 따라 더 민감해짐을 나타낸다. 따라서 짧은 분자에서 실험적 S 값과 이론적 S 값 간의 편차는 Γ 의 불확실성을 반영할 수 있다.
- [85] (3) 셋째, EGaIn과 SAM 간에 상단 접촉이 있거나 없음으로 하여 ΔE 에 눈에 띄는 차이가 있을 수 있다 (Nano Lett. 2019, 19, 545) 상부 전극에 의한 재정규화는 접합부에서 사소하지 않을 수 있으며 관찰된 편차의 원인이 될 수 있다. (Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 216405; Nat. Nanotechnol. 2013, 8, 282)

[86]

[87] **9. Au/S 공유결합과의 비교**

- [88] 비공유 (SLG/ H_2NC_n) 및 공유 (Au/ SC_n) 접합의 열전 성능은 앵커와 전극 사이의 접촉면에서의 궤도 혼합에 의존하지만, 본 발명에에서는 기본 메커니즘이 세부 사항에서 다르다는 것을 최초로 확인하였다.

- [89] Au/ SC_n 시스템의 S는 chemisorption induced gap states (CIGS)에 의해 좌우되는데, 이는 S-Au와 알케인 사슬의 인접 탄화수소 일부의 궤도 혼합에서 비롯되며, 짧은 알킬 사슬 ($n < 10$)에서는 CIGS가 알케인 사슬의 길이에 의존하며 transmission coefficient를 지배하는 반면에 긴 알케인 ($n > 10$)에서는 중요하지 않다. 이와 대조적으로 SLG/ H_2NC_n 시스템의 열전 성능은 아민 앵커가 유도한 도핑으로 인한 새로운 밴드 갭의 생성에 의해 지배된다.

[90]

- [91] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 포화 (saturated) 분자의 열전 성능은 단층 그래핀 전극에 의해서 향상될 수 있음을 알 수 있으며, 본 발명에 따른 열전 접합체의 경우 실험을 통하여 확인한 결과 비공유 결합의 S 값이 공유

결합의 S 값보다 최대 5배 더 큰 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

- [92] S 의 향상을 위한 근본적인 메커니즘은 아민 앵커와 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n 형 도핑에 기인한다. 물리 흡착으로 유도된 도핑은 단층 그래핀의 페르미 레벨에서 새로운 도핑 유도 갭 상태를 생성하고, 아민 분자의 알킬 사슬 길이는 in-gap 상태가 아닌 단층 그래핀의 페르미 레벨에 상당한 영향을 미치며, 분자 접합의 열전 성능과 길이 의존성을 설명하며, 본 발명에 따른 실시예에서 Mott Formula를 사용한 S 시뮬레이션으로 이러한 메커니즘을 다시 증명 확인하였다.
- [93] 본 발명에 따라 분자 규모의 열전 소자에서 분자 전극 접촉에 대한 제어가 포화 분자의 Seebeck 계수를 향상시킬 수 있으며 이에 따라 효율적인 유기 열전 소자를 개발이 가능함을 최초로 제시하는 것이다.

