

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019 년 10 월 31 일 (31.10.2019) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2019/209039 A1

(51) 국제특허분류:

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 29/861 (2006.01)

(CHO, Soo Jin); 02855 서울시 성북구 고려대로22길 47, 401호, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/004996

(74) 대리인: 정은열 (JUNG, Eun Youl); 06173 서울시 강남구 테헤란로103길 9, 제일빌딩 2층 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).

(22) 국제출원일:

2019 년 4 월 25 일 (25.04.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0048265 2018 년 4 월 26 일 (26.04.2018) KR

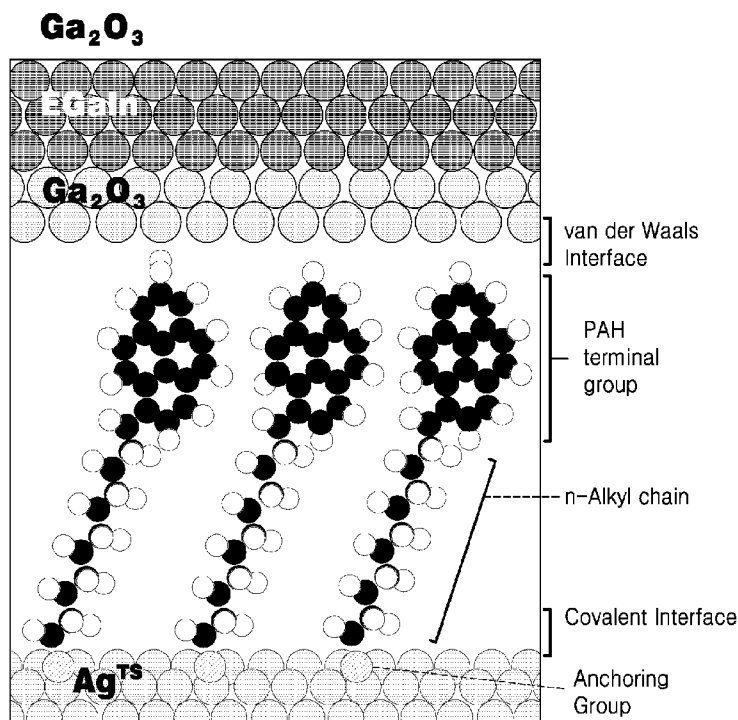
(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 윤효재 (YOON, Hyo Jac); 02830 서울시 성북구 동소문로15길 99, 118동 402호, Seoul (KR). 조수진

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON-BASED COMPOUNDS FOR MOLECULAR ELECTRONIC DEVICE AND MOLECULAR ELECTRONIC DEVICES COMPRISING SAME

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



(57) Abstract: The present invention relates to polycyclic aromatic hydrocarbon-based compounds, for a molecular electronic device, enabling molecular rectification, and molecular electronic devices comprising a molecular layer formed by means of the compounds self-assembled on an electrode. The compounds according to the present invention can realize rectifying properties by being introduced between electrodes and thus enable a high rectification ratio by means of low voltage driving, and thus can be substituted for a silicon-based diode device and, more particularly, can be utilized for a wearable device, Bluetooth, an IoT enabling device and the like which require low voltage driving.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/209039 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

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

(57) 요약서: 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.

명세서

발명의 명칭: 다환 방향족 탄화수소 기반의 분자 전자 소자용 화합물 및 이를 포함하는 분자 전자 소자

기술분야

- [1] 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 전극 상에 자기조립되어 형성된 분자층을 포함하는 분자 전자 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 정보화 산업의 발달에 따라 정보의 저장에 가장 중요한 역할을 하는 컴퓨터 칩이 고집적화되고 있다. 현재의 반도체 소자는 물리적 한계와 생산 비용의 증가로 인해 집적기술에 의한 성능개선의 한계에 도달하고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 하나의 방법으로 분자를 이용한 소자 구현을 위해 상당한 노력을 기울이고 있다.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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 전자 주개 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.

- [7] 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.
- [8] 대부분의 경우에 통계적으로 정류 특성이 입증되지는 않았으며, 설계된 소자 내부 분자의 전자적 구조로 인한 특성이라고 말하기에는 정류비의 크기 ($r^+; r^+ = |J(+V)|/|J(-V)|$, $r^- = |J(-V)|/|J(+V)|$, $J(V)$ A/cm²는 전압 V 에서의 전류 밀도임)가 너무 작고, 또한 복잡한 분자 구조 때문에 정류 특성을 명확하게 입증하기가 어려웠다.
- [9] 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), 풀러렌 (fullerene-C₆₀)과 같이 π 전자가 풍부한 모이어티로 종단된 n-알칸티올레이트 (n-alkanethiolate)을 이용하고, 공유 Ga-In 합금 (EGaIn)과의 접합 기술을 이용하여 정류 소자를 연구하였다.
- [10] 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.
- [11] 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 메커니즘은 몇 가지 실험에 의해 밝혀졌으며, BIPY 및 fullerene-C₆₀의 정류 기준은 여전히 명확하게 밝혀지지 않았다.
- [12] 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. 현재까지, 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.
- [13] 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 상세한 설명

기술적 과제

[14] 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.

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

과제 해결 수단

[16] 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.

[17] [화학식 I]

[18] $R_1-(CH_2)_n-SR_2$

[19] 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.

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

발명의 효과

[21] 본 발명에 따른 화합물은 전극 사이에 도입되어 정류 특성을 구현할 수 있어, 분자 정류 특성을 갖는 분자 전자 소자 내의 유기 소재로서 활용이 가능하고, 특히, 이를 이용하여 정류 특성을 갖는 수직, 수평 구조 형태의 분자 전자 소자 또는 이들이 어레이된 소자를 제작할 수 있다.

[22] 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 산업적으로 유용하게 활용할 수 있다.

[23] 또한, 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.

[24] 또한, 자기 조합 분자막 표면 위에 직접 CAFM (conductive atomic force microscopy)등을 이용한 특성 측정이 가능하여 소재의 근본적인 정류 특성 현상을 직접적으로 측정하고 그 원리를 명확히 규명할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 $Ag^{TS}/SC_{11}PYR/Ga_2O_3/EGaIn$ 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.

- [26] 도 2는 $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11}\text{PYR}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 접합 구조에 대한 $\log|J|$ -V 곡선의 히트맵이며, SC_{11}PYR 의 정류비 평균값은 $\sim 148 \pm 2$ 이다.
- [27] 도 3은 상이한 컨쥬게이션 길이를 갖는 PAH 그룹의 HOMO, LUMO 및 에너지 밴드갭을 나타낸 도면이다.
- [28] 도 4는 $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11}\text{PAH SAM}$ (PAH=BP, PYR, ANT, PHE, NAP)에 대한 XPS 스펙트럼이며, 도 5는 SAM의 C1s 스펙트럼이고, 도 6은 SAM의 S2p 스펙트럼이다.
- [29] 도 7은 $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11}\text{PAH SAM}$ (PAH=BP, PYR, ANT, PHE, NAP)에 대한 물방울과 접촉각을 측정 (5회 측정 평균값)하여 나타낸 이미지이다.
- [30] 도 8은 본 발명에 따른 화합물 (PAH를 말단에 갖는 n-알칸티올)의 SAM에 대한 $\log|J|$ (V) 및 $\log|I|$ 히스토그램이며, 도 9는 해당 $\log|J|$ -V 곡선을 히트맵 형식으로 나타낸 것이다.
- [31] 도 10은 CAFM (conductive atomic force microscopy)을 사용하여 Au 캔틸레버로 형성된 SC_{11}PYR 의 나노 스케일 분자 접합을 설명하는 개략도이고, 도 11은 CAFM 접합부에 의해 측정된 인가전압 (± 1.0 V)의 함수로서의 전류 그래프이다 (회색 영역은 표준 편차를 나타냄).
- [32] 도 12 내지 도 15는 진공, 98 ~ 298 K의 저온에서 $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11}\text{PYR}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 의 전기적 특성 분석 결과로서, 도 12는 ± 1.0 V에서 측정된 J-V trace이고, 도 13은 아레니우스 플롯이며, 도 14는 온도에 대한 $\log|I|$ 플롯이고, 도 15는 말단 그룹을 제외한 -PYR 및 -Fc 정류기의 EGaIn 기반 접합부에 대한 구조적 유사성 (PYR 대 Fc)을 보여주는 것이다.
- [33] 도 16은 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 의 E_F 와 PAH의 E_{MO} (energy of molecular orbital, HOMO 또는 LUMO) 에너지 차이 플롯과 각 PAH 구조에 대한 정류비를 나타낸 그래프이다.
- [34] 도 17 (a)는 HOMO 전도성 분자 접합에 대한 Stark shift (슈타르크 시프트)에 의해 유도된 정류 메커니즘을 보여주는 에너지 수준 다이어그램이고, (b)는 $\text{SC}_{11}\text{PYR SAM}$ 에 대하여 측정된 I-V 트레이스를 Laudauer 식 (1)에 의해 얻어진 시뮬레이션된 값과 비교한 결과이고, (c)는 패널 b의 데이터로부터 시뮬레이션된 결과와 함께 $\text{SC}_{11}\text{PYR SAM}$ 에 대한 $|I|$ - $|V|$ 측정값을 비교한 결과이며, (d) UPS에 의해 추정된 HOMO 및 LUMO 에너지 수준을 시뮬레이션에서 추출된 에너지 수준과 비교한 결과이다.
- [35] 도 18 (a) UPS 측정 및 피팅 데이터로부터 얻은 Stark shift 계수 ($|a|$)와 $|E_F|/V_1$ 값 사이의 상관관계를 나타낸 것이고, (b) PAH의 모델 구조의 분극화 가능성을 나타낸 결과이다 (V_1 값은 -V에서 측정, 분극값은 문헌에서 획득).

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [36] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [37] 본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되고, 분자 정류 특성을 갖는 분자 전자 소자용 화합물 및 이를 포함하는 분자 정류 소자에 관한 것이다.
- [38] [화학식 I]
- [39] $R_1-(CH_2)_n-SR_2$
- [40] 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.
- [41] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 R_1 은 피렌일기 또는 벤조피렌일기 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 상기 R_2 는 수소일 수 있다.
- [42] 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, 상기과 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.
- [43] 또한, 이러한 정류 특성을 규명하기 위하여, 접합 (junction) 구조의 다른 구성 요소를 동일하게 유지하면서 PAH 말단 그룹의 구조를 피레닐기에서 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 의존함을 확인하였다. 또한, Stark effect 현상이 본 발명에 따른 분자 정류의 주요한 요인임을 확인하였다.
- [44]
- [45] 본 발명에 따른 분자 정류 소자의 일 실시예에 의하면, 상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물을 이용하여 $Ag^{TS}/SC_{11}PYR//Ga_2O_3/EGaIn$ 구조를 갖는 자기조립 단층 (SAM) 기반 대면적 접합 구조에서 터널링 전류밀도를 상당한 수준으로 정류한다.
- [46] 하기 도 1에서 보는 바와 같이, 상기 Ag^{TS} 는 TS (template-stripping)로 만들어진 (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, $Ga_2O_3/EGaIn$ 은 Ga_2O_3 층으로 덮힌 공용 갈륨-인듐 합금 전극이고, $//$ 은 반데르발스 상호 작용 영역이다.
- [47] 하기 도 2에서 보는 바와 같이, 정류비의 크기는 $\sim 148 \pm 2$ 로서 극성이 음 ($|J(-V)| \gg |J(+V)|$)이다.

[48]

[49] 또한, 후술하는 실시예에서 본 발명에 따른 화합물이 갖는 정류 특성을 명확히 규명하기 위하여, 다음과 같은 실험 결과를 수행하고 그 결과를 확인하였다.

[50]

(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.

[51]

(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.

[52]

(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 (CAFM)에서 상부 전극이 금으로 형성된 유사한 접합부 구조로 J-V 트레이스를 측정하여 평가하였다.

[53]

(iv) UPS (자외선 광전자 분광기)를 이용하여 PAH 그룹 각각에 대한 HOMO, LUMO 확인 후 PAH 그룹 변화와 정류 관련성을 확인하였다.

