



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0124381
(43) 공개일자 2019년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 29/861 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/0054 (2013.01)

H01L 29/861 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0048265

(22) 출원일자 2018년04월26일

심사청구일자 2018년04월26일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

윤효재

서울특별시 성북구 동소문로15길 99, 118동 402호

조수진

서울특별시 성북구 고려대로22길 47, 401호

(74) 대리인

정은열

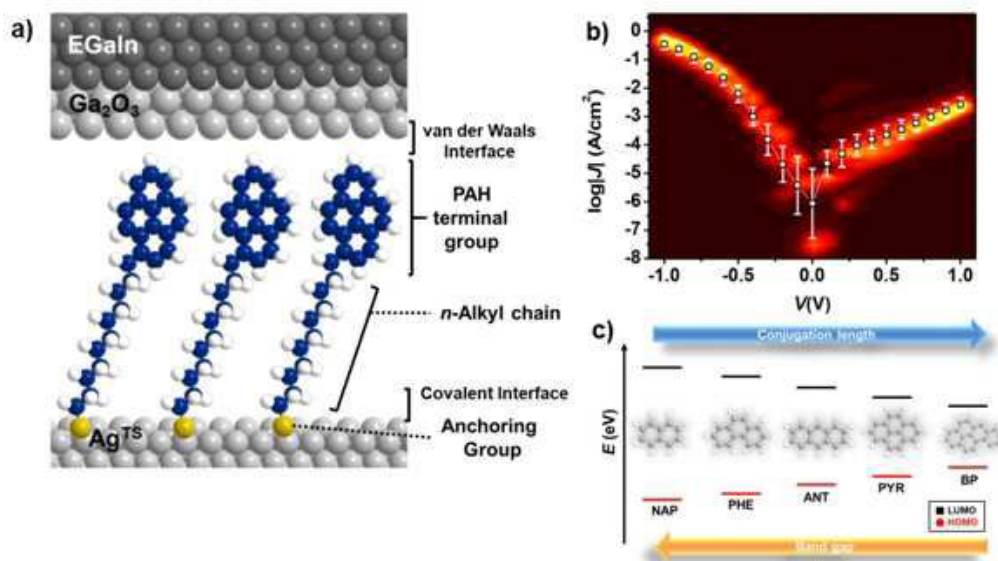
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 다환 방향족 탄화수소 기반의 분자 전자 소자용 화합물 및 이를 포함하는 분자 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 분자 정류 작용을 하는 특징을 갖는 다환 방향족 탄화수소 기반의 분자 전자 소자용 화합물과 상기 화합물이 전극상에 자기조립되어 형성된 분자층을 포함하는 분자 전자 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 화합물은 전극 사이에 도입되어 정류 특성을 구현할 수 있어, 저전압 구동으로 높은 정류비를 구현할 수 있어 실리콘 기반의 다이오드 소자를 대체할 수 있고, 특히 저전압 구동이 요구되는 웨어러블 디바이스, 블루투스, IoT 구현 디바이스 등에 유용하게 활용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017M3A7B8064518

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 도전형소재기술개발프로그램

연구과제명 자기조립단분자층 고유의 양자특성에 기초한 양자 암호화 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2017.10.02 ~ 2019.06.30

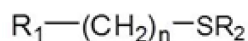
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 I]로 표시되는 분자 전자 소자용 화합물:

[화학식 I]



상기 [화학식 I]에서, R_1 은 탄소수 10 내지 40의 다환 방향족 탄화수소이고, R_2 는 수소, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 아세틸기이며, n 은 1 내지 20의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R_1 은 피렌일기 또는 벤조피렌일기 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R_2 는 수소인 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자용 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

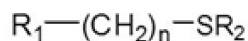
상기 [화학식 I]로 표시되는 분자 전자 소자용 화합물은 분자 정류 작용을 하는 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자용 화합물.

청구항 4

제1 전극, 상기 제1전극에 대향되는 제2 전극 및 상기 제2 전극 표면에 결합되어 형성되는 분자막을 포함하고,

상기 분자막은 하기 [화학식 I]로 표시되는 화합물이 상기 제2 전극 표면에 결합되어 형성되는 자기조립 분자막인 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자:

[화학식 I]



상기 [화학식 I]에서, R_1 은 탄소수 10 내지 40의 다환 방향족 탄화수소이고, R_2 는 수소, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 아세틸기이며, n 은 1 내지 20의 정수이고, 상기 R_2 가 상기 제2 전극 표면과 결합 반응한다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 R_1 은 피렌일기 또는 벤조피렌일기 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R_2 는 수소인 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 분자 전자 소자는 분자 정류 작용을 하는 분자 정류 소자인 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분자 전자 소자용 화합물 및 이를 포함하는 분자 전자 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 분자 정류 작용을 하는 특징을 갖는 다환 방향족 탄화수소 기반의 분자 전자 소자용 화합물과 상기 화합물이 전극상에 자기조립되어 형성된 분자층을 포함하는 분자 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 정보화 산업의 발달에 따라 정보의 저장에 가장 중요한 역할을 하는 컴퓨터 칩이 고집적화 되고 있다. 현재의 반도체 소자는 물리적 한계와 생산 비용의 증가로 인해 집적기술에 의한 성능개선의 한계에 도달하고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 하나의 방편으로 분자를 이용한 소자 구현을 위해 상당한 노력을 기울이고 있다.

[0003] 분자 전자공학 (Molecular electronics)은 소형화된 기능성 전자 장치의 구현을 위하여 활성 성분으로서 개별 분자를 사용하는 것으로서, 분자를 가로지르는 전하의 터널링 속도가 이들의 화학적 및 전자적 구조와 어떻게 관련되는 지에 대한 기본적인 이해가 필요하다.

[0004] 현재까지, 분자 전자 소자 개발에 요구되는 유기 분자 소재의 개발은, 크게 분자선 (molecular wire), 분자 스위치 (molecular switch), 분자 정류기(molecular rectifier) 특성과 같은 기능성 용도를 중심으로 나뉘어 연구되고 있다. 이러한 분야는 최근 나노 기술 개발과 더불어 미국, 유럽 등 선진국을 중심으로 더욱 주목되게 연구 개발되고 있다.

[0005] 반대 극성의 인가된 바이어스에 대하여 전류의 비대칭 응답을 특징으로 하는 정류는 전자 장치에서 널리 이용되는 전기적 특성으로서, 단일 분자층 또는 단일 분자를 기반으로 하는 분자 스케일의 전자 장치에서도 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 1974년에 미국 IBM 사의 아비람 (Aviram)과 라트너 (Ratner)가 처음으로 분자 특성을 이용하여 분자 다이오드 정류 특성을 갖는 소자를 만들 수 있다고 제안하였다. 즉, 한 분자 내에 전자주개 공여체 (D, donor) - 장벽 역할의 시그마 (σ) - 전자받개 수용체 (A)로 구성 (D- σ -A) 될 수 있고, 분자 내에 편극 현상이 발생하고 전체 분자 내 극성은 한쪽 방향으로 방향성을 가지게 되며, 이렇게 편극된 분자, 즉, 전자주개-장벽-전자받개의 분자 (D- σ -A molecule)들을 한 방향으로 정렬시키고, 그 양쪽에 전극을 연결한다면 한쪽 방향으로만 전류가 흐를 것이라고 제안하였다. 이러한 이론적 제안 이후에, 다양한 분자 정류기를 포함하는 몇몇의 분자 접합 (molecular junctions) 구조의 형태가 문헌으로 보고되었다.

[0007] 일부 분자 접합 구조에서의 정류 특성은 양자 기계적 터널링의 에너지 장벽에 기인한 바이어스, 또는 전극 간의 전위차 또는 분자 전극 계면의 비대칭 에너지 준위에 의해 설명되기도 하고, 반면에 반대 극성의 바이어스가 아닌 하나의 극성에서 열적으로 활성화된 호핑 공정 (hopping process)의 발생으로 인한 것으로 설명되기도 하였다.

[0008] 대부분의 경우에 통계적으로 정류 특성이 입증되지는 않았으며, 설계된 소자 내부 분자의 전자적 구조로 인한 특성이라고 말하기에는 정류비의 크기 ($r^{\pm}$; $r^{+}=|J(+V)|/|J(-V)|$, $r^{-}=|J(-V)|/|J(+V)|$, $J(V)$ A/cm²는 전압 V 에서의 전류 밀도임)가 너무 작고, 또한 복잡한 분자 구조 때문에 정류 특성을 명확하게 입증하기가 어려웠다.

[0009] 이러한 정류 메커니즘의 불확실성에 관한 문제를 해결하기 위해 몇몇 연구 그룹은 페로센 (Fc) 및 그 유도체 (Fc, Fc₂, Fc-C≡C-Fc 등), 2,2'-비피리딘 (2,2'-bipyridine, BIPY), 풀루렌 (fullerene-C₆₀)과 같이 π 전자가 풍부한 모이티어로 종단된 n -알칸티올레이트 (n -alkanethiolate)을 이용하고, 공용 Ga-In 합금 (EGaIn)과의 접합 기술을 이용하여 정류 소자를 연구하였다.

[0010] EGaIn 접합 기술은 접합부의 제조 및 작동의 편의성뿐만 아니라 접합부의 높은 수율을 보장하여, 통계적으로 중요한 데이터를 얻을 수 있고 물리적-유기적 연구를 수행하는 데 직접적인 이점을 제공한다. 따라서, 이들 분자의 높은 정류율은 다양한 환경과 변형된 구조에서 통계적으로 입증되고 실험되어 왔다.

