



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0169931
(43) 공개일자 2022년12월28일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/24 (2006.01) H01L 35/04 (2006.01)
H01L 35/28 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 35/24 (2013.01)
H01L 35/04 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0075789
(22) 출원일자 2022년06월21일
심사청구일자 2022년06월21일</p> <p>(30) 우선권주장
1020210080380 2021년06월21일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>(72) 발명자
윤효재
서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 310동 1402호
박소현
서울특별시 동대문구 약령시로 5-1, 201호</p> <p>(74) 대리인
정은열, 김태훈</p> |
|--|--|

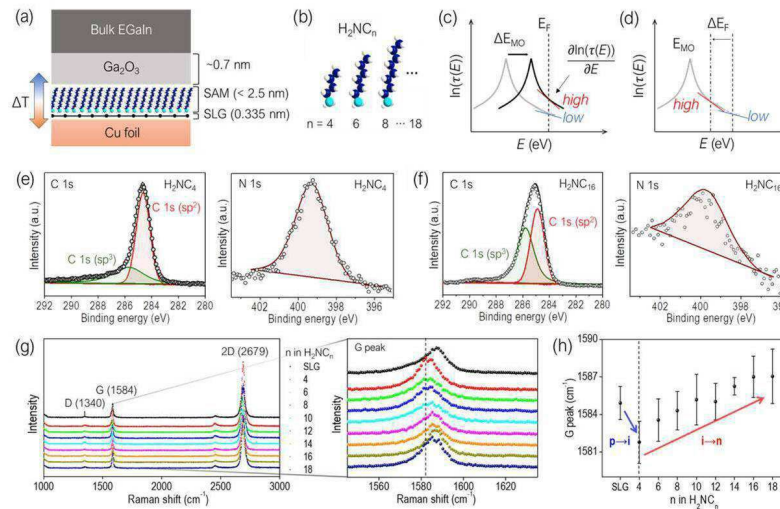
전체 청구항 수 : 총 8 항

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

(57) 요약

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

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/28 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711127319
과제번호	2021M3F3A2A03017999
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대지능형반도체기술개발(R&D)
연구과제명	전례 없는 다이오드 및 메모리: 개별 분자에 기반한 양방향성 다이오드 그리고 아발
란치 메모리	
기 여 율	45/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.04 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112598
과제번호	2019R1A2C2011003
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	표면 초분자 화학을 통한 Stark Effect 이해 및 제어
기 여 율	45/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345330880
과제번호	2019R1A6A1A11044070
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	기초과학연구소(π -전자 기반 에너지 환경 혁신소재 연구)
기 여 율	10/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG); 및

상기 그래핀 단일층 상에 형성되고, n-알킬아민 (H_2NC_n , n은 4 내지 30의 정수임) 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층 (self-assembled monolayer, SAM);을

포함하는 유기 열전 접합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래핀 단일층과 n-알킬아민 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층은 비공유 접촉으로 결합하는 것을 특징으로 하는 유기 열전 접합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 n-알킬아민의 아민기와 상기 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n-형 도핑이 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 열전 접합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 n이 증가함에 따라 유기 열전 접합체의 열전 특성이 증가하는 것을 특징으로 하는 유기 열전 접합체.

청구항 5

제1 전극; 제2 전극; 및 유기 열전 접합체;를 포함하는 유기 열전 소자로서,

상기 유기 열전 접합체는, 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG); 및 상기 그래핀 단일층 상에 형성되고, n-알킬아민 (H_2NC_n , n은 4 내지 30의 정수임) 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층 (self-assembled monolayer, SAM);을 포함하는 유기 열전 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 그래핀 단일층이 제1 전극으로 기능하는 것을 특징으로 하는 유기 열전 소자.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 n-알킬아민의 아민기와 상기 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n-형 도핑이 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 열전 소자.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 n이 증가함에 따라 유기 열전 접합체의 열전 특성이 증가하는 것을 특징으로 하는 유기 열전 소자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG) 위에 알킬아민 (H_2NC_n)을 도입하여 비공유 결합 기반의 자가 단분자 조립막 (self-assembled monolayer, SAM)을 형성하여 그래핀 전극 도핑을 이용하여 포화 분자의 열전 성능이 향상된 유기 열전 접합체 및 이를 포함하여 열전 성능이 향상된 열전 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 열전 소재는 열에너지를 전기로 바꾸는 소재로서, 이 연구 분야는 에너지의 가장 마지막 단계인 열에너지를 재 활용한다는 점에서 환경적으로나 과학적으로나 매우 흥미로운 분야이다. 특히, 마이크로-스케일, 나노-스케일 (microscale, nanoscale) 디바이스의 열적 성능 중요성은 날로 갈수록 중요해지고 있으나, 원자 단위 스케일 (atomic scale)에서 구조적 특징과 열적 특성의 관계에 대한 이해는 아직 부족한 실정이다. 현재 이 연구 분야에서 주목하고 있는 것은 높은 효율을 가지는 열전 재료의 개발과 열전 특성의 구조적 이유를 규명하는 것이며, 이러한 목표를 달성하기 위해서는 궁극적으로 분자 단위의 연구가 필요하다.
- [0003] 본 발명의 발명자들은 포화 분자의 열전 성능 향상 전략으로 그래핀 전극 사용을 제시하고자 한다. 기존 분자 열전 소자 연구는 대개 π -전자가 풍부한 콘쥬게이션된 혹은 방향족성 분자를 사용하였으며, 이 경우에 콘쥬게이션 길이를 늘리면 열전 성능이 향상된다는 점이 일부 보고되고 있었다. 하지만, 비콘쥬게이션, 비방향족 분자, 즉 포화 탄화수소의 열전 성능을 향상시킬 수 있는 방법은 전혀 보고된 바가 없다.
- [0004] 이와 관련하여 종래 기술로서, 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG)의 합성 방법은 니켈층에 Chemical Vapor Deposition (CVD) 기법을 사용하여 고품질의 신축성 그래핀 필름을 대규모로 성장시키고 전사하는 간단한 방법이 개발된 바 있다 (K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong. Nature 2009, 457, 706).
- [0005] 또한, 본 발명의 발명자들은 이전에 인듐-갈륨 공용 조성체를 활용한 대면적 열전 측정 시스템을 개발하여 보고한 바가 있다 (S. Park, H. J. Yoon. Nano Lett. 2018, 18, 7715).
- [0006] 하지만, 본 발명과 같이 열전 측정 방법 중 bottom electrode가 metal이 아닌 2D material을 도입한 경우는 최초이며, 특히 그래핀 전극을 사용하면서 이와 결합하는 포화 분자인 알킬 아민의 열전 성능을 향상시킬 수 있음을 최초로 규명하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 발명자들은 포화 탄화수소의 열전 성능을 향상시키기 위한 방법으로 그래핀 전극 사용을 제안하고자 하며, 말단에 아민 작용기를 가진 포화 탄화수소는 그래핀 전극 위에서 단분자 막 생성이 가능하고, 특히 아민 작용기가 그래핀 전극에 n-도핑을 일으켜서 새로운 밴드갭 구조를 형성하며, 이것이 열전 성능 향상으로 이어지게 된다.