[54]

(v) 또한, 정류 특성은 상부 전극과의 계면에서 Ga_2O_3 의 산화 환원 특성에 기인하지 않음을 확인하였다.

[55]

(vi) Stark effect 현상이 본 발명에 따른 분자 정류의 주요한 요인임을 확인하였다.

발명의 실시를 위한 형태

[56]

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.

[57]

[58]

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 $18.2 M\Omega cm$ 이하인 탈이온수)을 사용하여 정제하였다. 고순도 공용 갈륨-인듐 (EGaIn; 99.99 %)을 Sigma-Aldrich에서 구입하여 그대로 사용하였다. 다환방향족 탄화수소를 말단에 갖는 n-alkanethiols은 합성하였으며, 질소 하, $4^\circ C$ 이하에서 보관하였다. 은 박막 (300 nm)을 전자빔 증발기 (ULVAC)로 실리콘 웨이퍼 (직경 100 mm, 1-10 Ωcm , 525 ± 50 micron 두께) 상에 증착시켰다. 광경화성 중합체는 Norland (NOA81)에서 구입하여 그대로 사용하였다.

[59]

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 Ka 및 HeI 소스가 있는 Thermo Thetaprobe에서 수행하였다. 가변 온도에서의 측정은 극저온 프로브 스테이션 (PS-CG2ST, MODUSYS)에서 수행하였다.

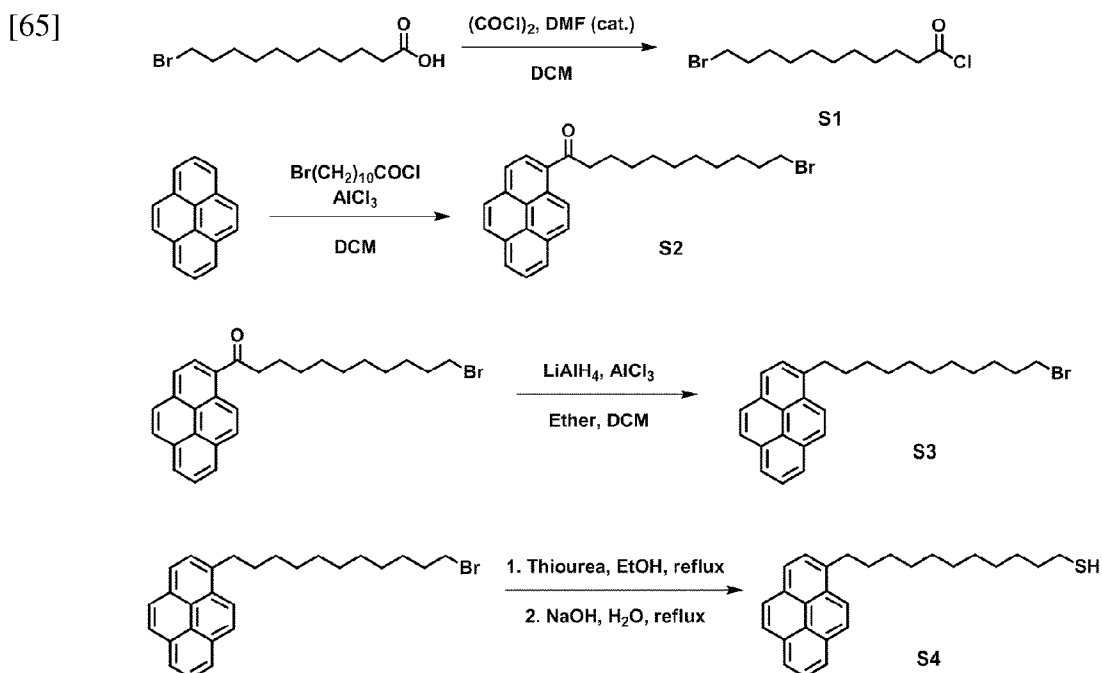
[60]

[61] <합성에 : 폴리시클릭 방향족 탄화수소 (PAH)를 말단에 갖는 n-alkanethiols의 합성>

[62] 합성에 1 : 11-(pyren-1-yl)undecane-1-thiol (S4)의 합성

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

[64] [반응식 1]



[66]

[67] (1) 11-Bromoundecanoyl chloride (S1)의 합성

[68] 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 진공 하에서 제거하였다. 화합물을 정제하지 않고 다음 단계에 사용하였다.

[69]

[70] (2) 11-Bromo-1-(pyren-1-yl)undecan-1-one (S2)의 합성

[71] 상기 S1 및 AlCl_3 (0.60 g, 4.51 mmol)을 10 mL의 무수 DCM에 용해시키고 얼음욕에서 0°C 로 냉각시켰다. 10 mL의 DCM에 용해 된 Pyrene (0.76 g, 3.76

mmol)을 혼합물에 적가했다. 반응물을 0 °C에서 5시간 동안 교반 하고, 반응 혼합물을 얼음 / 물 / Et₂O 혼합물에 부었다. 유기층을 물로 3회 세척하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 조 생성물을 헥산 / DCM (2 : 1)을 용리액으로 사용하는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다. 백색 고체로서 61% 수율로 S2를 수득하였다.

[72] ¹H NMR (CDCl₃, 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).

[73] ¹³C NMR (CDCl₃, 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.

[74] MS (ESI) m/z: [M+Na]⁺ calcd for C₂₇H₂₉BrONa: 471.1300; found: 471.1297.

[75]

[76] (3) 1-(11-bromoundecyl)pyrene (S3)의 합성

[77] 둥근 바닥 플라스크에서, 5 mL의 건조 Et₂O에 용해 된 AlCl₃ (0.77 g, 5.74 mmol)을 건조 Et₂O 중의 LiAlH₄의 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 Et₂O 및 10 mL의 물을 첨가하여 반응을 켜치시켰다. 유기층을 DCM으로 추출하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 조 생성물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피 (용리액 : 헥산 중 10% DCM (v / v))에 의해 정제하여 S3을 60% 수율로 수득하였다.

[78] ¹H NMR (CDCl₃, 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).

[79] ¹³C NMR (CDCl₃, 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.

[80] MS (ESI) m/z: [M+Na]⁺ calcd for C₂₇H₃₁BrNa: 457.1507; found: 457.1503.

[81]

[82] (4) 11-(pyren-1-yl)undecane-1-thiol (S4)의 합성

[83] 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 N₂ 하에서 1시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 N₂ 하에 실온으로 냉각시키고 DCM으로 추출하였다. 합쳐진 유기층을 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 진공 농축시켰다. 조 생성물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피 (용리액 : 헥산 중 20% DCM (v / v), N₂를 10분 동안 버블링시킴으로써 용매를 탈기시킴)로 정제하여 S4를 50% 수율로 수득하였다.

[84] ^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).

[85] ^{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.

[86] MS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{SNa}$: 411.2117; found: 411.2119.

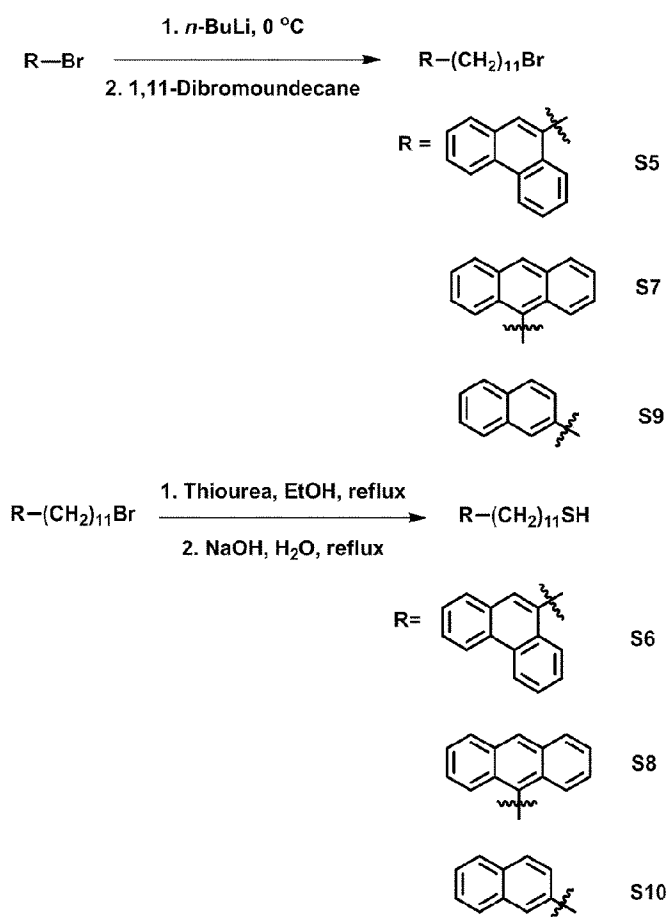
[87]

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

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

[90] [반응식 2]

[91]



[92]

[93] (1) 9-(11-bromoundecyl)phenanthrene (S5)의 합성

[94] 0 °C의 N_2 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 MgSO_4 상에서 건조시키고, 혼합물을 여과하고, 용매를 여액으로부터 증발시켜 생성물을 수득하였다. 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (헥산 : EA = 9 : 1)로 정제하여 S5를 26% 수율로 수득하였다.

- [95] ^1H NMR (CDCl_3 , 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).
- [96] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 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.
- [97] MS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BrNa}$: 433.1501; found: 433.1505.
- [98]
- [99] (2) 11-(phenanthrene-9-yl)undecane-1-thiol (S6)의 합성
- [100] 상기 [반응식 2]에 따라 본 발명에 따른 11-(phenanthrene-9-yl)undecane-1-thiol (S6)를 합성하였으며, 상기 S4의 합성방법에 따라 합성하였다.
- [101] ^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).
- [102] ^{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.
- [103] MS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{SNa}$: 387.2117; found: 387.2119.
- [104]
- [105] 합성예 3 : 11-(anthracen-9-yl)undecane-1-thiol (S8)의 합성
- [106] 상기 [반응식 2]에 따른 단계를 통하여 본 발명에 따른 11-(anthracen-9-yl)undecane-1-thiol (S8)을 합성하였다.
- [107] (1) 9-(11-bromoundecyl)anthracene (S7)의 합성
- [108] 상기 [반응식 2]에 따라 합성하였으며, 상기 S5의 합성방법에 따라 합성하였다.
- [109] ^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).
- [110] ^{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.
- [111] MS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{BrNa}$: 433.1501; found: 433.1505.
- [112]
- [113] (2) 11-(anthracen-9-yl)undecane-1-thiol (S8)의 합성
- [114] 상기 [반응식 2]에 따라 본 발명에 따른 11-(anthracen-9-yl)undecane-1-thiol

(S8)를 합성하였으며, 상기 S4의 합성방법에 따라 합성하였다.

[115] ^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).

[116] ^{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.

[117] MS (ESI) m/z: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{BrNa}$: 387.2117; found: 387.2117.

[118]

[119] 합성예 4 : 11-(naphthalen-2-yl)undecane-1-thiol (S10)의 합성

[120] 상기 [반응식 2]에 따른 단계를 통하여 본 발명에 따른

11-(naphthalen-2-yl)undecane-1-thiol (S10)을 합성하였다.

[121] (1) 12-(11-bromoundecyl)naphthalene (S9)의 합성

[122] 상기 [반응식 2]에 따라 합성하였으며, 상기 S5의 합성방법에 따라 합성하였다.

[123] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °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).

[124] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °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.

[125]

[126] (2) 11-(naphthalen-2-yl)undecane-1-thiol (S10)의 합성

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

[128] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °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=8.4Hz); 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).

[129] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °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.

