(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0079810
(43) 공개일자 2021년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/24 (2006.01) *C07D 235/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/24 (2013.01)
C07D 235/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0171967
(22) 출원일자 2019년12월20일
심사청구일자 2019년12월20일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤효재
서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 310동 1402호
강서현
서울특별시 성북구 고려대로7다길 5, 601호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

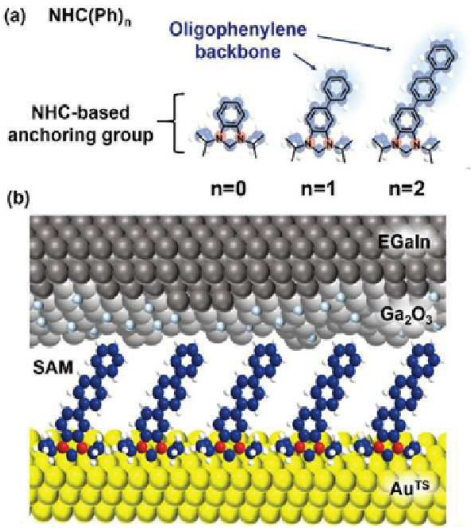
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **N-헤테로사이클릭 카르벤 기반의 분자 전자 소자용 자가조립 단분자막 및 이를 포함하는 분자 전자소자**

(57) 요 약

본 발명은 분자 정류 작용 또는 열전 작용 특성을 가져 분자 전자 소자의 활성물질로 사용할 수 있는 N-헤테로사이클릭 카르벤 (N-heterocyclic carbene, NHC)-올리고페닐렌 분자를 이용하여 제조한 NHC 기반의 자가조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM) 및 이를 포함하는 분자 전자 소자에 관한 것으로서, 본 발명의 NHC 기반의 자가조립 단분자막은 전기적 및 열전 특성이 우수하여, 웨어러블 디바이스, 블루투스, IoT 구현 디바이스 등에 유용하게 활용할 수 있는 전자 소자의 활성 물질로서 사용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2017M3A7B8064518
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(원천)나노소재원천기술개발사업, 도전형소재기술개발프로그램
연구과제명	자기조립단분자층 고유의 양자특성에 기초한 양자 암호화 기술 개발
기 여 율	90/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2018.07.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019R1A6A1A11044070
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 대학중점연구소지원(후속연구)
연구과제명	π-전자 기반 에너지·환경 혁신소재 연구
기 여 율	10/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29

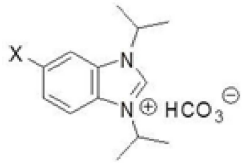
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 분자 전자 소자용 N-헤테로사이클릭 카르벤-올리고페닐렌 전구체 화합물로부터 형성된 자가조립 단분자막:

[화학식 1]



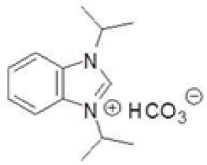
상기 [화학식 1]에서, X는 수소, 페닐기 또는 바이페닐기이다.

청구항 2

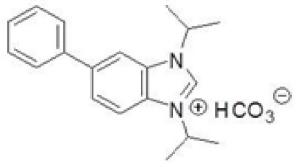
제1항에 있어서,

상기 N-헤테로사이클릭 카르벤-올리고페닐렌 전구체 화합물은 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 4]로 표시되는 화합물들의 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 자가조립 단분자막:

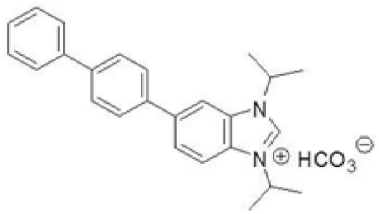
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 3

제1항에 있어서,

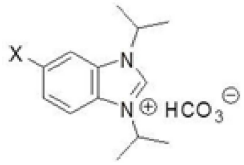
상기 [화학식 1]로 표시되는 분자 전자 소자용 화합물을 포함하는 자가조립 단분자막은 분자 정류 작용 또는 열전 작용을 하는 것을 특징으로 하는 자가조립 단분자막.

청구항 4

제1 전극, 상기 제1 전극에 대향되는 제2 전극 및 상기 제2 전극 표면에 결합되어 형성되는 자가조립 단분자막을 포함하고,

상기 자가조립 단분자막은 하기 [화학식 1]로 표시되는 분자 전자 소자용 N-헤테로사이클릭 카르벤-올리고페닐렌 전구체 화합물로부터 형성된 자가조립 단분자막인 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자:

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서, X는 수소, 페닐기 또는 바이페닐기이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

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

청구항 6

제4항에 있어서,

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

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 분자 전자 소자용 자가조립 단분자막 및 이를 포함하는 분자 전자 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 우수한 전기적 및 열전 특성을 가져 전자 소자의 활성물질로 사용될 수 있는 N-헤테로사이클릭 카르벤(N-heterocyclic carbene, NHC)-올리고페닐렌 분자를 이용하여 제조한 NHC 기반의 자가조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM) 및 이를 포함하는 분자 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자가조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM)은 표면 활성분자가 자발적으로 금속 등의 특정 기질의 표면에 흡착하여 화학적 결합을 형성하는 단분자막으로서, 단일 분자 단위에서 그 형태와 물성을 조절 및 변형할 수 있다. 사용되는 분자는 기판 표면에 화학적으로 흡착되어 단분자막을 형성하는데 중요한 역할을 하는 헤드 그룹 (head group), 반데르발스 상호 작용으로 분자막이 정렬되도록 돕는 탄화수소 사슬 (hydrocarbon chain) 및 여러 종류의 작용기를 도입할 수 있는 터미널 그룹 (terminal group)의 세 부분으로 나뉜다. SAM에 도입된 작용기가 SAM의 다양한 응용을 가능하게 하는 중요한 부분으로 작용한다.

[0003] SAM은 기판 표면과의 결합이 강해 막의 안전성이 뛰어나며, 쉽게 제거가 가능한 장점이 있어, 전자 및 광학 재료 등의 제조 관련 분야 등 다양한 산업 분야에서 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0004] SAM에 대한 연구에 있어서, 유기 티올은 그 말단기를 바꿔 쉽게 단분자막 표면의 성질을 조절할 수 있어, 금 표면 상에 유기 티올의 자발적인 흡착 반응을 통해 형성된 SAM에 대한 연구가 많은 주목을 받고 있다. 주화 금속 기판 위 티올 화학을 통해 형성된 SAM으로 형성된 대면적 분자 접합 (junction)은 유기 및 분자 전자공학 연구에서 널리 활용되고 있다. 실제로, 티올 기반 SAM을 통합하는 분자 접합은 분자 전도에 대한 기본적인 이해 및 분자 다이오드, 광 스위치, 역상 차동 저항기, 열전기 및 플라즈몬을 포함하는 다양한 응용 분야에 있어서 유용함을 나타낸다.

[0005] 그러나, 티올 작용기 내에 존재하는 황 원자가 근본적으로 산소에 민감하여 쉽게 산화되어 공기 중에서 쉽게 분해될 수 있기 때문에, 티올 기반 SAM은 장기적 안전성 및 내구성을 보장하지 못한다.

[0006] 이러한 문제를 해소하기 위해, 2014년 Crudden 등 (C. M. Crudden et al., Nat. Chem., 2014, 6, 409)은 금 대신 N-헤테로사이클릭 카르벤을 이용하여, 주변 환경에서 뿐만 아니라, 고온 및 화학적/전기화학적으로 활성인 조건 하에서, 티올이 없는, 강력한 SAM을 형성한다는 연구 결과를 보고한 바 있고, 2018년 Doud 등 (E. A. Doud et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 8944)은 $MeS(Ph)_nNHC-MCl$복합체 (M=Au, Ag 및 Cu; n=0, 1 및 2)를 주사 터널 현미경 기반 브레이크 접합 (scanning tunneling microscope-based break junction, STM-BJ)에 통합한, 최초의 NHC-기반 단일분자 접합을 보고한바 있다.

[0007] 본 발명의 발명자들은 상술한 문제점을 해소하기 위하여, N-헤테로사이클릭 카르벤 (NHC) 작용기를 가진 자가조립 단분자막을 제조하고, 이러한 자가조립 단분자막의 전기적 및 열전 특성을 분석하여, NHC-올리고페닐렌 분자 기반의 자가조립 단분자막이 우수한 전기적 및 열전 특성을 가진다는 점을 확인함으로써, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

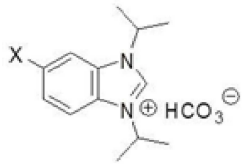
해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 전기적 및 열전 특성이 우수하여, 웨어러블 디바이스, 블루투스, IoT 구현 디바이스 등에 유용하게 활용할 수 있는 전자 소자의 활성 물질로 사용할 수 있는 N-헤테로사이클릭 카르벤-올리고페닐렌 전구체 화합물로부터 형성된 자가조립 단분자막 및 이를 포함하는 분자 전자 소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 표시되는 분자 전자 소자용 N-헤테로사이클릭 카르벤-올리고페닐렌 전구체 화합물로부터 형성된 자가조립 단분자막을 제공한다.

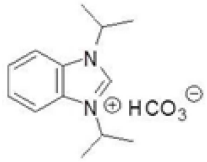
[0010] [화학식 1]

[0011] 

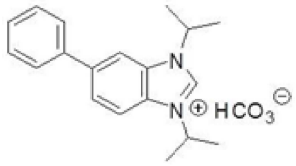
[0012] 상기 [화학식 1]에서, X는 수소, 페닐기 또는 바이페닐기이다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 [화학식 1]로 표시되는 N-헤테로사이클릭 카르벤-올리고페닐렌 전구체 화합물은 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 4]로 표시되는 화합물들의 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

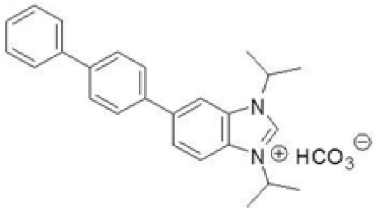
[0015] [화학식 2]

[0016] 

[0017] [화학식 3]

[0018] 

[0019] [화학식 4]



[0020]

[0022] 또한, 본 발명은 분자 정류 작용 또는 열전 작용 특성을 갖는 본 발명에 따른 자가조립 단분자막을 이용한 분자 전자 소자를 제공하고자 한다.