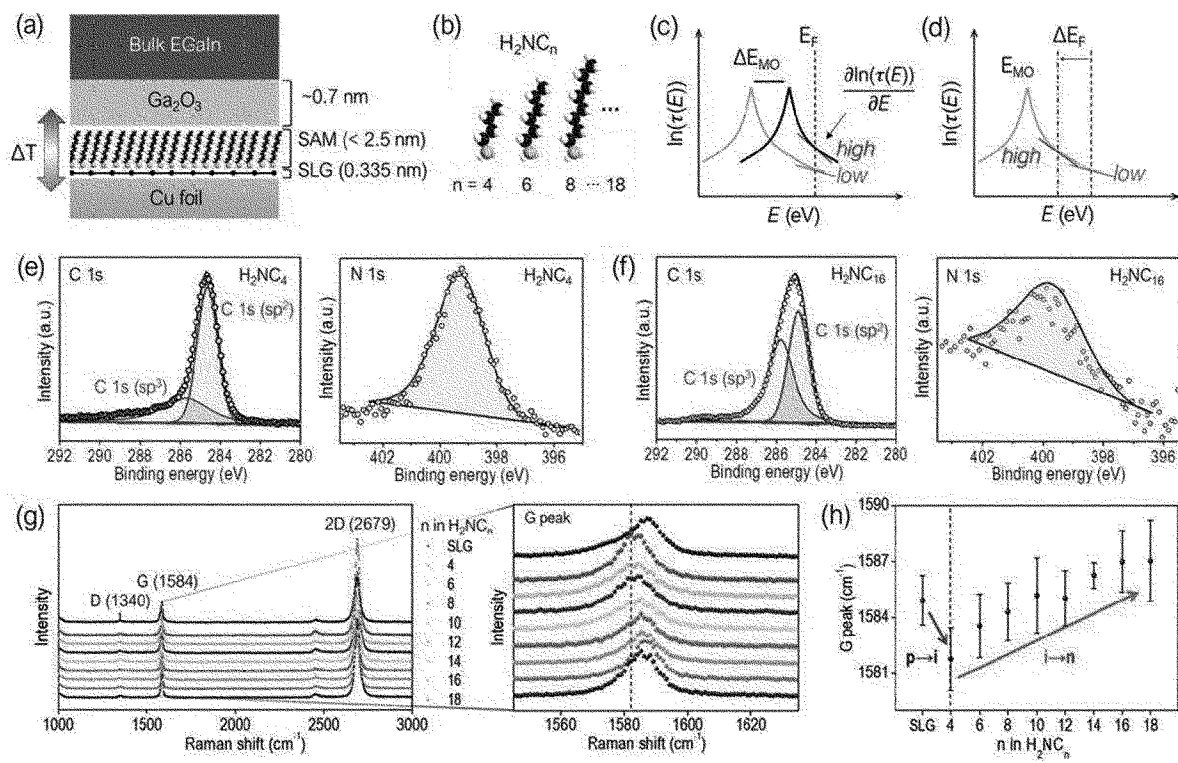
산업상 이용가능성

- [94] 본 발명에 따르면 알킬 아민의 2D 재료와 상호 작용으로 산화 환원, 광 또는 자기 반응 그룹으로 기능화될 수 있으며, 이는 새로운 유형의 분자 열전 접합으로 발전 가능한 길을 마련한 것이며, 이러한 열전 접합체는 향후 다양한 전자산업에서 크게 사용될 수 있을 것으로 기대되며, 이를 통해 궁극적으로 에너지의 가장 마지막 단계인 열에너지를 효율적으로 재활용하여 전기 에너지를 생성하는 친환경적인 접근으로 에너지 문제 해결에 기여할 수 있다.

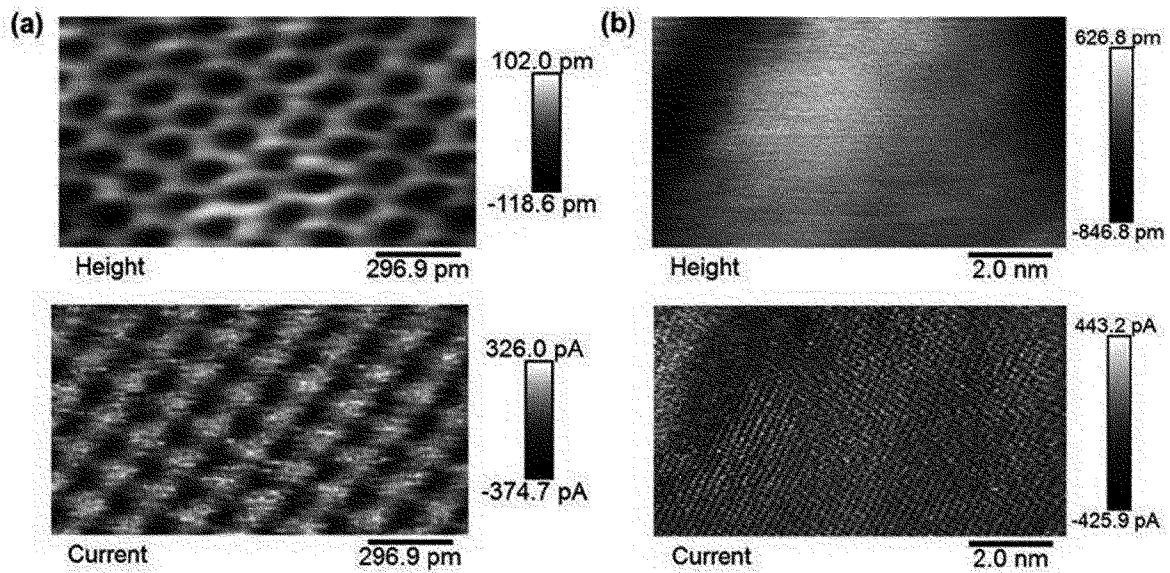
청구범위

- [청구항 1] 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG); 및
상기 그래핀 단일층 상에 형성되고, n-알킬아민 (H_2NC_n , n은 4 내지 30의 정수임) 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층 (self-assembled monolayer, SAM);을
포함하는 유기 열전 접합체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 그래핀 단일층과 n-알킬아민 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층은 비공유 접촉으로 결합하는 것을 특징으로 하는 유기 열전 접합체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 n-알킬아민의 아민기와 상기 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n-형 도핑이 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 열전 접합체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 n이 증가함에 따라 유기 열전 접합체의 열전 특성이 증가하는 것을 특징으로 하는 유기 열전 접합체.
- [청구항 5] 제1 전극; 제2 전극; 및 유기 열전 접합체;를 포함하는 유기 열전 소자로서,
상기 유기 열전 접합체는, 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG); 및
상기 그래핀 단일층 상에 형성되고, n-알킬아민 (H_2NC_n , n은 4 내지 30의 정수임) 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층 (self-assembled monolayer, SAM);을 포함하는 유기 열전 소자.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 그래핀 단일층이 제1 전극으로 기능하는 것을 특징으로 하는 유기 열전 소자.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 n-알킬아민의 아민기와 상기 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n-형 도핑이 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 열전 소자.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 n이 증가함에 따라 유기 열전 접합체의 열전 특성이 증가하는 것을 특징으로 하는 유기 열전 소자.

