



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0039289  
(43) 공개일자 2025년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H10K 85/60 (2023.01) H10K 10/00 (2024.01)  
H10K 10/82 (2023.01)  
(52) CPC특허분류  
H10K 85/60 (2023.02)  
H10K 10/701 (2023.02)  
(21) 출원번호 10-2024-0123142  
(22) 출원일자 2024년09월10일  
심사청구일자 2024년09월10일  
(30) 우선권주장  
1020230121483 2023년09월13일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
고려대학교 산학협력단  
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암  
동5가)  
(72) 발명자  
윤효재  
서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 310동 1402  
호  
공규돈  
서울특별시 용산구 이촌로 201, 202동 201호  
(74) 대리인  
정은열, 김태훈

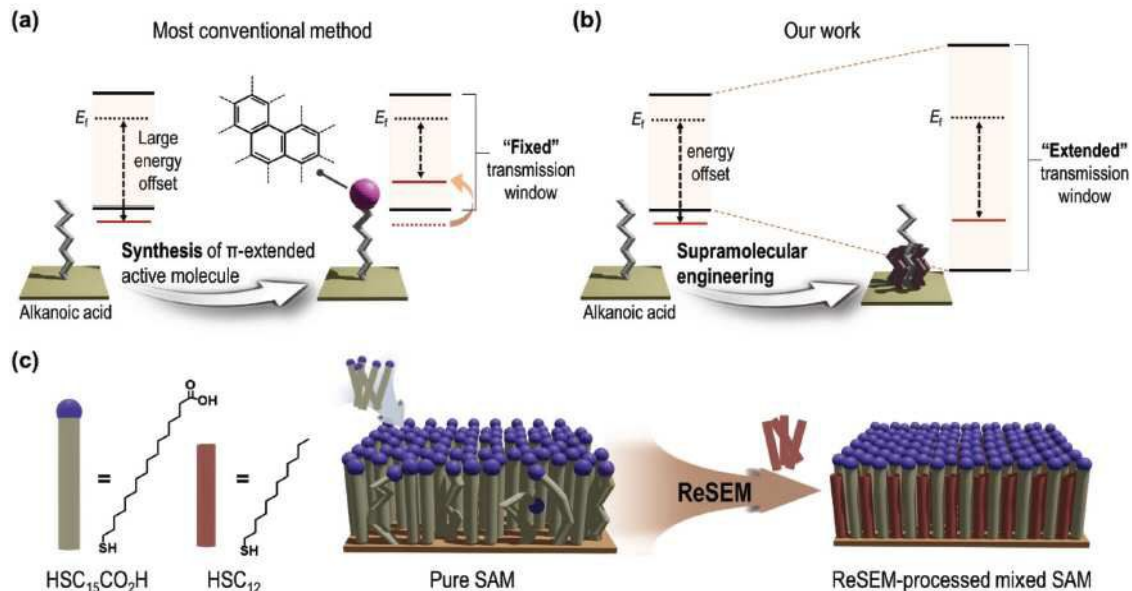
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 전기적 비활성 유기 분자를 전기적 특성을 갖는 분자로 유도하는 특징을 이용한 분자 다이오드

(57) 요약

본 발명은 별도의 전기적 활성을 갖는 유기 분자의 합성 없이, 전기적으로 비활성인 유기 분자를 포함하여 자기 조립 단분자 박막을 형성하는 경우에 비활성 유기 분자에 전기적 특성이 부여되는 것을 이용한 분자 다이오드에 관한 것으로서, 종래 SAM의 불안정성의 단점을 극복하고 기능을 확장시킬 수 있을 뿐만 아니라, 기능성 분자를 도입하기 위한 유기 분자의 설계 및 합성 없이도 비기능성 분자에서 정류 특성 등의 전기적 특성을 유도할 수 있는 바, SAM을 사용하는 다양한 기술분야, 특히 전자공학, 유기디스플레이 (OLED), 태양전지, 센서, 비균일 촉매, 마찰전기, 세포 성장 표면, 열전달 제어 필름 등 광범위한 분야에 유용하게 활용 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H10K 10/82** (2023.02)

**H10K 85/615** (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                    |
|-------------|------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711184264                         |
| 과제번호        | 2019R1A2C2011003                   |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                          |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                             |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)                      |
| 연구과제명       | 표면 초분자 화학을 통한 Stark Effect 이해 및 제어 |
| 과제수행기관명     | 고려대학교                              |
| 연구기간        | 2023.03.01 ~ 2024.02.29            |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1345364286              |
| 과제번호        | 2019R1A6A1A11044070     |
| 부처명         | 교육부                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 이공학학술연구기반구축             |
| 연구과제명       | 기초과학연구소                 |
| 과제수행기관명     | 고려대학교                   |
| 연구기간        | 2023.03.01 ~ 2024.02.29 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                       |
|-------------|---------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711181698                            |
| 과제번호        | 2021M3F3A2A03017999                   |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                             |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                |
| 연구사업명       | 차세대지능형반도체기술개발(소자)                     |
| 연구과제명       | 차세대 분자 다이오드: 개별 분자에 기반한 양방 향성 분자 다이오드 |
| 과제수행기관명     | 고려대학교                                 |
| 연구기간        | 2023.01.01 ~ 2024.01.31               |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

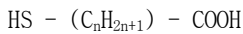
인접하여 나란하게 정렬된 복수 개의 기지 분자 (matrix molecule); 및 상기 복수 개의 기지 분자 사이에 팩킹된 강화 분자 (reinforcement molecule);를 포함하는 이중 혼합 단분자 박막으로서,

상기 기지 분자 및 강화 분자는 각각 전기적 활성이 없는 분자로서, 상기 기지 분자는 하기 [화학식 1]로 표시되고, 상기 강화 분자는 하기 [화학식 2]로 표시되며,

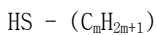
상기 이중 혼합 단분자 박막은 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM) 공정을 통하여 형성되고,

상기 분자반복치환 공정을 통하여 이중 혼합 단분자 박막으로 형성시에 상기 기지분자가 전기적인 활성을 갖는 것을 특징으로 하는, 이중 혼합 단분자 박막:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 [화학식 1]과 [화학식 2]에서, n 및 m은 각각 1 내지 20의 정수이고, 단,  $n > m$ 이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 기지 분자는  $\text{HS} - (\text{C}_{15}\text{H}_{31}) - \text{COOH}$ 이고, 상기 [화학식 2]로 표시되는 강화 분자는  $\text{HS} - (\text{C}_{12}\text{H}_{25})$ 인 것을 특징으로 하는 이중 혼합 단분자박막.

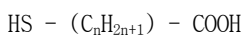
#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM) 공정은 아래의 단계를 포함하여 이중 혼합 단분자 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 이중 혼합 단분자 박막:

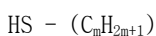
(i) 하기 [화학식 1]로 표시되는 기지 분자를 이용하여 기판 상에서 기지분자로 구성된 자가조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM)을 형성하는 과정;

[화학식 1]



(ii) 상기 (i) 과정을 통해 만들어진 SAM을 하기 [화학식 2]로 표시되는 강화 분자 용액에 담궈서 표면 내에서 치환 반응을 유도하여 중간 단계의 이중 혼합 단분자막 (intermediate mixed SAM)을 형성하는 과정;

[화학식 2]



(iii) 상기 (ii) 단계를 통해 형성된 중간 단계의 이중 혼합 단분자막을 다시 기지 분자 용액에 담궈어 팩킹이 증진된 틈새형 이중 혼합 단분자막 (interstitial mixed SAM)을 형성하는 과정;

(iv) 상기 (ii) ~ (iii) 단계의 과정을 n차 반복하여 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules,

n ReSEM cycles)을 유도하여 초분자 결합이 최소화된 틸새형 이중 혼합 단분자박막을 형성하는 과정 (상기 n은 2 이상의 정수임);

상기 [화학식 1]과 [화학식 2]에서, n 및 m은 각각 1 내지 20의 정수이고, 단,  $n > m$ 이다.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 기판은 평탄한 템플레이트-스트립된 금속 칩인 것을 특징으로 하는 이중 혼합 단분자 박막.