과제의 해결 수단

- [0008] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG) 위에 알킬아민 (H_2NC_n , $n = 4, 6, 8, \dots, 18$)을 도입하여 비공유 결합 기반의 자가 단분자 조립막 (self-assembled monolayer, SAM)을 형성한 열전 접합체 및 이를 포함하는 열전소자를 제공하고자 하며, 이를 통하여 기존의 금-알켄싸이올 접합보다 더 높은 열전 성능을 확인하고 이의 매커니즘을 규명하고자 한다.
- [0009] 본 발명은 그래핀 단일층 (Single Layer-Graphene, SLG); 및 상기 그래핀 단일층 상에 형성되고, n-알킬아민 (H_2NC_n , n 은 4 내지 30의 정수임) 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층 (self-assembled monolayer, SAM);을 포함하는 유기 열전 접합체를 제공한다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 그래핀 단일층과 n-알킬아민 분자로 자가 조립되어 형성된 단분자 조립층은 비공유 접촉으로 결합하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 n-알킬아민의 아민기와 상기 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용

용에 의해 유도된 n-형 도핑이 형성되는 것을 특징으로 한다,

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 n이 증가함에 따라 유기 열전 집합체의 열전 특성이 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 제1 전극; 제 2 전극; 및 상기 본 발명에 따른 유기 열전 집합체;를 포함하는 유기 열전 소자를 제공한다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 그래핀 단일층이 제1 전극으로 기능하며, 상기 SAM의 n-알킬아민의 아민기와 상기 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n-형 도핑이 그래핀 전극에 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 열전 집합체는 금속-분자 (SAM)의 금속 열전 집합에 그래핀과 같은 다른 유형의 2D 재료를 도입한 것으로서, 이는 기존의 금-알켄싸이올 집합보다 현저히 높은, 약 5배 이상 향상된 열전 성능 (지배값, Seebeck coefficient)을 가지며, 이는 현재까지 보고된 알킬 반복구조(backbone)를 가지는 분자 정션 중에 가장 높은 열전 성능이다.

[0017] 또한, 아민 작용기가 그래핀 전극에 n-도핑을 일으켜 도핑으로 유발된 gap state 개념에 대한 매커니즘을 확인하고, 분자 단위의 유기 열전 소자에서 그래핀 전극을 사용하여 높은 열전 성능 구현 가능성을 제시함으로써, 본 발명에 의해서 분자 열전 분야의 산업적 시장성을 높이고, 분자 수준의 열전 성능을 더욱 높일 수 있는 방법을 계속 연구할 수 있게 한다.

[0018] 특히, 본 발명에 따르면 알킬 아민의 2D 재료와 상호 작용으로 산화 환원, 광 또는 자기 반응 그룹으로 기능화될 수 있으며, 이는 새로운 유형의 분자 열전 집합으로 발전 가능한 길을 마련한 것이며, 이러한 열전 집합체는 향후 다양한 전자산업에서 크게 사용될 수 있을 것으로 기대되며, 이를 통해 궁극적으로 에너지의 가장 마지막 단계인 열에너지를 효율적으로 재활용하여 전기 에너지를 생성하는 친환경적인 접근으로 에너지 문제 해결에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1의 (a)는 본 발명에 따른 대면적 열전 집합체의 구조를 설명하는 개략도이며, (b)는 본 발명의 일 실시예에서 사용한 분자이고, (c) 및 (d)는 분자 집합의 에너지 장벽 모양과 Seebeck 계수의 상관관계 (EF에서 투과 피크의 기울기)이며, (e) 및 (f)는 SLG에서 H_2NC_4 및 H_2NC_{16} SAM에 대한 C 1s 및 N 1s 영역의 예시적인 고해상도 XPS 스펙트럼이고, (g)는 SLG 및 H_2NC_n SAM에 대한 라만 스펙트럼이며, (h)는 SLG에서 H_2NC_n SAM에 대한 라만 스펙트럼의 G 피크 (cm^{-1}) 이동이다.

도 2는 - 800 mV의 높이 및 전류 모드에서 획득한 STM 이미지로서 (a)는 SiO_2 위의 bare SLG, (b)는 SiO_2 의 H_2NC_n SAM//SLG이며, SLG의 육각형 패턴은 H_2NC_n 의 흡착으로 사라졌다.

도 3은 서로 다른 온도 차이 ($\Delta T = 4, 8, 12K$)에서 그래핀 위에 형성된 알킬아민 SAM 집합체의 ΔV 의 히스토그램이다.

도 4의 (a)는 Au/ SC_n 및 SLG// H_2NC_n SAM에 대한 S 값의 길이 의존성을 비교한 것이며, (b)는 공유 집합에 비해 비공유 집합에서 S 값이 전반적으로 향상됨을 확인할 수 있는 그래프이다.