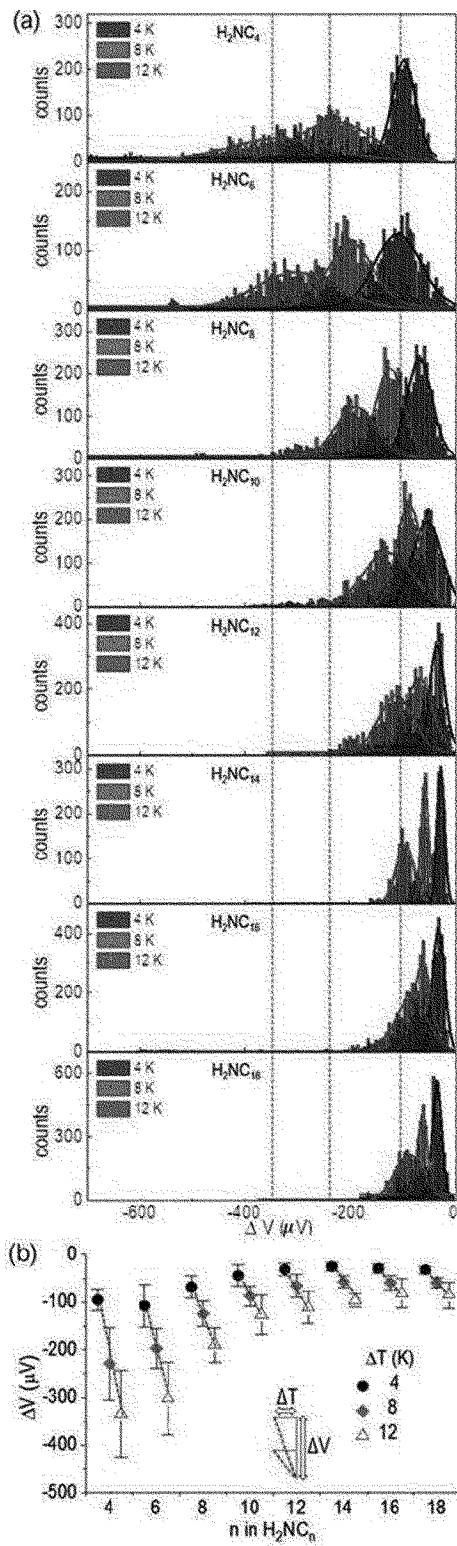
[도 1]



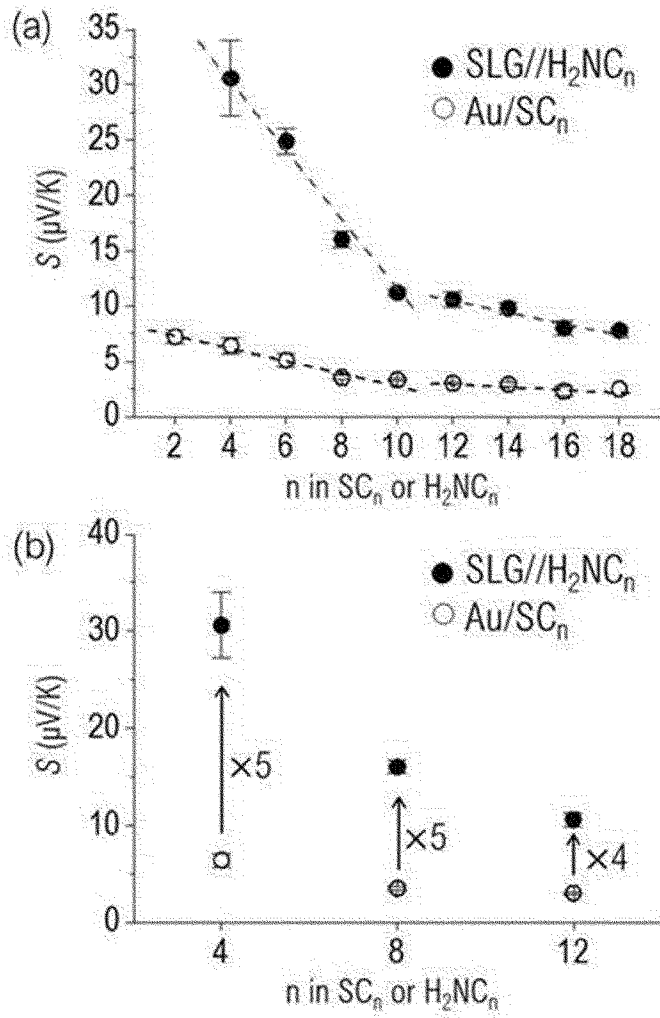
[도 2]