[0023] 본 발명에 따른 분자 전자 소자는 제1 전극, 상기 제1 전극에 대향되는 제2 전극 및 상기 제2 전극 표면에 결합되어 형성되는 자가조립 단분자막을 포함하고, 상기 자가조립 단분자막은 상기 [화학식 1]로 표시되는 분자 전자 소자용 N-헤테로사이클릭 카르벤-올리고페닐렌 전구체 화합물로부터 형성된 자가조립 단분자막인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 NHC 기반의 자가조립 단분자막은 NHC-올리고페닐렌 분자를 이용하여 형성됨으로써, 우수한 전기적 및 열전 특성을 가지는 바, 전자 소자의 활성물질로서 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1의 (a)는 본 발명에서 사용된 $NHC(Ph)_n$분자를 나타내고, (b)는 본 발명의 대면적 분자 접합의 구조를 나타낸다.

도 2는 0 V에서 ± 0.1 V까지의 전압 범위에서 측정된 Au^{TS} / $NHC(Ph)_0$ // Ga_2O_3 / EGaIn 접합의 log|J|-V 트레이스를 나타내며, (a)는 n=0, (b)는 n=1, (c)는 n=2이다.

도 3은 Au^{TS}상의 Au^{TS} / $NHC(Ph)_0$SAM에 대한 XPS 조사 스펙트럼 및 고해상도 스펙트럼 (O1s, N1s, Au4f 및 C1s)을 나타낸다.

도 4는 Au^{TS}상의 Au^{TS} / $NHC(Ph)_1$SAM에 대한 XPS 조사 스펙트럼 및 고해상도 스펙트럼 (O1s, N1s, Au4f 및 C1s)을 나타낸다.

도 5는 Au^{TS}상의 Au^{TS} / $NHC(Ph)_2$SAM에 대한 XPS 조사 스펙트럼 및 고해상도 스펙트럼 (O1s, N1s, Au4f 및 C1s)을 나타낸다.

도 6은 Au^{TS} / $NHC(Ph)_0$ // Ga_2O_3 / EGaIn접합에 대한 저온 (113 내지 293 K) 실험 결과 데이터로서, (a)는 ± 0.1 V에서 측정된 J-V 트레이스, (b)는 ± 0.1 V에서 측정된 log|J|-V 트레이스, (c)는 상응하는 아레니우스 도표이다.

도 7은 Au^{TS} / $NHC(Ph)_1$ // Ga_2O_3 / EGaIn접합에 대한 저온 (113 내지 293 K) 실험 결과 데이터로서, (a)는 ± 0.1 V에서 측정된 J-V 트레이스, (b)는 ± 0.1 V에서 측정된 log|J|-V 트레이스, (c)는 상응하는 아레니우스 도표이다.

도 8은 Au^{TS} / $NHC(Ph)_2$ // Ga_2O_3 / EGaIn접합에 대한 저온 (113 내지 293 K) 실험 결과 데이터로서, (a)는 ± 0.1 V에서 측정된 J-V 트레이스, (b)는 ± 0.1 V에서 측정된 log|J|-V 트레이스, (c)는 상응하는 아레니우스 도표이다.

도 9는 Au^{TS} / $NHC(Ph)_n$SAM에 대한 정수 접촉각의 측정 결과를 나타내는데, 접촉각은 12개의 개별 측정에 대한

평균값이다.

도 10의 (a)는 Au^{TS} / $NHC(Ph)_nSAM$에 대한 정적 접촉각 및 동적 접촉각 결과를 나타내고, (b)는 KPFM 및 UPS에 의해 측정된 $NHC(Ph)_nSAM$-결합 Au^{TS}의 일함수(WF)이다.

도 11은 Au^{TS} / $NHC(Ph)_nSAM$에 대한 UPS 스펙트럼을 나타낸다. 적색 및 청색 실선은 각각 차단 (cutoff) 및 개시 (onset) 에너지를 나타내고, 삽화는 이차 전자 차단 및 개시 에너지를 나타낸다.

도 12는 Au^{TS} 상의 $NHC(Ph)_nSAM$의 AFM 지형 (topography) 및 KPFM 이미지이다.

도 13의 (a) 및 (b)는 각각 $NHC(Ph)_n$(n=0,1및 2) SAM에 대한 ±1.0 V에서의 log|J| 및 $log|r^+|$의 히스토그램이다. 도 13의 (c)는 log|J|와 분자 길이 사이의 선형 상관관계를 나타낸다. 도 13의 (d)는 적용 전압에 무관하게 일정한 β^c 값을 나타낸다. 도 13의 (e)는 Au^{TS} / $NHC(Ph)_0$ // Ga_2O_3 / EGaIn접합에 대한 저온 (113 내지 293 K)에서 측정된 예시적 log|J|-V 트레이스를 나타낸다. 도 13의 (f)는 상응하는 아레니우스 도표이다.

도 14의 (a)는 대면적 열전 접합의 구조를 개략적으로 나타낸 것이고, (b)는 ΔT의 함수로서 ΔV의 도표이다. 도 14의 (c)는 투과 함수 및 란다우식 (Landauer formula)을 기반으로 한 S 값의 시뮬레이션이며, (d)는 분자 길이의 함수로서 실험적 및 이론적 S 값의 도표이다.

도 15는 Au^{TS} / SAM // Ga_2O_3 / EGaIn접합에 대해 측정된 열전 전압의 히스토그램, 및 가우스 맞춤 곡선으로부터 예측된 평균 및 시그마(표준 편차) 값을 나타낸다.

도 16의 (a)는 $NHC(Ph)_n$단분자막 (n = 0, 1 및 2)에 대한 UPS에 의해 예측된 HOMO 에너지 준위 (ε_{HOMO})의 투과 함수 계수 ($T(E)$)를 나타내며, 삽화는 분자 길이의 함수로서 전극의 페르미 준위(E_F)와 ε_{HOMO} 사이의 에너지 상쇄를 나타내는 도표이다. 도 16의 (b)는 투과 함수 및 란다우식에 의한 측정된 log|J|-V 트레이스 맞춤의 예시적인 데이터이다.

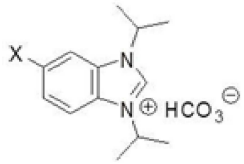
도 17은 Au^{TS} / SAM // Ga_2O_3 / EGaIn접합의 열전력 분석을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0027] 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 N-헤테로사이클릭 카르벤- 올리고페닐렌 전구체 화합물로부터 형성된 자가조립 단분자막 및 이를 포함하는 분자 전자 소자에 관한 것이다.

[0028] [화학식 1]

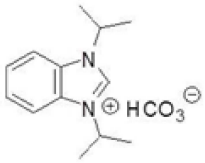


[0029]

[0030] 상기 [화학식 1]에서, X는 수소, 페닐기 또는 바이페닐기이다.

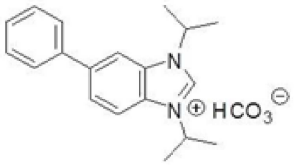
[0032] 본 발명에 있어서 상기 N-헤테로사이클릭 카르벤-올리고페닐렌 전구체 화합물은 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 4]로 표시되는 화합물들의 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0033] [화학식 2]



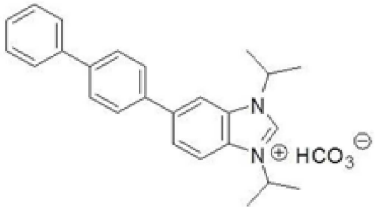
[0034]

[0035] [화학식 3]



[0036]

[0037] [화학식 4]



[0038]

[0040] 본 발명의 발명자들은 무금속 NHC 유도체 용액으로부터 직접 구축된 NHC-기반 단분자막의 대면적 분자 접합을 제조한 후에, 그 터널링 및 열전 특성을 최초로 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0041] 올리고페닐린-NHC SAM ($NHC(Ph)_n$, n=0, 1 및 2; 도 1a)을 평평한 주형 제거 금속 (Au^{TS})상에 형성하였고 (E. A. Weiss et al., Langmuir, 2007, 23, 9686), ~1 nm 두께의 전도성 자연 산화물로 덮인, 공융 Ga-In 합금(EGaIn) (S. Park et al., Nano Lett., 2018, 18, 7715)을 포함하는 액체 금속을 상부 전극으로 하여 전기적 및 열전 특성을 확인하였다 (도 1b). 직사각형 에너지 장벽 모델인, 단순화된 시몬스 모델(simplified Simmons model)을 준수하여, 접합을 가로지르는 터널링 전류 밀도 (J, Acm^{-2})의 길이 의존도를 관찰하였다 (F. C. Simeone et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 18131; J. G. Simmons, J. Appl. Phys., 1963, 34, 2581).

[0042] 저온에서의 접합 측정은 열 호핑 과정에 의존하지 않고, 순수한 터널링 체제에서 발생하는 NHC-기반 대면적 접합을 통한 전하 수송을 나타내는 것을 확인하였고, 동일한 접합에 대한 열전 특성은 분자의 길이가 증가함에 따라 증가된 열전력을 나타냄을 확인하였다. 측정된 제벡 (Seebeck) 계수 값의 양의 부호는 전극의 페르미 (Fermi) 수준에 가까운 경계 분자 궤도가 최저 준위 비점유 분자 궤도 (LUMO)가 아니라, 최고 준위 점유 분자 궤도 (HOMO)이며, 분자 전도는 정공 터널링에 의해 지배된다는 것을 확인하였다.

[0044] 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.

[0046] **실시예 1 : NHC 기반 단분자막의 제조**

[0047] **실험 재료**

[0048] 모든 시약은 Sigma-Aldrich, Alfa Aesar 및 TCI에서 구입하여, 달리 명시되지 않는 한 공급된 그대로 사용하였다. 모든 유기 용제는 Sigma-Aldrich와 대정에서 구입하였고, 물은 Aqua MAX-Basic System을 이용하여 정제하였다(탈이온수, ~18.2 MΩ · cm의 전기저항). 고순도 공정 갈륨-인듐 (EGaIn; 99.99%)을 Sigma-Aldrich로부터

구입하여 공급된 그대로 사용하였다. N-헤테로사이클릭 카르벤 (NHC) 분자는 기존에 보고된 문헌에 따라 합성하였다 (W. C. Chen et al., Chem. Eur. J., 2014, 20, 8099-8015; C. M. Cruddenet et al., Nat. Commun., 2016, 7, 12654; E. A. Doudet et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 8944-.8949; J. E. Wulffet al., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 14444-14451).