[0011] 말단에 Fc 유도체를 갖는 n -알칸티올레이트는 $\sim 10^2$ 내지 $\sim 10^5$ 범위의 정류비를 나타내지만, 말단에 BIPY 및 fullerene-C₆₀을 갖는 n -알칸티올레이트는 $\sim 10^2$ 을 나타내며, Fc 유도체에서의 정류의 극성은 음으로서, 즉 $|J(-V)|$ 가 $|J(+V)|$ 보다 높으며, BIPY 및 fullerene-C₆₀의 정류는 Fc의 경우와 반대이다. Fc 유도체의 정류 메커니즘

은 몇 가지 실험에 의해 밝혀졌으며, BIPY 및 fullerene-C₆₀의 정류 기준은 여전히 명확하게 밝혀지지 않았다.

[0012] 즉, 이러한 유기 분자 특성을 이용한 정류 소자의 개발을 위한 전 세계적인 많은 노력에도 불구하고, 분자 전자 소자의 정류 특성이 유기 분자 특성에 따라 생기는지 등에 관한 명확한 직접적인 증거가 아직까지 없었다. 현재 까지, 유기 분자를 이용한 분자 소자의 경우 정류 특성이 유기물의 고유한 특성으로부터 오는지 아니면, 유기 분자를 포함한 두 전극 금속 사이에서 일어나는 현상인지 등 의문점을 체계적으로 설명할 수 없는 실정이다.

[0013] 따라서, 분자 전자 소자 정류 특성을 보다 근본적으로 설명할 수 있는 새로운 분자 정류 소재 개발이 절실히 요청되고 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 분자 정류 소재의 개발은 매우 어렵다. 특히, 유기 분자 합성에의 어려움이 이러한 분자 정류 소재 개발에 큰 장애 요소로 인식되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

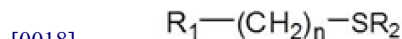
[0014] 따라서, 본 발명은 본 발명의 발명자들은 구조적으로 단순하고, 폴리시클릭 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)를 기반으로 하는 정류 특성을 갖는 신규한 분자 전자 소자용 화합물을 제공하고자 한다.

[0015] 또한, 이러한 정류 특성을 갖는 신규한 분자 전자 소자용 화합물을 이용한 자기조립 단분자층(Self-Assembled Monolayers)과 이를 포함하는 분자 정류 소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여, 구조적으로 단순하고, 폴리시클릭 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)를 말단에 갖는 *n*-알칸티올레이트 (*n*-alkanethiolate)인 것을 특징으로 하고, 정류 특성을 갖는 하기 [화학식 I]로 표시되는 분자 전자 소자용 화합물을 제공한다.

[0017] [화학식 I]



[0019] 상기 [화학식 I]에서, R₁은 탄소수 10 내지 40의 다환 방향족 탄화수소이고, R₂는 수소, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 아세틸기이며, n은 1 내지 20의 정수이다.

[0020] 또한, 본 발명은 화합물을 포함하는 자기조립 단분자막 (SAM)의 대면적 터널 접합 구조를 포함하는 분자 정류 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 화합물은 전극 사이에 도입되어 정류 특성을 구현할 수 있어, 분자 정류 특성을 갖는 분자 전자 소자 내의 유기 소재로서 활용이 가능하다. 특히, 상기 유기 소재를 이용하여 정류 특성을 갖는 수직, 수평 구조 형태의 분자 전자 소자 또는 이들이 어레이된 소자를 제작하는 것이 가능하다.

[0022] 본 발명에 따른 분자 정류 소자의 경우 저전압 구동으로 높은 정류비를 구현할 수 있어 실리콘 기반의 다이오드 소자를 대체할 수 있고, 특히 저전압 구동이 요구되는 웨어러블 디바이스, 블루투스, IoT 구현 디바이스 등에 유용하게 활용할 수 있다.

[0023] 또한, 상기한 본 발명에 따른 화합물은 전극에 상기 화합물의 끝단이 결합하여 전극 표면에 자기 조립 분자막으로 효과적으로 구성될 수 있는 장점이 있어, 전극 표면에 결합시켜 형성된 자기 조합 분자막 표면 위에, 상부 전극을 올려 분자 전자 소자를 용이하게 구성할 수 있다.

[0024] 또한, 자기 조합 분자막 표면 위에 직접 CP-AFM (conducting probe atomic force microscopy)등을 이용한 특성 측정이 가능하여 소재의 근본적인 정류 특성 현상을 직접적으로 측정하고 그 원리를 명확히 규명할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1의 a)는 Ag^{TS}/SC₁₁PYR//Ga₂O₃/EGaIn 접합 구조를 나타낸 개략도로서, 자기조립 단분자층 (SAM)은 폴리시클릭

방향족 탄화수소 (PAH) 말단 그룹 (PAH = BP, PYR, ANT, PHE 및 NAP), *n*-알칸 사슬 및 앵커링 그룹으로서의 티올로 구성되며, PAH 말단 그룹과 상부 전극 사이에는 반 데르 발스 (van der Waals) 상호 작용이 있다.

도 1의 b)는 $Ag^{TS}/SC_{11}PYR//Ga_2O_3/EGaIn$ 접합 구조에 대한 $\log|J(V)|$ 곡선의 히트맵이며, $SC_{11}PYR$ 의 정류비 평균값은 $\sim 148 \pm 2$ 이다.

도 1의 c)는 상이한 컨จู게이션 길이를 갖는 PAH 그룹의 HOMO, LUMO 및 에너지 밴드갭을 나타낸 도면이다.

도 2 및 3은 $Ag^{TS}/SC_{11}PAH$ SAM (PAH=BP, PYR, ANT, PHE, NAP)에 대한 XPS 스펙트럼으로서, 하기 도 3의 a)는 SAM의 C1s 스펙트럼이고, b) SAM의 S2p 스펙트럼이다.

도 4는 $Ag^{TS}/SC_{11}PAH$ SAM (PAH=BP, PYR, ANT, PHE, NAP)에 대한 물방울과 접촉각을 측정 (5회 측정 평균값)하여 나타낸 이미지이다.

도 5의 a)는 본 발명에 따른 화합물 (PAH를 말단에 갖는 *n*-알칸티올)의 SAM에 대한 $\log|J(V)|$ 및 $\log|r^-|$ 히스토그램이며, b)는 해당 $\log|J(V)|$ 곡선을 히트맵 형식으로 나타낸 것이다.

도 6의 a) CP-AFM (conductive probe atomic force microscopy)을 사용하여 Au 캔틸레버로 형성된 $SC_{11}PYR$ 의 나노 스케일 분자 접합을 설명하는 개략도이고, b)는 CP-AFM 접합부에 의해 측정된 인가 전압 ($\pm 1.0V$)의 함수로서의 전류 그래프이다 (회색 영역은 표준 편차를 나타냄).

도 7은 진공, 98 ~ 298 K의 저온에서 $Ag^{TS}/SC_{11}PYR//Ga_2O_3/EGaIn$ 의 전기적 특성 분석 결과로서, a) $\pm 1.0 V$ 에서 측정된 $J-V$ trace이고, b) 아레니우스 플롯이며, c) 온도에 대한 $\log|r^-|$ 플롯이고, d) 말단 그룹을 제외한 -PYR 및 -Fc 정류기의 EGaIn 기반 접합부에 대한 구조적 유사성 (PYR 대 Fc)을 보여주는 것이다.

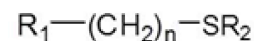
도 8은 $Ga_2O_3/EGaIn$ 의 E_F 와 PAH의 E_{MO} (energy of molecular orbital, HOMO 또는 LUMO) 에너지 차이 플롯과 각 PAH 구조에 대한 정류비를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되고, 분자 정류 특성을 갖는 분자 전자 소자용 화합물 및 이를 포함하는 분자 정류 소자에 관한 것이다.

[화학식 I]



상기 [화학식 I]에서, R_1 은 탄소수 10 내지 40의 다환 방향족 탄화수소이고, R_2 는 수소, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 아세틸기이며, n 은 1 내지 20의 정수이다.

본 발명의 일 실시 예에 의하면, 상기 R_1 은 피렌일기 또는 벤조피렌일기 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 상기 R_2 는 수소일 수 있다.

본 발명의 발명자들은 구조적으로 단순하고, 폴리시클릭 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)를 말단에 갖는 *n*-알칸티올레이트 (*n*-alkanethiolate)를 이용하여 그 특성을 확인한 결과, 상기와 같은 분자를 포함하는 자기조립 단분자막 (SAM)의 대면적 터널 접합은 음의 극성 ($|J(-V)| \gg |J(+V)|$)을 갖는 높은 정류비 ($\sim 148 \pm 2$)를 나타냄을 확인하였다.

또한, 이러한 정류 특성을 규명하기 위하여, 접합 (junction) 구조의 다른 구성 요소를 동일하게 유지하면서 PAH 말단 그룹의 구조를 피렌일기에서 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기 등으로 변화하면서 실험을 수행하고, 다양한 온도에서의 접합 구조에 대한 측정과, 상부 전극을 공용 갈륨-인듐 합금, 금 등으로 달리하여 실험을 수행하고, 자외선 광전자 분광법 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)을 이용하여 자기조립 단분자막 (SAM)의 특성을 분석한 결과, 정류가 PAH의 HOMO 에너지 준위와 관련이 있고, 열적으로 활성화된 호핑

공정이 아닌, 순수한 터널링에 의존하며, Araidai의 분자-전극 커플링 모델을 기반으로 하여 +V 및 -V에서 비대칭으로 발생하는 공진 터널링에 의한 것임을 확인하였다.