#### 청구항 5

제1항에 이중 혼합 단분자박막을 포함하는 분자 전자 소자로서,

상부 전극, 상기 상부 전극에 대향하는 하부 전극 및 상기 하부 전극 상에 형성되는 분자층을 포함하고,

상기 분자층은 제1항에 따른 제조방법으로 제조된 이중 혼합 단분자박막인 것을 특징으로 하고,

상기 상부 전극은 액체 금속 공융 갈륨인듐 (Eutectic Gallium-Indium, EGaIn) 합금 기반의 전극인 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 분자 전자 소자는 항복전압 (breakdown voltage,  $V_{BD}$ )의 크기가  $|2.0 \text{ V}|$  내지  $|4.6 \text{ V}|$  인 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자.

#### 청구항 7

제6항에 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 자기조립 단분자 박막을 포함하는 분자 다이오드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 별도의 전기적 활성을 갖는 유기 분자의 합성 없이, 전기적으로 비활성인 유기 분자를 포함하여 자기조립 단분자 박막을 형성하는 경우에 비활성 유기 분자에 전기적 특성이 부여되는 것을 이용한 분자 다이오드에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 자기조립단분자 박막 (self-assembled monolayer, SAM)은 분자전자학은 물론 생명공학, 진단학, 에너지공학 등 많은 분야에 널리 사용되는 표면 구조 제어용 나노물질이다. SAM은 대개 유기분자로 구성되며 수나노 미터 내외의 극도로 얇은 박막을 생성하기 때문에 외부 자극에 매우 쉽게 손상을 받을 수 있다.

[0003] 한편, 분자 전자공학에서 전송 창 (transmission window)에 분자 오비탈 에너지 레벨 (energy level)의 참여 여부에 따라 분자 접합 (molecular junction)을 통해 흐르는 전류량이 결정된다. 오비탈 에너지 레벨이 전송 창 (transmission window)에 들어가지 않을 경우, off-resonant tunneling을 바탕으로 전류가 흐르고, 레벨이 전송 창 (transmission window)에 들어갈 경우, resonant tunneling을 바탕으로 전류가 흘러 상대적으로 높은 전류값을 보이게 되며, 이러한 원리를 이용하여 분자 다이오드를 설계할 수 있다 (도 7).

[0004] 이와 같이, 분자 다이오드에 있어서의 다이오드 특성의 유도는 하기 도 7에서 보는 바와 같이, 전송 창 (transmission window) 안에 분자 오비탈 에너지 레벨 (energy level)의 포함 여부에 달려 있다.

[0005] 이때, 접근 가능한 에너지 수준으로 활성을 갖도록 분자를 설계하는 방법이 있고, 다른 하나는 전송 창을 확장 시켜서 넓힘으로써 달성할 수 있다. 현재까지는 많은 연구에서 전자의 접근 방식으로 진행하고 있지만, 이 경우에는 활성 분자의 구성 요소의 결합으로 인하여 항복 전압이 낮아져서 높은 전압을 인가하는 경우에 SAM의 안정

성이 저하되는 문제가 있다.

[0006] 또한, 이를 위하여 SAM의 안정성을 높일 수 있도록 전기적 활성을 갖는 다양한 분자를 설계하고 합성하는 연구, SAM 구성을 변경하여 안정성을 높이는 연구 등 다양한 연구가 진행되고 있지만, 전기적 활성을 도입을 위하여 복잡한 유기합성이 필수적으로 수반되는 문제가 있다.

[0007] 본 발명의 발명자 역시 다양한 방법으로 SAM의 안정성을 높이는 연구를 진행하였고, 최근에 SAM 내부의 초분자 결함을 제거하여 높은 전압을 견딜 수 있도록 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM) 기반의 초분자 구조가 제어된 이중혼합 단분자 박막(Supramolecular mixed SAM) 제조 기술을 보고한 바 있다 (국내공개공보 제10-2023-0128691호, 2023.09.05.) 다만, 상기 방법의 경우에도 전기적 활성을 갖는 분자에 대한 복잡한 유기합성이 수반될 수밖에 없는 문제가 있다.

[0008] 본 발명의 발명자들은 상기의 분자반복치환 (ReSEM) 기반으로 SAM을 제조하여 고전압에서도 높은 정류 특성을 부여함과 동시에, 특별하게 전기적 활성을 갖도록 하는 유기합성 없이, 전기적으로 비기능성 분자를 기능성 분자로 유도하고, 이를 이용한 분자 다이오드를 구현할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 이에 따라 본 발명은 전기적 활성을 갖도록 복잡한 분자 구조를 합성할 필요 없이 구조적으로 단순하고 접근 가능한 전기적 비활성 유기 분자를 이용한 분자 다이오드를 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 전기적 비활성 유기 분자와 함께 이중의 혼합 자기조립 단분자 박막 (self-assembled monolayer, SAM)을 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM) 방법으로 형성하여, 전기적 비활성 유기 분자에 전기적 특성을 부여함과 동시에 전기적 안정성이 높은 분자 접합 (molecular junction) 시스템을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 인접하여 나란하게 정렬된 복수 개의 기지 분자 (matrix molecule); 및 상기 복수 개의 기지 분자 사이에 패키징된 강화 분자 (reinforcement molecule);를 포함하는 이중 혼합 단분자 박막을 제공한다.

[0012] 상기 기지 분자 및 강화 분자는 각각 전기적 활성이 없는 분자로서, 상기 기지 분자는 하기 [화학식 1]로 표시되고, 상기 강화 분자는 하기 [화학식 2]로 표시될 수 있다.

[0013] [화학식 1]

[0014]  $HS - (C_nH_{2n+1}) - COOH$

[0015] [화학식 2]

[0016]  $HS - (C_mH_{2m+1})$

[0017] 상기 [화학식 1]과 [화학식 2]에서, n 및 m은 각각 1 내지 20의 정수이고, 단,  $n > m$ 이다.

[0018] 본 발명에 따른 상기 이중 혼합 단분자 박막은 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM) 공정을 통하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 이때, 상기 분자반복치환 공정을 통하여 이중 혼합 단분자 박막으로 형성되면, 상기 기지분자가 전기적인 활성을 가지며, 정류 특성을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 [화학식 1]로 표시되는 기지 분자는  $HS - (C_{15}H_{31}) - COOH$ 이고, 상기 [화학식 2]로 표시되는 강화 분자는  $HS - (C_{12}H_{25})$ 일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 이중 혼합 단분자 박막은 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM) 공정을 통하여 형성되며, 아래의 단계를 포함하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0022] ( i ) 하기 [화학식 1]로 표시되는 기지 분자를 이용하여 기판 상에서 기지분자로 구성된 자가조립 단분자막

(self-assembled monolayer, SAM)을 형성하는 과정,

[0023] [화학식 1]

[0024]  $\text{HS} - (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) - \text{COOH}$

[0025] (ii) 상기 (i) 과정을 통해 만들어진 SAM을 하기 [화학식 2]로 표시되는 강화 분자 용액에 담궈서 표면 내에서 치환 반응을 유도하여 중간 단계의 이중 혼합 단분자막 (intermediate mixed SAM)을 형성하는 과정,

[0026] [화학식 2]

[0027]  $\text{HS} - (\text{C}_m\text{H}_{2m+1})$

[0028] (iii) 상기 (ii) 단계를 통해 형성된 중간 단계의 이중 혼합 단분자막을 다시 기저 분자 용액에 담궈서 팩킹이 증진된 틸새형 이중 혼합 단분자막 (interstitial mixed SAM)을 형성하는 과정,

[0029] (iv) 상기 (ii) ~ (iii) 단계의 과정을 n차 반복하여 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, n ReSEM cycles)을 유도하여 초분자 결합이 최소화된 틸새형 이중 혼합 단분자 박막을 형성하는 과정 (상기 n은 2 이상의 정수임),