[0049] 금 박막 (300 nm)을 실리콘 웨이퍼 (직경 100 mm, 1-10 Ω · cm, 525 ± 50 ㎛ 두께) 상에 e-빔 증발기 (ULVAC)로 증착하였다. 광경화성 고분자는 Norland (NOA81)로부터 구입하여 공급된 그대로 사용하였다.

[0050] 용매로서 $CDCl_3$, 아세톤-d_6 또는 메탄올-d 및 내부 표준으로 잔류 용매를 사용하여, Bruker FT-NMR Advance-500에서 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 기록하였다. 화학적 이동은 내부 TMS에 대해 백만분의 일 (ppm)로 표시되며, 커플링 상수 (J)는 헤르츠로 표시된다. 질량분석기 (ESI-QTOF) 측정은 Bruker compact Q-TOF MS 상에서 기록하였다. 모든 X-선 광전자 분광법 (XPS) 및 자외선 광전자 분광법 (UPS) 측정은 모노크롬 Al Ka 및 He I 소스를 가진 Thermo Thetaprobe 상에서 수행하였다. 가변 온도에서 접합 측정은 극저온 프로브 스테이션 (PS-CG2ST, MODUSYS)에서 수행하였다. 켈빈 탐침력 현미경 측정 (KPFM) 및 지형 분석에, 원자력 현미경 (AFM)(Bruker AFM Multimode model)을 사용하였다.

[0052] **NHC 분자의 합성**

[0053] NHC 전구체로서 $NHC(Ph)_n$탄산수소염 ($NHC(Ph)_n$-HCO_3)를 합성하였다 (C.M. Crudden et al., Nat. Commun., 2016, 7, 12654). ^{1}H 및 ^{13}C NMR 분광 분석 및 고해상도 질량 분석으로 원하는 구조를 확인하였다. Au^{TS} 상에 NHC SAM을 형성하기 위하여, 새로 준비된 Au^{TS} 칩을 2 mM $NHC(Ph)_nHCO_3$의 에탄올 용액에 넣었다 (C.M. Crudden et al., Nat. Commun., 2016, 7, 12654). 공기 중 실온에서 3시간 동안 배양한 후, 생성된 SAM-결합 Au^{TS} 칩을 순수한 에탄올로 건조하고, 공기 중에서 건조하였다.

[0055] **실시예 2 : X-선 광전자 분광법(XPS) 및 정적 및 동적 접촉각 측각법에 의한 분석**

[0056] X-선 광전자 분광법 (XPS) 및 정적 및 동적 접촉각 측각법 (goniometry)으로, Au^{TS} / $NHC(Ph)_n$SAM의 특징을 확인하였다.

[0058] **XPS 측정**

[0059] XPS 스펙트럼은 모든 SAM에서 질소, 탄소 및 산소 원자의 존재를 나타내었다 (도 3 내지 5). N1의 단일 결합 에너지가 402.5 eV에서 관찰되었다. C1 피크는 3개의 신호로 분리되었으며, 이는 각각 C-O, C-N 및 C-C/CQC에 해당한다 (C. M. Crudden et al., Nat. Chem., 2014, 6, 409; E. A. Doud et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 8944; G. Lovat et al., Chem. Sci., 2019, 10, 930). 페닐렌 단위의 수가 증가함에 따라, C-C/CQC 대 C-N 신호의 강도 비율이 증가하였다 (도 6 내지 8). XPS 데이터는 모든 SAM이 산소 원자를 가지고 있으며, O1의 피크가 525 eV에서 관찰되었다는 것을 나타내었다. 이는 기판 상의 단분자막에 포획된 부산물(NHC 전구체의 화학흡착에 의해 형성된 CO_2 및/또는 H_2O)의 분해에 기인한 것이다 (C. M. Crudden et al., Nat. Chem., 2014, 6, 409; C.M. Crudden et al., Nat. Commun., 2016, 7, 12654; G. Lovat et al., Chem. Sci., 2019, 10, 930).

[0060] 구체적으로, XPS 측정은 모노크롬 Al Ka(1486.6 eV) 소스를 포함하는 Thetaprobe(Thermo) 상에서 수행하였다. 6.7×10^{-8} Pa의 진공에서 실온에서 측정을 수행하였다. 벌크 금속의 Au 4f를 84.0 eV 값으로 설정하여, 결합 에너지를 보정하였다. $NHC(Ph)_n$ / Au^{TS} SAM에 대한 연구를 위해 XPS Au4f, C1s, N1s 및 O1s 선을 검출하였다. 중심 레벨 광전자 스펙트럼의 피크 모양을 XPS Peak Fit 프로그램으로 분석하였다. 셜리 (Shirley) 바탕 보정을 사용하였다. N1s의 단일 결합 에너지는 SAM에 대해 401.3-402.5 eV에서 관찰되었다. C1s 피크는 289.5-290.0 eV, 286.0-286.5 eV 및 285.0-285.8 eV의 세 가지 신호로 나뉘었는데, 이는 각각 C-O, C-N 및 C-C/C=C에 상응한다. 도 3 내지 5 및 [표 1]에 나타난 바와 같이, C-C/C=C 및 C-N에 상응하는 원자 백분율은 페닐렌 단위의 수가 증가함에 따라 각각 증가하고 감소하였다. 반면에, C-O에 상응하는 원자 백분율은 상대적으로 일정하게 유지

되었다. 이러한 관찰은 Au^{TS}상의 NHC 단분자막의 형성 및 두께 조절 및 화학흡착에 따른 NHC 탄산수소염 분자(전구체)의 분해로 생성된 부산물(CO_2 및/또는 H_2O)의 존재를 확인하는 것이다 (C. M. Crudden et al., *Nat. Commun.*, 2016, 7, 12654; C. M. Crudden et al., *Nat. Chem.*, 2014, 6, 409-.414; G. Lovat et al., *Chem. Sci.*, 2019, 10, 930-935).

표 1

[0061]

C species	$NHC(Ph)_0$	$NHC(Ph)_1$	$NHC(Ph)_2$
C-C/C=C	45.5	59.1	66.9
C-N	44.9	28.2	23.0
C-O	9.56	12.7	10.1
total	100	100	100

[0063] **정적 및 동적 접촉각 측정**

[0064] $NHC(Ph)_n$ / Au^{TS} SAM의 형성을 물 접촉각 측정으로 평가하였다. 각각의 분자에 대한 접촉각은 12개의 개별적인 측정의 평균값이다. Au^{TS} 자체는 50° ±4의 평균 접촉각을 나타내었고, $NHC(Ph)_n$SAM-결합 Au^{TS} 칩은 Au^{TS}자체와 유사한 접촉각 (~50° - 60°)을 나타내었다. 이는 표면에 노출된 NHC 모이어티 내 극성 질소 원자의 존재에 기인한다 (도 9). SAM의 접촉각은 기존의 CH_3-말단 SAM (105° ±0.5) 보다 더 낮았다. 페닐렌 단위의 수가 상이하여도 동적 접촉각에는 유의한 차이가 관찰되지 않았다 (표 2). 도 10에 나타난 바와 같이, 정적 접촉각 (Θ_s) 및 동적 접촉각 ($\Delta\cos\Theta_d$: 전진 접촉각 ($\cos\Theta_a$)과 후진 접촉각 ($\cos\Theta_r$)의 차이)은 길이($NHC(Ph)_n$에서 n이 증가함에 따라 유의하게 변화하지 않았다. 정적 및 동적 접촉각 데이터의 유사성은 상이한 NHC 분자 사이에 표면 에너지 및 거칠기의 유의한 차이가 없다는 것을 나타낸다.

표 2

[0065]

구분	Θ_a (rad)	Θ_r (rad)	$\cos\Theta_a$	$\cos\Theta_b$	$\Delta\cos\Theta_d$ $\Delta\cos(\Theta_a-\Theta_r)$
$NHC(Ph)_0$	1.04±0.08	0.89±0.11	0.51±0.07	0.62±0.08	0.12±0.05
$NHC(Ph)_1$	1.07±0.06	0.93±0.06	0.48±0.05	0.59±0.05	0.12±0.06
$NHC(Ph)_2$	0.89±0.09	0.73±0.11	0.62±0.07	0.74±0.07	0.11±0.06

[0066] Averaged from 12 separate measurments

[0067] Θ_a (rad) = advancing contact angle

[0068] Θ_r (rad) = receding contact angle

[0070] **실시예 3 : 자외선 광전자 분광법(UPS) 및 켈빈 탐침력 현미경 관찰(KPFM)에 의한 분석**

[0071] $NHC(Ph)_n$SAM의 전자 구조를 자외선 광전자 분광법 (UPS) 및 켈빈 탐침력 현미경 (KPFM)을 이용하여 특징을 확인하였다 (도 10). UPS 및 KPFM 연구에서, Au^{TS} / $NHC(Ph)_n$ SAM의 일함수 (WF)를 이차 전자 차단 (SECO) 및 접촉 전위차 (CPD)를 각각 측정하여 평가하였다. UPS-기반 WF 값은 3.45 - 4.04 eV의 범위였다 (H. K. Kim et al., Chem. Mater., 2017, 29, 3403-3411). UPS 및 KPFM에 의해 평가된 WF는 비록 절대값 사이에 약간의 편차가 있었으나 유사하였다.