- [0035] 본 발명에 따른 분자 정류 소자의 일 실시예에 의하면, 상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물을 이용하여 $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11}\text{Pyr}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 구조를 갖는 자기 조립 단층 (SAM) 기반 대면적 접합 구조에서 터널링 전류밀도를 상당한 수준으로 정류한다.
- [0036] 하기 도 1의 a)에서 보는 바와 같이, 상기 Ag^{TS} 는 TS (template-stripping)로 만들어진 은 (Ag) 전극이고, SC_{11}Pyr 은 본 발명에 따른 화합물, 즉 피레닐기 (pyrenyl, PYR) 등과 같은 폴리시클릭 방향족 탄화수소 (PAH)를 말단에 갖는 *n*-알칸티올레이트이며, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 은 Ga_2O_3 층으로 덮힌 공용 갈륨-인듐 합금 전극이고, //은 반데르발스 상호 작용 영역이다.
- [0037] 하기 도 1의 b)에서 보는 바와 같이, 정류비의 크기는 $\sim 148 \pm 2$ 로서 극성이 음 ($|J(-V)| \gg |J(+V)|$)이다.
- [0039] 또한, 후술하는 실시예에서 본 발명에 따른 화합물이 갖는 정류 특성을 명확히 규명하기 위하여, 다음과 같은 실험 결과를 수행하고 그 결과를 확인하였다.
- [0040] (i) 자기조립 단분자층 말단의 PAH 그룹의 모이어티를 벤조피레닐기 (benzo[a]pyrenyl, BP), 피레닐기 (pyrenyl, PYR), 안트라세닐기 (anthracenyl, ANT), 페난트레닐기 (phenantrenyl, PHE), 나프틸기 (naphthyl, NAP) 등으로 하여 컨쥬게이션 길이를 달리하여 각각 합성하고 실험을 수행하여 이와 같은 PAH의 프론티어 오비탈 에너지 준위 변화와 정류 특성의 관련성 확인하였다.
- [0041] (ii) 종래의 유기 금속 정류, 페로센 (Fc)을 말단에 갖는 *n*-알칸티올레이트 등과 같이 열적으로 활성화된 호핑 프로세스가 정류 특성이 기여하는 지를 확인하기 위하여 저온에서 실험 수행하였다.
- [0042] (iii) 상부 전극을 금으로 대체하여 Ga_2O_3 층의 산화-환원 활성이, 또는 EGaIn의 특정 페르미 레벨 (E_F)이 정류 역할을 하는지 여부를 전도성 탐침 원자 현미경 (CPAFM)에서 상부 전극이 금으로 형성된 유사한 접합부 구조로 $J-V$ 트레이스를 측정하여 평가하였다.
- [0043] (iv) UPS (자외선 광전자 분광기)를 이용하여 PAH 그룹 각각에 대한 HOMO, LUMO 확인 후 PAH 그룹 변화와 정류 관련성을 확인하였다.
- [0044] (v) 또한, 정류 특성은 상부 전극과의 계면에서 Ga_2O_3 의 산화 환원 특성에 기인하지 않음을 확인하였다.
- [0046] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 이러한 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이러한 실시예 및 실험예에 의하여 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 시약은 Sigma-Aldrich, Alfa Aesar 및 TCI에서 구입하여 달리 명시하지 않는 그대로 사용하였다. 유기 용제는 Sigma-Aldrich 및 Daejung에서 구입하였으며 물은 Aqua MAX-Basic System (전기 저항이 $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 이하인 탈이온수)을 사용하여 정제하였다. 고순도 공용 갈륨 - 인듐 (EGaIn; 99.99 %)을 Sigma-Aldrich에서 구입하여 그대로 사용하였다. 다환 방향족 탄화수소를 말단에 갖는 *n*-alkanethiols은 합성하였으며, 질소 하, 4°C 이하에서 보관하였다. 은 박막 (300 nm)을 전자빔 증발기 (ULVAC)로 실리콘 웨이퍼 (직경 100 mm , $1-10 \text{ }\Omega\text{cm}$, $525 \pm 50 \text{ micron}$ 두께) 상에 증착시켰다. 광경화성 중합체는 Norland (NOA81)에서 구입하여 그대로 사용하였다.
- [0049] ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 용매로서 CHCl_3 및 내부 표준으로서 잔류 용매를 사용하여 Bruker FT-NMR Advance-500을 이용하여 측정하였다. 화학적 이동은 내부 TMS 및 커플링 상수 (J)와 관련하여 백만분율 (ppm)로 표시하고 단위는 헤르츠이다. MS (ESI-QTOF) 측정은 Bruker compat Q-TOF MS를 이용하여 측정하였다. 모든 XPS 및 UPS 측정은 Monochromated Al K α 및 HeI 소스가 있는 Thermo Thetaprobe에서 수행하였다. 가변 온도에서의 측정은

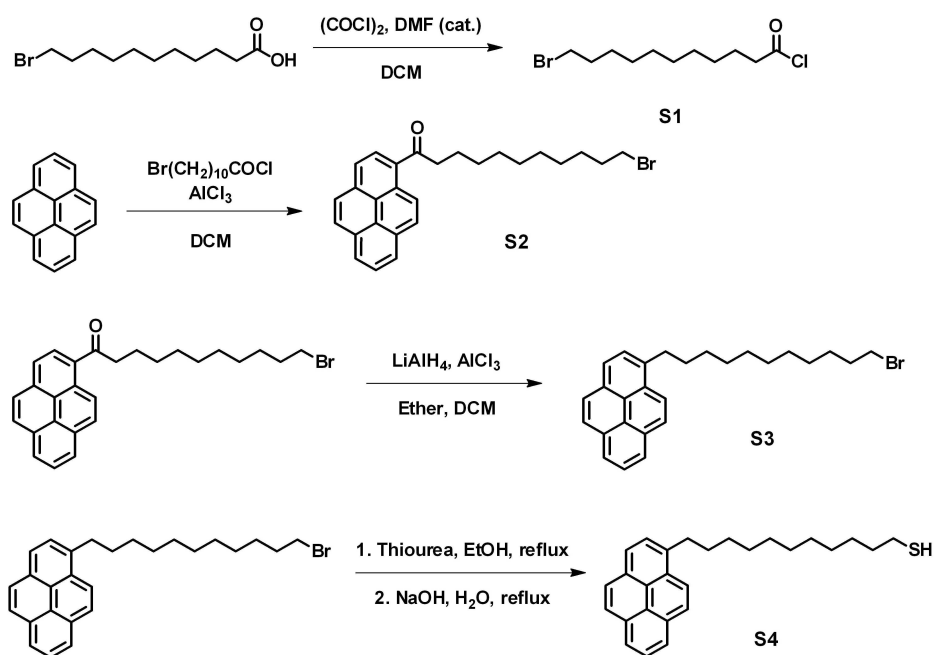
극저온 프로브 스테이션 (PS-CG2ST, MODUSYS)에서 수행하였다.

<합성예 : 폴리시클릭 방향족 탄화수소 (PAH)를 말단에 갖는 *n*-alkanethiols의 합성>

합성예 1 : 11-(pyren-1-yl)undecane-1-thiol (S4)의 합성

하기 [반응식 1]에 따른 단계를 통하여 본 발명에 따른 11-(pyren-1-yl)undecane-1-thiol (S4)를 합성하였다.

[반응식 1]



(1) 11-Bromoundecanoyl chloride (S1)의 합성

11-Bromoundecanoyl chloride (1 g, 3.77 mmol)과 DMF (0.03 mL, 0.38 mmol)를 50 mL 둥근바닥 플라스크에 무수 DCM (10 mL)에 용해시키고, oxalyl chloride (0.80 mL, 9.43 mmol)의 용액을 플라스크에 적가했다. 혼합물을 추가로 30 분 동안 교반하고, 냉각 트랩이 장착된 오일 펌프로 용매 및 과량의 oxalyl chloride를 진공하에서 제거하였다. 화합물을 정제하지 않고 다음 단계에 사용하였다.

(2) 11-Bromo-1-(pyren-1-yl)undecan-1-one (S2)의 합성

상기 S1 및 AlCl_3 (0.60 g, 4.51 mmol)을 10 mL의 무수 DCM에 용해시키고 얼음욕에서 0 °C로 냉각시켰다. 10 mL의 DCM에 용해된 Pyrene (0.76 g, 3.76 mmol)을 혼합물에 적가했다. 반응물을 0 °C에서 5 시간 동안 교반하고, 반응 혼합물을 얼음 / 물 / Et_2O 혼합물에 부었다. 유기층을 물로 3회 세척하고 Mg_2SO_4 상에서 건조시켰다. 조 생성물을 헥산 / DCM (2 : 1)을 용리액으로 사용하는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다. 백색 고체로서 61 % 수율로 S2를 수득하였다.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 8.85 (d, 1H, $J=9.3$ Hz, Ar); 8.05-8.33 (m, 8H, Ar); 3.39 (t, 2H, $J=6.9$ Hz); 3.22 (t, 2H, $J=7.5$ Hz); 1.85 (m, 4H); 1.28-1.45 (m, 12H, aliphatic chain).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 205.47, 133.58, 132.99, 131.12, 130.60, 129.47, 129.39, 129.25, 127.11, 126.39, 126.19, 125.99, 125.97, 125.05, 124.83, 124.39, 124.02, 42.71, 34.06, 32.83, 29.44,

29.39, 29.36, 28.74, 28.16, 25.01.

[0064] MS (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ calcd for $C_{27}H_{29}BrONa$: 471.1300; found: 471.1297.