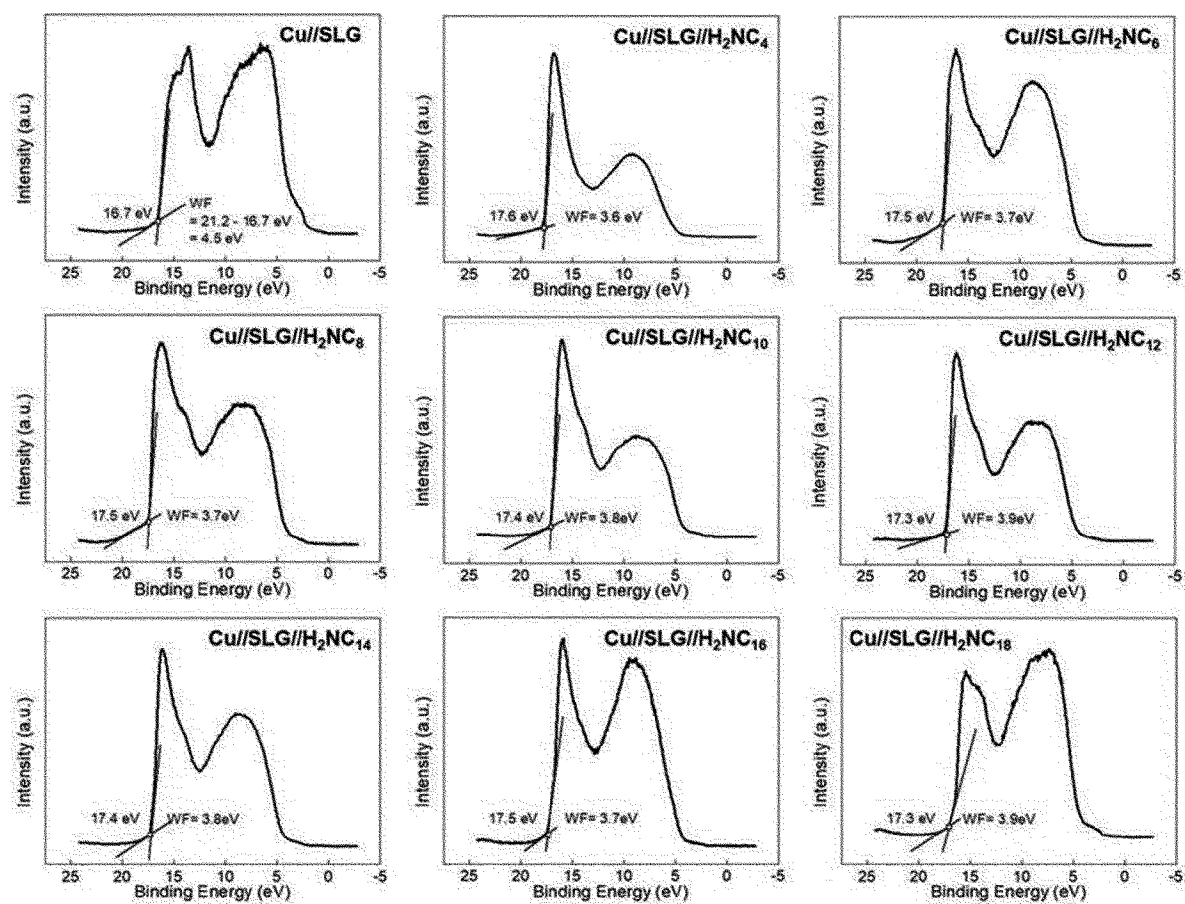
[도3]



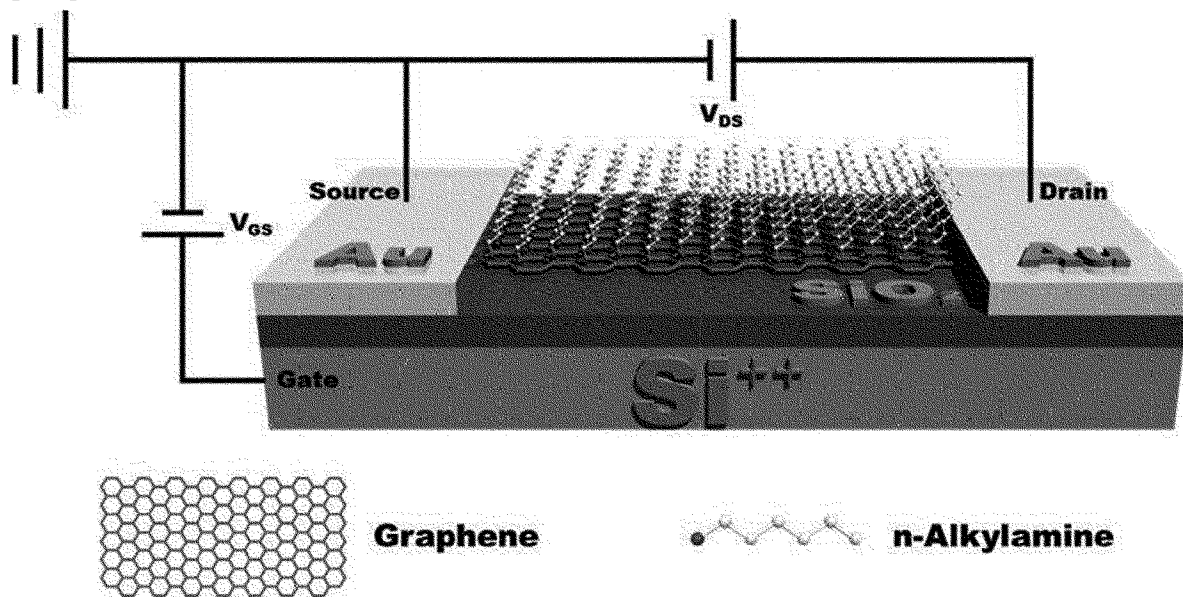
[도4]



