



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0128691  
(43) 공개일자 2023년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 99/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 85/654 (2023.02)

H10K 71/60 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0025869

(22) 출원일자 2022년02월28일

심사청구일자 2022년02월28일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

윤효재

서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 310동 1402호

공규돈

서울특별시 용산구 이촌로 201, 202동 201호

송현선

서울특별시 성북구 화랑로14길 5, 7325호

(74) 대리인

정은열, 김태훈

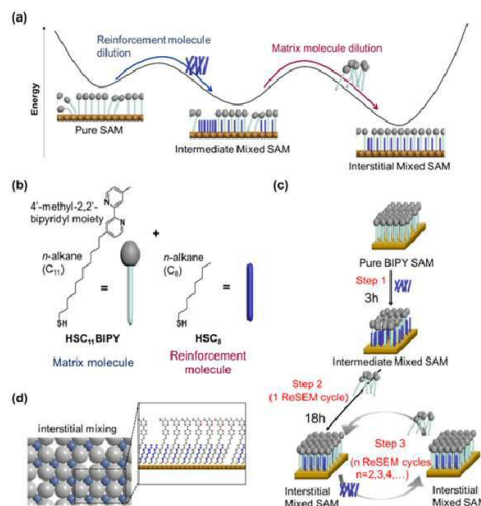
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 틸새형 이중 혼합 단분자 박막 및 분자 반복치환 방법을 이용한 이의 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM)이라는 신개념의 초분자 합금 제작법을 활용하여 매우 용이하게 제조할 수 있으며, 기존 박막의 표면 노출 화학 작용기를 유지하고 성능을 방해하지 않으면서 안정성만 선택적으로 향상시킨 틸새형 혼합 단분자박막 (Interstitally mixed self-assembled monolayers, ImSAM)과 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따르면 기능과 신뢰성을 저하시키지 않으면서 분자 규모의 전자 장치의 전기적 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있고, 높은 전압에서 견딜 수 있으며 동시에 기존의 성능을 보이면서도 단일종 SAM보다 우수한 안정성을 나타내어 분자 전자 공학은 물론 SAM을 사용하는 다양한 기술분야, 특히 전자공학, 유기디스플레이 (OLED), 태양전지, 센서, 비균일 촉매, 마찰전기, 세포 성장 표면, 열전달 제어 필름 등 광범위한 분야에 유용하게 활용 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H10K 85/60** (2023.02)

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       | 90/100                             |
| 과제수행기관명     | 고려대학교                              |
| 연구기간        | 2020.03.01 ~ 2021.02.28            |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1345315641              |
| 과제번호        | 2019R1A6A1A11044070     |
| 부처명         | 교육부                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 이공학학술연구기반구축(R&D)        |
| 연구과제명       | 기초과학연구소                 |
| 기 여 율       | 10/100                  |
| 과제수행기관명     | 고려대학교                   |
| 연구기간        | 2020.03.01 ~ 2021.02.28 |

---

## 명세서

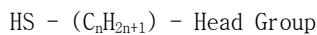
### 청구범위

#### 청구항 1

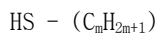
인접하여 나란하게 정렬된 복수 개의 기지 분자 (matrix molecule); 및 상기 복수 개의 기지 분자 사이에 팩킹된 강화 분자 (reinforcement molecule);를 포함하는 이중 혼합 단분자 박막으로서,

상기 기지 분자는 하기 [화학식 1]로 표시되고, 상기 강화 분자는 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 특징으로 하는 이중 혼합 단분자 박막:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 [화학식 1]과 [화학식 2]에서,

Head Group은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

n 및 m은 각각 1 내지 50의 정수이고, 단,  $n > m$ 이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 기지 분자는  $\text{HS} - (\text{C}_{11}\text{H}_{23}) - \text{Head Group}$ 이고, 상기 [화학식 2]로 표시되는 강화 분자는  $\text{HS} - (\text{C}_8\text{H}_{17})$ 인 것을 특징으로 하는 이중 혼합 단분자박막.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

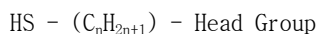
상기 Head Group은 치환 또는 비치환된 바이피리딘일기인 것을 특징으로 하는 이중 혼합 단분자박막.