[0066] (3) 1-(11-bromoundecyl)pyrene (S3)의 합성

[0067] 둥근 바닥 플라스크에서, 5 mL의 건조 Et_2O 에 용해된 $AlCl_3$ (0.77 g, 5.74 mmol)을 건조 Et_2O 중의 $LiAlH_4$ 의 1M 용액에 적가한 후에, 빙욕 중에서 0 °C로 냉각된 혼합물에 건조 DCM 10 mL에 용해된 S2 (1.04 g, 2.3 mmol)를 적가했다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하고, S2가 사라질 때까지 TLC로 모니터링 하였다. 10 mL의 Et_2O 및 10 mL의 물을 첨가하여 반응을 퀸칭시켰다. 유기층을 DCM으로 추출하고 Mg_2SO_4 상에서 건조시켰다. 조 생성물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피 (용리액 : 헥산 중 10 % DCM (v / v))에 의해 정제하여 S3을 60 % 수율로 수득하였다.

[0068] 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ 7.86-8.30 (m, 9H, Ar); 3.40 (t, 2H, $J=6.9$ Hz); 3.34 (m, 2H); 1.85(sxt, 4H, $J=7.4$ Hz); 1.28-1.51(m, 14H, aliphatic chain).

[0069] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ 137.35, 131.47, 130.96, 129.69, 128.62, 127.55, 127.27, 127.09, 126.49, 125.76, 125.10, 125.08, 124.77, 123.55, 34.07, 33.63, 32.85, 31.95, 29.80, 29.56, 29.52, 29.42, 28.75, 28.18.

[0070] MS (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ calcd for $C_{27}H_{31}BrNa$: 457.1507; found: 457.1503.

[0072] (4) 11-(pyren-1-yl)undecane-1-thiol (S4)의 합성

[0073] 환류 응축기가 장착된 50 mL 둥근 바닥 플라스크에, 20 mL의 무수 EtOH 중의 화합물 S3 (0.58 g, 1.33 mmol) 및 티오우레아 (0.11 g, 1.47 mmol)의 혼합물을 24 시간 동안 환류시켰다. NaOH 수용액 (0.11g, 2.66 mmol)을 용액에 첨가하고, 반응 용액을 N_2 하에서 1 시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 N_2 하에 실온으로 냉각시키고 DCM으로 추출하였다. 합쳐진 유기층을 $NaSO_4$ 상에서 건조시키고 진공 농축시켰다. 조 생성물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피 (용리액 : 헥산 중 20 % DCM (v / v), N_2 를 10 분 동안 버블 링시킴으로써 용매를 탈기시킴)로 정제하여 S4를 50 % 수율로 수득하였다.

[0074] 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ 7.86-8.29 (m, 9H, Ar); 3.34 (m, 2H); 2.50 (q, 2H, $J=7.4$ Hz), 1.85 (dt, 2H, $J=15.3, 7.7$ Hz); 1.27-1.62 (m, 16H, aliphatic chain).

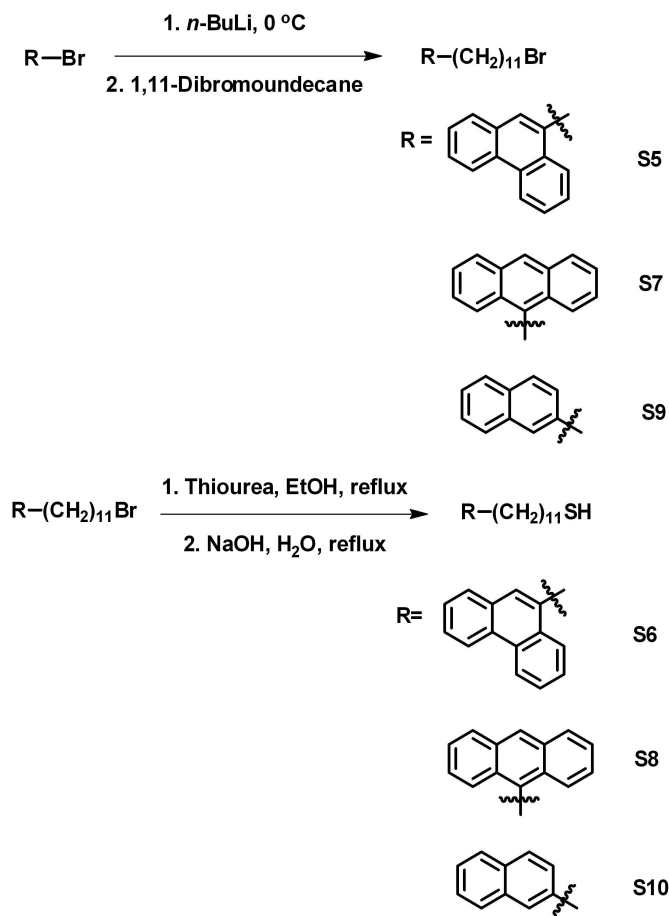
[0075] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ 137.36, 131.47, 130.96, 129.69, 128.62, 127.55, 127.26, 127.08, 126.48, 125.76, 125.10, 124.77, 124.61, 123.55, 34.05, 33.63, 31.96, 29.81, 29.58, 29.50, 29.06, 28.38, 24.67.

[0076] MS (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ calcd for $C_{27}H_{32}SNa$: 411.2117; found: 411.2119.

[0078] **합성예 2 : 11-(phenanthrene-9-yl)undecane-1-thiol (S6)의 합성**

[0079] 하기 [반응식 2]에 따른 단계를 통하여 본 발명에 따른 11-(phenanthrene-9-yl)undecane-1-thiol (S6)을 합성하였다.

[0080] [반응식 2]



[0081]

[0082] (1) 9-(11-bromoundecyl)phenanthrene (S5)의 합성

[0083] 0 °C의 N₂ 대기 하에서 9-bromophenanthrene (0.61 g, 3.43 mmol)의 건조 에테르 (10 mL) 용액을 n-butyllithium (1.17 mL, 헥세인 중 2.5 M, 1.5 eq.)과 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 후에, 1,11-dibromoundecane (1.83 g, 5.83 mmol)을 즉시 첨가하고 혼합물을 2시간 동안 더 환류시켰다. 이어서 용액을 실온으로 냉각시키고 DCM과 물 사이에 분배시켰다. 수성층을 DCM으로 추출하고, 합한 유기층을 MgSO₄상에서 건조시키고, 혼합물을 여과하고, 용매를 여액으로부터 증발시켜 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (헥산 : EA = 9 : 1)로 정제하여 S5를 26 % 수율로 수득하였다.

[0084] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ 8.75 (m, 1H, Ar); 8.65 (m, 1H, Ar); 8.10 (m, 1H, Ar); 7.82 (m, 1H, Ar); 7.55-7.67 (m, 5H, Ar); 3.40 (t, 2H, J = 6.9 Hz); 3.11 (m, 2H); 1.79-1.88 (m, 4H); 1.29-1.51 (m, 14H, aliphatic chain).

[0085] ¹³C NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ 136.99, 131.97, 131.36, 130.71, 129.61, 128.00, 126.56, 126.44, 126.05, 125.94, 125.83, 124.49, 123.21, 122.43, 34.05, 33.50, 32.85, 30.26, 29.85, 29.58, 29.55, 29.53, 29.42, 28.76, 28.18.

[0086] MS (ESI) m/z: [M+Na]⁺ calcd for C₂₅H₃₁BrNa: 433.1501; found: 433.1505.

[0088] (2) 11-(phenanthrene-9-yl)undecane-1-thiol (S6)의 합성

[0089] 상기 [반응식 2]에 따라 본 발명에 따른 11-(phenanthrene-9-yl)undecane-1-thiol (S6)를 합성하였으며, 상기 S4의 합성방법에 따라 합성하였다.

- [0090] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 8.73 (m, 1H, Ar); 8.65 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz, Ar); 8.10 (m, 1H, Ar); 7.82 (m, 1H, Ar); 7.55-7.67 (m, 5H, Ar); 3.11 (t, 2H); 2.51 (q, 2H, $J = 7.4$ Hz); 1.82 (dt, 2H, $J = 15.4, 7.6$ Hz); 1.60 (quin, 2H, $J = 7.4$ Hz); 1.28-1.51 (m, 14H, aliphatic chain).
- [0091] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 137.00, 131.98, 131.37, 130.72, 129.61, 128.00, 126.55, 126.43, 126.05, 125.94, 125.82, 124.49, 123.20, 122.43, 34.05, 33.49, 30.26, 29.86, 29.60, 29.58, 29.55, 29.50, 29.06, 28.38, 24.66.
- [0092] MS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{SNa}$: 387.2117; found: 387.2119.
- [0094] **합성예 3 : 11-(anthracen-9-yl)undecane-1-thiol (S8)의 합성**
- [0095] 상기 [반응식 2]에 따른 단계를 통하여 본 발명에 따른 11-(anthracen-9-yl)undecane-1-thiol (S8)을 합성하였다.
- [0096] (1) 9-(11-bromoundecyl)anthracene (S7)의 합성
- [0097] 상기 [반응식 2]에 따라 합성하였으며, 상기 S5의 합성방법에 따라 합성하였다.
- [0098] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 8.33 (s, 1H, Ar); 8.25 (d, 2H, $J=9$ Hz, Ar); 7.99 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, Ar); 7.48 (m, 4H, Ar); 3.60 (m, 2H); 3.41 (t, 2H, $J=6.9$ Hz); 1.83 (m, 4H); 1.58 (dt, 2H, $J=15.2, 7.4$ Hz); 1.30-1.44 (m, 14H, aliphatic chain).
- [0099] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 135.49, 131.66, 129.53, 129.19, 125.46, 125.31, 124.77, 124.49, 34.05, 32.85, 31.41, 30.35, 29.61, 29.59, 29.53, 29.43, 28.76, 28.18, 28.10.
- [0100] MS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{BrNa}$: 433.1501; found: 433.1505.
- [0102] (2) 11-(anthracen-9-yl)undecane-1-thiol (S8)의 합성
- [0103] 상기 [반응식 2]에 따라 본 발명에 따른 11-(anthracen-9-yl)undecane-1-thiol (S8)을 합성하였으며, 상기 S4의 합성방법에 따라 합성하였다.
- [0104] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 8.33 (s, 1H, Ar); 8.26 (d, 2H, $J=9$ Hz, Ar); 8.00 (d, 2H, $J=8.2$ Hz, Ar); 7.48 (m, 4H, Ar); 3.60 (m, 2H); 2.52 (q, 2H, $J=7.5$ Hz); 1.81 (dt, 2H, $J=5.8, 7.9$ Hz); 1.59 (m, 4H); 1.29-1.42 (m, 12H, aliphatic chain).
- [0105] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 135.51, 131.66, 129.53, 129.19, 125.46, 125.31, 124.77, 124.49, 34.06, 31.42, 30.36, 29.63, 29.60, 29.58, 29.51, 29.07, 28.38, 28.10, 24.67.
- [0106] MS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{BrNa}$: 387.2117; found: 387.2117.
- [0108] **합성예 4 : 11-(naphthalen-2-yl)undecane-1-thiol (S10)의 합성**
- [0109] 상기 [반응식 2]에 따른 단계를 통하여 본 발명에 따른 11-(naphthalen-2-yl)undecane-1-thiol (S10)을 합성하였다.
- [0110] (1) 12-(11-bromoundecyl)naphthalene (S9)의 합성
- [0111] 상기 [반응식 2]에 따라 합성하였으며, 상기 S5의 합성방법에 따라 합성하였다.