[0030] 상기 [화학식 1]과 [화학식 2]에서, n 및 m은 각각 1 내지 20의 정수이고, 단,  $n > m$ 이다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 기판은 평탄한 템플레이트-스트립된 금속 칩으로서 본 발명의 일 실시예에 의하면,  $\text{Au}^{\text{TS}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{TS}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{TS}}$  등일 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명은 상부 전극, 상기 상부 전극에 대향하는 하부 전극 및 상기 하부 전극 상에 형성되는 분자층을 포함하고, 상기 분자층은 상기 본 발명에 따른 이중 혼합 단분자박막인 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자를 제공한다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 상부 전극은 액체 금속 공융 갈륨인듐 (Eutectic Gallium-Indium, EGaIn) 합금 기반의 전극일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 분자 전자 소자는 항복전압 (breakdown voltage,  $V_{\text{BD}}$ )의 크기가 |2.0 V| 내지 |4.6 V|일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 분자 전자 소자는 분자 정류 작용을 하는 분자 정류 소자일 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명에 따른 분자 전자 소자는 갈륨-인듐 (eutectic gallium-indium alloy; EGaIn) 액체금속 기반의 전극을 이용하여 대면적 분자 접합을 제작할 수 있고, 이때, EGaIn 액체금속은 공기 중에 노출 시 얇은 (~ 1 nm) 산화갈륨 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 박막을 표면에 형성하며, 이러한 산화막은 일반 대기 환경에서도 80% 이상의 수율로 비교적 짧은 시간 안에 한 접합당 수백~수천 개의 터널링 데이터의 확보를 가능케 한다.

[0039] 또한, 본 발명에 따른 분자 전자 소자에 있어서, Template-stripping이라는 기술을 활용할 경우, 금속 하위 전극의 거칠기를 제어할 수 있으며, 이에 따라 제조된 금 전극 ( $\text{Au}^{\text{TS}}$ )의 거칠기는 ~ 0.2 nm 수준으로 매우 평평한 표면을 지닐 수 있다.

### 발명의 효과

[0040] 본 발명에 따르면, 전기적 활성을 도입하기 위해 복잡한 유기합성이 필수적으로 수반되는 종래 분자 전자소자와는 달리, 특별한 유기합성 없이도 비기능성 분자를 기능성 분자로 활용한 분자 다이오드를 제공할 수 있으며, 본 발명에 따른 분자 다이오드는 비기능성 분자에서 정류 특성을 유도하고 이를 분자 다이오드에 적용한 것을 특징으로 한다.

[0041] 또한, 본 발명에 따른 이중 혼합 단분자 박막을 포함하는 분자 접합 (molecular junction)은 전기적 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있고, 높은 전압에서 견딜 수 있어 우수한 안정성을 가지며, 이를 포함한 본 발명에 따른 분자 다이오드는 높은 항복 전압을 가질 수 있어 전기적 안정성이 우수하다.

[0042] 이에 따라 본 발명을 이용하면 종래 SAM의 불안정성의 단점을 극복하고 기능을 확장시킬 수 있을 뿐만 아니라, 기능성 분자를 도입하기 위한 유기 분자의 설계 및 합성 없이도 비기능성 분자에서 정류 특성 등의 전기적 특성을 유도할 수 있는 바, SAM을 사용하는 다양한 기술분야, 특히 전자공학, 유기디스플레이 (OLED), 태양전지, 센서, 비균일 촉매, 마찰전기, 세포 성장 표면, 열전달 제어 필름 등 광범위한 분야에 유용하게 활용 가능하다.

### 도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 분자 전자공학에 있어서의 전하 터널링 제어를 위한 두 가지 전략을 나타낸 개략도로서, (a)는 분자 궤도 에너지 수준을 전송 창으로 밀어넣는 전략이고, (b)는 sub-HOMO 및 post-LUMO 수준을 포함하도록 전송 창을 확대하는 전략이다. (c)는 본 발명의 일 실시예에 따라 이용한 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM) 공정에 사용된 분자의 화학 구조를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명에 있어서, 최적의  $SC_n$  보강 분자를 확인한 결과로서, (a)는 ReSEM 공정의 두 사이클을 통해 형성된  $SC_n$ -HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM에서 보강 분자의 알킬 사슬 길이,  $SC_n$ 의 n의 길이 변화 (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14)에 따른 항복 전압 ( $V_{BD}$ , V)의 플롯으로서, ReSEM으로 처리한 본 발명에 따른 이중 혼합 SAM의  $V_{BD}$ 는 순수한 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM보다 높음을 알 수 있다 (점선은 순수한 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM의 항복 전압을 나타냄), (b)는 순수한 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM과  $SC_{12}$ 가 혼합된 SAM의  $V_{BD}$ 히스토그램이다.

도 3은 본 발명의 실험예에 따라 Au<sup>TS</sup>에서 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM과 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른  $SC_{12}$ -HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM의 구조를 비교한 결과로서, (a)는 선형 전압 전류 곡선, (b)는 X선 입사각 55°에서 얻은 C1s NEXAFS 스펙트럼, (c)는 Au<sup>TS</sup>에서 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM과 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른  $SC_{12}$ -HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM의 C-H 신축 진동 영역 (2750 - 3100 cm<sup>-1</sup>)에서 IRRAS 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명에 따른 분자 접합 (molecular junction) 측정 데이터로서, (a)는 정류비의 히스토그램이고, (b) 정류 추세이며, (c)는 Au<sup>TS</sup>에서 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른  $SC_{12}$ -HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM에 대한 외부 바이어스 전압의 함수로서 log|I|-V 플롯이다.

도 5의 (a)는 본 발명에 따른 분자 접합에 대한 log|r|의 실험값과 계산값의 비교이고, (b)는 제로 바이어스에서 분자 투영 자기 일관성 해밀토니언 (molecular projected self-consistent Hamiltonian, MPSH) 분석에서 얻은 투영 상태 밀도이고, (c), (d)는 낮은 (1.5 V) 및 높은 (12.5 V) 바이어스에서의 투과 플롯이며, (e) 전송 함수에서 추출한 바이어스 의존적 MO 에너지이며, -1.0 V 이하에서 HOMO와 HOMO-1은 HOMO-2로 병합되어 보이지 않으며, LUMO도 -1 V 이하에서 LUMO+1, LUMO+2 등으로 병합되고, 노란색 영역은 투과 창을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 실시예에 있어서, (a)는 기지분자와 강화분자로 활용되는 분자들의 화학구조이고, (b)는 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른  $SC_{12}$ -HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM의 제조 과정에 대한 모식도이다.

도 7은 분자 전자공학에 있어서, 높은 전압의 인가에 따른 transmission window의 확장 및 정류 특성을 유도하는 원리를 설명한 도식도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0045] 본 발명의 발명자는 이중의 분자 혼합을 통해서 단분자 박막층의 팩킹 구조를 제어하하는 경우에, 불활성 분자를 고도로 조정 가능한 정류 특성을 갖는 것으로 변환되는 것으로 확인하고, 이를 이용하여 다이오드 소자를 구현하였다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에서, 카르복실산 헤드 그룹이 있거나 없는 이중의 알칸티올레이트로 구성된 이중 혼합 자기조립단분자 박막층을 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM) 방법의 표면 교환 반응을 통하여 형성할 수 있다.

[0047] 이때, 본 발명에 따른 박막층은 최대 14.6 V의 고전압을 견디는 전기적 안정성을 보이면서, 크기와 극성에서 동적 정류 특성을 나타낸다. 이는 넓어진 전송 창에 의해 활성화된 하위 최고 점유 분자 오비탈 (HOMO) 수준에

서 확인할 수 있다.