[0073] **UPS 측정**

[0074] $NHC(Ph)_n$ / Au^{TS} SAM의 페르미 준위 및 HOMO 준위를 확인하기 위하여, Thetaprobe (Thermo) 상에서 UPS를 수행하였다. HOMO 준위는 HOMO 준위 = $h\nu$ - (E_{cutoff} - E_{onset})의 식으로 결정하였는데, 여기서 $h\nu$는 He I 소스의 입사 광자 에너지 (21.2 eV)이고, 높은 결합 에너지 차단 (E_{cutoff}) 및 HOMO 영역 (E_{onset})은 도 11에 나타난 바와 같이, 터닝 포인트이다. E_{onset} 분석으로부터, Au^{TS}상의 $NHC(Ph)_0$, $NHC(Ph)_1$ 및 $NHC(Ph)_2$SAM들의 HOMO (ε_{MO})의 에너지 준위를 예측하였다 (각각 - 8.14, - 6.91 및 -5.46 eV). 마찬가지로, E_{cutoff} 분석으로부터, SAM-결합 Au^{TS}칩에 대한 일함수 (WF)의 값을 예측하였다 (n=0, 1 및 2 각각 3.45, 4.04 및 3.77 eV). 다결정성 금 기판 (Au^{TS})과 관련하여 WF의 유의한 감소가 눈에 띄게 관찰되었으나, 이는 티올 유도체의 금에 대한 화학 흡착에 의해 쉽게 달성될 수는 없다. 이는 기존에 보고된 결과와 유사하다 (H. K. Kim et al., *Chem. Mater.*, 2017, 29, 3403-3411).

[0076] **켈빈 탐침력 현미경 관찰(KPFM) 측정**

[0077] 진폭 변조 KPFM에서 Bruker AFM Multimode 모델을 이용하여 주변 환경 조건 하에서 KPFM을 측정하였다. Pt/Ir 코팅된 전도성 프로브 (SCM-PIT-V2, 스프링 상구 2 N/m, 공명 주파수 75 kHz, Bruker)를 새로 절단된 고배향된 열분해 흑연 (HOPG) 상에서 보정하여, 팁의 일함수 (Φ_{tip})를 확인하였다. 지형 및 KPFM 데이터를 표준 2 패스 과정을 이용하여 자발적으로 얻었는데, 여기서 지형선을 우선 태핑 모드에서 얻고, KPFM 선을 리프트 모드에서 두 번째로 얻었다. 리프트 모드에서, 팁을 샘플 표면 80 nm 위의 일정한 거리에서 스캔하여, 정전력이 지배적임을 확인하였다. KPFM 모드에서, 적용된 AC 전압은 캔틸레버의 공명 주파수에 가까운 주파수 (약 70 kHz)에서 500 mV의 진폭을 가진다. 샘플 표면의 KPFM 이미지를 다섯 가지 상이한 영역에 걸쳐 1㎛의 스캔 크기와 선 당 512 샘플의 프로브 스캔 속도로 얻었다. 계속하여 측정된, 팁과 NHC SAM 샘플 (Φ_{sample}) 사이의 평균 접촉 포텐셜 차이 (CPD) 값을 팁의 일함수를 기반으로 한 하기 식을 이용하여 각각의 일함수를 계산하기 위해 사용하였다.

[0078] $\Phi_{tip} = \Phi_{HOPG} - V_{HOPG,\ CPD}$ (Φ_{HOPG} = 4.50 eV) = 4.795 eV

[0079] $\therefore\ \Phi_{sample} = \Phi_{tip} + V_{sample,\ CPD}$

[0081] WF의 경향은 분자의 패킹 밀도에 관련된다. XPS 분석에서, N1s 대 Au4f는 n=1에서 가장 높았는데, 이는 세 가지 SAM 중에서 가장 높은 패킹 밀도를 나타내는 것이다. 잘 쌓인 구조는 단분자막 내에 이웃하는 것과의 상호작용에 의한 분자의 탈분극을 이끌 수 있다 (H. J. Yoon et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 4730-.4731; O. Gershevitz et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 4730-4731; L. Romaner et *al., Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, 3999-4006). 그러므로, WF 변화의 정도가 표면 쌍극자에 의존하는 것을 고려하면, 조밀하게 쌓인 단분자막의 금 자체에 대한 WF의 작은 감소가 타당한 것으로 보인다. 관찰된 WF 차이는 터널링 전류 밀도 및 NHC-기반 분자 접합의 열전력의 길이 의존성을 입증하지 못하였다 (도 12).

[0083] **실시예 4 : 터널링 전류 밀도 측정에 의한 분석**

[0084] 접합의 $J(V)$를 측정하기 위해, 기존에 알려진 방법에 따라 원뿔 모양의 EGaIn 미세전극으로 접합을 형성하였다 (G. D. Kong et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 12303; R. C. Chiechi et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2008, 47, 142; G. D. Kong et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2016, 55, 10307). EGaIn 미세전극은 SAM에 비침습적이고 가역적인 상부 접점을 허용한다. 각 분자에 대한 6개의 상이한 샘플에서 20-27개의 개별 접합으로부터 374-468 J -V 트레이스를 얻었다. ±1.0 V에서의 Au^{TS} / $NHC(Ph)_n$ // Ga_2O_3 / EGaIn 접합 전체에 걸친 J 값은 로그 정규 분포를 나타내었다 (도 13a). J -V 곡선의 비대칭적 특성의 정도는 정류로 정량적으로 정의 ($|r^+| = |J(+V)| / |J(+V)|$)된다.

[0085] SAM은 기존 n-알케인 및 올리고페닐렌 티올레이트에서 관찰된 정류비 (F. C. Simeone et al., J. Am. Chem.

Soc., 2013, 135, 18131; K. C. Liao et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2014, 53, 3889)와 유사한, 통상적인 정류비를 나타내었다 (±1.0 V에서 1.9 < $|r^+|$ < 2.1, 도 13b). 단일 가우스 곡선을 이용한 로그 |J| 히스토그램 피팅으로, 평균 (log $|J|_{mean}$), 중앙값 (log $|J|_{median}$) 및 표준편차 ($\sigma_{log|J|}$)를 추출하였다. [표 3]은 접합 측정 데이터를 요약한 것이다.

표 3

[0086]

Tunneling Characteristics					
SAM	$N_{jungtion}$	N_{trace}	Yield(%)	$\log\|J(-1V)\|_{mean} \pm \sigma_{log\|J\|}$ ($\log\|J(-1V)\|_{median}$)	$\log\|J(+1V)\|_{mean} \pm \sigma_{log\|J\|}$ ($\log\|J(+1V)\|_{median}$)
$NHC(Ph)_0$	27	468	88	-0.9 ± 0.4 (-0.9)	-0.7 ± 0.6 (-0.7)
$NHC(Ph)_1$	20	374	89	-1.7 ± 0.5 (-1.7)	-1.4 ± 0.6 (-1.7)
$NHC(Ph)_2$	23	404	92	-2.4 ± 0.5 (-2.3)	-2.0 ± 0.6 (-1.9)

[0087] $N_{jungtion}$ The number of working junctions

[0088] N_{trace} The number of J-V traces

[0089] Yield(%) The yield of working junctions

[0091] 정류 접합의 수율은 88 내지 92% 범위였다. 도 13c는 분자 길이가 증가함에 따라 로그 |J|가 선형으로 감소한 것을 나타낸다. 이러한 선형 회귀는 접합 전체에 걸쳐 터널링 전류 밀도가 단순화된 시몬스 모델에 잘 부합한다는 것을 나타낸다(수식 (1)) (F. C. Simeone et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 18131; H. J. Yoon et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 16; J. G. Simmons, J. Appl. Phys., 1963, 34, 2581)

[0092] $J = J_0 \times \exp(-\beta^c d)$ (1)

[0094] 상기 식 (1)에서 J_0는 터널링 접합 전류(A cm^{-2})이고, β^c는 터널링 붕괴 계수(페닐렌 당; n_{Ph}^{-1})이며, d는 터널링 장벽의 너비이며, 일반적으로 분자의 길이로부터 얻는다. 페닐렌 단위에 대한 log $|J|_{mean}$의 도표에서 기울기와 y 절편으로부터 β^c 및 J_0의 값을 추정하였다 (도 13c).

[0095] +1.0 V에서, β^c = 1.93 ± 0.02 n_{Ph}^{-1} 및 J_0 = -0.64 ± 0.02 A cm^{-2}

[0097] 로그 |J| 및 분자 길이 사이의 선형 상관관계는 다른 전압에서도 유지되었다(도 13d). β^c의 값 (1.93 ± 0.02 n_{Ph}^{-1})은 상이한 앵커기 (카르복실레이트)를 포함하는 유사 접합 (Au^{TS} / $O_2C(Ph)_n$ // Ga_2O_3 / EGaIn)의 것 (2.4 ± 0.1 n_{Ph}^{-1}) (K.C.Liao et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2014, 53, 3889) 및 상이한 접합 (Au / $NH_2(Ph)_nNH_2$ / Au)의 것 (1.7 ± 0.1 n_{Ph}^{-1}) (S.Y.Queket al., Nano Lett., 2009, 9, 3949)과 유사하였다. 접합을 통과하는 수송이 열 호핑 과정에 의존하는지 여부를 확인하기 위해, 기존에 알려진 과정에 따라 (S. E. Byeon et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 40556), 연결되지 않은 형태로 유사 EGaIn을 형성하였다. ~ 110 K까지 온도를 낮추어도 J 값은 유의하게 변하지 않았는데 (도 13 e 및 f), 이는 순수한 터널링이 NHC-기반 대면적 접합에 있어서 전하 수송을 지배한다는 것을 나타낸다.