[0112] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 $^\circ\text{C}$): δ 7.75–7.81 (m, 3H, Ar); 7.61 (s, 1H, Ar); 7.39–7.47 (m, 2H, Ar); 7.33 (dd, 1H, $J=8.4$, 1.8 Hz, Ar); 3.40 (t, 2H, $J=6.9$ Hz); 2.76 (m, 2H); 1.84 (m, 2H); 1.70 (m, 2H); 1.27–1.42 (m, 14H, aliphatic chain).

[0113] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 $^\circ\text{C}$): δ 140.46, 133.64, 131.92, 127.72, 127.61, 127.47, 127.40, 126.29, 125.81, 124.99, 36.13, 34.10, 32.85, 31.39, 29.53, 29.43, 29.33, 28.77, 28.19.

[0115] (2) 11-(naphthalen-2-yl)undecane-1-thiol (S10)의 합성

[0116] 상기 [반응식 2]에 따라 본 발명에 따른 11-(naphthalen-2-yl)undecane-1-thiol (S10)를 합성하였으며, 상기 S4의 합성방법에 따라 합성하였다.

[0117] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 $^\circ\text{C}$): δ 7.75–7.81 (m, 3H, Ar); 7.61 (s, 1H, Ar); 7.39–7.47 (m, 2H, Ar); 7.33 (dd, 1H, $J=8.4\text{Hz}$); 2.76 (m, 2H); 2.52 (q, 2H, $J=7.5$ Hz); 1.70 (quin, 2H, $J=7.5$ Hz); 1.6 (quin, 2H, $J=7.4$ Hz); 1.27–1.38 (m, 14H, aliphatic chain).

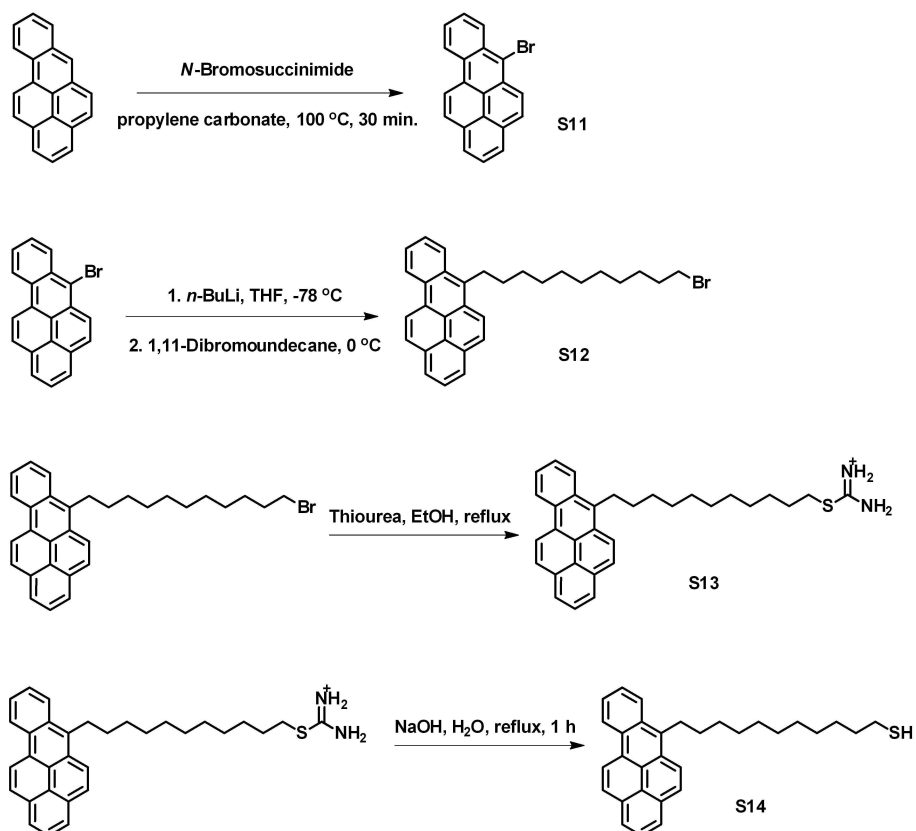
[0118] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 $^\circ\text{C}$): δ 140.48, 133.63, 131.92, 127.71, 127.60, 127.46, 127.40, 126.28, 125.81, 124.98, 36.13, 34.07, 31.39, 29.56, 29.53, 29.51, 29.34, 29.08, 28.39, 24.68.

[0119] MS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{BrNa}$: 337.1960; found: 337.1963.

[0121] **합성예 5 : 11-(benzo[a]pyren-6-yl)undecane-1-thiol (S14)의 합성**

[0122] 하기 [반응식 3]에 따라 본 발명에 따른 11-(benzo[a]pyren-6-yl)undecane-1-thiol (S14)를 합성하였다.

[0123] [반응식 3]



[0124]

- [0126] (1) 6-Bromobenzo[a]pyrene (S11)의 합성
- [0127] propylene carbonate (20 mL) 중의 benzo[a]pyrene (1 g, 3.96 mmol)에 N-Bromosuccinimide (0.64 g, 3.6 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 100 °C에서 30 분간 유지하고 같은 양의 물을 첨가하였다. 생성물을 DCM으로 추출하고 잔류 용매를 증발시켰다. 조 생성물을 아세톤으로부터 재결정화시켜 정제하고, EtOH로 세척하여 S11을 77 % 수율로 수득하였다.
- [0128] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 9.05 (m, 2H); 8.88 (m, 1H); 8.57 (d, 1H, J = 9.3 Hz); 8.34 (d, 1H, J = 9.2 Hz); 8.26 (d, 1H, J = 7.6); 8.14 (d, 1H, J = 7.2 Hz); 8.02 (m, 2H); 7.88 (m, 2H).
- [0129] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 131.42, 131.04, 130.05, 129.75, 128.92, 128.84, 128.70, 127.99, 127.48, 127.36, 127.13, 126.51, 126.46, 126.39, 125.58, 124.59, 124.36, 123.16, 122.07, 121.58.
- [0130] MS (ESI) m/z : [M] calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{Br}$: 330.0044; found: 330.0040.
- [0132] (2) 6-(11-Bromoundecyl)benzo[a]pyrene (S12)의 합성
- [0133] 화합물 S12는 상기 S5에 대해 기술된 합성 절차에 따라 합성하였으며, 화합물을 정제하지 않고 다음 단계에 사용하였다.
- [0134] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 9.11 (m, 1H, Ar); 9.05 (d, 1H, J = 9.3 Hz, Ar); 8.57 (m, 1H, Ar); 8.28 (m, 2H, Ar); 8.21 (d, 1H, J = 7.5 Hz, Ar); 8.06 (d, 1H, J = 6.9 Hz, Ar); 7.96 (m, 2H, Ar); 7.83 (m, 2H, Ar); 3.74 (m, 2H); 3.41 (t, 2H, J = 6.9 Hz); 1.88 (m, 4H); 1.64 (dt, 2H, J = 15.2, 7.5 Hz); 1.26-1.42 (m, 12H, aliphatic chain).
- [0135] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 133.99, 131.60, 131.28, 129.82, 128.28, 127.79, 126.97, 126.77, 126.24, 126.07, 126.00, 125.62, 125.52, 125.50, 125.05, 124.62, 124.46, 123.90, 123.60, 122.19, 34.15, 32.86, 31.58, 30.39, 29.66, 29.57, 29.47, 28.79, 28.61, 28.20.
- [0137] (3) 11-(Benzo[a]pyren-6-yl)undecane-1-thiol (S14)의 합성
- [0138] 환류 응축기가 장착된 50 mL 둥근 바닥 플라스크에, 20 mL의 무수 EtOH 중의 S12 (0.11 g, 0.23 mmol) 및 티오우레아 (0.034 g, 0.45 mmol)의 혼합물을 24시간 동안 환류시켰다. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피 (DCM → DCM 중 50 % MeOH (v / v))로 정제하여 순수한 thiouronium 염을 41 % 수율로 수득하였다.
- [0139] thiouronium 염 (0.054 g, 0.096 mmol)의 20 mL의 무수 EtOH 용액을 환류시키고, NaOH (7 mg, 0.19 mmol)의 수 용액을 상기 용액에 첨가하고, 상기 반응 용액을 N_2 하에 1시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 N_2 하에 실온으로 냉각시키고 DCM으로 추출하였다. 합쳐진 유기층을 NaSO_4 상에서 건조시키고 진공 농축시켰다. 조 생성물을 실리카 겔 칼럼크로마토그래피 (용리제 : 헥산 중 10 % DCM (v / v), N_2 를 10 분 동안 버블링시킴으로써 용매를 탈기시킴)로 정제하여 33 % 수율로 S13을 수득하였다.
- [0140] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 9.11 (m, 1H, Ar); 9.05 (d, 1H, J = 9.2 Hz, Ar); 8.57 (m, 1H, Ar); 8.28 (m, 2H, Ar); 8.20 (d, 1H, J = 7.8 Hz); 8.06 (d, 1H, J = 6.9 Hz); 7.96 (m, 2H, Ar); 7.93 (m, 2H, Ar); 3.74 (m, 2H); 2.52 (q, 2H, J = 7.4 Hz); 1.91 (dt, 2H, J = 15.7, 8 Hz); 1.63 (m, 4H); 1.29-1.47 (m, 12H, aliphatic chain).
- [0141] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C): δ 133.99, 131.60, 131.28, 129.82, 128.28, 127.79, 126.96, 126.75, 126.23, 126.07, 125.99, 125.62, 125.51, 125.49, 125.04, 124.62, 124.46, 123.89, 123.60, 122.17, 34.10, 31.59, 30.40, 29.68, 29.66, 29.63, 29.55, 29.10, 28.61, 28.41, 24.71.