도 5는 일 함수 (work function, WF)를 결정하기 위해 Cu//SLG 및 Cu//SLG// HN_2C_n 집합체에 대해서 자외선 광전자 분광법 UPS 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 SLG// HN_2C_n SAM으로 형성된 전계 효과트랜지스터 (FET)의 구조이다.

도 7의 (a) 및 (b)는 각각 bare SLG (Si/SiO_2 //SLG) 및 H_2NC_8 SAM (Si/SiO_2 //SLG// H_2NC_8)을 사용한 SLG에 대한 FET 분석으로 얻은 IDS-VGS 플롯이며, (c)는 알킬 사슬 길이의 함수로서 VCNF 및 EF 이동 정도의 플롯이다.

도 8은 H_2NC_n SAM을 사용한 FET 분석으로 얻은 IDS-VGS 플롯이다.

도 9의 (a)는 SLG// H_2NC_n SAM에 대한 EF 시프트 및 DOS 변화 밴드 구조이며, (b)는 시뮬레이션된 Seebeck 계수의 플롯이고, (c)는 분자 길이의 함수로서 실험 및 이론적 S 값 간의 길이 의존성 비교이다.

도 10의 (a)는 (2×2) 및 (3×3) 단위 셀을 사용하는 SLG에서 H_2NC_n SAM ($n = 16$)의 구조이고, (b)는 (2×2) 및 (3×3) 단위 셀 H_2NC_{16} //SLG의 DOS 스펙트럼이며, (c)는 0 eV 근처의 H_2NC_{16} //SLG와 bare SLG 사이의 DOS 변화 플롯으로서, 새로운 in-gap 상태는 물리 흡착시 -0.1 eV에 가깝다.

도 11은 흡착(결합) 에너지 (E_b)를 나타낸 것으로서, (a)는 패킹 밀도에 따른 체인 길이의 변화에 따른 흡착(결합) 에너지, (b)는 기울기 각도 변화에 따른 흡착(결합) 에너지, (c)는 그래핀 N-C 거리 변화에 따른 흡착(결합) 에너지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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

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

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

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

2. SAM 형성의 확인

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

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

SLG에서 SAM의 형성은 라만 분광법에 의해 추가로 확인하였다. 라만 스펙트럼은 각각 약 1580 cm^{-1} 및 2680 cm^{-1} 에서 G 및 2D 밴드를 나타내었다 (도 1g). G 밴드는 그래핀을 포함한 탄소 기반 물질의 주요 스펙트럼 특징이며 2D 밴드는 그래핀 육각 격자의 완벽한 대칭을 의미한다. 이 밴드는 Brillouin 영역의 Γ 및 K 지점에서 포논 상호 작용을 나타낸다. 또한, 1340 cm^{-1} 에서 D 밴드를 관찰하였으며, D 밴드는 Brillouin 영역의 중앙에서 멀어지는 격자 운동으로 인한 불안정한 구조로 인하여 생기는 밴드를 나타낸다. SLG의 D 밴드 강도는 알킬 사슬 길이에 관계없이 SAM 형성시에 변하지 않았으며, 이는 SLG와 H_2NC_n 간의 비공유 접촉임을 의미한다. SLG의 특성은 2D/G에 의해 결정될 수 있다. SLG의 2D/G 신호 비율이 2 이상으로 좋은 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

라만 분광 분석의 용이성을 위해 Cu 포일에서 SiO_2/Si 기판으로 SLG를 옮겼다. 이송 (transfer)은 특히 Cu의 지배적인 라만 신호를 제거하기 위한 것이며, SLG 위에 SAM 형성시 G 밴드 위치는 순수한 SLG의 위치와 관련하여

파란색 이동되었다 (도 1g 및 1h). 이는 아민 앵커에 의한 SLG의 n 형 도핑에 기인하는 것이며, 알킬 사슬 길이가 증가함에 따라 G 밴드의 청색 이동 정도가 점차 증가하여 원하는 SAM이 형성됨을 확인할 수 있다. SAM 형성에 SLG의 n 형 도핑은 Field Effect Transistor (FET) 분석에 의해 추가로 확인하였다.

3. 열 전압 측정

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

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

표 1

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

도 3b는 본 발명의 접합체에 대한 ΔT 의 변화에 따른 ΔV 의 추세를 보여준다. 본 발명에서의 모든 SAM은 ΔT 가 증가함에 따라 ΔV 가 음의 값으로 증가하여 양의 지벡값 (Seebeck coefficient, $S = -\Delta V/\Delta T$)을 가진다. ΔV 값은 ΔT 가 증가, 알케인 사슬 길이가 짧아짐에 따라 증가했다. ΔV 가 ΔT 에 대한 의존성과 길이는 단층의 패킹 구조의 차이로 설명될 수 있다. 긴 알킬 아민에서 알케인 백본 사이의 강한 측면 상호 작용은 고체와 같은 단층을 생성하는 반면에 짧은 알킬 아민은 상대적으로 무질서한 단층을 생성하며 이는 알켄싸이올레이트 SAM과 같은 구조를 가진다.

4. 비공유 접촉을 통한 지벡값 (S) 상승 확인

본 발명에 따른 열전 접합체에 대해서 열전 성능에 대한 비공유 접촉의 영향을 조사하기 위해

SLG//H₂NC_n//Ga₂O₃/EGaIn 및 Au/SC_n//Ga₂O₃/EGaIn 접합에 대한 S 값을 비교하였다 (상기 두 접합은 동일한 EGaIn 상부 전극과 알케인 backbone을 가지고 있는 바, 서로 다른 접촉 특성의 효과를 확실하게 구분할 수 있음).

[0041] 도 4a는 Au/SC_n 및 SLG//H₂NC_n SAM에 대한 S 값의 길이 의존성을 비교한다. 두 시스템 모두 동일한 교차점 $n = 10$ 을 가졌으며, 특히, 유사한 공유 접합에 비해 비공유 접합에서 S 값이 전반적으로 향상됨을 확인할 수 있다 (도 4b).