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

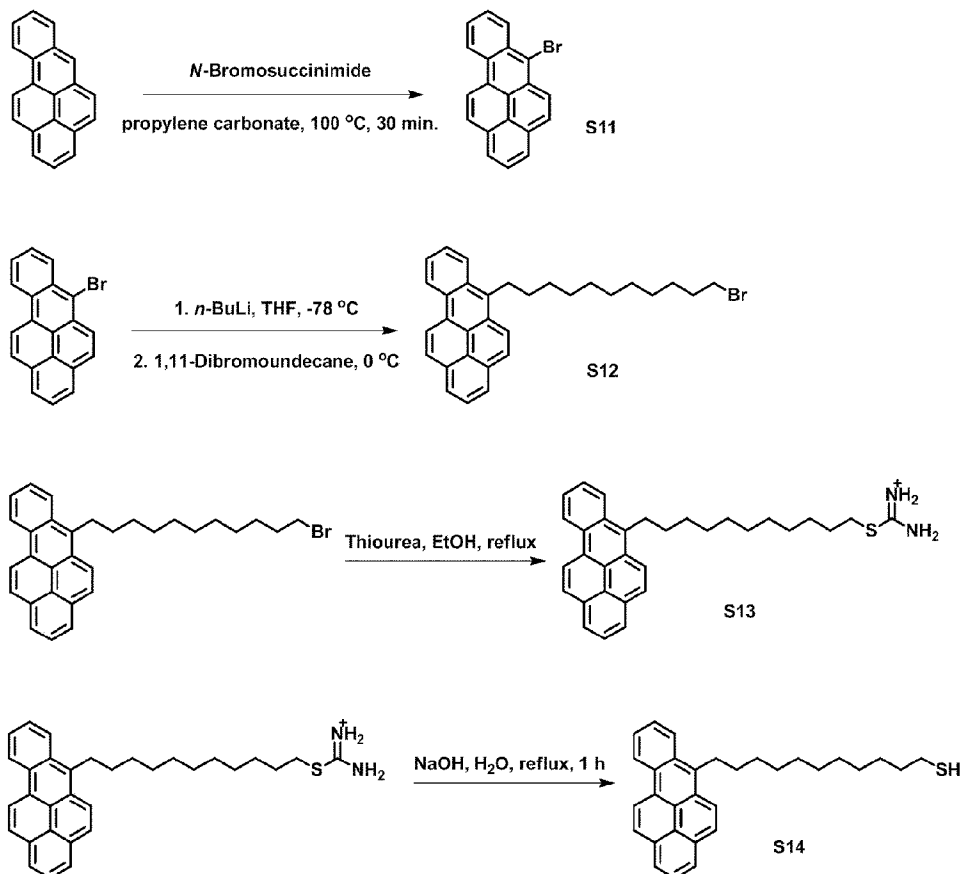
[131]

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

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

[134] [반응식 3]

[135]



[136]

[137] (1) 6-Bromobenzo[a]pyrene (S11)의 합성

[138] 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 30분간 유지하고 같은 양의 물을 첨가하였다. 생성물을 DCM으로 추출하고 잔류 용매를 증발시켰다. 조 생성물을 아세톤으로부터 재결정화시켜 정제하고, EtOH로 세척하여 S11을 77% 수율로 수득하였다.

[139] ¹H NMR (CDCl₃, 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).

[140] ¹³C NMR (CDCl₃, 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.

[141] MS (ESI) *m/z*: [M] calcd for C₂₀H₁₁Br: 330.0044; found: 330.0040.

[142]

[143] (2) 6-(11-Bromoundecyl)benzo[a]pyrene (S12)의 합성

[144] 화합물 S12는 상기 S5에 대해 기술된 합성 절차에 따라 합성하였으며, 화합물을 정제하지 않고 다음 단계에 사용하였다.

[145] ¹H NMR (CDCl₃, 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).
- [146] ^{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.
- [147]
- [148] (3) 11-(Benzo[a]pyren-6-yl)undecane-1-thiol (S14)의 합성
- [149] 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 ($\text{DCM} \rightarrow \text{DCM}$ 중 50% MeOH (v / v))로 정제하여 순수한 thiouronium 염을 41% 수율로 수득하였다.
- [150] thiouronium 염 (0.054 g, 0.096 mmol)의 20 mL의 무수 EtOH 용액을 환류시키고, NaOH (7 mg, 0.19 mmol)의 수용액을 상기 용액에 첨가하고, 상기 반응 용액을 N_2 하에 1시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 N_2 하에 실온으로 냉각시키고 DCM으로 추출하였다. 합쳐진 유기층을 Na_2SO_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.
- [151] ^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).
- [152] ^{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.
- [153] MS (ESI) m/z: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{S}$: 461.2279; found: 461.2272.
- [154]
- [155] 실시예 : 자기조립 단분자층 (SAM) 및 $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11}\text{PYR}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 접합(Junction) 구조의 제조
- [156] 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 10분 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.

[157] 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.

[158]

[159] 실험에

[160] (1) 하기 도 4는 Ag^{TS}/SC₁₁PAH SAM (PAH=BP, PYR, ANT, PHE, NAP)에 대한 XPS 스펙트럼이며, 하기 도 5는 SAM의 C1s 스펙트럼이고, 도 6은 SAM의 S2p 스펙트럼이다.

[161] 또한, 하기 [표 1]에 Ag^{TS}/SC₁₁PAH SAM에 대한 XPS 분석 및 접촉각 측정 결과를 나타내었다.

[162] [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

[163]

[164] SAM의 구조는 X 선 광전자 분광법 (XPS)으로 분석하였으며, 스펙트럼은 각각의 SAM에서 탄소 및 황 원소의 존재를 나타내며 (하기 도 4), 하기 도 5의 C1s에 대한 고해상도 스펙트럼의 디콘볼루션에서 sp³와 sp² 탄소의 비율을 비교할 수 있다. 실험 원자비는 sp³ 피크의 면적 대 sp² 피크의 면적의 비로 결정하고, 이론적 원자비는 각 화합물에서 sp² 탄소의 수 대 sp³ 탄소의 수의 비로 계산한 것이다. 상기 [표 1]에서 확인할 수 있는 바와 같이, SC₁₁PAH (PYR)의 C1s 스펙트럼은 이론 값 (1.5)과 비슷한 ~ 1.6 원자 비를 보였다.

[165] 하기 도 6에서 분자에 대한 S2p의 스펙트럼은 ~ 163.0 eV 및 ~ 161.8 eV에서 spin-orbit doublet을 보였으며, 이는 Ag에 공유 결합된 티올레이트의 존재를 나타내는 S2p_{1/2} 및 S2p_{3/2}에 상응하는 것이다. 산소 (O1s)는 산화물이나 표면에 갇혀있는 물 분자 때문이다.

[166]

[167] (2) 또한, 접촉각 측정을 통하여 SAM 특성을 확인한 결과 (상기 [표 1] 및 하기 도 7), 모든 각각의 SAM은 접촉각 (θ)은 87° ± 5°로서, 서로 크게 구별되는 값을 나타내지는 않았다.

[168]

[169] (3) 하기 도 8은 본 발명에 따른 화합물 (PAH를 말단에 갖는 n-알칸티올)의 SAM에 대한 $\log|J(V)|$ 및 $\log|r-l|$ 히스토그램이며, b)는 해당 $\log|J|$ -V 곡선을 히트맵 형식으로 나타낸 것이다.

[170] 하기 [표 2]는 $Ag^{TS}/SC_{11}PAH//Ga_2O_3/EGaIn$ 접합 (junction)에 대한 전기적 특성 결과이다 (8-15 junctions 및 336-630 J-V traces).

[171] [표2]

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

[172]

[173] 하기 도 8 내지 도 9에서 보는 바와 같이, 벤조피레닐 (BP-), 피레닐 (PYR-) 말단 n-알칸티올레이트는 J에서 명백한 비대칭 특징을 나타내는 반면에, 페나트렌일 (PHE-), 안트라센일 (ANT-) 및 나프틸 (NAP-) 말단 n-알칸티올레이트는 그렇지 않았다.

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

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

[176]

[177] (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, 피레닐 p-타입의 유기 잔기라고 가정하면, $PYR // Ga_2O_3$ 상부 - 계면은 p-n 접합과 유사할 수 있어 정류가 일어날 수 있다.

- [178] 이를 확인하기 위하여 CAFM (conductive atomic force microscopy)을 사용하여 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 상부 전극을 Au 캔틸레버로 대체하고 (하기 도 10), $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11}\text{PYR}/\text{Au}$ cantilever 접합 (junction)에서의 J-V trace와 r 의 히스토그램을 보여준다 (하기 도 11).
- [179] EGaIn 접합의 것과 비슷한 크기의 r ($r_{\text{mean}} = \sim 79 \pm 2$)의 큰 값이 기록되었으며, 이는 CAFM 접합이나, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 상부 전극으로 제한되지 않고 접합 내부의 SC_{11}PYR 분자에 기인한다는 것을 의미한다. CAFM 시스템에서 정류의 반대 극성은 EGaIn 및 CAFM 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.
- [180]
- [181] (5) 또한, 전극-분자-전극 접합의 형성에 의해 생성된 원자적 장벽은 바이어스의 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.
- [182] SC_{11}Fc 를 사용한 이전 연구는 저온에서 J-V 측정을 통해 실험적으로 이를 증명하였다. $\text{SAM} // \text{Ga}_2\text{O}_3$ 반데르발스 (van der Waals) 계면에서 Fc의 HOMO ($E_{\text{HOMO}} = \sim 5.0 \text{ eV}$, 0 V에서)와 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 의 E_F (0 V에서 $\sim 4.3 \text{ eV}$) 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.
- [183] 본 발명에서도 저온 실험을 수행하기 위하여 저온 프로브 스테이션에서 실험을 수행하고, 진공 상태 ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$)에서 액체 질소를 사용하여 온도를 낮추고 가변 온도 (98-298 K)에서 J-V 측정한 결과, 놀랍게도 PYR에 대한 $J (+V)$, $J (-V)$ 및 r 값은 온도 범위에 따라 크게 변하지 않았다 (하기 도 12 내지 도 14).
- [184] 결국 하기 도 12 내지 도 14에서 보는 바와 같이, PYR- 및 Fc- 기반 접합 구조는 각각 말단 그룹이 PYR 대 Fc인 것을 제외하고는 구조적으로 동일함에도 불구하고, SC_{11}PYR 이 갖는 정류는 호핑 (hopping) 프로세스가 관여하지 않는다는 것을 알 수 있다.
- [185]
- [186] (6) 다음으로 본 발명에서 SC_{11}PYR 정류 특성을 보다 명확히 규명하기 위하여 말단 PAH 그룹을 달리하여 실험을 수행하고, 하기 도 3에서 보는 바와 같이 벤조피레닐 (BP), 페레닐 (PYR), 안트라센일 (ANT), 페난트렌일 (PHE), 나프틸 (NAP)로 다양하게 변화시켰다.
- [187] 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.

- [188] 하기 도 16은 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 의 E_F 와 PAH의 E_{MO} (분자궤도에너지, HOMO 또는 LUMO) 에너지 차이 ($E_F - E_{MO}$)를 보여주는 것으로서, 전반적으로 LUMO가 아닌 HOMO가 E_F 에 근접해 있었고 $E_F - E_{MO}$ 의 값이 $\sim 1.9 \text{ eV}$ 보다 작아지기 전에는 정류가 발생하지 않으므로, 이 결과는 E_F 에 대한 HOMO 준위가 중요함을 의미한다.

[189]

- [190] 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.

- [191] 따라서, 본 발명에 따른 다환 방향족 탄화수소 (PAH)를 말단에 갖는 화합물은 분자 정류 소자에 유용하게 활용할 수 있고, 현재 반도체 소자의 집적기술에 의한 성능개선의 한계를 해소할 수 있다.

- [192] 또한, 정류가 열적으로 활성화된 호핑이 아닌, 순수한 터널링에 기인한다는 점을 규명하고, CAFM에 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.

[193]

- [194] (7) 또한, 이러한 SC || PAH 접합부의 정류를 보다 자세히 확인하기 위하여, 본 발명의 발명자들은 하기 Landauer 식 (1)을 고려하였다.