[0099] **실시예 5 : 제백 계수 및 열전력 측정에 의한 분석**

[0100] 동일한 접합 구조를 이용하여, 기존에 알려진 방법에 따라 (S. Park and H. J. Yoon, Nano Lett., 2018, 18, 7715), NHC-기반 단분자막의 제벡 계수를 최초로 측정하였다 (도 14a). 접합에 대한 ΔT의 생성 이전에, 실험실 공기 온도가 일정한지 여부를 확인하였다. 실험실 온도는 294.1-294.5 K ± 0.1 K이었다. 온도 차이를 생성하기 위해, SAM-결합 Au^{TS}를 고온 척에 두고, 290 K에서 298 K로 가열하였다. 각각의 온도에서, 하부전극 열전대 상에서 측정된 온도가 안정화될 때까지 기다렸다. EGaIn의 원뿔 모양 팁을 SAM의 표면에 접촉하도록 하고, 출력 전압을 측정하였다. 그 다음 EGaIn을 포함하는 미세전극을 SAM에 가져와, 접합에 적용된 온도 차이(ΔT)에 의해 생성된 열전 전압 (ΔV)를 측정하였다. ΔT = 2, 4 및 6에 대한 ΔV 값을 측정하였다(도 14b). 열전력은 ΔV 대 ΔT의 기울기를 반영하며, ΔT는 접합 전반에 걸쳐 발생한다. SAM이 존재하지 않을 때, ΔT는 EGaIn 팁 및 텅스텐(W) 접지 전극에서 발생한다. SAM이 존재할 때, ΔT는 분자 및 W 전극에서 발생한다. 전체적으로, ΔV 히스토그램에 나타난 바와 같이, ΔT 값 및 페닐렌 단위의 수가 증가함에 따라 ΔV의 분포가 넓어졌다 (도 15). 이는 다른 열전 접합에서 관찰된 결과와 일치하였다 (S. Park et al., Nano Lett., 2018, 18, 7715; P. Reddy et al., Nano Lett., 2009, 9, 3406). 증가된 ΔT 및 분자의 구조적 복합성은 자유도 (C-C 비틀림 각의 변화에 의한) 및 내부 진동의 증가를 유도하여, ΔV의 데이터를 크게 분산시킨다 (J. A. Malen et al., Nano Lett., 2009, 9, 3406).

[0101] 란다우식 및 단일 로렌츠 모델-기반 투과 함수로 전류-전압 (*I-V*) 곡선을 시뮬레이션하였다 (M. Buttiker et al., *Phys. Rev. B*, 1985, 31, 6207; M. Paulsson et al., *Phys. Rev. B*, 2003, 67, 241403; M. Brandbyge et al., *Phys. Rev. B*, 2002, 65, 165401). 시뮬레이션을 위해, 모든 접합에 대해 C_{sp2}-Au (0.50 eV) (Z.-L.Cheng et al., *Nat. Nano technol.*, 2011, 6, 353-357)에 상응하는 Γ_L 값을 사용하였다. 이는 모든 접합이 동일한 하부 인터페이스를 가지고 금 원자 및 sp2 탄소 사이의 공유 결합을 기반으로 한다는 점을 고려할 때 타당하다고 판단된다. 접합이 동일한 분자-상부 전극 인터페이스를 가진다고 가정하고, 모든 접합에 대해 Γ_R = 0.050 eV(S. J. Cho et al., *Nano Lett.*, 2019, 19, 545-553) 값을 사용하였다. 분자 궤도 에너지의 경우, UPS에 의해 예측된 원자가 대역단 에너지를 사용하였다.

[0102] 도 16은 UPS에 의해 예측된 E_F 및 HOMO 에너지 준위 사이의 에너지 상쇄에 대한 투과 계수의 도표를 나타낸다. 페닐렌 단위의 수가 증가할수록 에너지 상쇄가 감소하였다. 투과 계수를 사용하여 시뮬레이션 데이터에 실험적으로 측정된 데이터를 맞출 수 있었다. 이러한 맞춤으로부터 무차원 스타크 (Stark) 계수 α를 예측할 수 있었는데, 이는 외부 바이어스 하에서 전극 화학 전위에 대한 분자 준위의 이동을 반영한다 (도 16 및 17). 만약 α=0이면, 분자 에너지 준위의 상대적 정렬은 외부 바이어스에 의해 변화하지 않고, 따라서 대개 유의한 정류가 예상되지 않는다. 본 발명에서 SAM에 대해 α=0.06을 나타내고, 이 작은 값은 관찰된 적당한 정류비를 나타낸다. 이 작은 값은 유의한 정류를 나타내지 않는 유사 접합과 유사하다 (도 16). 본 발명의 모델링은 터널링 전류의 절대값이 아닌, 분자 길이에 대한 전도도 및 정류비의 상대적인 경향을 맞추는데 초점을 두었다.

[0103] SAM의 제벡 계수(S, μVK^{-1}; $S = -\Delta V/\Delta T$) (S_{SAM})를 접합과 동등한 회로의 열전력 분석을 통해 추출하였다 (도 17). 최종적으로, 다음 수식을 사용하여 S_{SAM}값을 얻었다.

[0104] $$\Delta V = -(S_{SAM} - S_{W\,tip}) \times \Delta T \quad (2)$$

[0106] 구체적으로, 본 발명에서 기존에 알려진 방법에 따라 제백 계수의 모델링을 수행하였다 (K. Baheti et al., *Nano Lett.*, 2008, 8, 715-719; A. Tan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 8838-8841). 제백 계수의 모델링을 위해, *I-V* 모델링에 사용되는 동일한 투과 함수 및 Γ_L 및 Γ_R 값을 사용하였다. 란다우식을 접합의 투과 함수에 *S*를 결부시키기 위해 사용하였다 (K. Baheti et al., *Nano Lett.*, 2008, 8, 715-719; P. N. Butcher, *J. Phys. Condens. Matter*, 1990, 2, 4869-4878).

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

[0107] (3)

[0108] 식 (3)에서 e는 광자의 전하이고, k_B는 볼츠만 상수이고, T는 접합의 평균 절대 온도이다. E_{GaIN} (E_F = 4.2 eV)의 페르미 에너지에서 S 값을 기록하였다 (G. D. Kong et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, 55, 10307-10311). 측정된 값은 $NHC(Ph)_0$, $NHC(Ph)_1$ 및 $NHC(Ph)_2$에 대하여 각각 3.5, 5.3, 11.9 μV/K이었다. 이론적인 S 값이 방향족 고리의 수에 따라 증가한다는 것을 확인하였다.

[0109] 열전력 측정의 데이터를 [표 4]에 요약하였다. 모든 $NHC(Ph)_n$ 접합은 양의 S_{SAM}값을 나타내었다 (표 4). 이는 접합의 수송이 LUMO가 아닌, HOMO에 의해 지배된다는 것을 나타낸다. 이러한 발견은 LUMO가 NHC-기반 단일 분자 접합 내 전극의 E_F에 가깝다는 것을 보여주는 기존의 계산 (E. A. Doud et al., J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 8944)에 대조되는 것이다. 이러한 불일치는 상이한 상부 인터페이스에 의해 설명될 수 있다. 본 발명의 접합은 반데르발스 최고 접점이 있는 반면, 기존 연구에서는 그렇지 않다.

표 4

[0110]

Thermoelectric Characteristics							
SAM	ΔT	N_{tip}	$N_{junction}$	N_{points}	Yield (%)	$\Delta V_{mean} \pm \sigma_{\Delta V}$	S_{SAM} (μV/K)
$NHC(Ph)_0$	2K	8	30	2280	91	-40±9	9.1±2.1
	4K	8	30	2280	94	-63±9	
	6K	8	31	2356	91	-73±11	
$NHC(Ph)_1$	2K	8	30	2280	94	-47±11	10.0±0.9
	4K	9	33	2508	92	-65±9	
	6K	8	29	2204	91	-74±16	
$NHC(Ph)_2$	2K	9	34	2584	92	-43±8	12.5±0.5
	4K	10	39	2964	91	-68±12	
	6K	9	34	2584	92	-89±15	

[0112] NHC-기반 접합의 열전력은 투과 함수-기반 모델링으로 추가적으로 조사하였다 (A. Tan et al., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 8838; K. Baheti et al., Nano Lett., 2008, 8, 715). 도 14c에 나타난 바와 같이, 실험적으로 관찰된 길이 의존도 및 S_{SAM}의 신호는 모델링에 의해 적어도 정성적으로 재현되었다 (도 14). 실험값 및 계산값 사이에 약간의 편차가 있었는데, 이는 최고 접점에서 발생하는 복합성과 모델링에 반영되지 않은 분자 진동에 의한 것일 수 있다 (A. Tan et al., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 8838).

[0113] S_{SAM}과 분자 길이 사이의 선형 상관관계는 종래에 제안된 단순화된 모델(식 (4))로 설명될 수 있다.

[0114] $$S_{SAM} = S_c + n \times \beta^S \quad (4)$$

[0116] S_c는 절연 분자 요소를 포함하지 않는 가상의 비-단락 접합의 열전력이고, n은 페닐렌 단위의 수이며, β^S는 열전력의 변화율이다. 도 14d의 도표에서 y 절편 및 기울기는 각각 S_c 및 β^S에 해당한다. NHC-기반 접합에 대한 β^S의 값(2.1 ± 0.4 μV $(K\ n_{Ph})^{-1}$)은 상이한 접합 시험대에서 측정된, 올리고페닐렌 모노티올레이트의 것(2.1 ± 0.3 μV$(Kn_{Ph})^{-1}$) (S.Park and H.J.Yoon, Nano Lett., 2018, 18, 7715)과 디티올레이트의 것(2.8 ± 0.8 μV$(Kn_{Ph})^{-1}$) (P. Reddy et al., Science, 2007, 315, 1568)과 통계적으로 구별할 수 없었다. 반면에, 접합 간 S_c에는 현저한 차이가 있었다.