- [0048] 또한, 이와 동시에 전기적 활성 분자의 설계나 합성 없이, 단순한 초분자 혼합만으로 전기적 비활성 유기 분자에 새로운 전기적 특성이 부여됨을 확인할 수 있다.
- [0050] 분자 접합 (molecular junction)에 적용된 외부 바이어스 전압은 전송 창을 생성하고, 분자 접합의 전자 기능은 분자 오비탈 (MO) 에너지 수준이 창에 들어가는지 여부와 MO의 유형 및 수에 따라 결정된다. 로렌즈 형태의 에너지 준위 기반 전송 함수의 모델은 을 통해 흐르는 전류가 MO 에너지 준위와 창 사이의 중첩 정도에 따라 달라진다.
- [0051] 전기적 기능을 갖는 분자 접합을 개발하기 위해서 MO 에너지 수준이 외부 전압의 함수로 전송 창에 들어오고 나가는 것을 보장하도록 하기 위하여, 첫 번째 접근 방식은 MO 에너지 수준을 전송 창으로 밀어 넣는 것이며 (도 1의 (a)), 두 번째 접근 방식은 분자의 구조를 그대로 유지하면서 창을 넓히는 방법이다.
- [0052] 종래에는 최적화된 구조를 찾는 데 필요한 상당한 합성 오버헤드에도 불구하고 첫 번째 접근 방식이 일반적이었으며, 이를 달성하기 위해 연구자들은 하기 도 1의 (a)에서 보는 바와 같이,  $\pi$ -확장된 빌딩 블록 또는 금속 복합체를 접합의 전기적 활성 분자에 도입하였다. 이러한 구조는 페르미 준위에 가깝고 전송 창에 들어갈 확률이 높은 프론티어 MO 에너지 준위 (HOMO (최고 점유 분자 오비탈) 또는 LUMO (최저 비점유 분자 오비탈))를 발생시킨다 (도 1의 (a)).
- [0053] 후자의 접근 방식은 본 발명에 따른 방법으로서, 현재까지 거의 보고되지 않고 있으며, 분자의 구조를 수정하지 않고 전기적 안정성을 향상시켜서 항복 전압을 높일 수 있고, 확장된 전송 창을 활용하여 sub-HOMO 및/또는 post-LUMO 수준을 활성화하는 것이 가능하다 (도 1의 (b)).
- [0054] 이와 같이, 본 발명에 따르면 전기적 활성을 갖도록 복잡한 분자 구조를 합성할 필요 없이 구조적으로 단순하고 접근 가능한 분자를 사용하여 전기적 특성을 부여한 분자 다이오드를 구현할 수 있다.
- [0055] 또한, 최근에 본 발명의 발명자들은 높은 외부 전압을 견딜 수 있는 혼합 자기조립박막층 (SAM)을 형성할 때, ReSEM (반복 표면 교환 분자)이라는 초분자 혼합 방법을 개발하였으며, 이러한 ReSEM 처리된 혼합 SAM은 단일 구성 요소보다 더 견고하고 더 높은 항복 전압을 나타냄을 확인하였으며, 따라서, 본 발명에서는 해당 SAM의 기능이 저해되지 않고 전송 창을 넓힐 수 있게 된다.
- [0056] 또한, 본 발명에서는 ReSEM 공정을 통해서 sub-HOMO를 활성화하여 매우 넓은 전송 창을 생성할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따르면, mercaptohexadecanoic acid ( $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ ) 과 n-dodecanethiol ( $\text{HSC}_{12}$ )과 같이 구조적으로 단순하고 일반적인 유기 화합물을 사용하여 동적 분자 정류소자를 구현할 수 있다 (도 1의 (c)).
- [0059] 또한, ReSEM 공정을 통해서  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  과  $\text{HSC}_{12}$ 로 형성된 이중 혼합 SAM은 최대  $|4.6 \text{ V}|$ 의 높은 항복 전압을 나타내어 넓은 전압 범위에 걸쳐 정류-전압 관계를 확인할 수 있다.
- [0060] 정류비 ( $r$ )는 하기 식 (1)과 같이, 동일한 접합에서  $+V$  및  $-V$ 에서 측정된 전류 밀도( $J$ ,  $\text{A}/\text{cm}^2$ )의 몫으로 정의됩니다.
- [0061] 
$$r = |J(+V)|/|J(-V)| \text{ 식 (1)}$$
- [0062]  $|J(+V)| > |J(-V)|$ 인 경우 양의 극성으로 정류되,  $r > 1$  ( $\log|r| > 0$ )이며,  $|J(-V)| > |J(+V)|$ 인 경우 정류는 음의 극성을 가지며  $r < 1$  ( $\log|r| < 0$ )이다.
- [0063] 본 발명에 따른 이중 혼합 SAM은 전압의 함수로서 크기와 극성에서 정류의 동적 변화를 보여준다. 저전압 영역 ( $|1.0 \text{ V}|$ )에서는 무시할 만한 정류 ( $r \approx 2$ )가 관찰되고, 전압이  $|1.5 \text{ V}|$ 로 증가함에 따라 정류는 양극성 ( $r \approx 5$ )으로 약간 증가한다. 전압이 추가로 증가하면  $|2.0 \text{ V}|$ 에서 정류가 사라지고  $|3.0 \text{ V}|$ 에서 극성이 반전된 높은 정류 ( $r \approx 0.005$ ;  $1/r \approx 200$ )가 나타난다. 주기적 밀도 범함수 이론 (periodic density functional theory, DFT) 계산을 통해 바이어스에 의해 유발된 정류의 크기와 극성 변화는 sub-HOMO 준위가 창에 들어가 전하 수송에 참여할 수 있게 하는 넓어진 전송 창에 기인한다.

- [0065] 본 발명에 따른 이중 혼합 SAM의 형성은 ReSEM 방법으로서, 두 가지 유형의 분자, 즉 기능성의 매트릭스 분자와 SAM의 구조적 안정성을 향상시키는 역할을 하는 강화 분자를 이용한다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 의하면,  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ 와  $\text{HSC}_n$  (여기서  $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$  또는  $14$ )은 각각 매트릭스와 보강 분자에 사용된다.  $\text{HSC}_n$ 은 짧은 구조로 인해 SAM의 핀홀 결함을 채우기 위한 효과적인 보강 분자 역할을 한다. 매트릭스 분자의 경우  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2$ 를 사용한다.
- [0068] 도 6에 나타난 본 발명의 일 실시예를 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0069] 먼저, 기지분자 (matrix molecule)로 사용할 분자는 15개 길이의 alkyl 체인을 골격으로 하고 carboxylic group을 말단기로 가진 유기 분자 ( $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ 라 명명)이고, 기존 연구에서 1 V 내외 범위에서 널리 연구된 정류가 없는 비기능성 분자로 알려져 있으며, SAM으로 제작시에 말단기 carboxylic group 간의 수소결합으로 인해 높은 상호결합력 (lateral interaction)이 가능하므로 ReSEM 제작 시 매우 안정한 박막을 제작할 수 있다.
- [0070] 또한, 강화분자 (reinforcement molecule)는 정류 특성을 보이지 않으며 단순히 구조학적으로 SAM의 초분자적 구조 안정성을 향상시켜주는 분자로써  $n$ -alkanethiolates ( $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$ ) 분자들 ( $n$ 은 alkyl chain의 길이를 의미함)이다.
- [0072] (i)  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  분자를 평평한 표면을 가지도록 특별히 제작된 template-stripped 금 표면 ( $\text{Au}^{\text{TS}}$ ) 위에 도입하여 SAM을 형성시키는 단계,
- [0073] (ii) 상기 (i)의 과정을 통해 만들어진 SAM을  $\text{HSC}_{12}$  용액에 담궈서 표면 내에서 치환반응을 유도하는 단계,
- [0074] 이 과정을 통해서 중간 단계의 이중 혼합 단분자막 (intermediate mixed SAM)을 형성시킨다.
- [0075] (iii) 상기 (ii)의 과정을 통해 만들어진 중간 단계의 박막을 다시  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  용액에 담그는 단계,
- [0076] 이 과정을 통하여 팩킹이 증진된 틈새형 이중 혼합 단분자막 (interstitial mixed SAM)이 형성되며, 이를 "1 ReSEM cycle"로 명명한다.
- [0077] (iv) 이후 상기 (ii) ~ (iii) 단계의 과정을 무한 반복하여 초분자 결합이 최소화된 틈새형 혼합 단분자박막을 제작하는 단계 ( $n$  ReSEM cycles,  $n=2,3,4,\dots$ ).
- [0079] HOMO 레벨과 전송 창 사이에 겹침이 거의 없거나 전혀 없기 때문에 저전압 ( $\leq 1.0\text{V}$ )에서는 상당한 정류가 나타나지 않으며, 또한,  $-\text{CO}_2\text{H}$  헤드 그룹은 인접한 분자와 수소 결합을 형성하여 정렬된 형태를 만든다.
- [0080] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따라 ReSEM을 통한 SAM 형성에 대해서 설명하면 다음과 같다.
- [0081] (i) 새로 준비된 평탄한 템플레이트-스트립된 금 ( $\text{Au}^{\text{TS}}$ )칩을  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ 을 포함하는 탈기된 에탄올 용액에 담궈다. 실온,  $\text{N}_2$  분위기 하에서 3시간 동안 인큐베이션 한 후, SAM 결합  $\text{Au}^{\text{TS}}$  칩을 에탄올로 행궈다.
- [0082] (ii) 다음으로, 생성된 혼합 SAM을  $\text{HSC}_n$ 을 포함하는 1 mM 에탄올 용액에 담궈다. 실온,  $\text{N}_2$  분위기 하에서 3시간 동안 인큐베이션 한 후 SAM을 에탄올로 행궈었다.
- [0083] (iii) 18시간 동안 1 mM  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ 의 에탄올 용액으로 동일한 단계를 반복하였다.
- [0084] 마지막 두 단계는 ReSEM 프로세스에서 하나의 사이클로 정의되며,  $V_{\text{BD}}$ 가 안정기에 도달하고  $r^+$  값이 최대화되거나 순수한  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  SAM의 값과 유사할 때까지 사이클은 반복된다.