- [195]
$$I = \frac{2e}{h} \int_{-eV/2}^{eV/2} T(E, \epsilon, \Gamma) dE$$

- [196] 오프-공진 터널링 (off-resonant tunneling), zero temperature를 가정하고, 다른 PAH 그룹에 걸쳐서 단일층 내부에서의 상호 작용에서 유의한 차이는 없다고 가정하였으며, 식 (1)에서 e 는 전하의 기본 단위이고, h 는 플랑크 상수이고, V 는 인가 전압이다. 단일 전자 레벨을 통한 전달을 고려함으로써, 하기 식 (2)에 나타난 바와 같이, 전달 함수 $T(E, \epsilon, \Gamma)$ 는 단일 Lorentzian으로 가정되며, 에너지 (E), 분자 에너지 수준 (ϵ) 및 분자-전극 커플링 강도 (Γ)에 의존한다.

- [197]
$$T(E) = \frac{\Gamma^2/4}{(E - \epsilon - \alpha eV)^2 + \Gamma^2/4}$$

- [198] 전달 함수에서 α 는 외부 바이어스 하에서 전극 화학 포텐셜에 대한 분자 수준의 이동을 제어하는 무차원 상수이고, 바이어스 적용시에 1차원 변형 (선형 Stark shift)에 근사하다. $\alpha = 0$ 인 경우, 분자 에너지 레벨은 인가된 바이어스에 의해 전극 화학 포텐셜이 상대적으로 변하지 않으며, 정류 특성이 없다 (하기 도 17의 a). $\alpha < 0$ 인 경우, 분자 에너지 준위는 EGaIn 상부 전극 화학 포텐셜에 고정되어 정류를 일으키는 경향이 있다 (하기 도 17의 b). $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 팁이 Ag^{TS} 기관에 대해 음으로 바이어스 될 때, PAH의 분자 에너지 레벨 (HOMO)은 증가하고, 결과적으로 HOMO 공명 피크의 더 큰 부분은 바이어스 윈도우에 들어가는 반면, 양의 팁 바이어스에서는 바이어스 윈도우 내의 HOMO 피크의 부분이 현저히 감소하여 낮은 전류가 발생한다.
- [199] 측정된 화합물은 모두 큰 HOMO 및 LUMO 갭 ($\sim 8 \text{ eV}$)의 알킬 백본 (n-undecanethiolate)을 가지며 n-알킬 사슬은 PAH를 바닥 전극의 E_F 에서 전자적으로 분리하고, PAH의 프론티어 오비탈로부터 전달 함수에서 분자 공명 에너지를 얻는다. 실제로, SC_{11}PYR 분자의 DFT 계산에서 HOMO와 LUMO가 PYR 그룹에 위치한다는 것을 확인하였다. 식 (1)과 (2)를 사용하여 우리는 I-V 트레이스와 적합한 실험 데이터를 시뮬레이션하였으며, 전류의 절대값보다는 정류 동작의 피팅에 초점을 맞추어 α , ϵ , Γ 의 피팅값을 추출하였다. 초기 상부 전극의 E_F 에 가장 가까운 PAH의 오비탈 에너지에서 정점을 이루는 단일 Lorentzian으로 모델링된 전달 함수를 취하였다. 광 밴드갭 분석과 결합된 자외선 광전자 분광 분석 (UPS) 분석은 HOMO는 PYR 및 BP 분자에 대해 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 의 E_F 에 근접한 반면, LUMO는 NAP, PHE 및 ANT 분자에 대해 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ 의 E_F 에 근접하다는 것을 보여주었다.
- [200] 도 17의 b는 PYR에 대한 예시적인 피팅 결과를 도시한 것으로서, I-V 곡선에서 실험적으로 측정된 비대칭 특성은 +V의 높은 바이어스 체계에서의 전류 거동을 제외하고는 시뮬레이션된 것과 대략적으로 일치하였으며, 도 17의 c에서 보는 바와 같이 +V의 높은 바이어스 체계에서의 전류 증가는 I_{H} 의 회귀에 기인한다. 그러나 단일 Lorentzian 모델은 이것을 설명하지 못했기 때문에 HOMO뿐만 아니라 LUMO가 전하 터널링에 관여해야 하는 것을 결론 내리고, double Lorentzian 모델로 보정된 전달 방정식을 사용하여 시뮬레이션과 피팅을 반복한 결과, 하기 [표 3]에서 요약된 바와 같이 모든 분자 화합물에 대해 더 잘 맞는 결과를 얻을 수 있었다.

[201]

[표3]

PAH	α	$E_{F-\epsilon_{HOMO}}$ (eV) ^a	$E_{F-\epsilon_{LUMO}}$ (eV) ^b	$E_{F-\epsilon_{HOMO}}$ (eV) ^c	$E_{F-\epsilon_{LUMO}}$ (eV) ^c	Γ_R (eV) ^c	Γ_L (eV) ^d
BP	-0.4	1.2	1.9	0.65	1.25	0.035	0.003
PYR	-0.4	1.4	2.1	0.7	1.35	0.050	0.003
ANT	-0.08	1.9	1.3	1.0	0.9	0.020	0.003
PHE	-0.06	2.4	1.7	1.3	1.2	0.025	0.003
NAP	-0.03	2.1	2.1	1.3	1.25	0.025	0.003

[202] a : 자외선 광전자 분광법 (UPS)으로 측정.

[203] b : UPS에 의해 측정된 HOMO 에너지에 광학 갭을 추가하여 추정.

[204] c : 실험적으로 측정된 I-V 트레이스를 Landauer 공식 (식 1)과 이중 Lorentzian 모델 기반의 전달 함수로 피팅한 것에서 얻음.

[205] d : 모든 분자는 동일한 S-Ag 계면을 갖고, 동일한 Γ_L 값을 사용함.

[206]

[207] SC₁₁PAH의 정류 특성은 위에서 가정한 바와 같이, 슈타르크 시프트 (Stark shift) 파라미터 (α)에 의존했다. 또한, 추가 시뮬레이션 연구에서도 $\alpha = 0$ 을 유지하면서 Γ 값을 변화시키더라도 정류가 발생하지 않는다는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 PYR과 BP의 높은 정류비가 분자 공명 에너지의 이동에 기인하는 것으로 볼 수 있고, 접합부 측정값으로부터 추출된 분자 공명 에너지는 UPS로 측정된 동일한 SAM의 것과 크게 교란되어 HOMO-LUMO 갭을 크게 감소시켰다 (도 17의 d). 전하 수송에 의한 이러한 갭 감소는 분자 터널 접합부에서 종종 관찰되는 영상 전하 영향 (image charge effect)에 의해서 설명될 수 있다. 먼저, 실제 분자 접합부에 대한 전달 함수는 모델링에서 가정된 것처럼 완벽한 Lorentzian의 형태를 갖지 않으며, 또한, 인가된 바이어스에 대한 분자 공진 에너지의 의존성은 슈타르크 시프트에 대해 순전히 선형일 수 없다. 그리고, 인가된 바이어스는 분자 궤도 형상에 영향을 줄 수 있어 분자 레벨의 전극에 대한 결합 강도의 변화를 가져온다.

[208] 또한, 본 발명에서 시뮬레이션의 타당성을 검증하기 위하여 두 가지 별도의 비교 실험을 수행하였다. 먼저, 시뮬레이션에서 α 값의 극성이 데이터를 합리화하는 것과 관련이 있는지 확인하기 위하여 동일한 크기의 반대 극성 α 값으로 I-V 시뮬레이션을 반복하였으며, 그 결과 α 값의 극성 변화는 정류 방향을 반대로 하고 실험 결과와 일치하지 않았다. 다음으로 HOMO와 LUMO 보다 PAH의 HOMO와 HOMO-1에 기반한 이중 Lorentzian 모델이 실험 데이터에 적합할 수 있는지 확인하기 위하여 DFT 계산에서 HOMO와 HOMO-1을 사용하여 I-V 시뮬레이션을 반복하였으며, 그 결과 HOMO 및 HOMO-1을 전달 함수에 포함시키면 정류가 발생하지 않고 실험 데이터에 적합하지 않은 것으로

나타났다.

- [209] 슈타르크 시프트 (Stark shift) 현상은 전달함수에서 설명한 바와 같이 인가된 바이어스에서 E_F 에 대한 ϵ 의 에너지 오프셋의 변화와 동일하다. 터널링 장벽의 관점에서 외부 전계의 부재 및 존재시 터널링 장벽 높이의 상대적 비교는 접합부에서의 비대칭 정도 (정량적으로 α 로 정의됨)로 변환되어야 한다. 따라서, 전이전압분광법 (TVS)으로 측정된 J-V 트레이스를 분석하여 분자 에너지 공명의 슈타르크 시프트 (Stark shift)을 평가하였다. 전달 함수가 Lorentzian 형식으로 설명될 수 있을 때, TVS는 분자 전자 공학에서 유용한 분광 도구이며, 파울러-노르드하임 (Fowler-Nordheim) 플롯에서 얻은 최소 전압인 전이 전압 (transition voltage, V_t) 측정을 통해 작동 중 효과적인 분자 공진 에너지를 조사할 수 있다. V_t 는 $|e-E_F|$ 에 비례하고 ($|e-E_F| \gg V_t$), 여기서 비례 상수는 비대칭 인자 α 와 관련된다. 따라서 V_t 에 대한 $|e-E_F|/e$ 의 상대적 비율은 접합의 대칭/비대칭을 나타낼 수 있으며, 대칭 접합은 $|e-E_F|/e = V_t$ 를 나타낸다. 하기 도 18의 a에서 α 값의 함수로서 실험적 (UPS) 및 피팅 데이터로부터 추정된 $|e-E_F|/V_t$ 값의 플롯은 비정류 PAH에서 정류 PAH로의 $|e-E_F|/V_t$ 의 증가된 비율 (실험 데이터와 피팅 데이터 각각 ~ 4.2 및 ~ 2.5)이 $\alpha(\sim 5.0)$ 값과 함께 상관 관계가 있음을 보여준다. 이는 α 가 큰 분자의 분자 에너지 준위가 한정된 바이어스 전압에 의해 기질 (Ag^{TS}) 화학 포텐셜로 이동되어 V_t 가 작고 $|e-E_F|/V_t$ 값이 커짐을 나타낸다. Stark shift와 관련이 있는 유기 분자의 화학적 특성 유형에 관해서는 거의 밝혀지지 않았지만 양자점과 같은 다른 나노 물질에서의 Stark effect와 관련된 다른 연구는 물질의 분극화 가능성을 고려하였다. 단일 CdSe 양자점 (반경 ~ 4 nm)에서의 양자-한정 슈타르크 Stark effect는 광여기에서 기인하는 높은 분극 가능한 여기 상태에 의하여 정의된다. 이러한 점에서 직관적으로 분극 가능한 PAH는 바이어스 적용시 전극의 재분배가 더 많아지고 접촉하는 전극과의 정전기 상호 작용이 강해지므로 더 큰 Stark shift가 발생한다. 실제 도 18의 b에서 보는 바와 같이 PAH의 모델 구조의 분극에 대한 $|a|$ 플롯은 두 값 사이에 근사적인 상관관계가 있음을 보여주며, 이는 Stark shift-유도 정류에서 분극화의 역할을 암시한다.

- [210] 컨쥬게이션 길이가 PYR에서 BP로 더 증가할 때 정류비에서 3 배만큼 약간 감소하였다. 이는 반대 극성 바이어스에서의 오비탈 에너지의 비대칭 전하 분포의 정도 또는 PAH 터미널 그룹과 EGaIn 상부 전극 사이의 거리의 변화 때문이다. 또한, 페닐 고리가 ANT에 첨가되어 PYR을 형성할 때 상당한 정류가 일어났으며, 이는 구조 변경으로 인한 전자 구조의 변화 때문이다. 또한, UPS 데이터는 ANT ($|e_{HOMO}-E_F| = \sim 1.9$)에서 PYR (~ 1.4)로의 구조 변화에 따라 EGaIn의 E_F 에 대한 HOMO의 에너지 오프셋이 약 36% 감소하는 것을 나타낸다. 감소된 에너지 오프셋은 보다 접근하기 쉬운 분자 궤도 에너지 상태와 그에 따른 주목할만한 정류를 나타내었으며, 또 다른 정류 PAH 인 BP 분자는 비정류성 ANT 분자와 비교하여 감소된 에너지 오프셋 값 (~ 1.2)을 보인 반면, 다른

비정류성 PAH인 PHE 및 NAP 분자는 ~2.4 및 ~2.1의 비교적 큰 에너지 오프셋 값을 보였다.