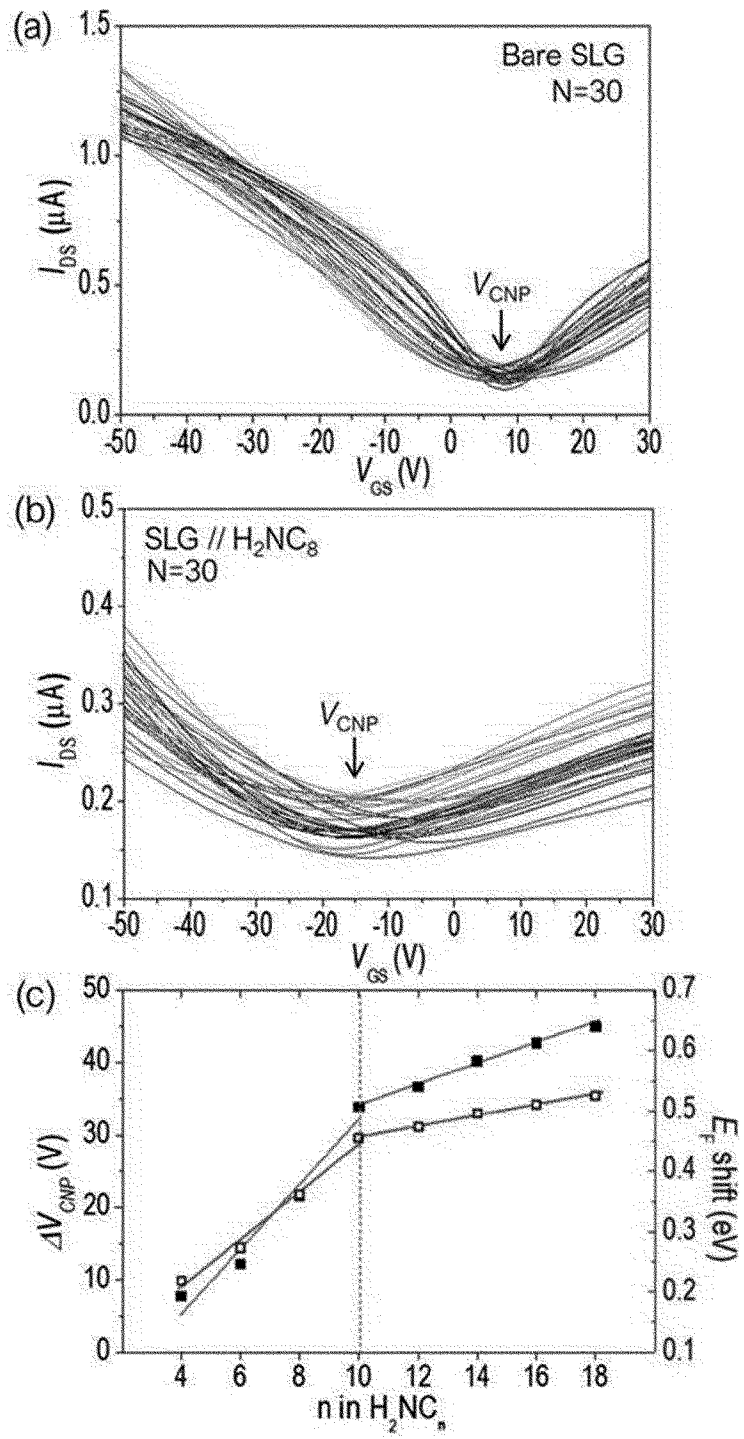
[도5]