[0042] SLG//H₂NC₄ (30.6 μ V/K)의 S 값은 Au/SC₄ (6.4 μ V/K)보다 5배 더 높았다. SLG//H₂NC₁₈ (7.8 μ V/K)과 Au/SC₁₈ (2.5 μ V/K) 사이의 S 값에는 3배 차이가 있었다. 이와 같은 열전 성능은 전자 구조 효과가 SLG//H₂NC_n과 Au/SC_n SAM 사이에서 관찰된 S 값의 차이에 크게 기여한다는 것이다.

[0044] 5. 지벡값 (S)의 길이 의존성

[0045] S 의 길이 의존성은 아래와 같은 semiempirical parametric equation으로 설명할 수 있다 (ACS Nano 2011, 5, 551).

[0046]
$$S = S_c + \beta^S \times d$$

[0047] 여기서 S_c 는 절연 유기 성분을 갖지 않는 가상의 비 단락 접합에서 S 값이고, β^S 는 분자 길이 ($\text{\AA}$ 단위의 d 또는 탄소 원자 수와 같은 반복 단위 수)에 따른 S 값 변화의 비율이다.

[0048] 본 발명에서는 C₄NH₂에서 C₁₀NH₂까지의 짧은 분자에 대해 분자 길이에 대한 S 값의 변화가 순차적으로 감소함을 확인하였다 (도 4a). 이에 대한 β^S 및 S_c 값은 $-3.1 \pm 0.4 \text{ } \mu\text{V (K nC)}^{-1}$ 및 $41.7 \pm 3.5 \text{ } \mu\text{V/K}$ 이었다. C₁₀NH₂에서 β^S 가 -3.1 ± 0.4 에서 $-0.47 \pm 0.07 \text{ } \mu\text{V (K nC)}^{-1}$ 로 전환되었다.

[0050] 6. 전자 구조와 열전성능의 관계성

[0051] 일 함수 (work function, WF)를 결정하기 위해 HN₂C_n 접합체에 대해서 자외선 광전자 분광법 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 측정을 수행하였으며 (도 5), Cu foil 위 SLG의 WF는 4.5 eV로 측정되었고, SAM 형성시 3.8 eV로 감소하였다. 라만 분광 분석과 함께 WF의 감소는 아민 앵커에 의한 n 형 도핑을 명확하게 보여주는 것이다.

[0052] 또한, field-effect transistor (FET) 방법을 사용하여 SLG//H₂NC_n SAM의 전자 구조를 추가로 특성화하였다. FET 장치의 소스 및 드레인 전극은 패터화된 스텐실 마스크가 있는 Si/SiO₂ 웨이퍼 위에 크롬 (3 nm) 및 금 (60 nm) 금속 층의 순서로 열증착에 의해 제작하였다. 이 위에 PMMA 기관의 그래핀 필름을 금 패턴의 Si/SiO₂ 웨이퍼로 옮겼다. 이후, 기관을 아세톤에 담구어 PMMA를 1시간 동안 제거하였다. 각 그래핀 장치는 게이트 폭과 길이가 각각 100 및 40 μm 인 전자빔 리소그래피에 의해 분리하였다. 마지막으로 불순물, 전하 웅덩이 및 기계적 주름을 제거하기 위해서 그래핀 소자를 저 진공 상태에서 운반 가스 (100 sccm)로 아르곤 분위기에서 5시간 동안 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열로 어닐링 하였다. SLG//H₂NC_n SAM으로 형성된 FET의 구조는 하기 도 6에 나타내었다.

[0053] FET 방법을 사용하면 다음 방정식에 따라 도핑 레벨 n (전하 캐리어 농도) 및 페르미 레벨 E_F 와 밀접한 관련이 있는 전하 중성점 V_{CNP} (Dirac 포인트)를 결정할 수 있다 (Nano Lett. 2010, 10, 490; Nanotechnology 2015, 26, 475202.)

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

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

[0054]

[0055] 여기서 ϵ_0 은 자유 공간 유전율 ($e^2 \text{GeV}^{-1} \text{m}^{-1}$)이다. κ_{ox} 는 게이트 재료의 비 유전율 (300 nm SiO_2 , $\kappa_{ox} = 3.9$)이다. ΔV_{CNP} 는 두께가 d_{ox} ($= 300 \text{ nm}$) 인 유전체에 적용된 게이트 전압의 변화이다. e 는 기본 전하 (C), $\hbar$ 는 변환된 플랑크 상수 (eVs), v_F 는 빛의 속도 (m/s)에 따른 페르미 속도이다.

[0056]

본 발명에서 SAM으로 FET 장치를 제작하고 이를 이용해 V_{CNP} 를 측정하고 E_F 를 도출하였다. 그래핀 (SLG)은 $V_{CNP} > 0$ 을 보였는데, 이는 p형 도핑을 나타낸다 (도 7a). 이론적으로 그래핀만 있다면 $V_{CNP} = 0$ 을 보여야 하나 이는 구리 에칭 및 습식 이송 공정 과정에서 물 분자에 의한 도핑, FET 측정에서 백 게이트에 의한 공기 노출 시간이 길어지기 때문이다. p형 도핑은 라만 분광 분석 결과와 일치했다. 전류-전압 곡선 ($I_{DS}-V_{GS}$)은 각 SAM에서 30개의 서로 다른 접합에서 측정되었다. I_{DS} 와 V_{GS} 는 드레인과 소스 사이에서 측정된 전류와 게이트와 소스에 각각 적용되는 전압에 해당한다. 하기 도 7b에서 확인할 수 있는 바와 같이 SAM이 형성되면 V_{CNP} 는 SAM이 없는 것에 비하여 감소하였으며, 특히 알킬 사슬 길이가 증가함에 따라 점차 감소하여 n 형 도핑을 나타낸다 (도 7c). 이는 라만 분광 분석 (도 1g) 결과와 일치한다. 알킬 사슬의 길이가 길어짐에 따라 패킹은 밀도가 높아져 단위 면적당 질소 원자가 더 많아지고 n 도핑이 향상되고 E_F 가 더 많이 이동한다. 실제로 그래핀의 표면 커버리지와 H_2NC_n SAM의 패킹 안정화 에너지는 $n = 10$ 에서 상당한 전이를 나타내며, 이러한 결과와 일치하며 본 발명자들의 추론을 증명한다 (도 7c). 다른 길이 SAM의 FET 측정 결과는 도 8에 나타나 있다.