- [211] 최근에 다른 연구 그룹에서도 높은 정류율을 달성할 수 있는 요인으로 Stark effect임을 제시하였으며, 이 연구에서 이론적으로 Stark effect가 ± 1.5 V의 n-알칸티올레이트에서 ~500까지의 상당한 정류율을 유도할 수 있음을 제시하였으나, 실험 결과는 CAFM이 상이한 길이 (SC_n , $n = 7, 8, 9, 10, 12$)의 n-알칸티올레이트에 대한 터널링 전류를 측정한 결과 ~1.5의 다소 낮은 정류율을 나타냈으며, 이러한 실험적 결과와 계산 결과의 현저한 차이는 실제 Stark effect 스크리닝이 이상적이지 않은 분자-전극 접촉에 기인하는 것이다. 본 발명에서는 n-알칸티올레이트 종결된 PAH의 구조를 제어하는 화학적 수단에 의해서 약 170 ~ 740 mV까지의 Stark effect에 의해 유도된 현저히 높은 정류가 달성될 수 있음을 입증하였다.

- [212] 결국, 본 발명은 분자 에너지 공명의 Stark shift를 제어하여 현저한 정류비를 갖는 탄화수소계 분자 다이오드를 만드는 화학적 수단을 입증하였으며, 대면적 분자 터널 접합에서의 정류 기능이 Stark effect에 기인하는 것을 확인하였으며, 구조적으로 단순한 PAH의 미세 조정 가능성과 결합 길이를 변화시켜서 Stark effect 현상을 찾아내었다. 많은 분자 수준의 소자에서 Stark effect와 관련된 요인을 찾아내는 것이 매우 어려운 점을 감안할 때 본 발명에서의 결과는 분자 접합에서의 Stark effect의 메커니즘을 도출한 것으로 판단할 수 있다. 이러한 결과를 통하여 Stark 효과의 제어를 통하여 PAH를 넘어 다양한 분자 소자 및 시스템을 설계하고 구현할 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

- [213] 본 발명에 따른 화합물은 전극 사이에 도입되어 정류 특성을 구현할 수 있어, 분자 정류 특성을 갖는 분자 전자 소자 내의 유기 소재로서 활용이 가능하고, 특히, 이를 이용하여 정류 특성을 갖는 수직, 수평 구조 형태의 분자 전자 소자 또는 이들이 어레이된 소자를 제작할 수 있다.
- [214] 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 산업적으로 유용하게 활용할 수 있다.
- [215] 또한, 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.
- [216] 또한, 자기 조합 분자막 표면 위에 직접 CAFM (conductive atomic force microscopy)등을 이용한 특성 측정이 가능하여 소재의 근본적인 정류 특성 현상을 직접적으로 측정하고 그 원리를 명확히 규명할 수 있다.

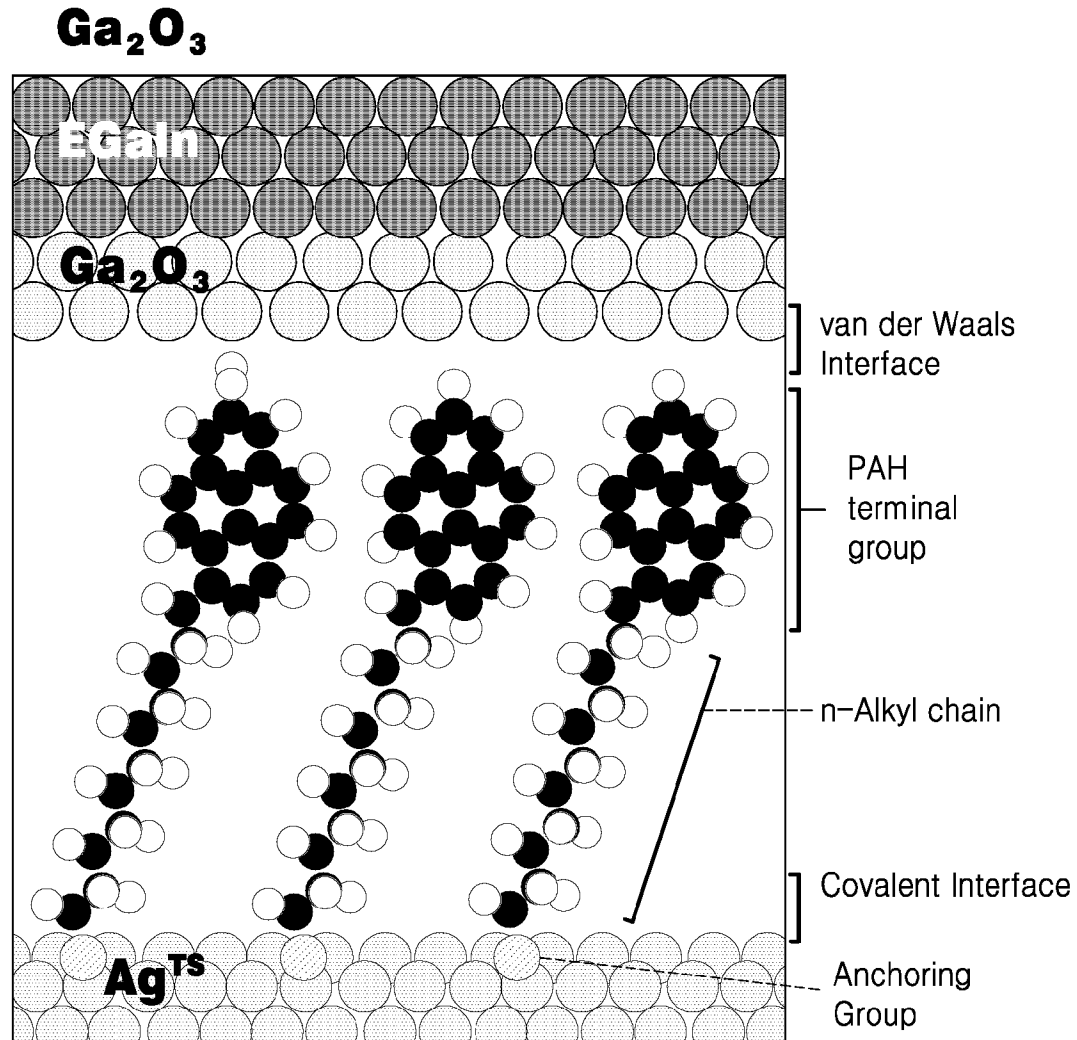
청구범위

- [청구항 1] 하기 [화학식 I]로 표시되는 분자 전자 소자용 화합물:
 [화학식 I]

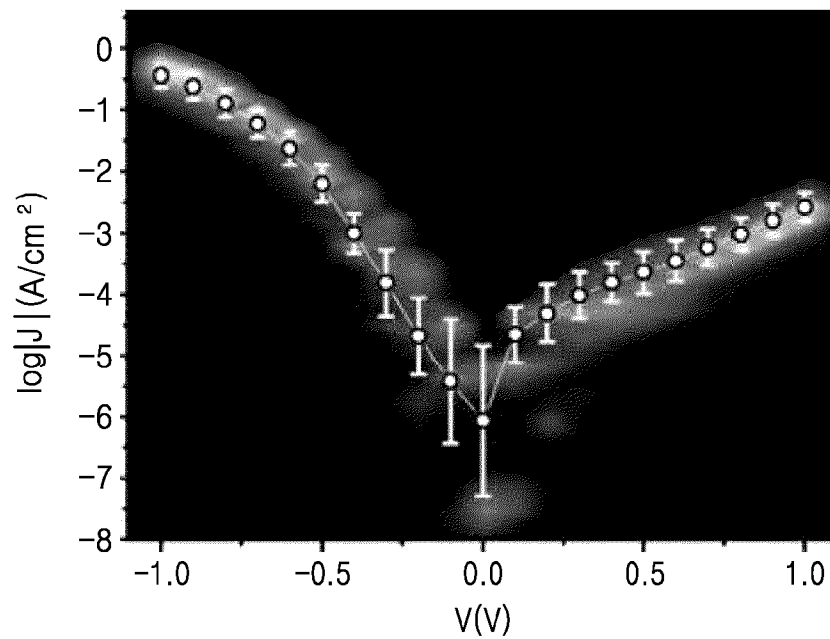
$$R_1-(CH_2)_n-SR_2$$
 상기 [화학식 I]에서, R_1 은 탄소수 10 내지 40의 다환 방향족 탄화수소이고, R_2 는 수소, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 아세틸기이며, n 은 1 내지 20의 정수이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 R_1 은 피렌일기 또는 벤조피렌일기 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R_2 는 수소인 것을 특징으로 하는 분자 전자 소자용 화합물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 [화학식 I]로 표시되는 분자 전자 소자용 화합물은 분자 정류 작용을 하는 것을 특징으로 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]

$$R_1-(CH_2)_n-SR_2$$
 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.

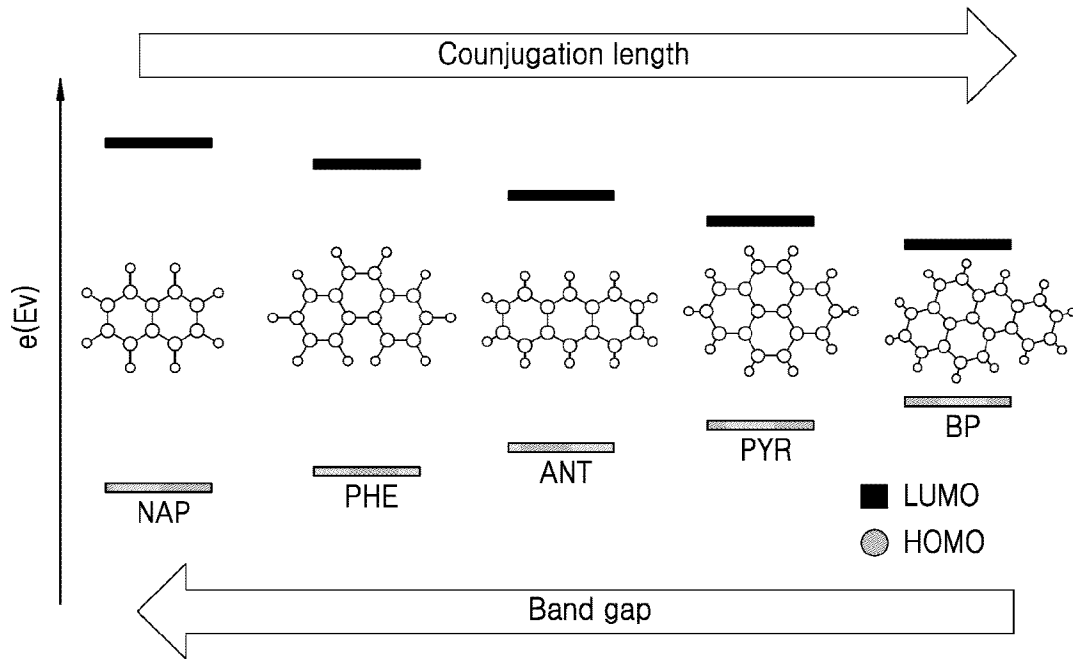
[도1]