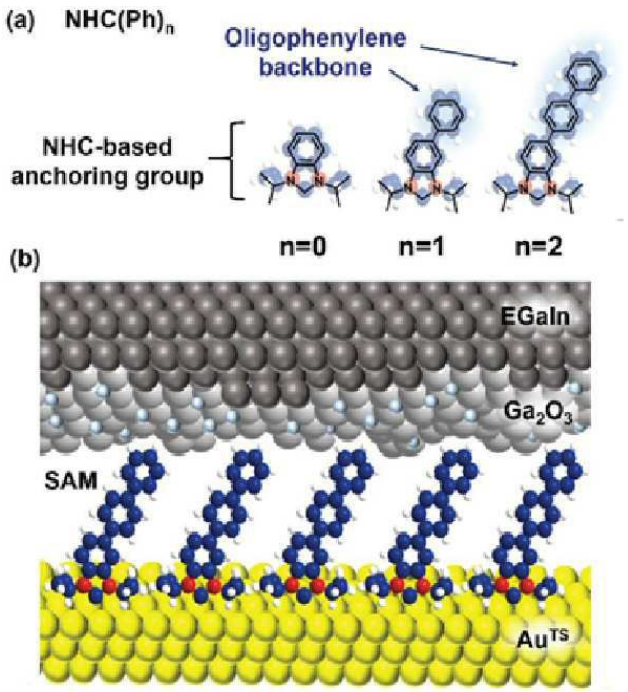
[0117] NHC-기반 접합에 대한 S_c의 값 (8.2 ± 0.8 μVK^{-1})은 각각 올리고페닐렌 모노티올레이트의 값 (5.6 ± 0.5 μVK^{-1}) (S.Park et al., Nano Lett., 2018, 18, 7715)과 디티올레이트의 값 (6.4 ± 1.8 μVK^{-1}) (P. Reddy et al., Science, 2007, 315, 1568)보다 더 작았다. 이러한 차이는 상이한 앵커 모이어티 (티올레이트 대 NHC) 간

의 열전력 차이로 설명될 수 있다. S_c값은 NHC의 열전력 (S_{Au-NHC})및 반데르발스 (S_{vdW}) 접점의 합에 해당한다. 유사하게, S_{vdW}의 값은 올리고페닐렌 모노티올레이트 관련 기존의 연구(S. Park et al., Nano Lett., 2018, 18, 7715)로부터 얻을 수 있다. S_{vdW} = 2.4 μVK^{-1}. 따라서, S_{Au-NHC}의 값은 S_c-S_{vdW} = 5.8 μVK^{-1}로 추정되었다.

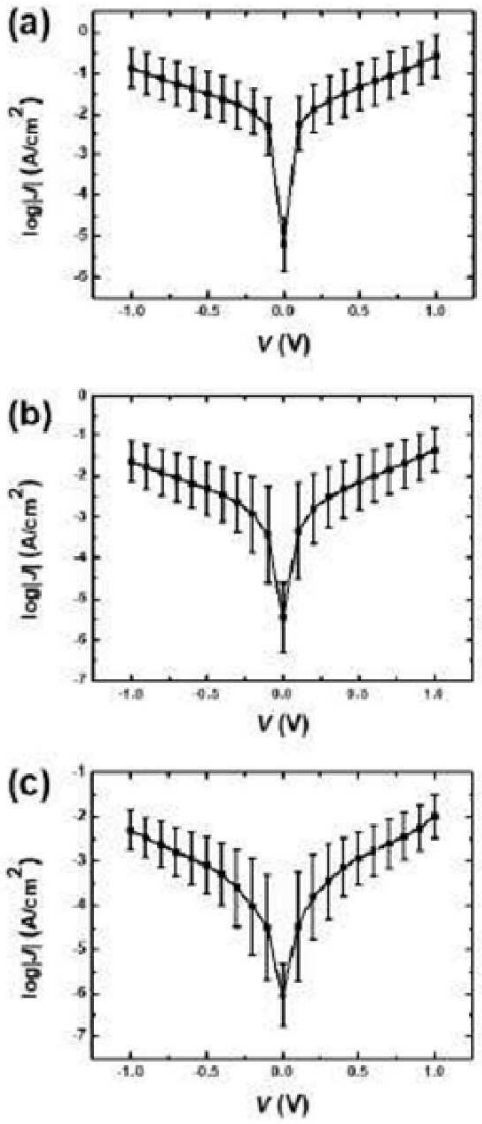
[0119] 결론적으로, 본 발명에서는 조합된 실험 및 계산적 접근법을 통해 NHC-기반 대면적 접합의 터널링 및 열전 특성을 최초로 조사하여 확인하였으며, 본 발명은 NHC-기반 단분자막의 전하 터널링이 분자 전도의 연구에서 널리 사용되는 시몬스 모델에 따르며, 제벡 계수가 양수이고 분자 길이에 따라 증가한다는 것을 최초로 확인하였다.

도면

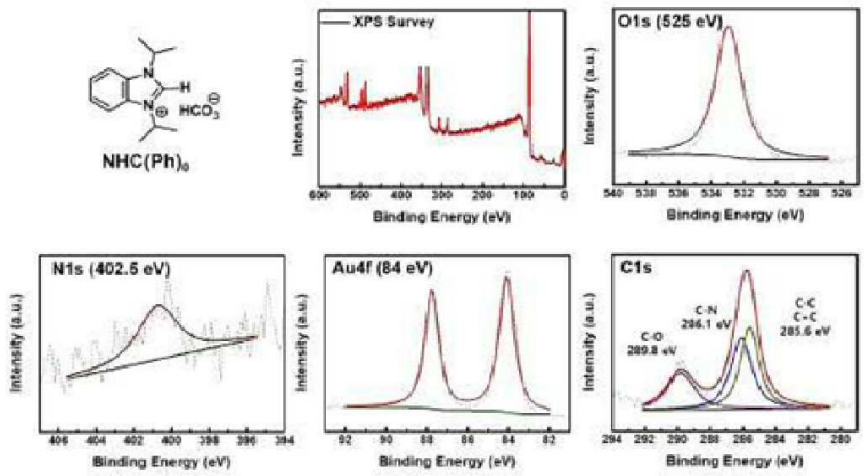
도면1



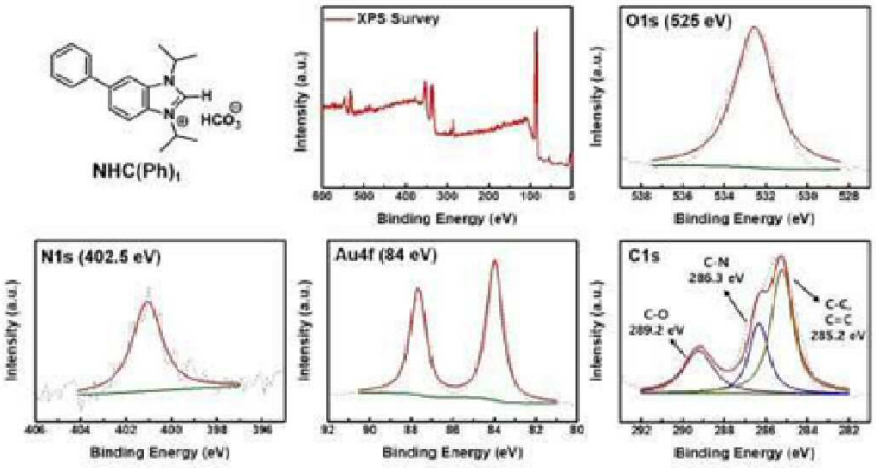
도면2


(a)
(b)
(c)
log|J| (A/cm^2)
V (V)

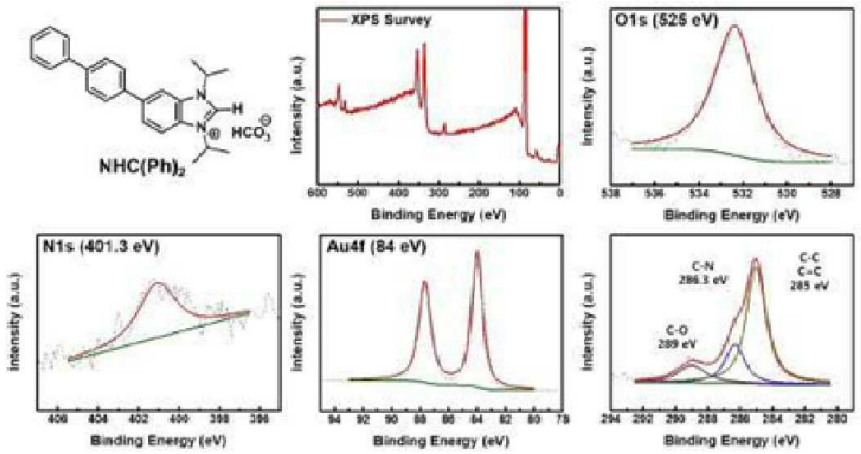
도면3


NHC(Ph)$_6$
XPS Survey
O1s (525 eV)
N1s (402.5 eV)
Au4f (84 eV)
C1s
C-O
289.8 eV
C-N
286.1 eV
C-C
C-C
285.6 eV
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

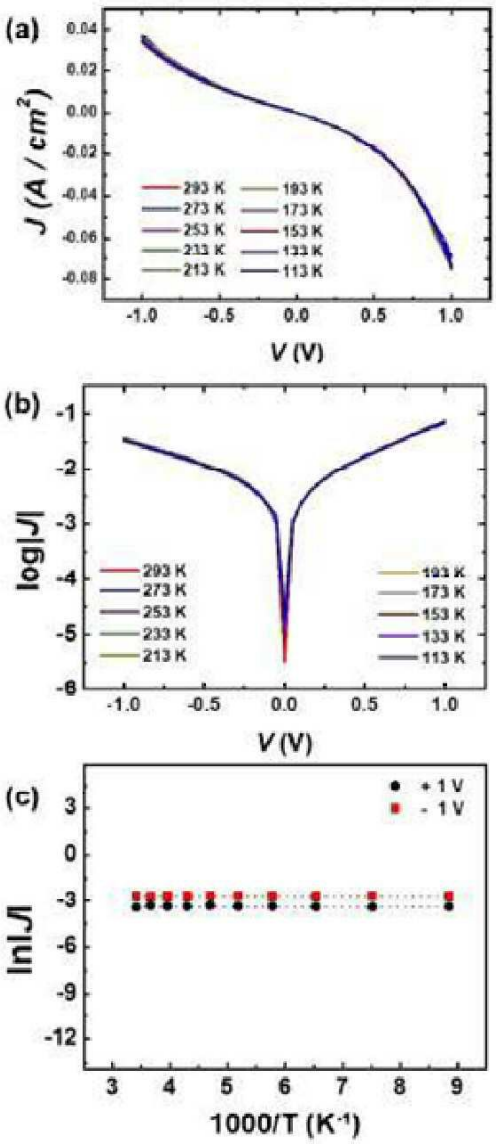
도면4


NHC(Ph)1
XPS Survey
O1s (525 eV)
N1s (402.5 eV)
Au4f (84 eV)
C1s
C-N
286.3 eV
C-O
289.2 eV
C-C,
C=C
285.2 eV
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