[0058] 7. 도핑으로 유도된 gap states (doping-induced gap states)

[0059]

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

[0060]

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

[0061]

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

[0062]

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

[0063]

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

의미한다.

8. S의 시뮬레이션

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

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

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

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

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

표 2

n (H_2NC_n)	Calc. S	Exp. S
4	62.4	30.6
6	50.7	24.9
8	38.8	16.0
10	31.1	11.2
12	29.9	10.6
14	28.6	9.8
16	27.8	8.0
18	27.1	7.8

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

H_2NC_{10} 에서 β^S 의 변화는 긴 알킬 SAM과 짧은 알킬 SAM의 패킹 구조가 다르기 때문인 것으로서, 액체와 같은 SAM이 SC_{10} 에서 고체와 같은 SAM으로 전환된다는 것이 입증된다. 마찬가지로 SLG/H_2NC_n SAM에서는 H_2NC_{10} 이후 패킹 및 표면 커버리지가 점진적으로 변경된다. β^S 의 변화는 직접 터널링에서 호핑으로의 전송 메커니즘의 전환 때문일 수 있다.

또한, 상기의 데이터는 접합부의 열전 성능에 대한 n형 도핑이 유도한 새로운 밴드 갭 구조의 지배적인 효과를 뒷받침하는 것이다. 시뮬레이션 된 S 값의 길이 의존성에 대한 전체적인 경향은 실험적으로 결정된 것과 일치하지만, S의 절대 값에는 편차가 있었다. 이는 다음과 같은 이유로 설명될 수 있다.

(1) 첫째 편차는 단분자 막의 초분자 패킹 (packing) 구조로 인한 복잡성 때문일 수 있다. 앞서 살펴본 식을 보면 S는 단일 분자 시스템에 잘 맞을 수 있는 이상적인 Lorentzian (로렌츠) 모양의 transmission peak를 기반으로 결정되지만, 실제 접합 및 단분자막 내의 분자는 어느 정도 무질서하고 결함으로 인해 로렌츠에서 가우시안

으로 transmission function의 모양이 변할 수 있다. 이것은 E_F 에서 기울기를 줄이고 실험에서 감소된 S 값의 원인이 될 수 있다.

[0076] (2) 둘째 S 에 대한 Γ 의 효과는 무시할 수 없다. $\Gamma = 0.050$ eV 일 때 H_2NC_n SAM에서 $n = 4, 6, 8$ 에 대한 S 값은 각각 43.7, 30.3 및 20.3 $\mu V/K$ 였다. Γ 이 4 배 (0.20 eV까지) 증가했을 때 S 값은 각각 38.8, 26.0 및 19.8 $\mu V/K$ 로 감소했다. 대조적으로, 긴 분자 길이 ($n > 10$)의 경우 S 값은 Γ 의 변동에 크게 의존하지 않았다. 이 결과는 ΔE 가 더 작고 H_2NC_n 의 알케인 사슬 길이가 더 짧기 때문에 S 값이 Γ 의 변화에 따라 더 민감해짐을 나타낸다. 따라서 짧은 분자에서 실험적 S 값과 이론적 S 값 간의 편차는 Γ 의 불확실성을 반영할 수 있다.

[0077] (3) 셋째, EGaIn과 SAM 간에 상단 접촉이 있거나 없음으로 하여 ΔE 에 눈에 띄는 차이가 있을 수 있다 (*Nano Lett.* 2019, 19, 545) 상부 전극에 의한 재 정규화는 접합부에서 사소하지 않을 수 있으며 관찰된 편차의 원인이 될 수 있다. (*Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 216405; *Nat. Nanotechnol.* 2013, 8, 282)

[0079] 9. Au/S 공유결합과의 비교

[0080] 비공유 (SLG/ H_2NC_n) 및 공유 (Au/ SC_n) 접합의 열전 성능은 앵커와 전극 사이의 접촉면에서의 궤도 혼합에 의존하지만, 본 발명에서는 기본 메커니즘이 세부 사항에서 다르다는 것을 최초로 확인하였다.

[0081] Au/ SC_n 시스템의 S 는 chemisorption induced gap states (CIGS)에 의해 좌우되는데, 이는 S-Au와 알케인 사슬의 인접 탄화수소 일부의 궤도 혼합에서 비롯되며, 짧은 알킬 사슬 ($n < 10$)에서는 CIGS가 알케인 사슬의 길이에 의존하며 transmission coefficient를 지배하는 반면에 긴 알케인 ($n > 10$)에서는 중요하지 않다. 이와 대조적으로 SLG/ H_2NC_n 시스템의 열전 성능은 아민 앵커가 유도한 도핑으로 인한 새로운 밴드 갭의 생성에 의해 지배된다.