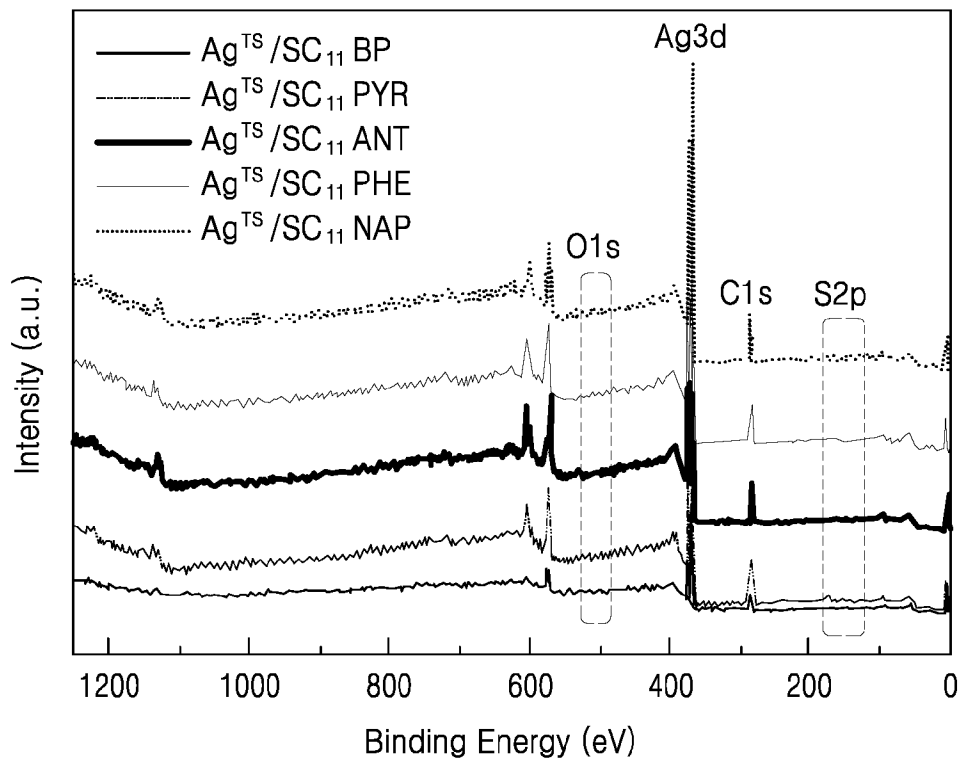
[도2]



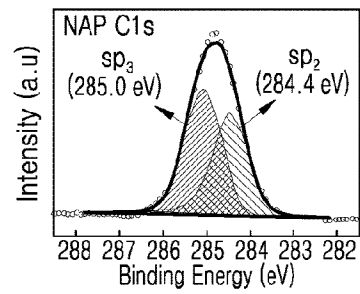
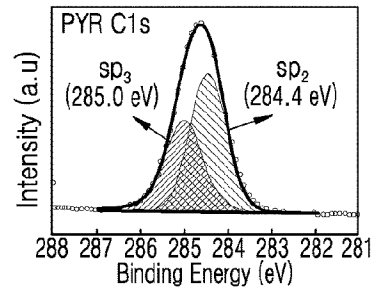
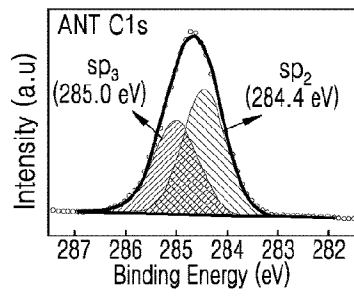
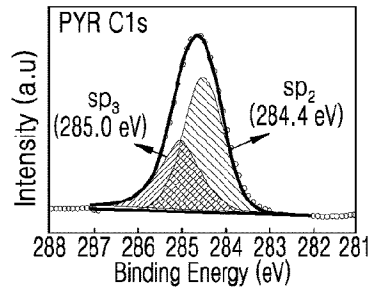
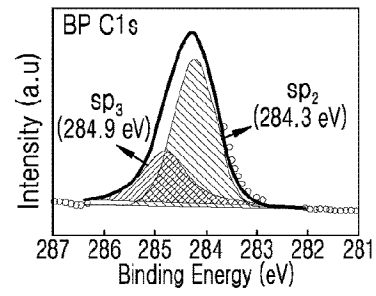
[도3]



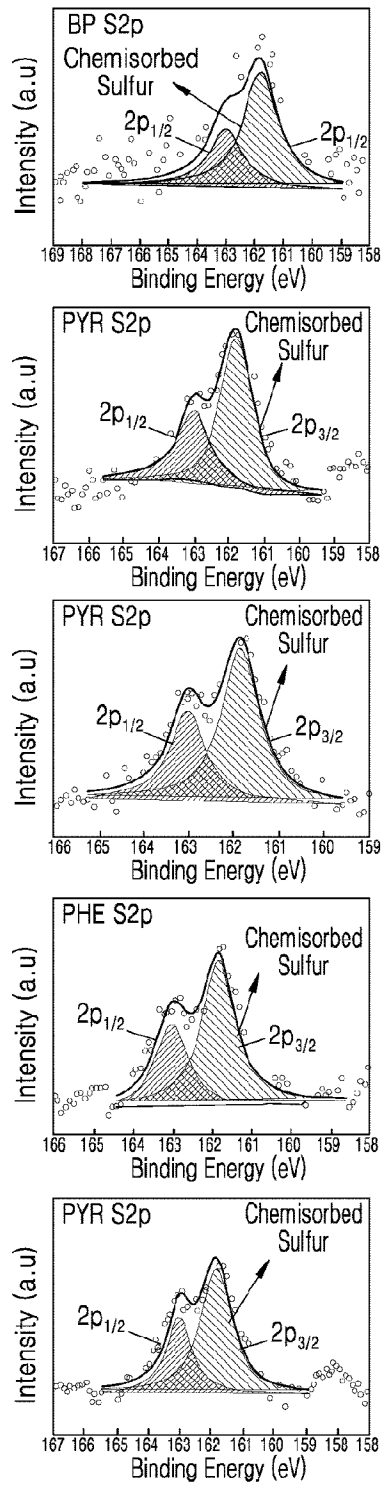
[도4]



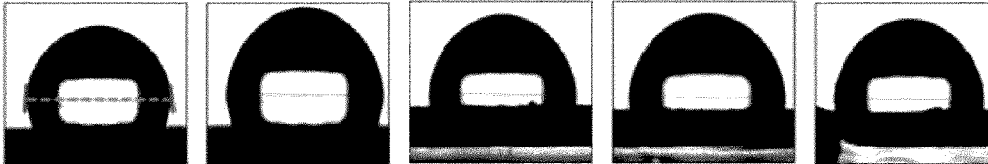
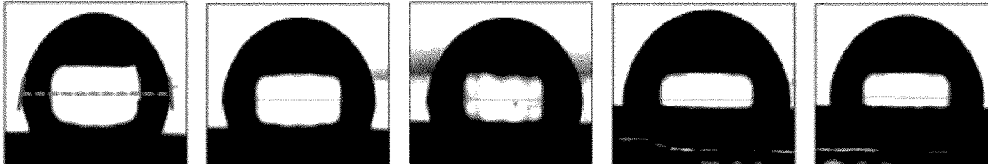
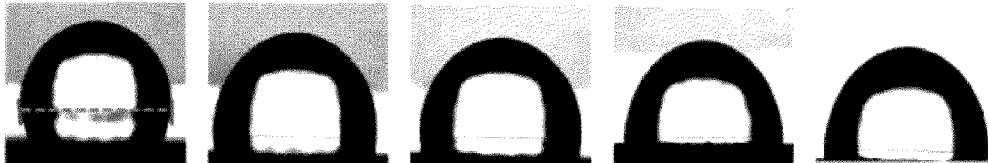
[도5]



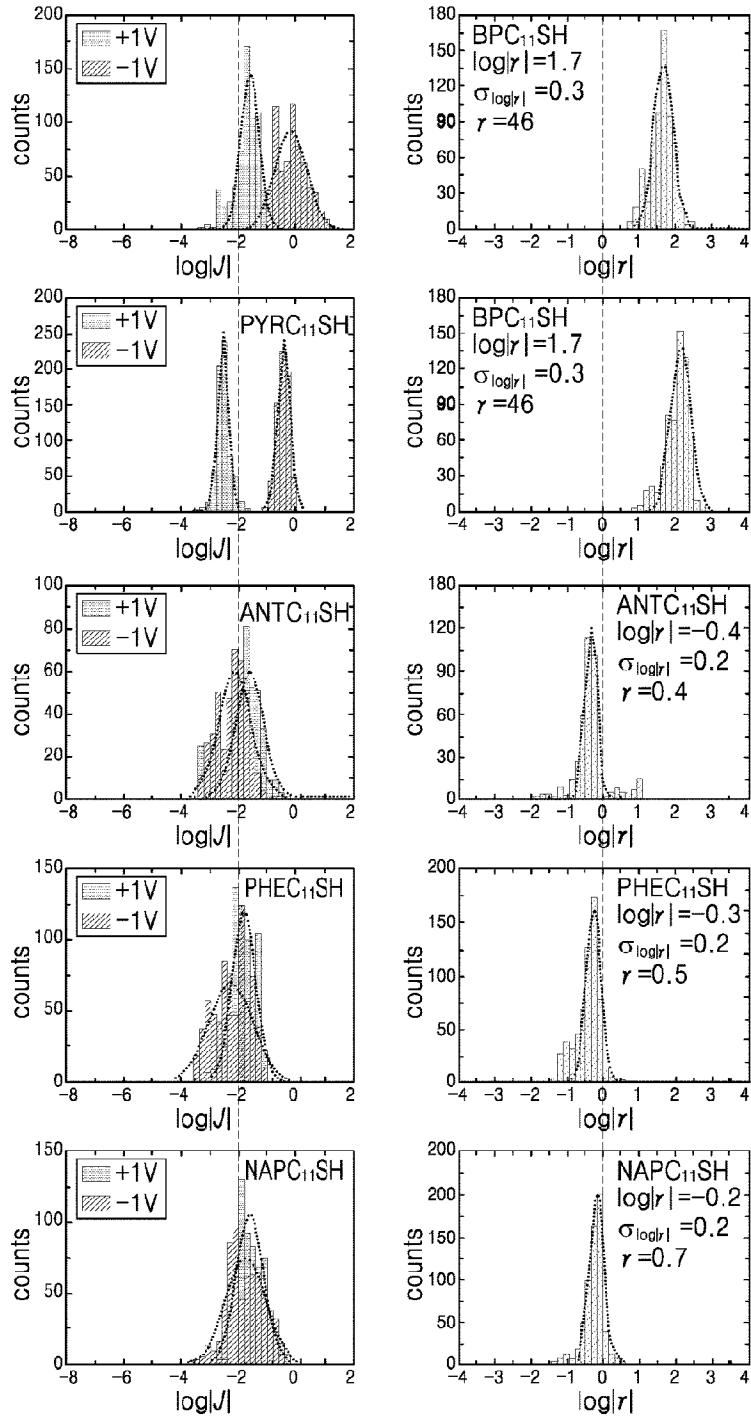
[도6]



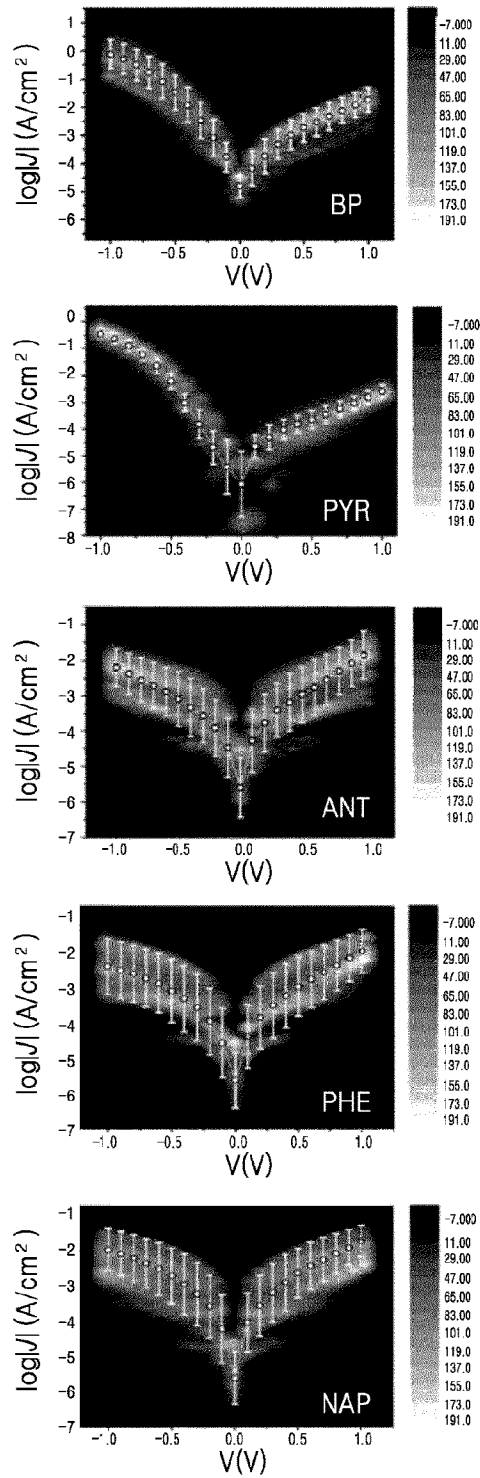
[도7]