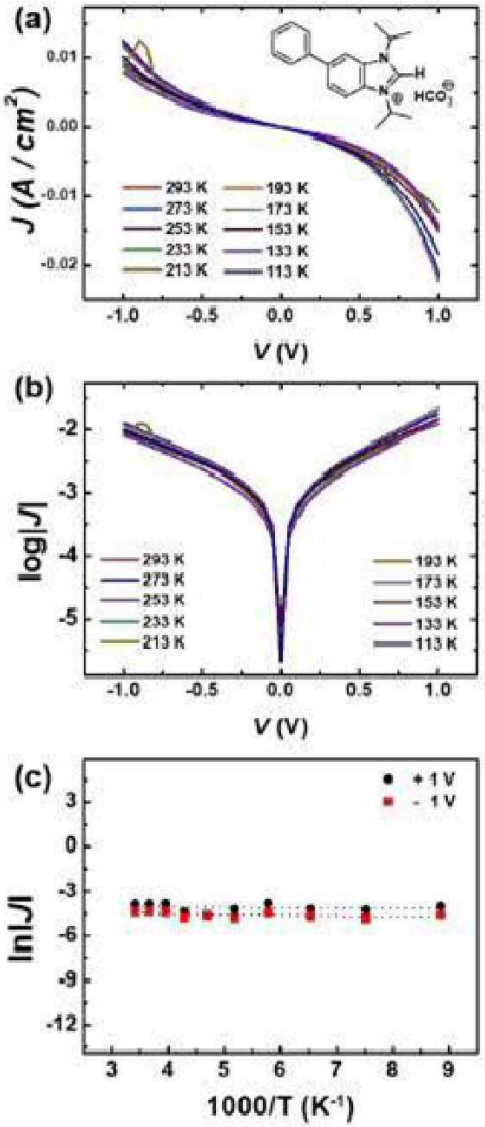
도면5


NHC(Ph)2
XPS Survey
O1s (525 eV)
N1s (401.3 eV)
Au4f (84 eV)
C-N
286.3 eV
C-O
289 eV
C-C
C=C
285 eV
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

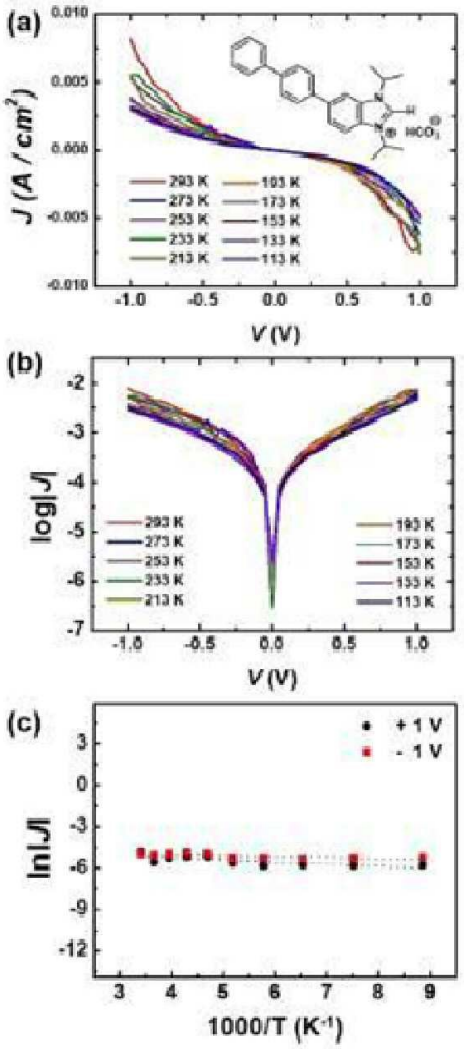
도면6


(a)
J (A / cm²)
V (V)
293 K
273 K
253 K
233 K
213 K
193 K
173 K
153 K
133 K
113 K
(b)
log|J|
V (V)
(c)
ln|J|
1000/T (K⁻¹)
+ 1 V
- 1 V

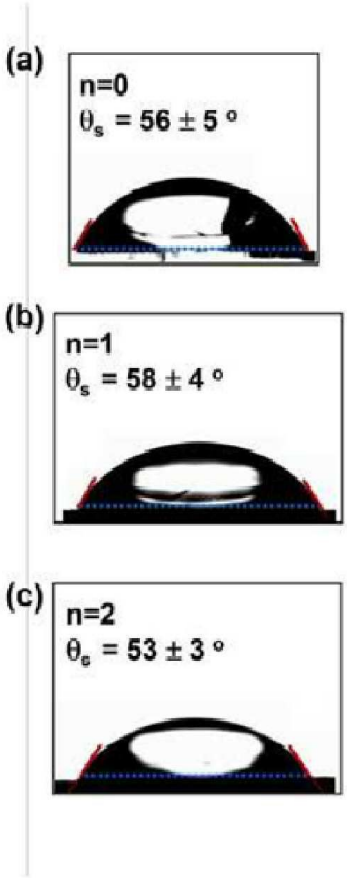
도면7


(a)
J (A / cm²)
V (V)
293 K
273 K
253 K
233 K
213 K
193 K
173 K
153 K
133 K
113 K
HCO3
(b)
log|J|
V (V)
(c)
ln|J|
1000/T (K⁻¹)
+ 1 V
- 1 V

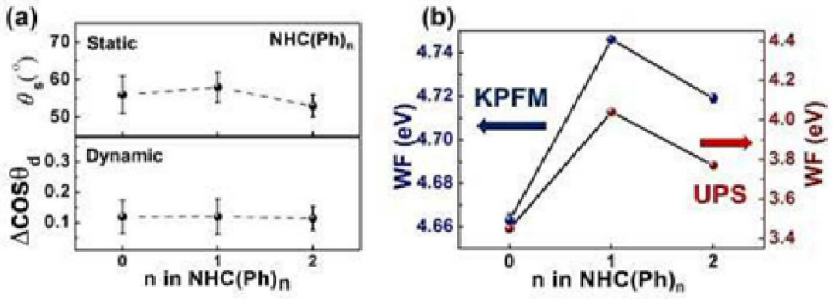
도면8


(a)
J (A / cm²)
V (V)
293 K
273 K
253 K
233 K
213 K
193 K
173 K
153 K
133 K
113 K
(b)
log|J|
V (V)
(c)
ln|J|
+ 1 V
- 1 V
1000/T (K⁻¹)

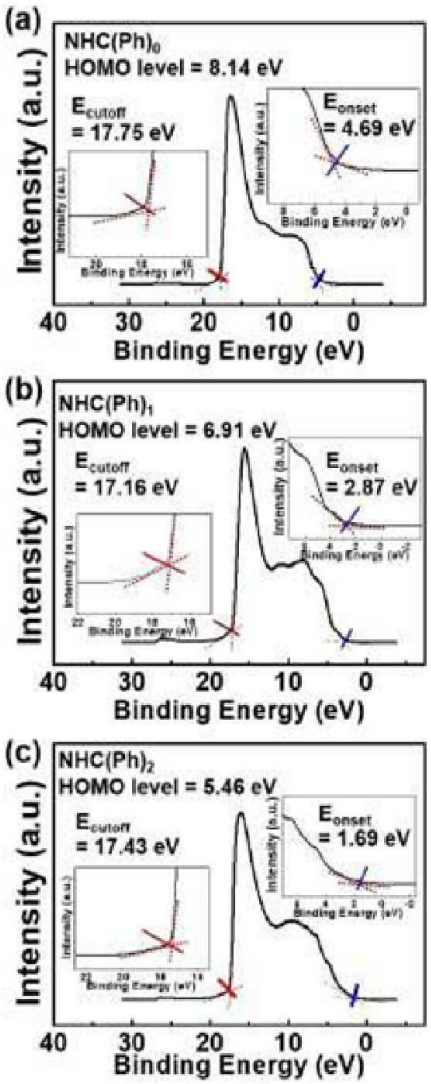
도면9


(a)
n=0
θs = 56 ± 5 °
(b)
n=1
θs = 58 ± 4 °
(c)
n=2
θs = 53 ± 3 °

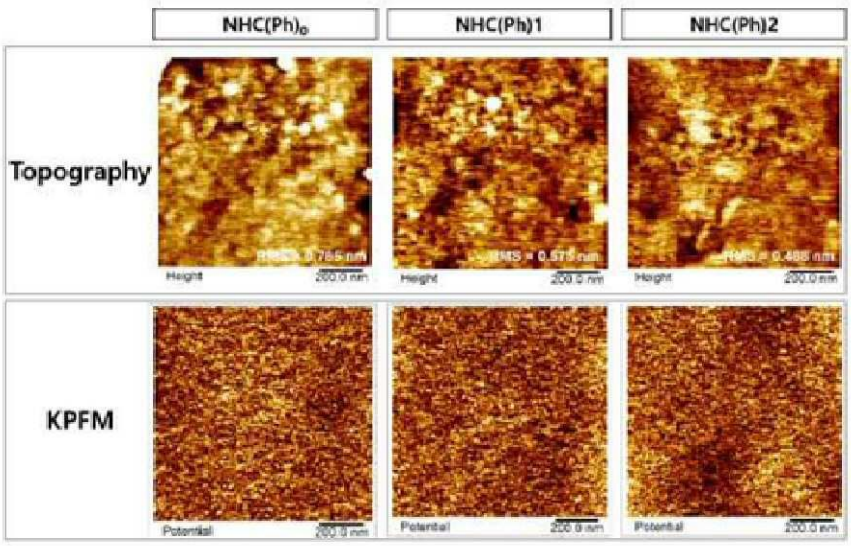
도면10


(a)
Static
NHC(Ph)n
Dynamic
n in NHC(Ph)n
(b)
KPFM
UPS
WF (eV)
WF (eV)
n in NHC(Ph)n