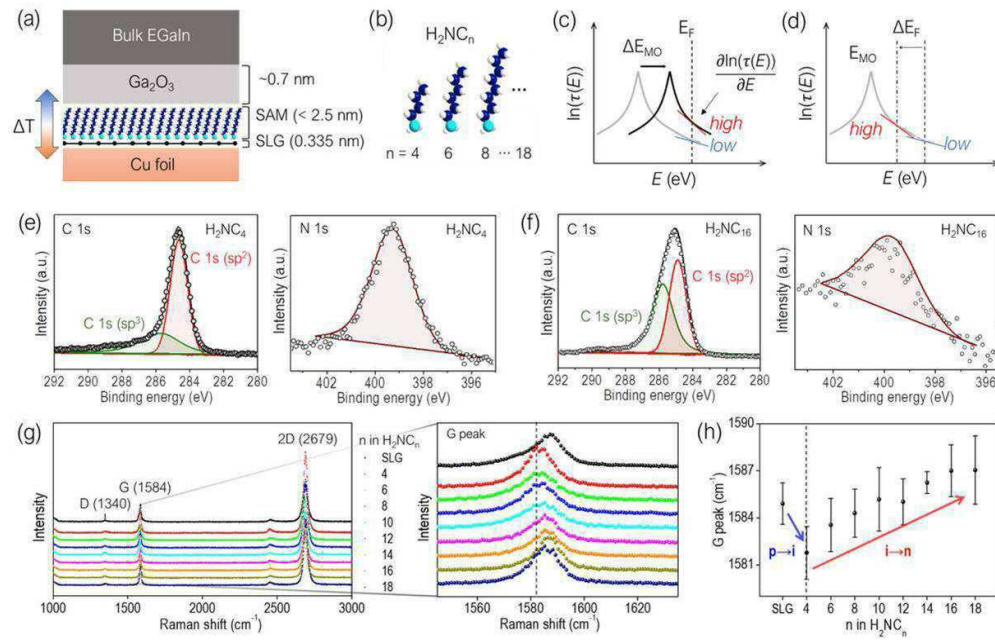
[0083] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따르면 포화 (saturated) 분자의 열전 성능은 단층 그래핀 전극에 의해 향상될 수 있음을 알 수 있으며, 본 발명에 따른 열전 접합체의 경우 실험을 통하여 확인한 결과 비공유 결합의 S 값이 공유 결합의 S 값보다 최대 5배 더 큰 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0084] S 의 향상을 위한 근본적인 메커니즘은 아민 앵커와 그래핀 사이의 비공유 접촉에서 전자 상호 작용에 의해 유도된 n 형 도핑에 기인한다. 물리 흡착으로 유도된 도핑은 단층 그래핀의 페르미 레벨에서 새로운 도핑 유도 궤 상태를 생성하고, 아민 분자의 알킬 사슬 길이는 in-gap 상태가 아닌 단층 그래핀의 페르미 레벨에 상당한 영향을 미치며, 분자 접합의 열전 성능과 길이 의존성을 설명하며, 본 발명에 따른 실시예에서 Mott Formula를 사용한 S 시뮬레이션으로 이러한 메커니즘을 다시 증명 확인하였다.

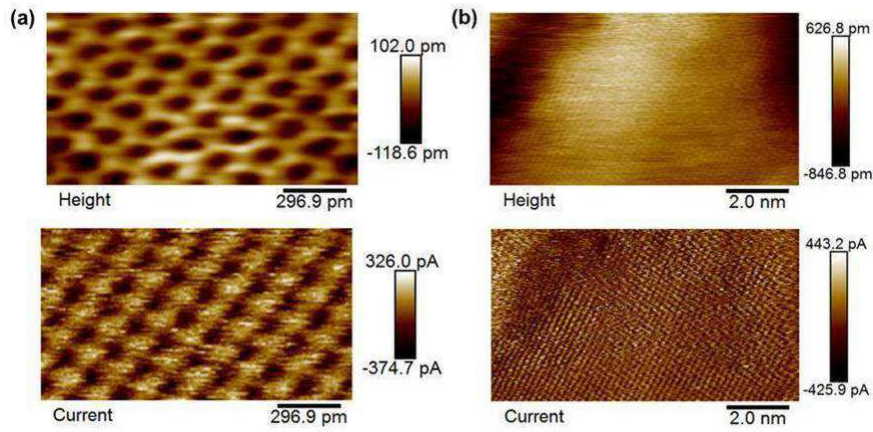
[0085] 본 발명에 따라 분자 규모의 열전 소자에서 분자 전극 접촉에 대한 제어가 포화 분자의 Seebeck 계수를 향상시킬 수 있으며 이에 따라 효율적인 유기 열전 소자를 개발이 가능함을 최초로 제시하는 것이다.