 $\text{Ag}^{\text{TS}}: 50 \pm 43^\circ$  $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11} \text{ BP} // \text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{EGain}: 85 \pm 43^\circ$  $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11} \text{ PYR} // \text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{EGain}: 93 \pm 3^\circ$  $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11} \text{ PHE} // \text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{EGain}: 84 \pm 2^\circ$  $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11} \text{ ANT} // \text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{EGain}: 85 \pm 1^\circ$  $\text{Ag}^{\text{TS}}/\text{SC}_{11} \text{ NAP} // \text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{EGain}: 91 \pm 3^\circ$ 

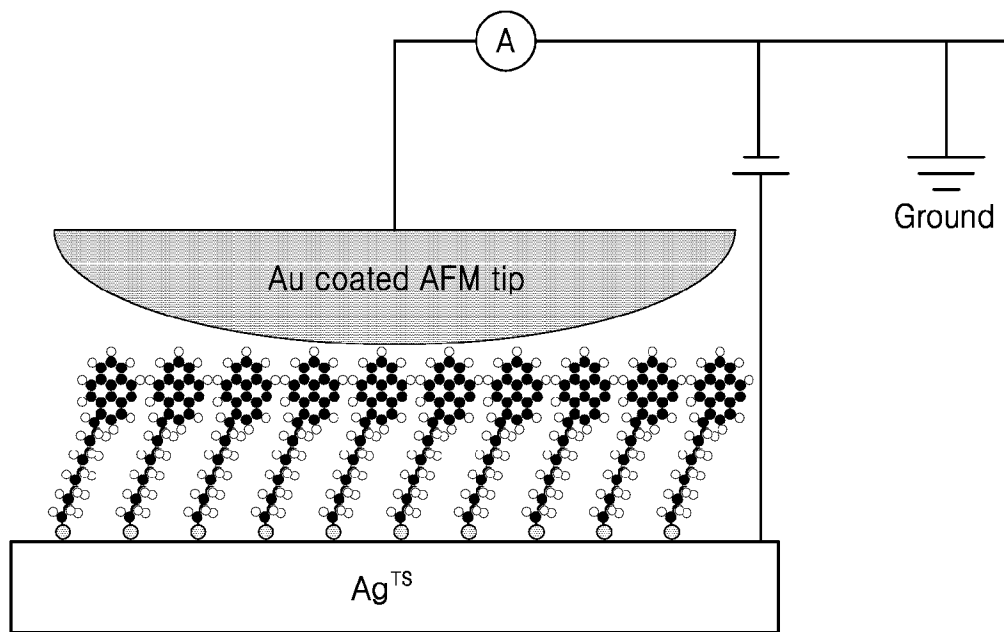
[도8]



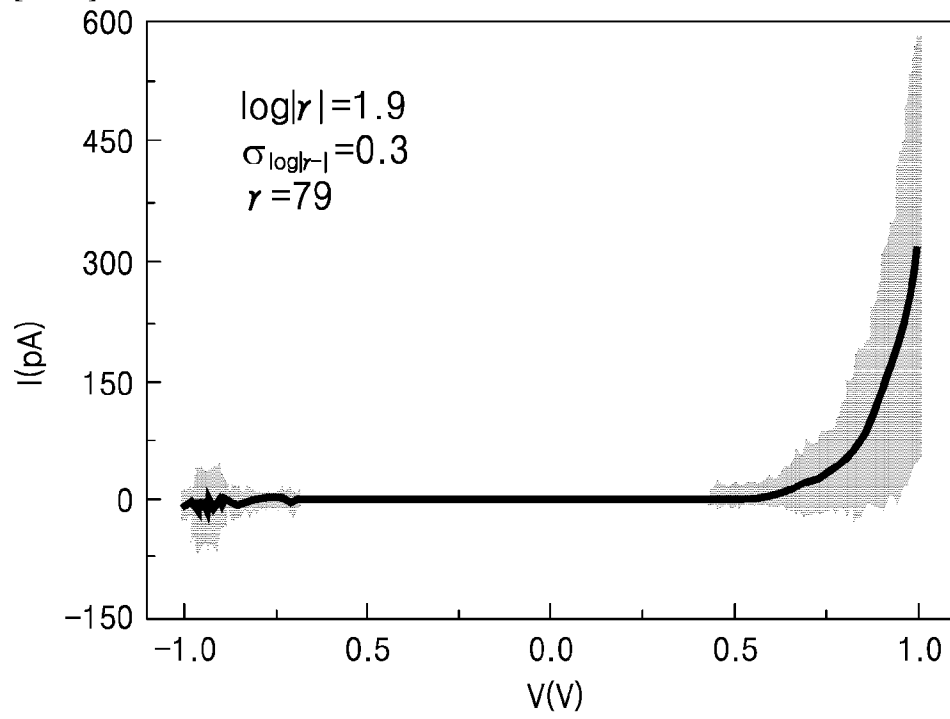
[도9]



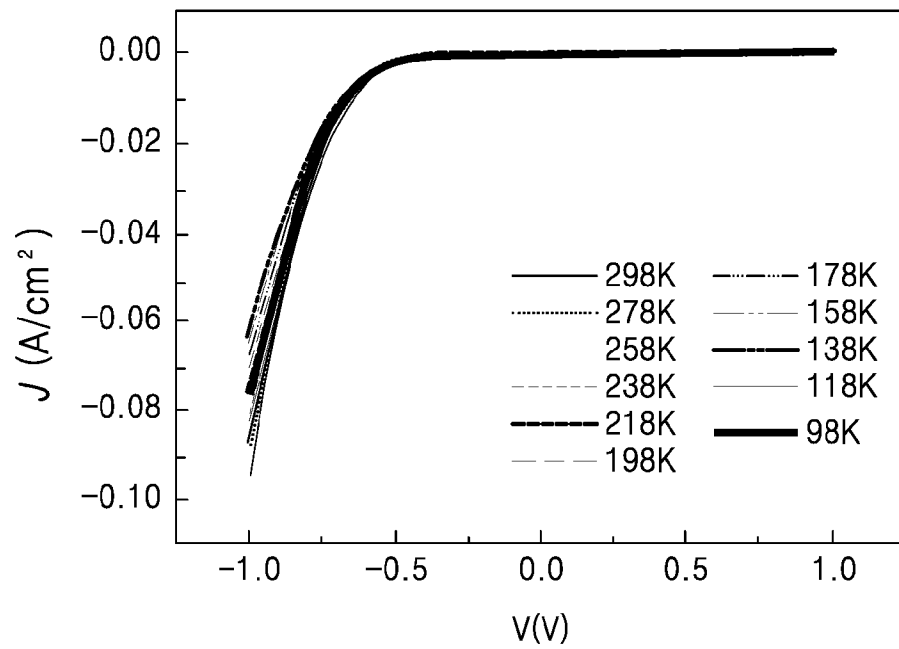
[도10]



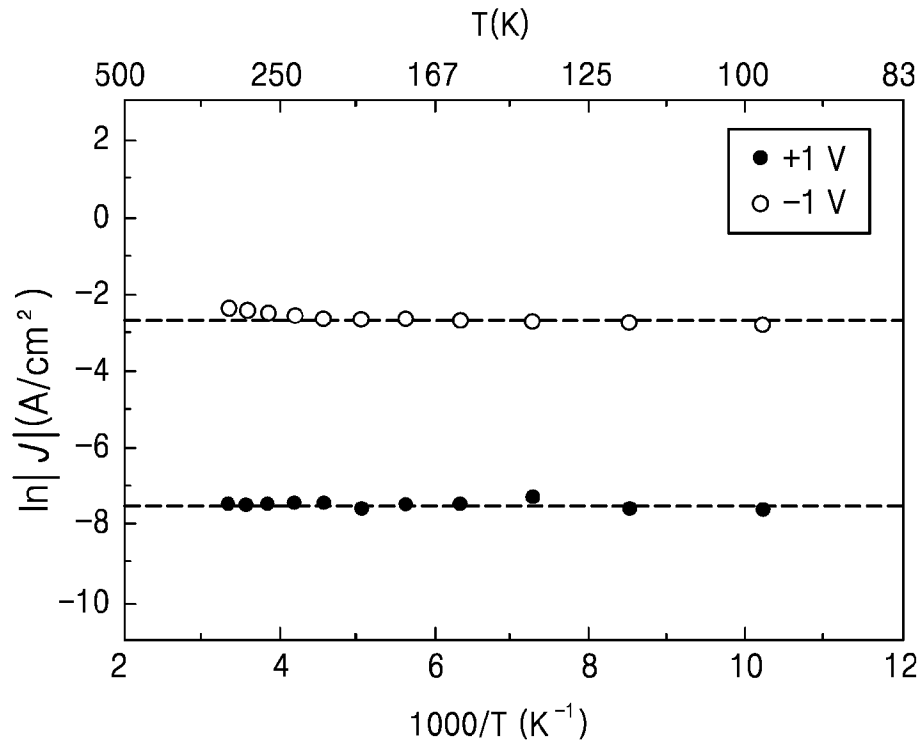
[도11]



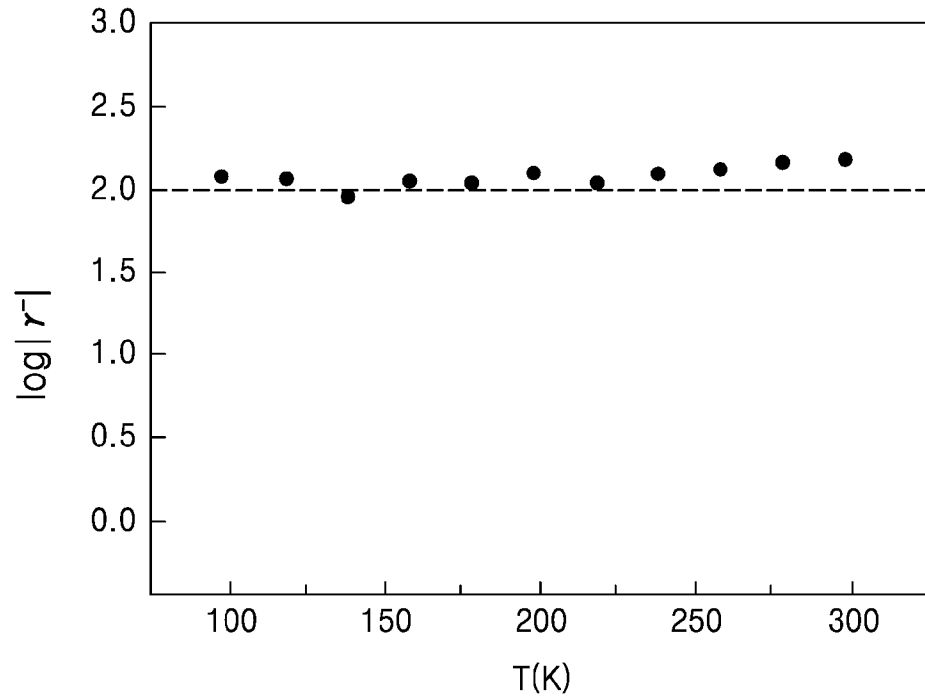
[도12]