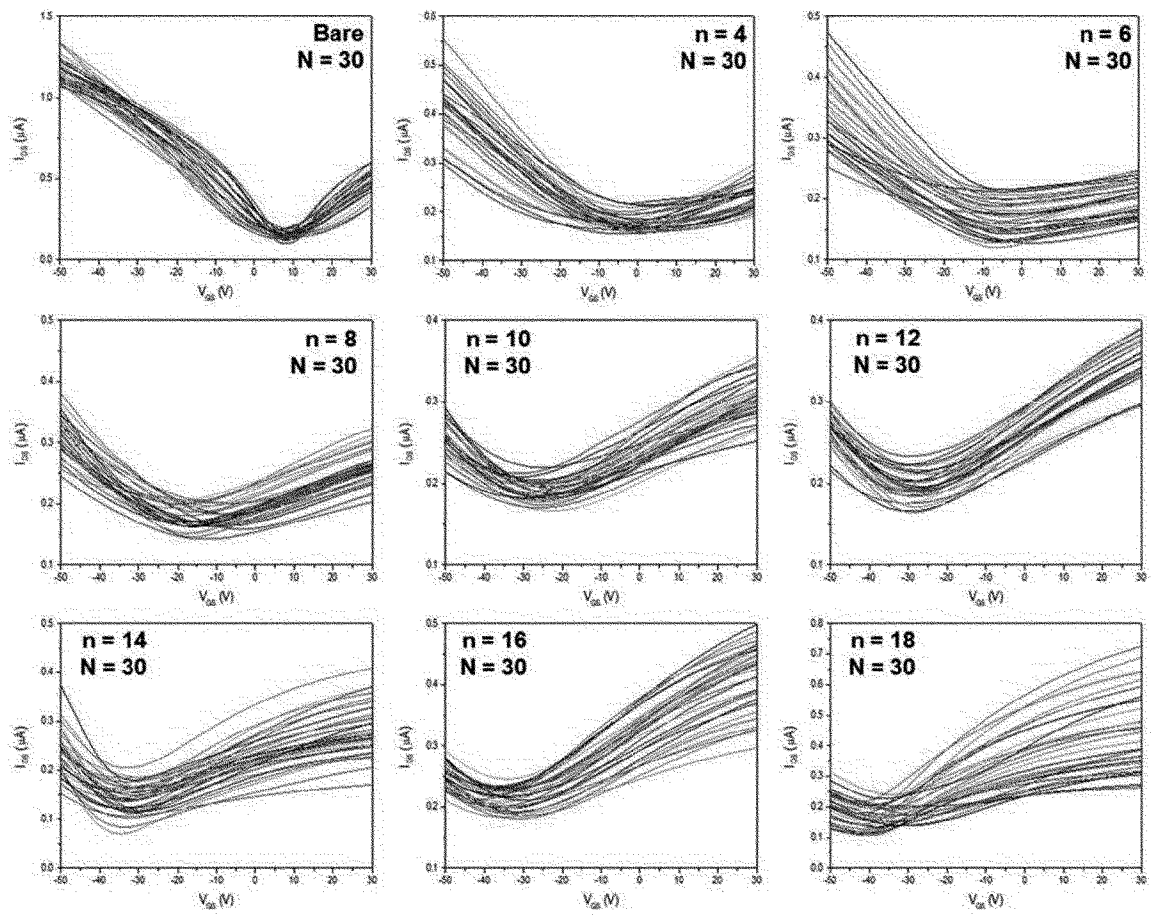
[도6]



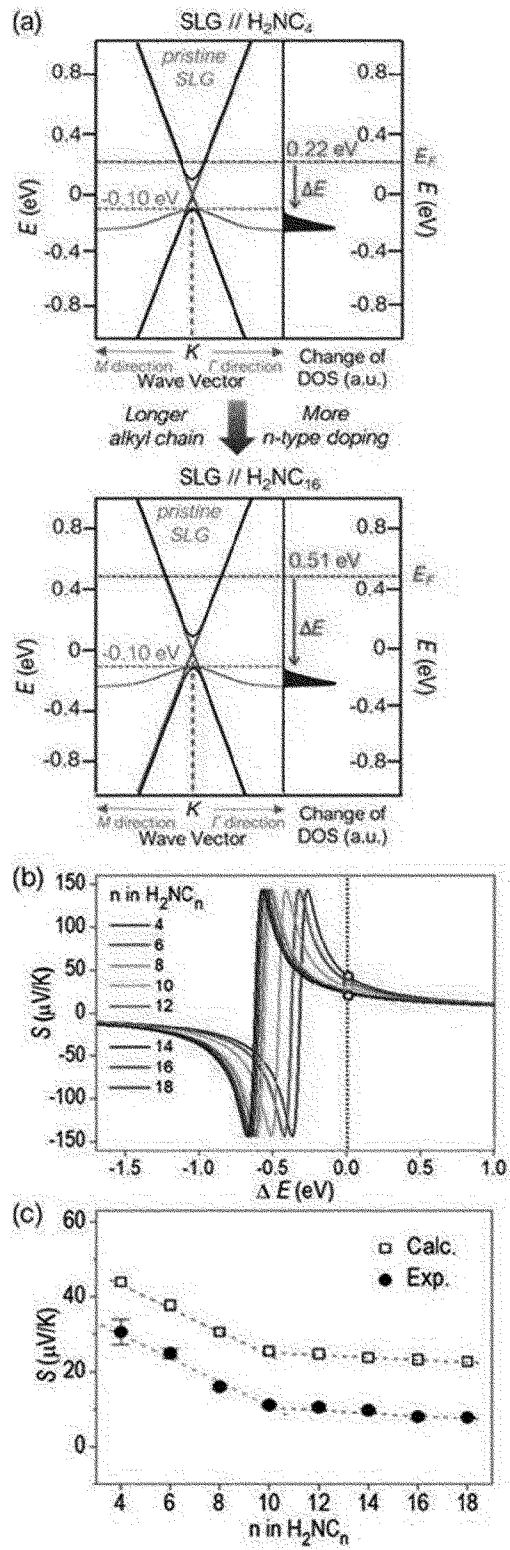
[도7]