#### 청구항 4

하기 과정을 포함하는 이중 혼합 단분자박막의 제조방법:

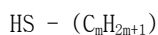
(i) 하기 [화학식 1]로 표시되는 기지 분자를 이용하여 기판 상에서 기지분자로 구성된 자가조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM)을 형성하는 과정;

[화학식 1]



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

[화학식 2]



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

(iv) 상기 (ii) ~ (iii) 단계의 과정을  $n$ 차 반복하여 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules,  $n$  ReSEM cycles)을 유도하여 초분자 결합이 최소화된 틸새형 이중 혼합 단분자박막을 형성하는 과정 (상기  $n$ 은 2 이상의 정수임);

상기 [화학식 1]과 [화학식 2]에서,

Head Group은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

$n$  및  $m$ 은 각각 1 내지 50의 정수이고, 단,  $n > m$ 이다.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기판은 평탄한 템플레이트-스트립된 금속 칩인 것을 특징으로 하는 이중 혼합 단분자박막의 제조방법.

#### 청구항 6

제4항에 따른 제조방법으로 제조된 이중 혼합 단분자박막을 포함하는 분자 전자 소자로서,

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

상기 분자층은 제4항에 따른 제조방법으로 제조된 이중 혼합 단분자박막인 것을 특징으로 하고,

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

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

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

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 틸새형 혼합 단분자 박막 (Interstitally mixed self-assembled monolayers, ImSAM) 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM)이라는 신개념의 초분자 합금 제작법을 활용하여 매우 용이하게 제조할 수 있으며, 기존 박막의 표면 노출 화학 작용기를 유지하고 성능을 방해하지 않으면서 안정성만 선택적으로 향상시킨 틸새형 혼합 단분자박막과 그 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

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

[0003] 분자전자학의 응용을 위해 SAM에 외부 전기장을 가해주는데 얼마만큼의 외부 전압을 견디느냐에 따라 소자의 성능이 결정되며, 최대로 견딜 수 있는 전압을 항복전압 (breakdown voltage)이라 정의한다. 대개 SAM의 경우 1.0 V 내외에서 전자소자 구동을 테스트하며, 더 높은 전압을 인가할 경우에 회로의 쇼트가 발생한다. 이러한 문제는 SAM이 매우 얇고, SAM이 표면에서 결함 (defect)을 가지고 있기 때문이다.

[0004] 이러한 문제 해결을 위하여 분자의 길이를 늘려 SAM 두께를 두껍게 하던가, SAM을 지지하는 하위 전극을 다른 물질로 바꾸는 노력이 기존에 있었지만 이러한 방법들의 경우, 추가적인 분자 구조 변경을 위하여 유기합성에 상당한 노력과 시간이 필요하고, 구조 변경을 통해 SAM의 원하는 성능이 바뀔 수 있다는 단점이 있다. 또한, 하위 전극을 바꿀 경우에 분자의 표면 배향이 바뀌어 역시나 원하는 성능 구현이 어려울 수 있다.

[0005] 이와 같이 SAM은 수 나노미터 이내 ( $< 3 \text{ nm}$ )의 극도로 얇은 유기 단분자 박막으로써 대면적으로 필름을 제작하는 경우에 불가피하게 결함 (defect) 구조를 가질 수밖에 없는 바, 이러한 초분자적 결함은 SAM이 낮은 전압에서만 성능 테스트를 할 수밖에 없는 단점으로 작용하고 있으며, 실제로 기존의 분자 전자학 연구에서는 대개  $1.0 \text{ V}$  내외의 항복전압 (breakdown voltage,  $V_{BD}$ )라 명명)에서만 연구되어 큰 한계로 작용하고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 이에 따라 본 발명은 전례 없이 높은 전압을 견딜 수 있는 SAM을 새로이 개발하고 이를 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 안정성만 선택적으로 향상시키고 기존의 성능은 그대로 유지할 수 있는 SAM 기술에 관한 것으로서, 무기금속의 합금 개념을 SAM에 도입하여 새로운 SAM 제작 방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 인접하여 나란하게 정렬된 복수 개의 기지 분자 (matrix molecule) 및 상기 복수 개의 기지 분자 사이에 패키징된 강화 분자 (reinforcement molecule)로 구성되는 이중 혼합 단분자 박막을 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 기지 분자는 하기 [화학식 1]로 표시되고, 상기 강화 분자는 하기 [화학식 2]로 표시될 수 있다.

[0010] [화학식 1]

[0011]  $\text{HS} - (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) - \text{Head Group}$

[0012] [화학식 2]

[0013]  $\text{HS} - (\text{C}_m\text{H}_{2m+1})$

[0014] 상기 [화학식 1]과 [화학식 2]에서,

[0015] Head Group은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 선택된다.