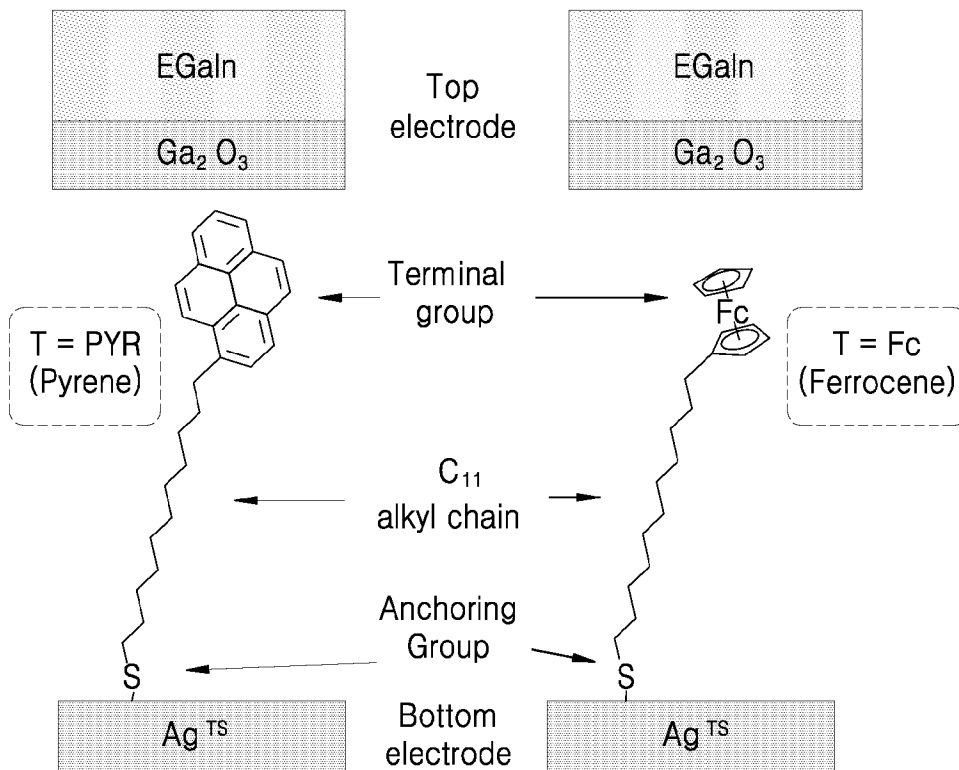
[도13]



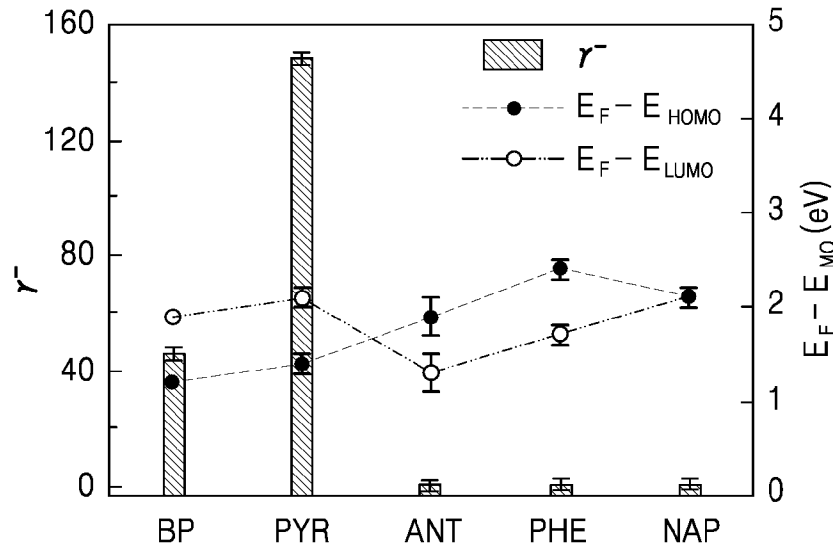
[도 14]



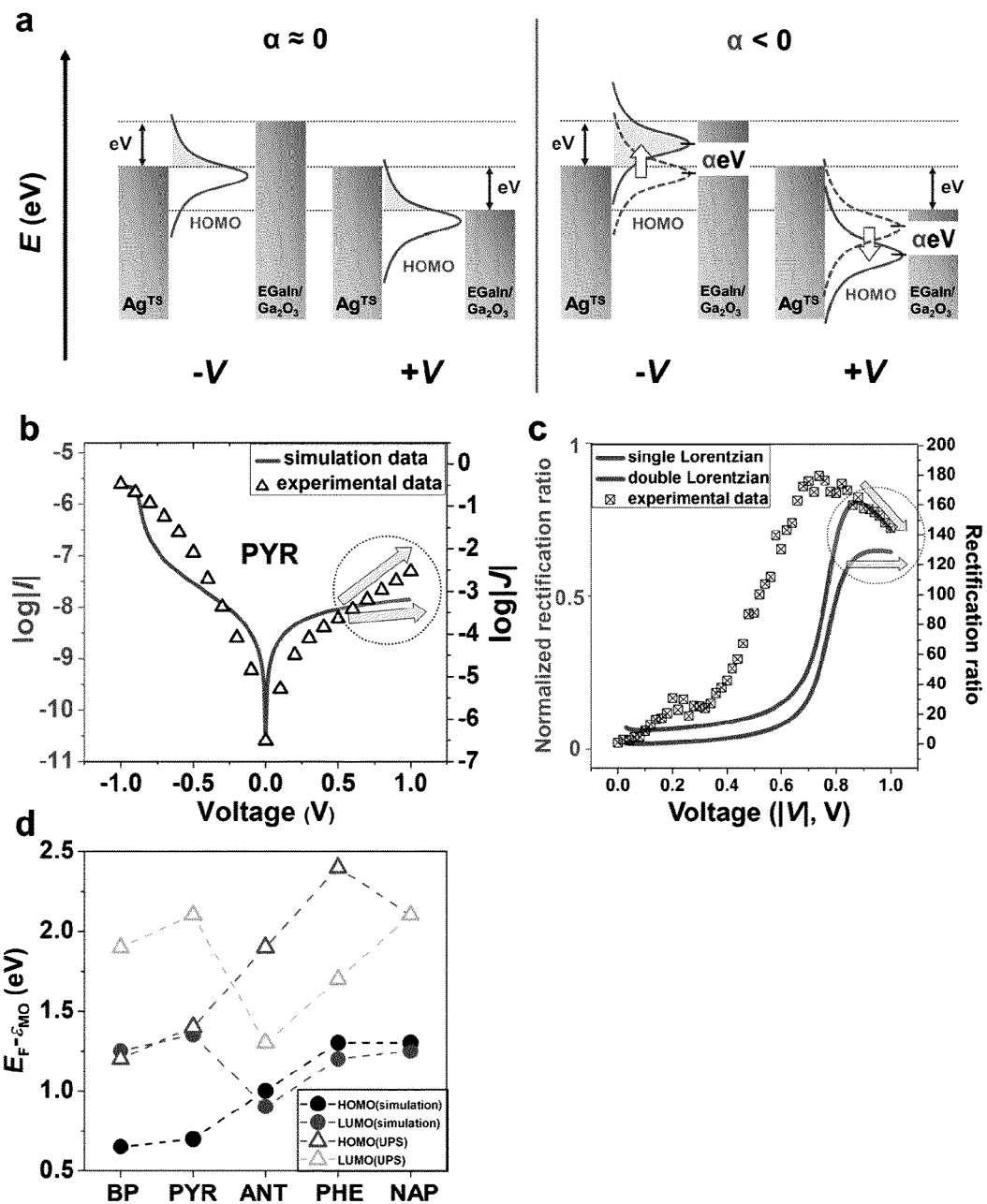
[도 15]



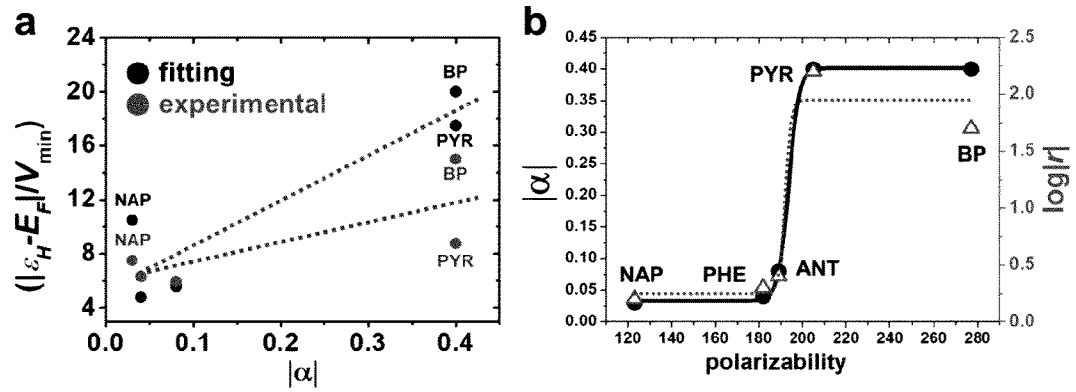
[도16]



[도17]



[도18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/004996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/00; B82Y 15/00; B82Y 20/00; B82Y 30/00; B82Y 40/00; C12Q 1/00; H01L 21/027; H01L 29/861

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: molecular electronics, molecular electronics, molecular rectifier, molecular rectifier, pyrene, pyrene, thiol, thiol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XU, Q. et al. Controlled assembly of large π -conjugated aromatic thiols on Au(111). Nanotechnology. 26 February 2008, vol. 19, 135605, pages 1-11 See formula 1; page 1.	1-2
Y		3-6
Y	YOON, H. J. et al. The Rate of Charge Tunneling through Self-Assembled Monolayers Is Insensitive to Many Functional Group Substitutions. Angew. Chem. 13 April 2012, vol. 124, pages 4736-4739 See figure 1; pages 4736-4737.	3-6
A	KR 10-2016-0057642 A (HANNAM UNIVERSITY INSTITUTE FOR INDUSTRY-ACADEMIA COOPERATION) 24 May 2016 See the entire document.	1-6
A	KR 10-0825753 B1 (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 29 April 2008 See the entire document.	1-6
A	KR 10-2004-0035206 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 29 April 2004 See the entire document.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 AUGUST 2019 (23.08.2019)

Date of mailing of the international search report

23 AUGUST 2019 (23.08.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/004996

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0057642 A	24/05/2016	None	
KR 10-0825753 B1	29/04/2008	None	
KR 10-2004-0035206 A	29/04/2004	KR 10-0524702 B1	31/10/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

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

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/00; B82Y 15/00; B82Y 20/00; B82Y 30/00; B82Y 40/00; C12Q 1/00; H01L 21/027; H01L 29/861

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분자전자소자, molecular electronics, 분자정류기, molecular rectifier, 피렌, pyrene, 티올, thiol

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	XU, Q. 등, "Controlled assembly of large π -conjugated aromatic thiols on Au(111)", Nanotechnology, 2008.02.26., 제19권, 135605, 페이지 1-11 도식 1; 페이지 1 참조.	1-2
Y		3-6
Y	YOON, H. J. 등, "The Rate of Charge Tunneling through Self-Assembled Monolayers Is Insensitive to Many Functional Group Substitutions", Angew. Chem., 2012.04.13., 제124권, 페이지 4736-4739 도면 1; 페이지 4736-4737 참조.	3-6
A	KR 10-2016-0057642 A (한남대학교 산학협력단) 2016.05.24 전체 문헌 참조.	1-6
A	KR 10-0825753 B1 (한국전자통신연구원) 2008.04.29 전체 문헌 참조.	1-6
A	KR 10-2004-0035206 A (한국화학연구원) 2004.04.29 전체 문헌 참조.	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 08월 23일 (23.08.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 08월 23일 (23.08.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



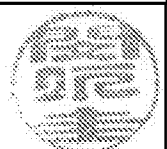
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0057642 A	2016/05/24	없음	
KR 10-0825753 B1	2008/04/29	없음	
KR 10-2004-0035206 A	2004/04/29	KR 10-0524702 B1	2005/10/31