도면

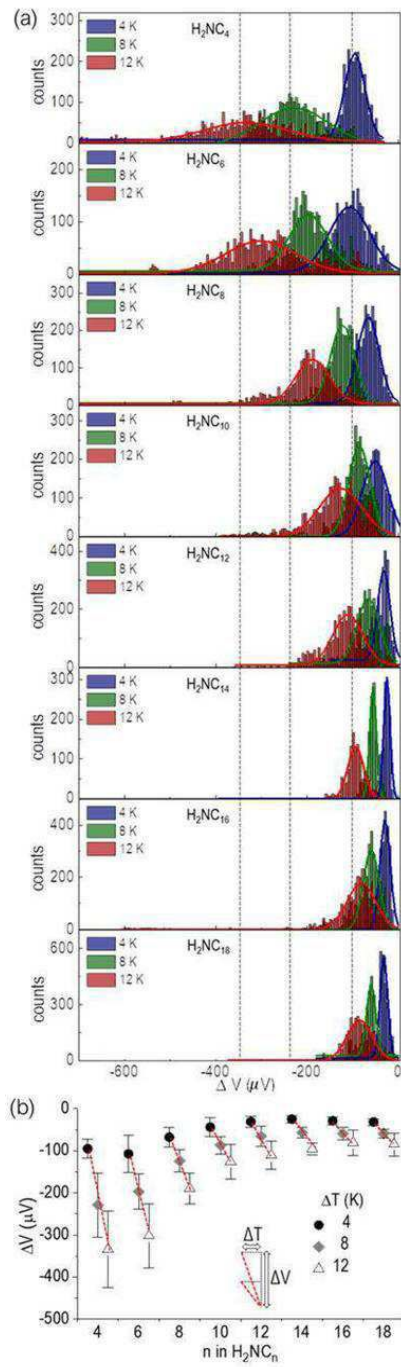
도면1



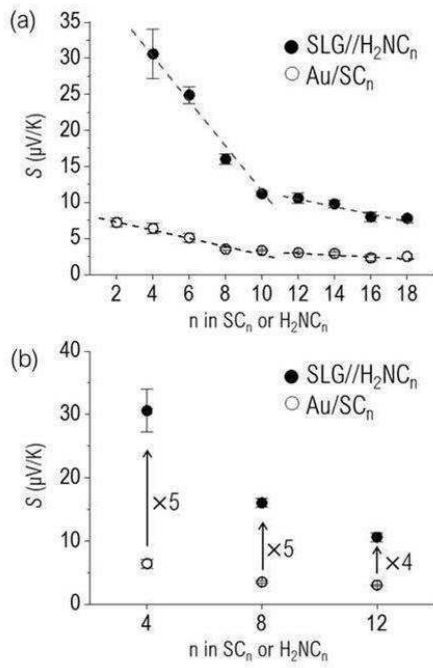
도면2



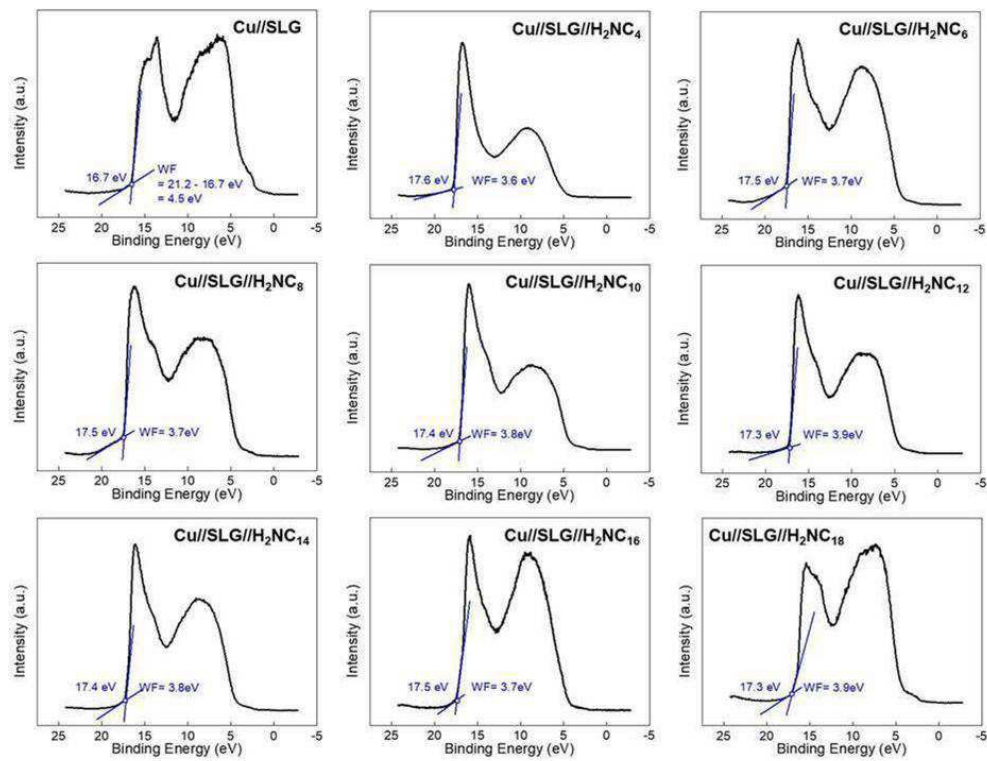
도면3



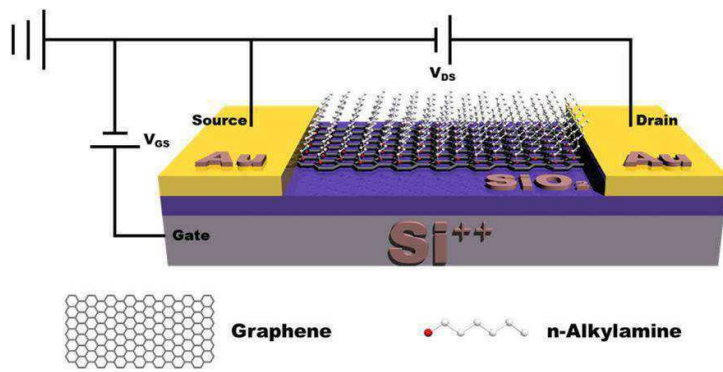
도면4