[0142] MS (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ calcd for $C_{31}H_{34}S$: 461.2279; found: 461.2272.

[0144] 실시예 : 자기조립 단분자층 (SAM) 및 $Ag^{TS}/SC_{11}PYP//Ga_2O_3/EGaIn$ 접합 (Junction) 구조의 제조

[0145] 상기 합성예에 따라 제조된 S4, S6, S8, S10 및 S14를 각각 함유한 톨루엔 (무수 99.9 %) 용액 (총 농도 3 mM)을 바이알에 넣고, 용액을 밀봉하고 약 10 분 동안 N_2 를 용액에 버블링시킴으로써 탈기시켰다. template-stripped silver (Ag^{TS}) (또는 gold, Au^{TS}) 칩을 순수한 톨루엔으로 행구고 노출된 금속면을 위로하여 용액에 두었다. 그 다음 바이알을 N_2 로 채우고, 실온에서 1-3 시간 동안 인큐베이션 후, SAM-결합 Ag^{TS} 칩을 용액으로부터 제거하고 칩을 깨끗한 톨루엔 (3×1 mL)에 반복적으로 침지시킴으로써 행구었다. 그 다음 SAM 상의 용매를 공기 중에서 수초 동안 증발시켰다.

[0146] 접합 구조 형성과 이에 대한 측정은 대기 조건에서 이루어졌으며, SAM을 전극과 접촉하게 한 후에, micromanipulator를 이용하여 EGain의 원추 팁을 부드럽게 SAM 표면과 접촉하게 하고, SAM이 결합된 하부 전극은 접지되고, EGain 상부 전극은 바이어스된다.

[0148] 실험예

[0149] (1) 하기 도 2 및 3은 $Ag^{TS}/SC_{11}PAH$ SAM (PAH=BP, PYR, ANT, PHE, NAP)에 대한 XPS 스펙트럼으로서, 하기 도 3의 a)는 SAM의 C1s 스펙트럼이고, b) SAM의 S2p 스펙트럼이다.

[0150] 또한, 하기 [표 1]에 $Ag^{TS}/SC_{11}PAH$ SAM에 대한 XPS 분석 및 접촉각 측정 결과를 나타내었다.

표 1

PAH	Atomic ratio (Exp.)	Atomic ratio (Calc.)	Contact Angle (°)
BP	1.7	1.9	85 ± 1
PYR	1.6	1.5	93 ± 3
ANT	1.3	1.3	84 ± 2
PHE	1.3	1.3	85 ± 1
NAP	0.9	0.9	91 ± 3

[0152] SAM의 구조는 X 선 광전자 분광법 (XPS)으로 분석하였으며, 스펙트럼은 각각의 SAM에서 탄소 및 황 원소의 존재를 나타내며 (하기 도 2), 하기 도 3의 C1s에 대한 고해상도 스펙트럼의 디콘볼루션에서 sp^3 와 sp^2 탄소의 비율을 비교할 수 있다. 실험 원자비는 sp^3 피크의 면적 대 sp^2 피크의 면적의 비로 결정하고, 이론적 원자비는 각 화합물에서 sp^2 탄소의 수 대 sp^3 탄소의 수의 비로 계산한 것이다. 상기 [표 1]에서 확인할 수 있는 바와 같이, $SC_{11}PAH$ (PYR)의 C1s 스펙트럼은 이론 값 (1.5)과 비슷한 ~ 1.6 원자 비를 보였다.

[0153] 하기 도 3의 b)에서 분자에 대한 S2p의 스펙트럼은 ~ 163.0 eV 및 ~ 161.8 eV에서 spin-orbit doublet을 보였으며, 이는 Ag에 공유 결합된 티올레이트의 존재를 나타내는 S2p1/2 및 S2p3/2에 상응하는 것이다. 산소 (O1s)는 산화물이나 표면에 갇혀있는 물 분자 때문이다.

[0155] (2) 또한, 접촉각 측정을 통하여 SAM 특성을 확인한 결과 (상기 [표 1] 및 하기 도 4), 모든 각각의 SAM은 접촉각 (θ)은 87 ± 5 로서, 서로 크게 구별되는 값을 나타내지는 않았다.

[0157] (3) 하기 도 5의 a)는 본 발명에 따른 화합물 (PAH를 말단에 갖는 n -알칸티올)의 SAM에 대한 $\log|J(V)|$ 및 $\log|r^-|$ 히스토그램이며, b)는 해당 $\log|J|-V$ 곡선을 히트맵 형식으로 나타낸 것이다.

[0158] 하기 [표 2]는 $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11}\text{PAH}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 접합 (junction)에 대한 전기적 특성 결과이다 (8-15 junctions and 336-630 J - V traces).

표 2

[0159]

PAH	Yield (%)	$\log J(+1.0\text{V}) _{\text{mean}} \pm \sigma_{\log J }$ ($\log J(+1.0\text{V}) _{\text{median}}$)	$\log J(-1.0\text{V}) _{\text{mean}} \pm \sigma_{\log J }$ ($\log J(-1.0\text{V}) _{\text{median}}$)	$\log r^- _{\text{mean}} \pm \sigma_{\log r^- }$ ($ r^- _{\text{mean}} \pm \sigma_{ r^- }$)
BP	100	-1.6 ± 0.3 (-1.7)	-0.2 ± 0.6 (-0.1)	1.7 ± 0.3 (46.3 $\pm$ 1.9)
PYR	100	-2.6 ± 0.2 (-2.5)	-0.4 ± 0.2 (-0.5)	2.2 ± 0.3 (148.0 $\pm$ 2.0)
ANT	100	-1.6 ± 0.4 (-1.7)	-1.9 ± 0.3 (-2.1)	-0.4 ± 0.2 (0.4 $\pm$ 1.6)
PHE	88	-2.0 ± 0.3 (-1.9)	-2.5 ± 0.6 (-2.3)	-0.3 ± 0.2 (0.5 $\pm$ 1.6)
NAP	88	-1.8 ± 0.5 (-1.7)	-1.6 ± 0.6 (-1.9)	-0.2 ± 0.2 (0.7 $\pm$ 1.6)

[0160] 하기 도 5에서 보는 바와 같이, 벤조피레닐 (BP-), 피레닐 (PYR-) 말단 n-알칸티올레이트는 J 에서 명백한 비대칭 특징을 나타내는 반면에, 페나트렌일 (PHE-), 안트라센일 (ANT-) 및 나프틸 (NAP-) 말단 n -알칸티올레이트는 그렇지 않았다.

[0161] 히스토그램으로부터 평균, 중간 및 표준 편차를 추출하고, 이를 상기 [표 2]에 나타내었다.

[0162] SC_{11}PYR 에 대한 r^- 의 평균값 ($|r^-|_{\text{mean}} = \sim 148$)은 중간값 ($|r^-|_{\text{median}} = \sim 145$)과 특별히 구별되지 않고, 정류의 통계적 유의성을 보여준다. SC_{11}BP 또한 r^- ($|r^-|_{\text{mean}} = \sim 46$)의 정류비를 나타낸다. 이에 반하여 다른 분자는 정류를 나타내지 않았고 ($|r^-|_{\text{mean}} = \sim 0.4$ -0.7). r^- 표준 편차는 1.6-2.0 범위였다.

[0164] (4) EGaIn에서 순수한 Ga_2O_3 가 4.8 eV의 밴드갭을 갖는 n 형 반도체이기 때문에 SC_{11}PYR 의 정류에 중요한 역할을 한다고 가정 할 수 있고, 피렌이 p-타입의 유기 잔기라고 가정하면, PYR // Ga_2O_3 상부 - 계면은 p-n 접합과 유사할 수 있어 정류가 일어날 수 있다.