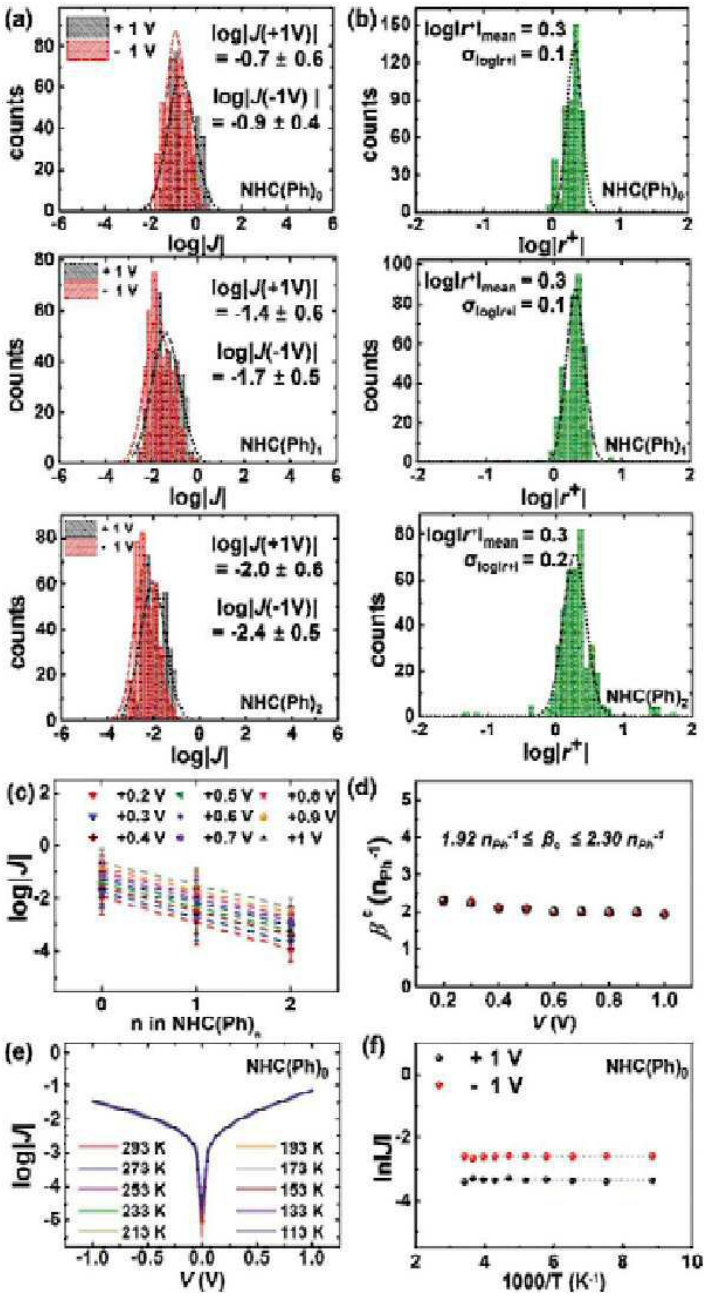
도면11


(a)
NHC(Ph)0
HOMO level = 8.14 eV
Ecutoff
= 17.75 eV
Eonset
= 4.69 eV
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
40 30 20 10 0
(b)
NHC(Ph)1
HOMO level = 6.91 eV
Ecutoff
= 17.16 eV
Eonset
= 2.87 eV
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
40 30 20 10 0
(c)
NHC(Ph)2
HOMO level = 5.46 eV
Ecutoff
= 17.43 eV
Eonset
= 1.69 eV
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
40 30 20 10 0

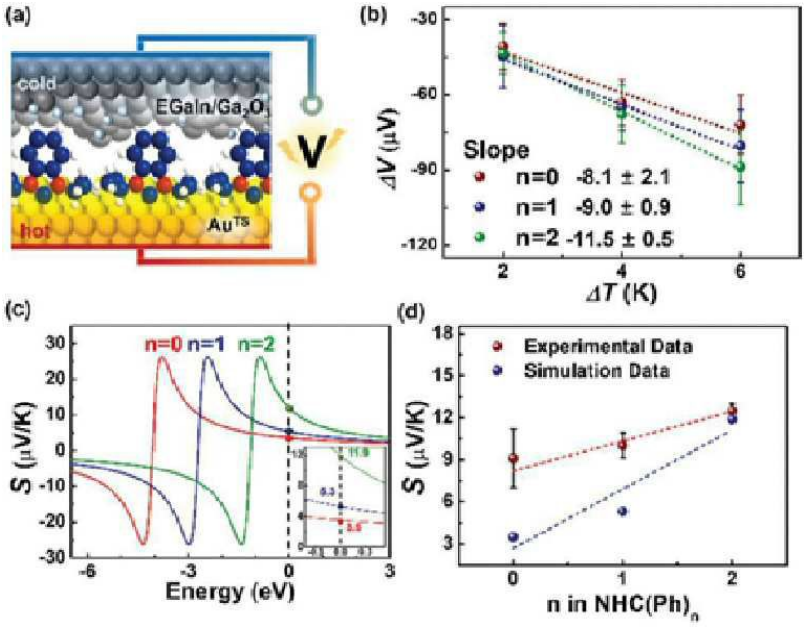
도면12


NHC(Ph)0
NHC(Ph)1
NHC(Ph)2
Topography
KPFM
Height
Potential

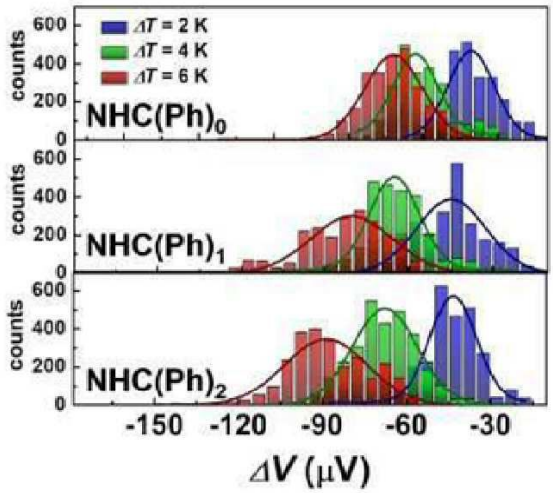
도면13


(a)
+ 1 V
- 1 V
log|J|(+1V)| = -0.7 ± 0.6
log|J|(-1V)| = -0.9 ± 0.4
NHC(Ph)0
counts
log|J|
(b)
log|r+|mean = 0.3
σlog|r+| = 0.1
NHC(Ph)0
log|r+|
log|J|(+1V)| = -1.4 ± 0.6
log|J|(-1V)| = -1.7 ± 0.5
NHC(Ph)1
log|J|(+1V)| = -2.0 ± 0.6
log|J|(-1V)| = -2.4 ± 0.5
NHC(Ph)2
(c)
+0.2 V
+0.3 V
+0.4 V
+0.5 V
+0.6 V
+0.7 V
+0.8 V
+0.9 V
+1 V
log|J|
n in NHC(Ph)n
(d)
1.92 nPh-1 ≤ βc ≤ 2.30 nPh-1
βc (nPh-1)
V (V)
(e)
NHC(Ph)0
293 K
273 K
253 K
233 K
213 K
193 K
173 K
153 K
133 K
113 K
log|J|
V (V)
(f)
+ 1 V
- 1 V
NHC(Ph)0
lnIJI
1000/T (K-1)

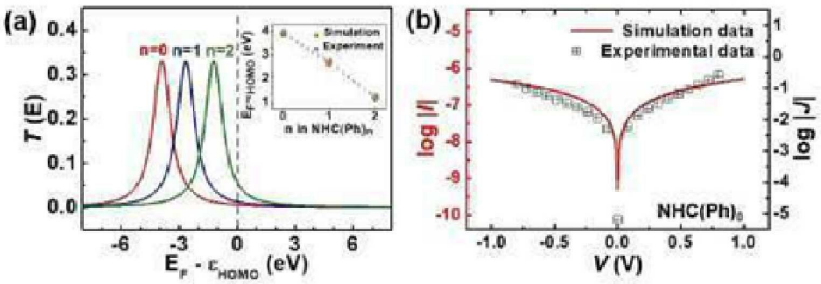
도면14



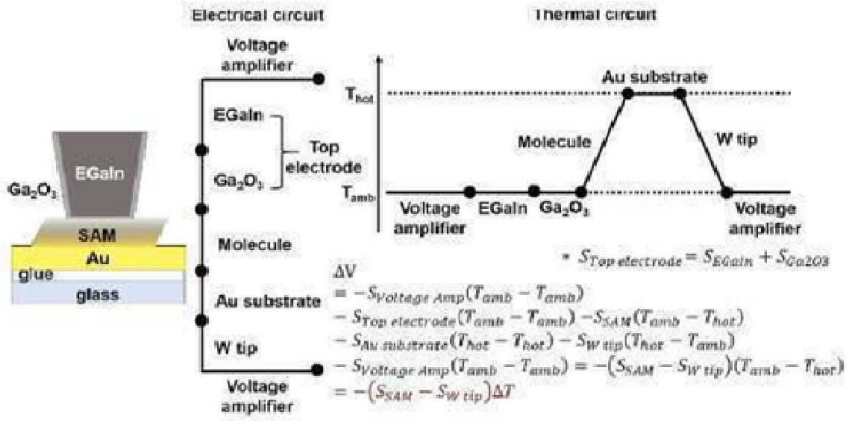
도면15



도면16



도면17


Electrical circuit
Thermal circuit
Voltage amplifier
EGaIn
Top electrode
Ga_2O_3
Molecule
Au substrate
W tip
Voltage amplifier
T_{hot}
T_{amb}
Au substrate
Molecule
W tip
Voltage amplifier
EGaIn
Ga_2O_3
Voltage amplifier
EGaIn
Ga_2O_3
SAM
Au
glue
glass
$S_{Top\ electrode} = S_{EGaIn} + S_{Ga2O3}$
$\Delta V = -S_{Voltage\ Amp}(T_{amb} - T_{amb}) - S_{Top\ electrode}(T_{amb} - T_{amb}) - S_{SAM}(T_{amb} - T_{hot}) - S_{Au\ substrate}(T_{hot} - T_{hot}) - S_{W\ tip}(T_{hot} - T_{amb}) - S_{Voltage\ Amp}(T_{amb} - T_{amb}) = -(S_{SAM} - S_{W\ tip})(T_{amb} - T_{hot}) = -(S_{SAM} - S_{W\ tip})\Delta T$