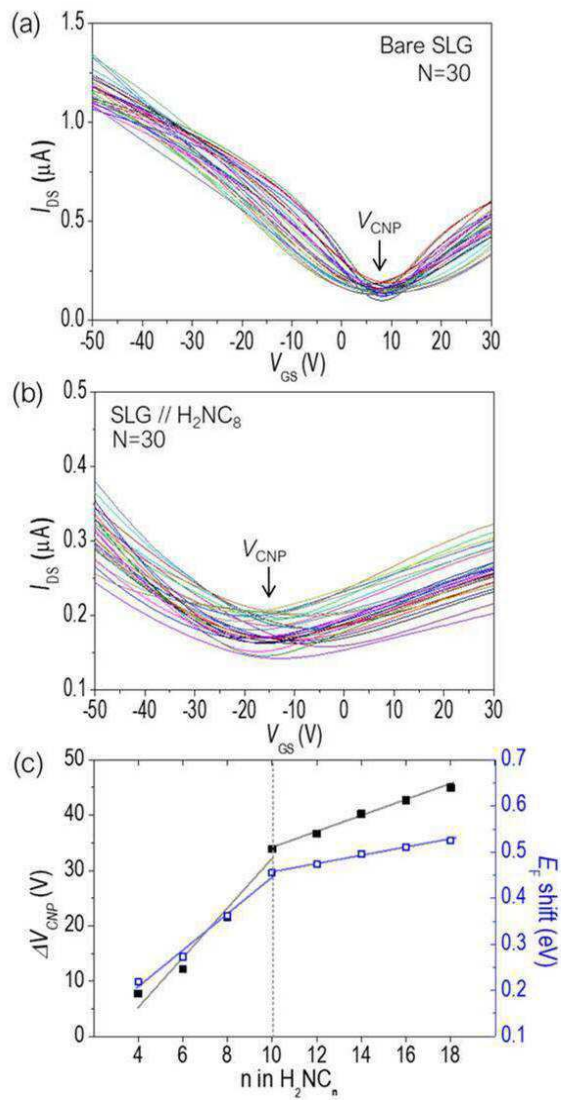
도면5



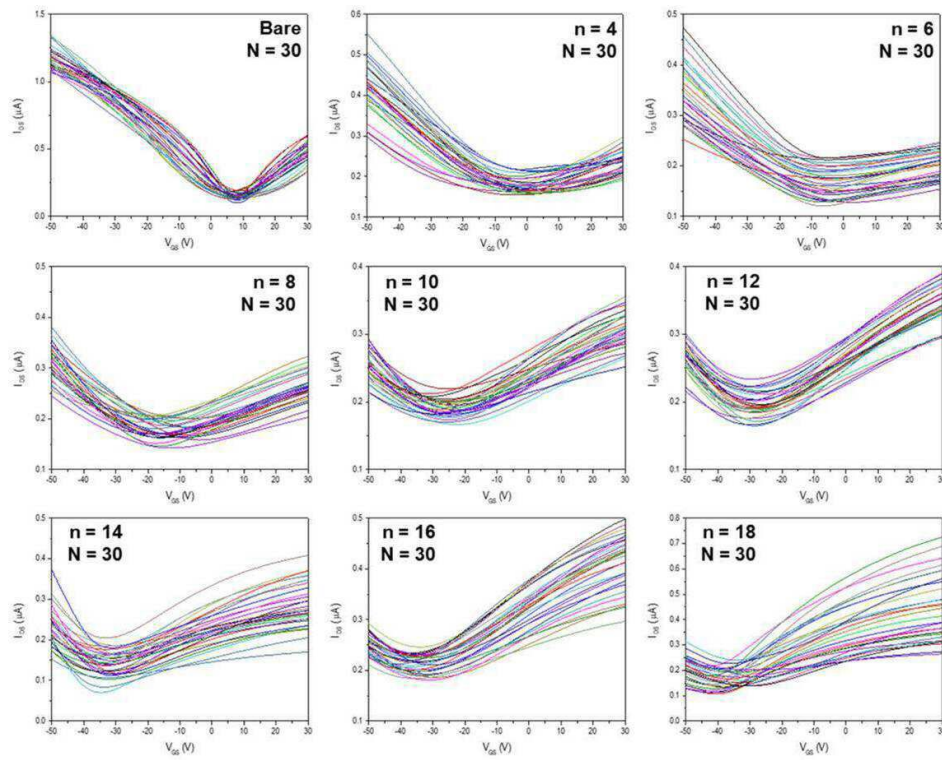
도면6



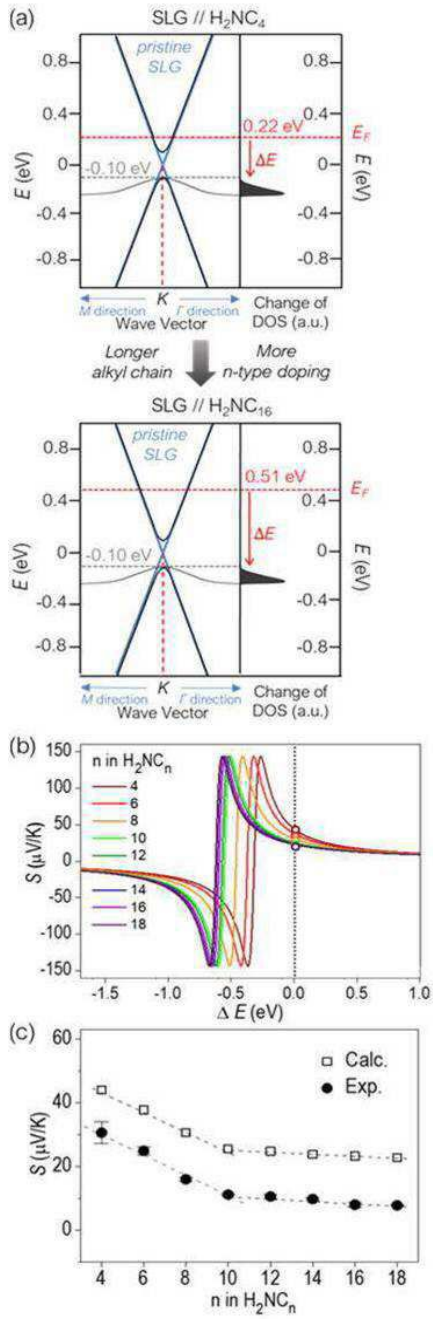
도면7



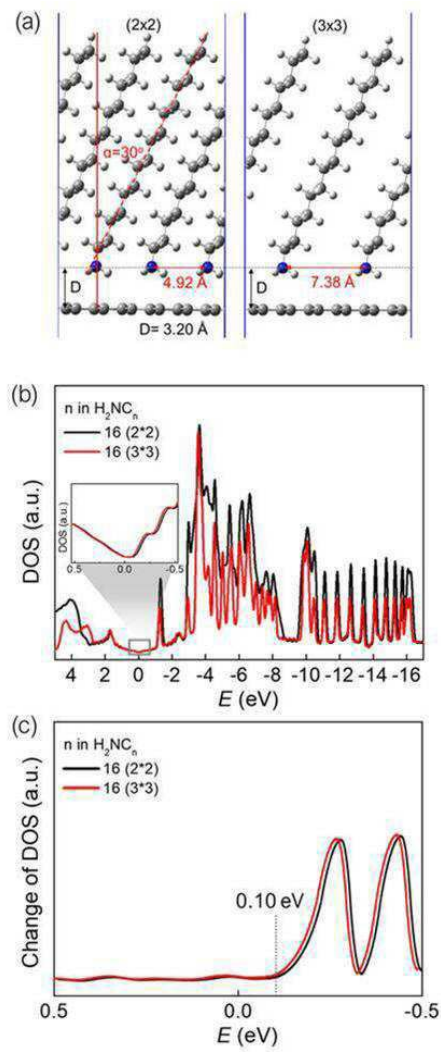
도면8



도면9



도면10



도면11