- [0086] 본 발명의 실험예에서  $\text{Au}^{\text{TS}}/\text{SAM}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$  ("/" 및 "/"는 각각 공유 및 반테르발스 접촉에 해당) 구조의 접합을 형성한 후에 항복 전압 (Breakdown voltage)을 확인하였다.
- [0087]  $\text{HSC}_n$  보강 분자에 대해서 가능한 가장 높은 항복 전압을 허용하는 최적의 알킬 사슬 길이를 결정하였다.
- [0088] ReSEM 공정의 두 사이클을 통해  $\text{SC}_n$ 과  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ 로 구성된 일련의 이중 혼합 SAM을 제조하였고,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 로 덮인 공융 Ga-In (EGaIn)으로 구성된 전극을 사용하여 이러한 SAM의 항복 전압 ( $V_{\text{BD}}$ )을 확인하였다.  $V_{\text{BD}}$ 가 약 1.8 V인 단일 구성 요소  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  SAM을 테스트하였다 (도 2의 (a)).
- [0089] ReSEM 공정을 통해 형성된  $\text{SC}_n$ - $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  혼합 SAM은 향상된  $V_{\text{BD}}$ 를 나타냈다.  $\text{SC}_n$  보강 분자의 알킬 사슬 길이,  $n$ 이 12로 증가함에 따라  $V_{\text{BD}}$ 의 전반적인 증가 추세를 확인할 수 있다 (도 2의 (b)).
- [0090]  $\text{SC}_{12}$ 의 혼합 SAM은  $V_{\text{BD}}$ 가 4.6 V로 가장 높은 값을 보였으며, 이는 순수한  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  SAM보다 2.6배 높으며,  $\text{SC}_n$ 의 길이,  $n$ 을 14로 더 늘렸을 때에는  $V_{\text{BD}}$  값이 감소한다. 이는  $\text{SC}_n$ 의 긴 알킬 사슬이 카르복실기 사이의 수소 결합을 방해하거나, 상당한 상 분리 때문이다. 따라서, 전기적 안정성의 관점에서 본 발명의 일 실시예에 의하면  $\text{SC}_n$  보강 분자의 알킬 사슬 길이  $n$ 은 2 내지 12일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 12일 수 있다.
- [0091] 또한, 추가 실험을 통하여 기존의 공흡착을 통해 제조된 유사한 혼합 SAM은 본 발명에 따른 ReSEM 기반의 SAM보다, 그리고 단일  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  SAM보다 더 낮은 항복 전압을 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 ReSEM 처리된 혼합 SAM이 유사한 공흡착된 혼합 및 단일 SAM보다 더 견고하고 더 팩킹된 구조를 가지기 때문이다.
- [0092] 결국,  $V_{\text{BD}}$  측정에서 본 발명에 따른 ReSEM 공정으로 형성된 혼합 SAM이 기존의 단일 SAM 및 공흡착 혼합 SAM보다 전기적, 화학적 결합 수준이 낮은 것을 의미한다.
- [0094] 다음으로 본 발명의 실험예에서, 본 발명에 따른 SAM의 표면 밀도와 안정성을 평가하기 위해 환원 탈착 분석을 수행하였다.
- [0095] 도 3의 (a)는 단일  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  SAM과 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른  $\text{SC}_{12}$ - $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  이중 혼합 SAM의 순환 전압 전류 곡선을 보여준다.
- [0096] 단일  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  SAM은 -1.12 V에서 탈착 피크를 보였으며, ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른  $\text{SC}_{12}$ - $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  이중 혼합 SAM의 경우 0.05 V만큼 음전위로 이동하였다.
- [0097] 이 이동은 혼합 SAM의 분자 간 측면 상호 작용이 순수 단일 SAM보다 강하다는 것을 확인할 수 있다. 혼합 SAM에서 관찰된 단일 탈착 피크는 매트릭스 분자와 보강 분자가 균일하게 혼합되었음을 명확하게 보여주는 것이다.
- [0098] 또한, ReSEM이 아닌 공흡착을 통해 생성된  $\text{SC}_{12}$ - $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  혼합 SAM (용액에서 몰 비율 5:5)에서 탈착 피크는 순수 단일 SAM에 비해 양의 방향으로 약 0.07 V 이동했으며, 이는 순수 단일 SAM보다 팩킹이 적음을 나타내는 것이다.
- [0099] 이러한 결과는 항복 전압의 측정 추세와 일치하고, ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른  $\text{SC}_{12}$ - $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  이중 혼합 SAM의 표면 피복률은  $1.3 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 로 단일  $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  SAM ( $9.4 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ )보다도 1.4배 높다.
- [0100] 결국, 이 결과는 본 발명에 따른 보강 분자가 단층 내부의 빈홀 결합을 효과적으로 채워서 분자 밀도를 증가시키고, 그 결과 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른  $\text{SC}_{12}$ - $\text{HSC}_{15}\text{CO}_2\text{H}$  이중 혼합 SAM의 전기적, 화학적 안정성이 우수함을 알 수 있다.
- [0102] 다음으로 본 발명의 실험예에서, 본 발명에 따른 SAM에 대해서 NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure) 및 IRRAS (infrared reflection absorption spectroscopy)를 확인하였다.