[0165] 이를 확인하기 위하여 CP-AFM (conducting probe atomic force microscopy)을 사용하여 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 상부 전극을 Au 캔틸레버로 대체하고 (하기 도 6의 a), $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11}\text{PYR}/\text{Au}^{\text{cantilever}}$ 접합 (junction)에서의 J - V trace와 r^- 의 히스토그램을 보여준다 (하기 도 6의 b).

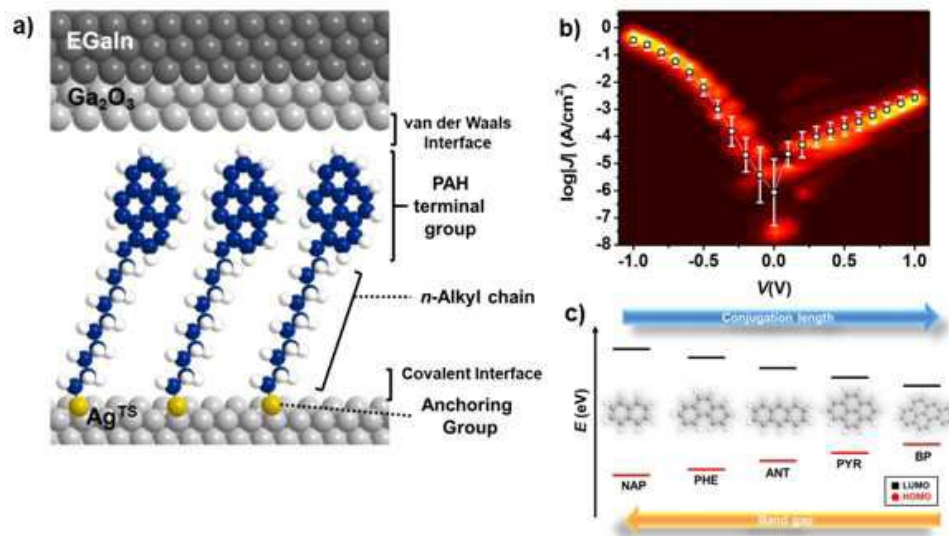
[0166] EGaIn 접합의 것과 비슷한 크기의 r^- ($|r^-|_{\text{mean}} = \sim 79 \pm 2$)의 큰 값이 기록되었으며, 이는 CP-AFM 접합이나, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 상부 전극으로 제한되지 않고 접합 내부의 SC_{11}PYR 분자에 기인한다는 것을 의미한다. CP-AFM 시스템에서 정류의 반대 극성은 EGaIn 및 CP-AFM 시스템에 대해 각각 전기 접지-바닥 및 상단 전극의 차이로 인하여 EGaIn 시스템의 극성과 반대를 나타낸다. 결국, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 가 반도체보다는 금속으로 작용할 것이라는 이전의 연구와 일치한다.

[0168] (5) 또한, 전극-분자-전극 접합의 형성에 의해 생성된 원자적 장벽은 바이어스 의존적이며 접합을 통해 흐르는 터널링 전류를 결정한다. 본 발명에 따른 구조에서, 절연 n -알칸티올레이트의 말단에 전도성 잔기를 배치하여 장벽에서 energy well이 발생하고, 이 energy well이 반대 극성의 바이어스가 아닌 한 극성의 바이어스에서 전극의 페르미 준위 (Fermi level, E_F)와 결합 할 수 있다면, 접합은 정류될 수 있다.

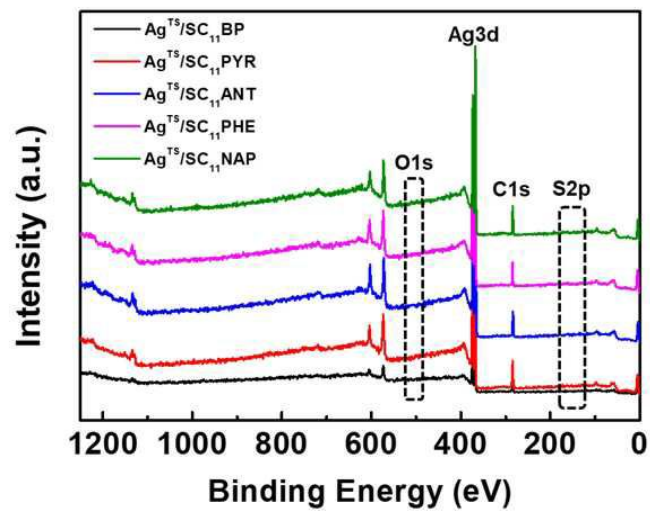
- [0169] SC₁₁Fc를 사용한 이전 연구는 저온에서 J - V 측정을 통해 실험적으로 이를 증명하였다. SAM // Ga₂O₃ 반데르발스 (van der Waals) 계면에서 Fc의 HOMO ($E_{\text{HOMO}} = \sim 5.0$ eV, 0 V에서)와 Ga₂O₃/EGaIn의 E_{F} (0 V에서 ~ 4.3 eV) 사이의 에너지 결합은 $|J (+1.0 \text{ V})|$ 가 아닌, $|J (-1.0 \text{ V})|$ 를 증가시키지만, 이는 터널링 (tunneling)으로 열적으로 활성화된 호핑 (hopping)을 통하여, 결국 큰 정류를 유도한다.
- [0170] 본 발명에서도 저온 실험을 수행하기 위하여 저온 프로브 스테이션에서 실험을 수행하고, 진공 상태 ($\sim 1 \times 10^{-4}$ Torr)에서 액체 질소를 사용하여 온도를 낮추고 가변 온도 (98-298 K)에서 J - V 측정한 결과, 놀랍게도 PYR에 대한 $J (+V)$, $J (-V)$ and r^- 값은 온도 범위에 따라 크게 변하지 않았다 (하기 도 7).
- [0171] 결국 하기 도 7에서 보는 바와 같이, PYR- 및 Fc- 기반 접합 구조는 각각 말단 그룹이 PYR 대 Fc인 것을 제외하고는 구조적으로 동일함에도 불구하고, SC₁₁PYR이 갖는 정류는 호핑 (hopping) 프로세스가 관여하지 않는다는 것을 알 수 있다.
- [0173] (7) 다음으로 본 발명에서 SC₁₁PYR 정류 특성을 보다 명확히 규명하기 위하여 말단 PAH 그룹을 달리하여 실험을 수행하고, 하기 도 1의 c)에서 보는 바와 같이 벤조피레닐 (BP), 페레닐 (PYR), 안트라센일 (ANT), 테난트렌일 (PHE), 나프틸 (NAP)로 다양하게 변화시켰다.
- [0174] 삽입되는 쌍극자 분자의 경우 정류를 유도할 수 있고, 다만 본 발명에서의 PAH는 쌍극자 모멘트를 갖지 않아 이 가설은 해당하지 않는다고 할 수 있다. PAH의 컨쥬게이션 길이가 바뀌는 경우에 HOMO, LUMO 에너지 수준이 달라지게 되고, UPS를 이용하여 그 값을 확인하였다.
- [0175] 하기 도 8은 Ga₂O₃/EGaIn의 E_{F} 와 PAH의 E_{HOMO} (분자궤도에너지, HOMO 또는 LUMO) 에너지 차이 ($E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}}$)를 보여주는 것으로서, 전반적으로 LUMO가 아닌 HOMO가 E_{F} 에 근접해 있었고 $E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}}$ 의 값이 ~ 1.9 eV 보다 작아지기 전에는 정류가 발생하지 않으므로, 이 결과는 E_{F} 에 대한 HOMO 준위가 중요함을 의미한다.
- [0177] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 다환 방향족 탄화수소 (PAH)를 말단에 갖는 화합물을 이용한 자기조립 단분자막 (SAM)을 포함하는 대면적 접합은 전하-터널링에 의한 뛰어난 정류 특성을 가지며, 특히 피레닐기를 말단에 갖는 n-알칸티올레이트 화합물이 터널링 전류를 크게 정류한다는 것을 알 수 있으며, 특히 컨쥬게이션 길이가 긴 페레닐기를 말단에 갖는 경우에는 r^- 가 ~ 148 이고, 벤조피레닐기를 갖는 경우에는 r^- 가 ~ 46 이다. 상대적으로 컨쥬게이션 길이가 짧은 페닐기, 안트라센일기, 펜트라센일기 등의 PAH에서는 정류가 일어나지 않았다.
- [0178] 따라서, 본 발명에 따른 다환 방향족 탄화수소 (PAH)를 말단에 갖는 화합물은 분자 정류 소자에 유용하게 활용될 수 있고, 현재 반도체 소자의 집적기술에 의한 성능개선의 한계를 해소할 수 있다.
- [0179] 또한, 정류가 열적으로 활성화된 호핑이 아닌, 순수한 터널링에 기인한다는 점을 규명하고, CP-AFM에 대한 추가 실험을 통하여 정류가 EGaIn 상부 전극으로부터 유래하거나 제한되지 않는 점을 확인하고, UPS를 사용하여 SAM을 분석한 결과, PAH의 접근 가능한 분자 궤도인 HOMO가 상단 전극의 페르미 레벨에 가까워짐에 따라 정류가 발생함을 확인하였다.