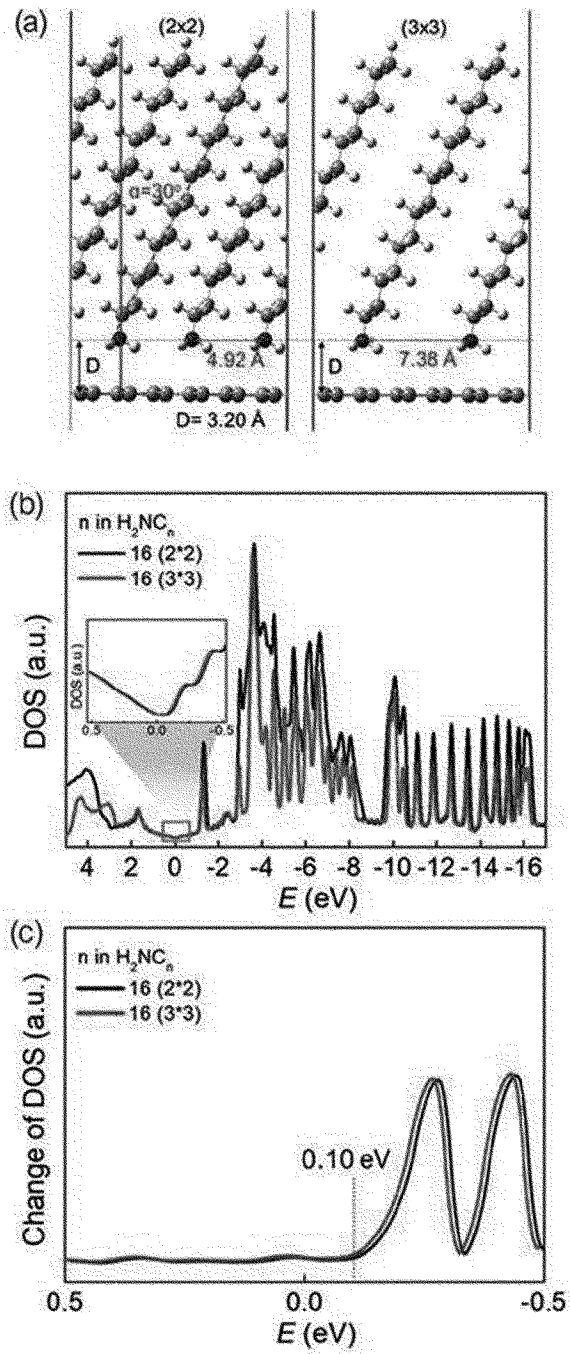
[도8]



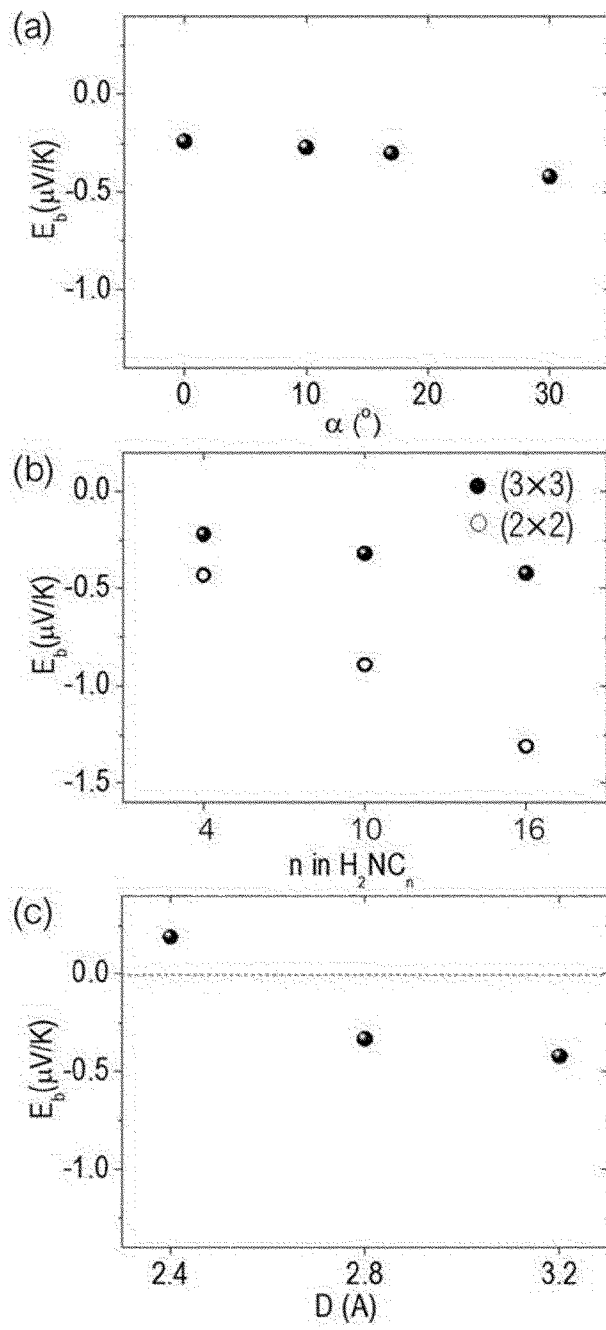
[도9]



[도10]