- [0103] 도 3의 (b)는 carbon K-edge에서의 X선 흡수 미세 구조 (NEXAFS) 스펙트럼이고, ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM의  $\pi^*_{C-H}$  공명 피크가 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM보다 0.3 eV 더 높음을 확인할 수 있다.
- [0104] 이는 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM이 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM에 비해 알킬 사슬의 비대칭 결합으로 인하여 무질서한 상을 포함하고 있음을 나타낸다. 이 결론은 알킬 백본의 기울기 각도 ( $\alpha$ , °)의 변화로 더욱 뒷받침된다. 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM의  $\alpha$  값은  $39^\circ \pm 0.45^\circ$  로 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM ( $37^\circ \pm 0.10^\circ$ )보다 약간 높다.
- [0105] 적외선 반사 흡수 분광법 (IRRAS) 스펙트럼 (도 3의 (c))에서 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM은 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM보다  $4.0\text{ cm}^{-1}$  더 높은 주파수의 비대칭 메틸렌 스트레칭 ( $\nu_{as}(-CH_2-)$ ) 밴드를 나타내는데, 이는 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM이 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM에 비해 비대칭 결합이 증가한 낮은 결정성 구조를 가지고 있음을 나타낸다.
- [0106] 이 결과는 본 발명에 따른 ReSEM 공정을 통해서 매트릭스 분자와 보강 분자 간의 향상된 반데르발스 상호 작용이 단층의 팩킹 특성을 개선한다는 것을 의미하고, 이는 환원 탈착 및 NEXAFS 실험에서 얻은 결과와 일치한다.
- [0107] 대조적으로, ReSEM이 아닌 공흡착을 통해 생성된 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 혼합 SAM은 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM과 매우 유사한  $\nu_{as}(-CH_2-)$  밴드를 보이며, 이는 기존의 공흡착 공정으로는 SAM의 팩킹 특성을 향상시킬 수 없음을 보여주는 것이며, 항복 전압 측정 실험 결과와 일치한다.
- [0109] 다음으로 본 발명의 실험예에서, 본 발명에 따른 분자 접합 (molecular junction) 데이터를 확인하였다.
- [0110] 전압이 |1.0|에서 |4.0V|로 증가함에 따라 크기와 극성에서  $r$ 의 동적 변화를 확인하였다.
- [0111] |1.0V|에서  $r \approx 2$ 의 미미한 정류는 전압이 |1.5V|로 증가함에 따라  $r \approx 5$ 로 약간 향상되었지만 양극성은 변하지 않았다. 놀랍게도 전압이 더 증가함에 따라 |2.0V|에서 정류 ( $r \approx 1.0$ )가 사라지고, 그 다음 |3.0V|에서 반대 극성 ( $r \approx 0.005$ ;  $1/r \approx 200$ )의 현저히 높은 정류가 나타났다 (도 4의 (a)).
- [0112] 도 4의 (b)는 |V|의 함수로서  $\log|r|$ 의 전반적인 추세를 요약한 것으로서, 극성 반전이 발생한 교차 전압은 약 |2.0V|이고, 교차 전압 이전에  $\log|J(-V)|$ 의 값은  $\log|J(+V)|$ 의 값보다 더 가파르게 증가하여 정류가 사라진다. 교차 전압 이후에는  $\log|J|$ 의 추세가 지속되어 반전된 극성을 가진 상당한 정류가 유도된다 (도 4의 (c)). 접합을 가로질러 흐르는 전류의 범위가 접근 가능한 MO 에너지 레벨과 전송 창(ch)의 중첩 정도에 따라 결정된다는 점을 감안할 때, 접근 가능한 MO의 수 및/또는 유형이 인가된 전압의 크기와 극성의 함수로 동적으로 변한다는 것을 나타낸다.
- [0113] 이와 같이 정류 특성이 전혀 없는 전기적 비활성의 순수한 유기 분자(알킬카르복실산)에서 높은 정류 특성을 보이는 것은 이례적인 현상이다.
- [0115] 다음으로 NEGF-DFT를 사용하여 광범위한 전류-전압 특성과 동적 정류 변동을 계산하였으며, 계산은 다음과 같은 가정과 단순화를 기반으로 하였다.
- [0116] 계산에서 높은 바이어스 전압, 즉 정류 유도력에 의해 유도된 과정은 무시하고, 정류 유도력은 수송 경로에서 분자의 국소 온도를 높이고 분자가 잠재 에너지 최소값에서 벗어나도록 돕지만 최소 에너지 구조 자체에 미치는 영향은 제한적이어서, 정적 NEGF-DFT 계산은 측정된 정류값을 근사할 수 있고, 또한, 보강 분자 HSC<sub>12</sub>가 매트릭스 분자에 비해 상부 전극과 크게 상호 작용하지 않는다고 가정한다. 따라서, 전자 전달과 무관하다고 생각하고, 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM에 대한 NEGF-DFT 계산은 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM의 전류-전압 특성을 포착할 것으로 예상된다. 마지막으로, 계산 결과의 단순성을 위해 상단 전극을 EGaIn에서 Au로 교체하는 효과는, EGaIn의 낮은 일함수는 시스템의 페르미 준위를 높여 전체 MO 준위를 낮추며,

HOMO-2의 위치가 낮아지기 때문에 정류비의 교차 전압은 실험 결과보다 더 높은 쪽으로 이동하며, 다만 결과에 변화는 없다.

[0117] NEGF-DFT 전류-전압 특성에서 계산된 정류비는 실험적 추세를 잘 재현하였으며, 구체적으로, 낮은 바이어스 전압에서 양의 정류를 확인하였고 높은 바이어스 전압에서 음의 정류를 확인하였다 (도 5의 (a))

[0118] 0V에서 HOMO와 HOMO-1은 페르미 레벨 근처에 위치하고 파동 함수가 티올기 앵커 부분에 위치하기 때문에 투과 피크 높이가 낮았다. HOMO-2와 LUMO는 적당히 비국소화되었고 COOH 부분에 크게 분포되어 접합에 대한 전송 채널을 제공하였다 (도 5의 (b)).

[0120] 다음으로 전송 함수와 PDOS의 바이어스 의존성은 극성 반전의 기원과 정류 크기의 변화를 보여준다. 도 5의 (c), (d)는 외부 바이어스 전압의 함수로서 전송 피크의 변화를 보여준다. 적용된 외부 바이어스에서 티올레이트 국소화 HOMO와 HOMO-1은 하부 전극의 페르미 준위를 따르는 반면, COOH 국소화 HOMO-2와 LUMO는 상부 전극의 페르미 준위를 따른다. 저바이어스 영역에서 바이어스 의존 전송 함수는 HOMO와 HOMO-1이 양의 바이어스에서 전송 창에 들어가고 (도 5의 (c), (e)) 2.0V에서 페르미 준위와 일치한다는 것을 보여준다 (도 5의 (e) 검은색 화살표 참조). 반대로, HOMO와 HOMO-1은 음의 바이어스에서 페르미 준위에서 벗어나며, 이러한 바이어스에 따른 MO 에너지의 변화는 양의 극성 (도 5의 (a))에서 정류율이 약간 증가하여 실험적 관찰을 설명한다.

[0121] 제로 바이어스에서 페르미 레벨에서 멀리 떨어진 MO는 고바이어스 영역에서 점점 더 중요하다 (도 5의 (d)). 일반적으로 분자 구조가 비대칭일 때, 프런티어 MO는 비대칭 분포를 나타내어 쌍극자 모멘트를 생성하는 반면, 더 깊은 MO는 비국소화되는 경향이 있다. -2.5V 이상의 높은 음의 바이어스에서, HOMO보다 전도성이 더 높고 제로 바이어스에서 -2eV에 위치한 HOMO-2의 피크 상단이 전송 창에 들어간다 (도 5의 (d), (e)). 따라서 고바이어스 실험에서 관찰된 극성의 반전을 설명한다 (도 5의 (a)). |3.5V|를 넘어 정류율이 감소한 것은 LUMO가 높은 양의 바이어스에서 바이어스 창에 들어갔기 때문이다 (도 5의 (e)).

[0122] 터널링 수송에 일반적으로 중요하지 않은 HOMO-2와 같은 비프런티어 오비탈의 역할은 깊은 에너지 레벨 정렬로 인해서 본 발명에 따른 ReSEM을 활용하여 달성한 높은 바이어스에서 정류하는 데 결정적인 역할을 한다. 계산에서 결정된 교차 전압(|1.7 V|)은 실험에서 결정된 교차 전압( $\approx 2.0$  V.)보다 약간 낮다. 이 편차는 계산 결과의 단순화를 위해 상단 전극을 EGaIn에서 Au로 교체한 효과에 기인한다. EGaIn의 낮은 일함수는 시스템의 페르미 레벨을 높여 전체 MO 레벨이 낮아지도록 한다. 결과적으로 실험적으로 결정된 교차 전압은 계산 결과보다 높은 값으로 이동한다. 그러나 계산에서 정류의 전반적인 추세는 실험에서 관찰된 추세와 정성적으로 일치한다.