도면

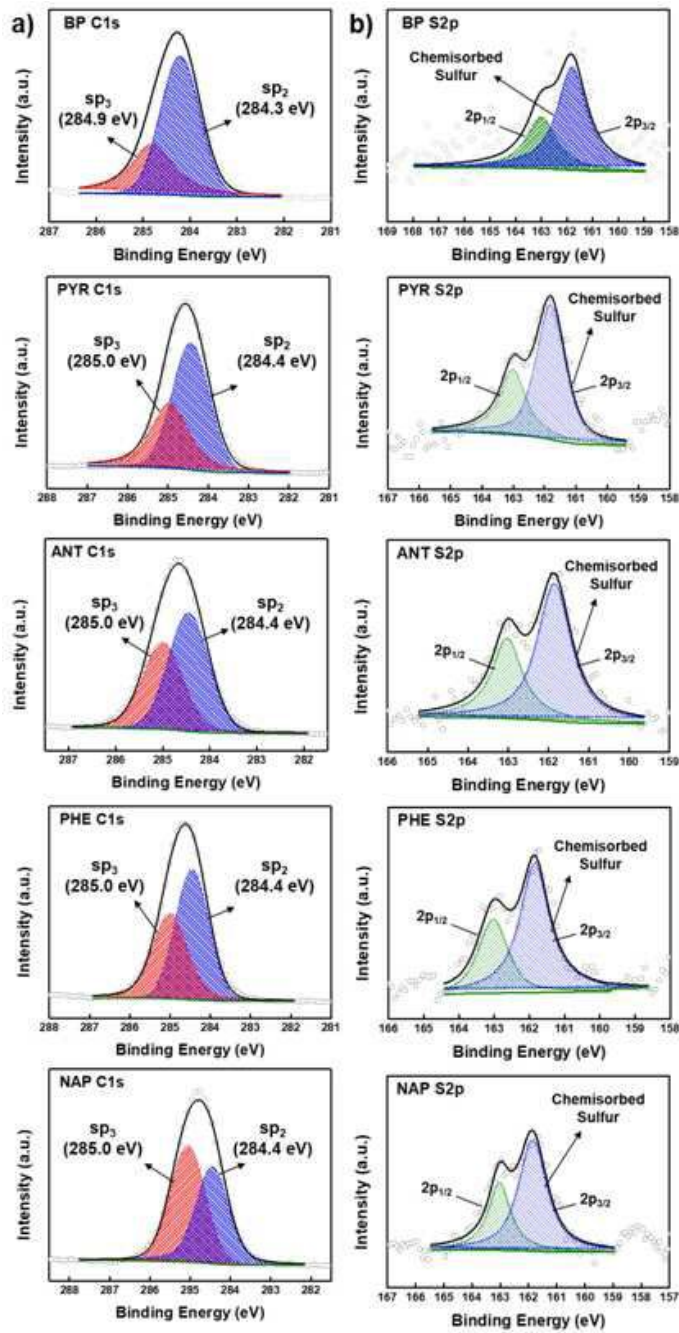
도면1



도면2



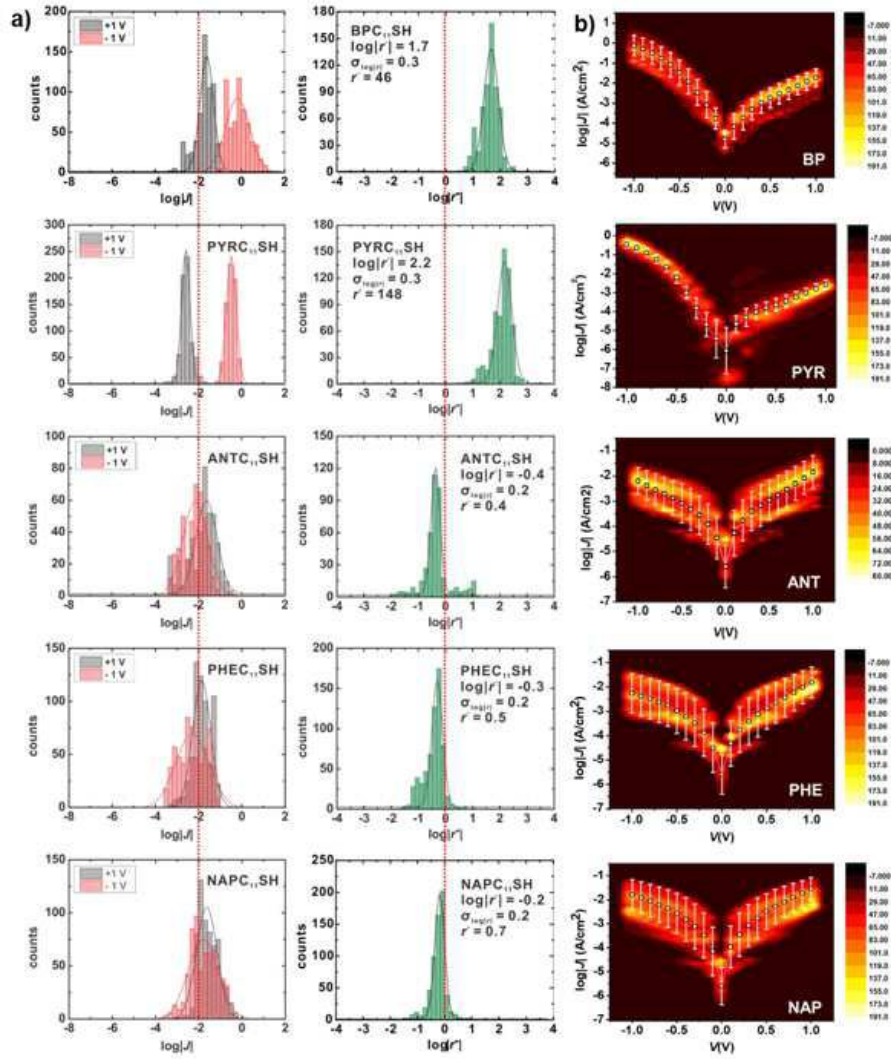
도면3



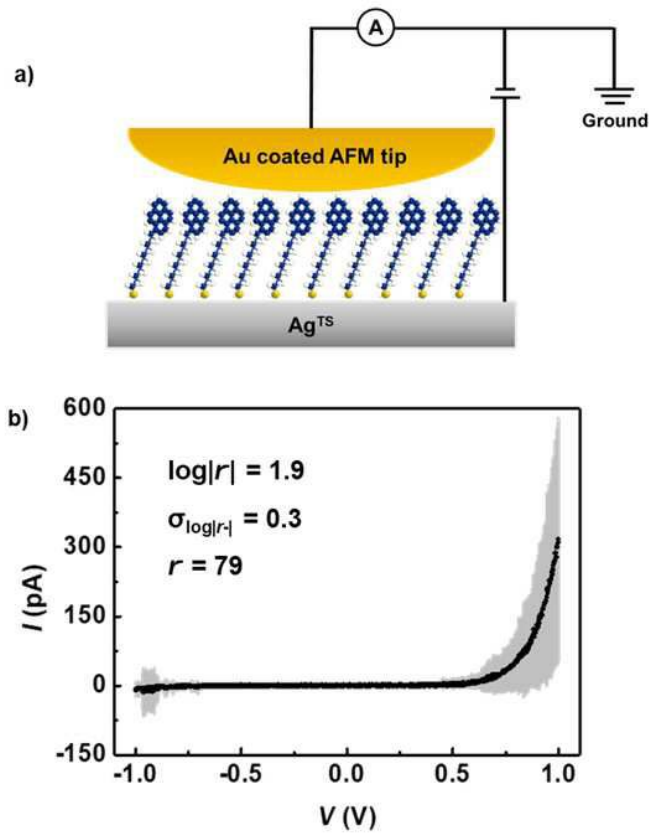
도면4



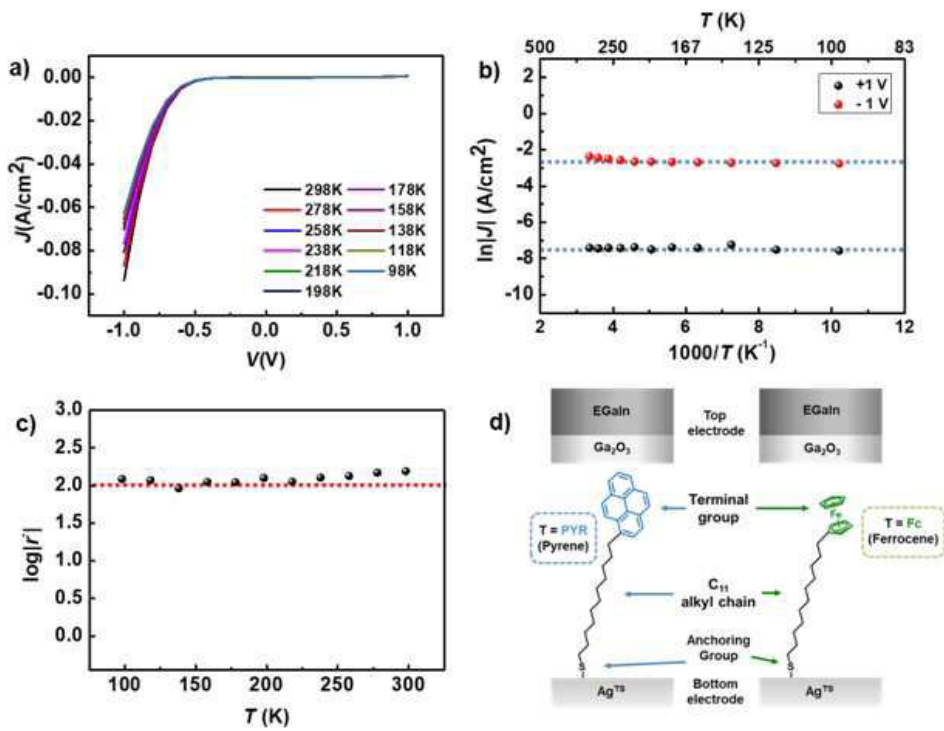
도면5



도면6



도면7



도면8