[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/008807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 35/24**(2006.01)i; **H01L 35/34**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 35/24(2006.01); A41D 13/005(2006.01); B32B 9/00(2006.01); C01B 31/04(2006.01); F25B 21/04(2006.01);
H01L 35/12(2006.01); H01L 35/22(2006.01); H01L 35/32(2006.01); H01L 35/34(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 열전 소자(thermoelectric device), 그래핀 단일층(single layer-graphene), n-알킬아민(n-alkylamine), 단분자 조립층(self-assembled monolayer)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015-0380625 A1 (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER) 31 December 2015 (2015-12-31) See paragraph [0108]; and claim 1.	1-8
A	US 2017-0170381 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 15 June 2017 (2017-06-15) See paragraphs [0027]-[0064]; and figures 1A-9C.	1-8
A	US 2017-0354190 A1 (CAUCHY, Charles J) 14 December 2017 (2017-12-14) See paragraphs [0071]-[0111]; and figures 1-16.	1-8
A	KR 10-2014-0103764 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 27 August 2014 (2014-08-27) See paragraphs [0067]-[0176]; and figures 1-9b.	1-8
A	KR 10-1636001 B1 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 06 July 2016 (2016-07-06) See paragraphs [0047]-[0061]; and figures 1(a)-3(d).	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2022

Date of mailing of the international search report

17 October 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/008807

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2015-0380625	A1	31 December 2015	CN	105122485	A	02 December 2015
				CN	105122485	B	29 June 2018
				EP	2956973	A1	23 December 2015
				EP	2956973	B1	22 November 2017
				JP	2016-513369	A	12 May 2016
				JP	6438894	B2	19 December 2018
				KR	10-2015-0119271	A	23 October 2015
				US	10950774	B2	16 March 2021
				WO	2014-125292	A1	21 August 2014
US	2017-0170381	A1	15 June 2017	None			
US	2017-0354190	A1	14 December 2017	CN	107251247	A	13 October 2017
				CN	107251247	B	01 June 2021
				CN	110574177	A	13 December 2019
				EP	3218942	A1	20 September 2017
				EP	3218942	B1	26 February 2020
				EP	3602641	A1	05 February 2020
				EP	3602641	A4	13 January 2021
				EP	3726594	A1	21 October 2020
				EP	3726594	B1	04 May 2022
				JP	2020-519845	A	02 July 2020
				US	11033058	B2	15 June 2021
				US	2020-0025424	A1	23 January 2020
				US	2021-0041147	A9	11 February 2021
				WO	2016-077843	A1	19 May 2016
				WO	2018-175506	A1	27 September 2018
KR	10-2014-0103764	A	27 August 2014	US	2014-0230868	A1	21 August 2014
KR	10-1636001	B1	06 July 2016	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 35/24(2006.01)i; H01L 35/34(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 35/24(2006.01); A41D 13/005(2006.01); B32B 9/00(2006.01); C01B 31/04(2006.01); F25B 21/04(2006.01); H01L 35/12(2006.01); H01L 35/22(2006.01); H01L 35/32(2006.01); H01L 35/34(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 열전 소자(thermoelectric device), 그래핀 단일층(single layer-graphene), n-알킬아민(n-alkylamine), 단분자 조립층(self-assembled monolayer)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2015-0380625 A1 (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER) 2015.12.31 단락 [0108]; 및 청구항 1	1-8
A	US 2017-0170381 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2017.06.15 단락 [0027]-[0064]; 및 도면 1A-9C	1-8
A	US 2017-0354190 A1 (CHARLES J CAUCHY) 2017.12.14 단락 [0071]-[0111]; 및 도면 1-16	1-8
A	KR 10-2014-0103764 A (삼성전자주식회사 등) 2014.08.27 단락 [0067]-[0176]; 및 도면 1-9b	1-8
A	KR 10-1636001 B1 (울산과학기술원) 2016.07.06 단락 [0047]-[0061]; 및 도면 1(a)-3(d)	1-8
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년10월17일(17.10.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년10월17일(17.10.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 양정록 전화번호 +82-42-481-5709

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2015-0380625 A1	2015/12/31	CN 105122485 A	2015/12/02
		CN 105122485 B	2018/06/29
		EP 2956973 A1	2015/12/23
		EP 2956973 B1	2017/11/22
		JP 2016-513369 A	2016/05/12
		JP 6438894 B2	2018/12/19
		KR 10-2015-0119271 A	2015/10/23
		US 10950774 B2	2021/03/16
		WO 2014-125292 A1	2014/08/21
US 2017-0170381 A1	2017/06/15	없음	
US 2017-0354190 A1	2017/12/14	CN 107251247 A	2017/10/13
		CN 107251247 B	2021/06/01
		CN 110574177 A	2019/12/13
		EP 3218942 A1	2017/09/20
		EP 3218942 B1	2020/02/26
		EP 3602641 A1	2020/02/05
		EP 3602641 A4	2021/01/13
		EP 3726594 A1	2020/10/21
		EP 3726594 B1	2022/05/04
		JP 2020-519845 A	2020/07/02
		US 11033058 B2	2021/06/15
		US 2020-0025424 A1	2020/01/23
		US 2021-0041147 A9	2021/02/11
		WO 2016-077843 A1	2016/05/19
		WO 2018-175506 A1	2018/09/27
KR 10-2014-0103764 A	2014/08/27	US 2014-0230868 A1	2014/08/21
KR 10-1636001 B1	2016/07/06	없음	