[0124] 다음으로, 추가적으로 정규화된 차등 전도(NDC) 분석을 수행하여 이 결과를 계산 결과와 조정하였다.

[0125] NDC 분석에서 포물선 NDC 피크가 나타나면 분자 오비탈 에너지 레벨이 전송 창에 들어온다는 증거이고, 포물선 NDC 피크는 +1.5V에서 관찰되고 -1.5V에서는 피크가 관찰되지 않는다. 이는 계산 결과와 함께 +1.5V에서 HOMO와 HOMO-1이 전송 창에 들어가고 -1.5V에서는 아무것도 없음을 나타내며, 이는  $|\pm 1.5V|$ 에서 양의 극성을 가진 적당한 정류가 나타난 것을 설명한다. 외부 전압이 정류 극성이 반전되는  $|\pm 2.0V|$ 로 증가함에 따라 음의 바이어스에서 상당한 NDC 피크가 나타나며, 이는 HOMO-2가 전송 창에 들어갔음을 의미한다. NDC 결과는 전반적으로 계산 결과와 일치하여 정류의 동적 변화에서 sub-HOMO가 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

[0126] 또한, 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM과 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM에 대한 자외선 광전자 분광 분석을 수행한 결과, HOMO 수준과 일함수는 단일 HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H SAM (-1.51 및 3.82 eV) 및 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM (-1.46 및 3.86 eV)에서 유사하였다. 이는 ReSEM 공정이 전자 구조에 큰 변화를 주지 않고도 SAM의 패킹 특성을 향상시킨다는 것을 보여주는 것이다.

[0128] 상술한 바와 같이, 본 발명의 다양한 실험예를 통하여 확인한 결과, 표면 교환 반응을 기반으로 하여 ReSEM으로 형성된 본 발명에 따른 SC<sub>12</sub>-HSC<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>H 이중 혼합 SAM은 전기적 안정성이 크게 향상되고, 그로 인해 박막층을 구성과 정류의 크기에서, 조정 가능한 정류 소자로도 적용할 수 있음을 알 수 있다.

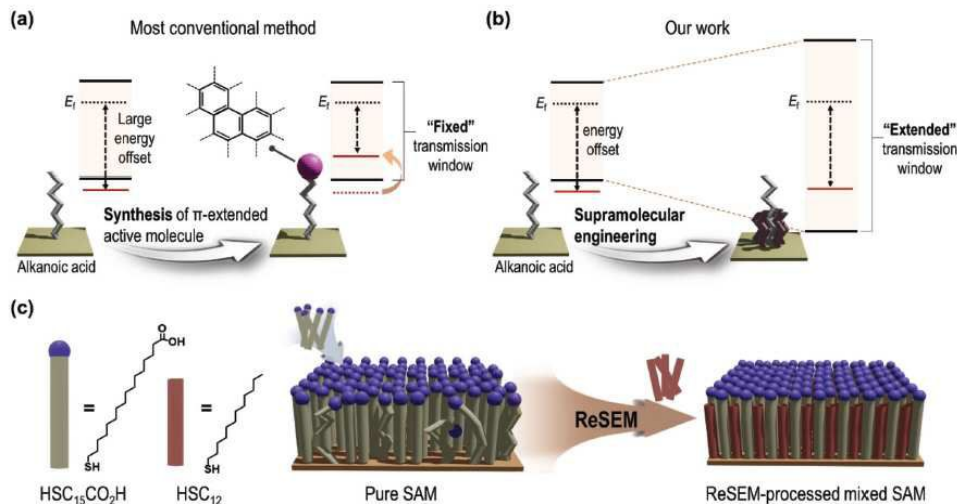
[0129] 본 발명에서는 초분자적 엔지니어링을 통하여 박막층을 형성하는 경우에 구조적으로 간단한 전기적 비활성 분자

에서도 새로운 전기적 특성을 유도할 수 있다는 점을 보여주는 바, 이를 이용하면 간단한 유기 분자를 사용하여 저렴하고 접근 가능한 전자 장치를 만들 수 있는 기회를 제공할 수 있다.

- [0131] 본 발명에서는 Transmission window 확장을 통하여 새로운 전기적 특성을 유도할 수 있음을 제시하는 점에서 큰 의의가 있다.
- [0132] SAM은 수 나노미터 이내( $< 2$  nm)의 극도로 얇은 유기 단분자 박막으로써 대면적으로 필름을 제작하는 경우에 불가피하게 결함(defect) 구조를 가질 수밖에 없는 바, 이러한 초분자적 결함은 SAM이 낮은 전압에서만 성능 테스트를 할 수밖에 없는 단점으로 작용한다.
- [0133] 또한, 실제로 분자전자학 연구에서 일반적으로 대개 1.0 V 내외의 항복전압( $V_{BD}$ )에서만 연구되고 있다. 전압의 크기는 transmission window의 폭을 결정하고 나아가 접근할 수 있는 에너지 레벨의 종류와 개수를 결정짓기 때문에 낮은 전압만 허용된다는 사실은 분자전자학 연구에서 매우 큰 단점으로 작용한다.
- [0134] 따라서, 기존의 분자전자 소자에서는 제한된 transmission window 안에서 에너지 레벨을 제어하기 위해 복잡한 유기합성이 수반되었는데, 본 발명에서는 손쉽게 초분자적 제어를 통해서, 높은 전압이 인가 가능한 SAM을 제공할 수 있고, 기존과 달리 새로운 에너지 레벨을 transmission window 안으로 포함시킬 수 있는 바, 이는 새로운 전기적 특성을 유도할 수 있는 전략이 될 수 있다.
- [0135] 또한, 본 발명에서는 ReSEM을 활용한 Mixed SAM을 제작하여 높은 전압에서 견딜 수 있는 SAM 시스템으로서, 본 발명의 SAM 시스템에서는 단일 SAM 및 기존에서 많이 활용되었던 공흡착 (co-adsorption) 기반의 mixed SAM과 대비하였을 때, 무려 2.5 ~ 3.5배 가량  $V_{BD}$ 가 증가하고, 최대 항복전압은 4.6 V까지 구동된다.

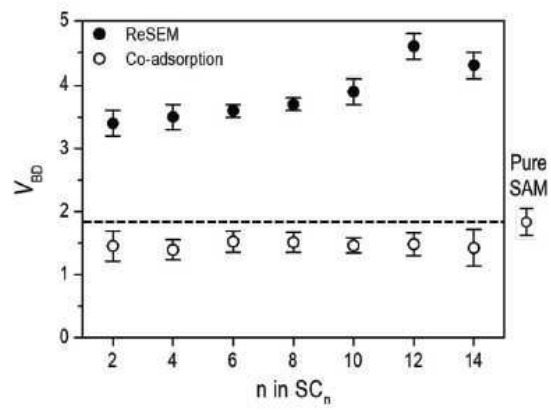
## 도면

### 도면1

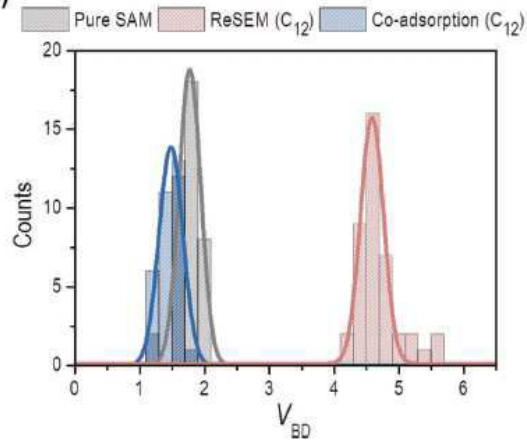


도면2

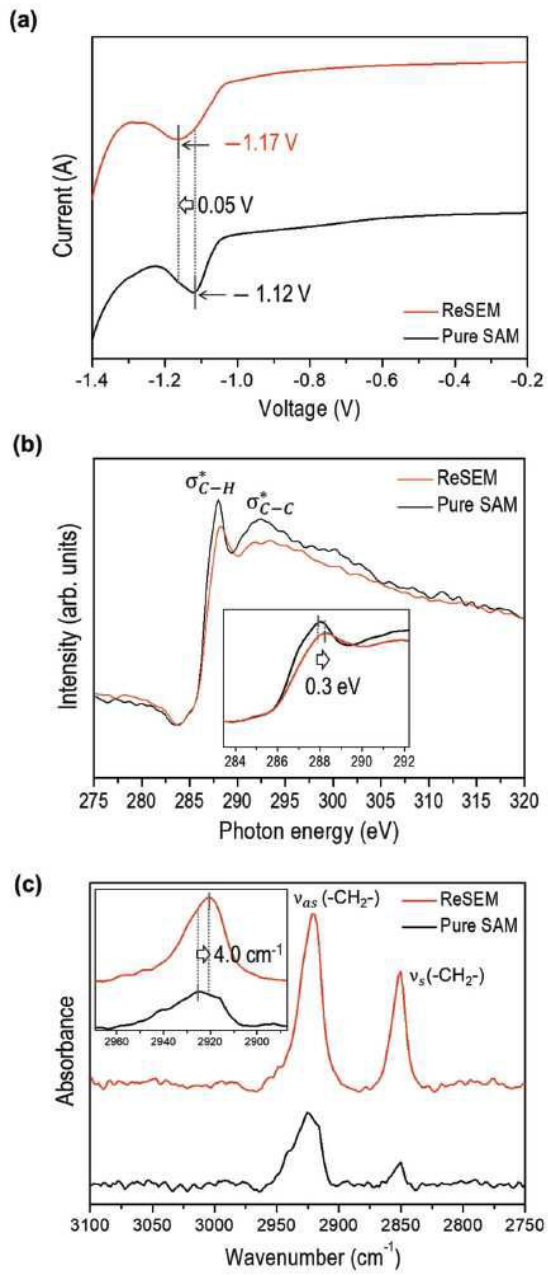
(a)



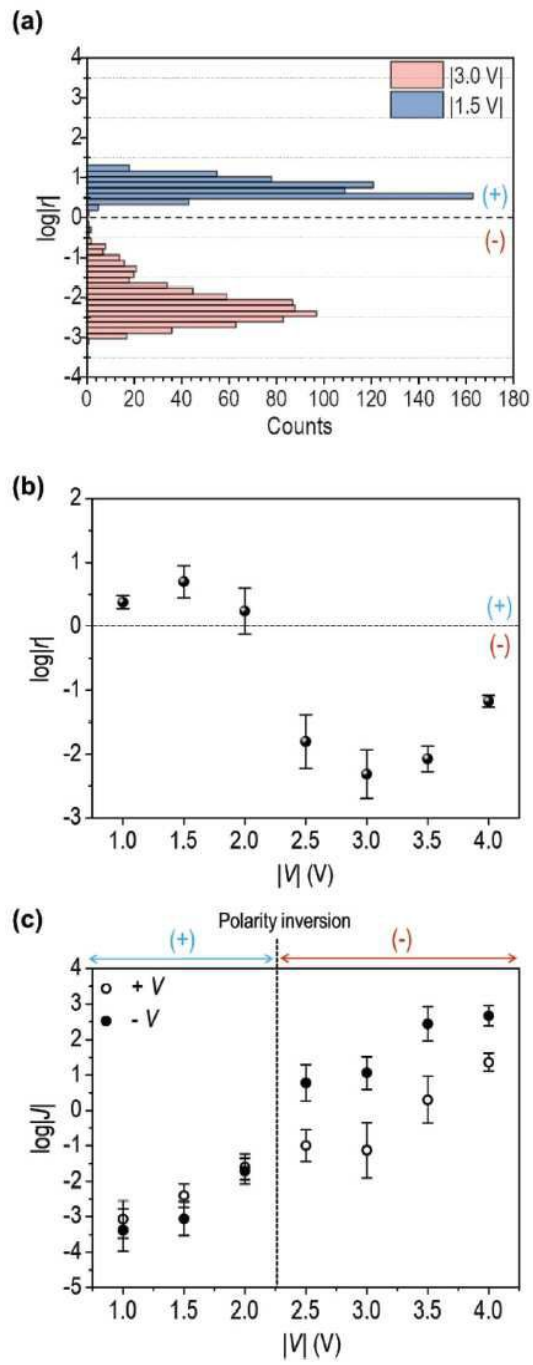
(b)



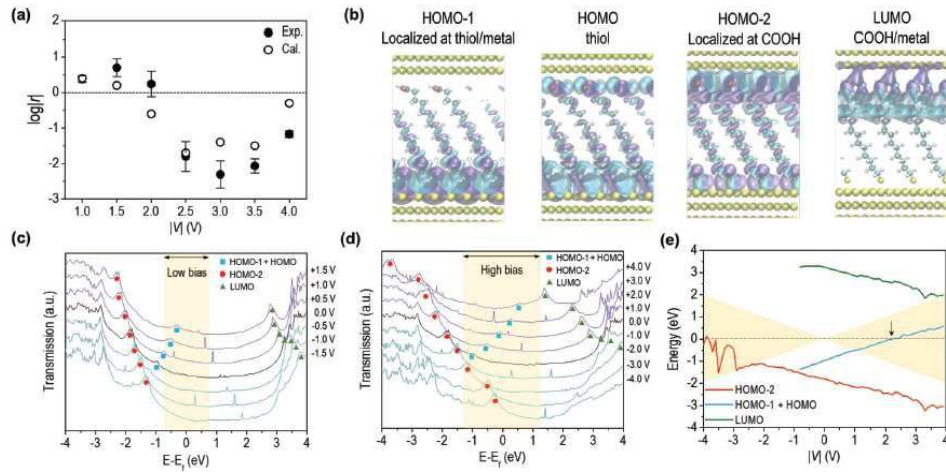
도면3



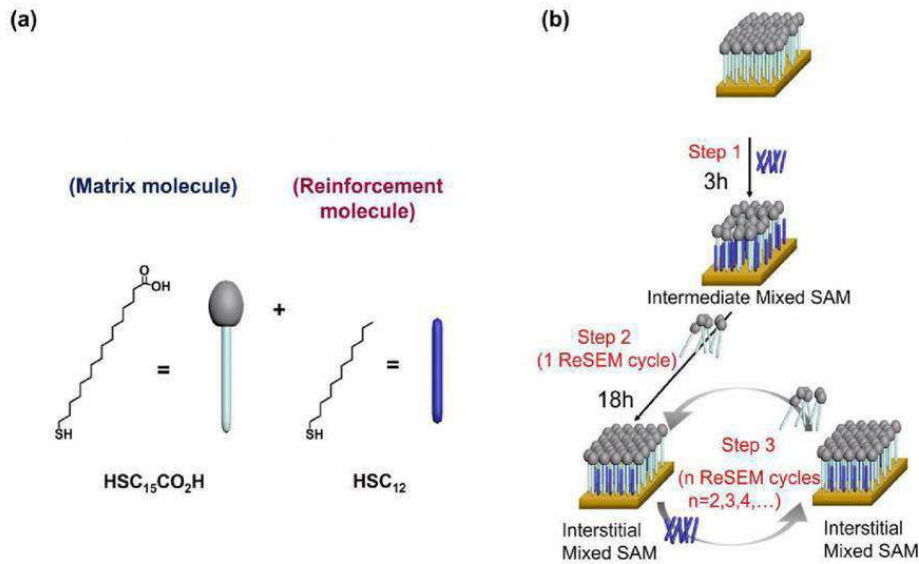
도면4



도면5



도면6



도면7