[0016] 또한, 상기 Head Group은 알칸 체인 대비 부피가 큰 구조의 치환 구조로서, 다양한 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등일 수 있으나, 본 발명의 일 실시예에 의하면 치환 또는 비치환된 바이피리딘일기일 수 있다.

[0017]  $n$  및  $m$ 은 각각 1 내지 50의 정수이고, 단,  $n > m$ 이다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 [화학식 1]로 표시되는 기지 분자는  $\text{HS} - (\text{C}_{11}\text{H}_{23}) - \text{Head Group}$ 이고, 상기 [화학식 2]로 표시되는 강화 분자는  $\text{HS} - (\text{C}_8\text{H}_{17})$ 일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules) 프로세스를 활용하여 하기 과정을 포함하는 이중 혼합 단분자박막의 제조방법을 제공한다.

[0021] (i) 하기 [화학식 1]로 표시되는 기지 분자를 이용하여 기판 상에서 기지분자로 구성된 자가조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM)을 형성하는 과정,

[0022] [화학식 1]

[0023]  $\text{HS} - (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) - \text{Head Group}$

[0024] (ii) 상기 (i) 과정을 통해 만들어진 SAM을 하기 [화학식 2]로 표시되는 강화 분자 용액에 담궈서 표면 내에서 치환 반응을 유도하여 중간 단계의 이중 혼합 단분자막 (intermediate mixed SAM)을 형성하는 과정,

[0025] [화학식 2]

- [0026]  $HS - (C_mH_{2m+1})$
- [0027] (iii) 상기 (ii) 단계를 통해 형성된 중간 단계의 이중 혼합 단분자막을 다시 기지 분자 용액에 담구어 패킹이 증진된 틸새형 이중 혼합 단분자막 (interstitial mixed SAM)을 형성하는 과정,
- [0028] (iv) 상기 (ii) ~ (iii) 단계의 과정을  $n$ 차 반복하여 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules,  $n$  ReSEM cycles)을 유도하여 초분자 결합이 최소화된 틸새형 이중 혼합 단분자막을 형성하는 과정 (상기  $n$ 은 2 이상의 정수임),
- [0029] 상기 [화학식 1]과 [화학식 2]에서,
- [0030] Head Group은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 선택된다.
- [0031]  $n$  및  $m$ 은 각각 1 내지 50의 정수이고, 단,  $n > m$ 이다.
- [0032] 상기 기판은 평탄한 템플레이트-스트립된 금속 칩으로서 본 발명의 일 실시예에 의하면,  $Au^{TS}$ ,  $Ag^{TS}$ ,  $Pt^{TS}$  등일 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 이중 혼합 단분자막을 포함하는 분자 전자 소자를 제공한다.
- [0035] 본 발명에 따른 분자 전자 소자는 상부 전극, 상기 상부 전극에 대향하는 하부 전극 및 상기 하부 전극 상에 형성되는 분자층을 포함하고, 상기 분자층은 상기 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 이중 혼합 단분자막인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 또한, 상기 상부 전극은 액체 금속 공융 갈륨인듐 (Eutectic Gallium-Indium, EGaIn) 합금 기반의 전극일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 분자 전자 소자는 항복전압 (breakdown voltage,  $V_{bd}$ )의 크기가 |2.0 V| 내지 |4.6 V| 인 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

- [0038] 절연파괴 (Electrical breakdown)는 전자 공학에서 매우 중요한 문제이며, 분자 전자 공학에서는 초박형 분자 단층 (ultrathin molecular monolayers)이 섬세하고 결합이 있는 구조를 갖고 본질적으로 낮은 항복 전압 (breakdown voltage)을 나타내어 장치 성능을 제한하기 때문에 더욱 문제가 되고 있다.
- [0039] 먼저, 본 발명에 따른 틸새형 혼합 단분자 박막 (interstitially mixed self-assembled monolayers, imSAMs)은 기능과 신뢰성을 저하시키지 않으면서 분자 규모의 전자 장치의 전기적 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있고, 높은 전압에서 견딜 수 있으며 동시에 기존의 성능을 보이면서도 단일종 SAM보다 우수한 안정성을 나타내어 분자 전자 공학에서의 상기와 같은 문제를 해결할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명에 따르면 입체적으로 부피가 큰 매트릭스 분자 SAM이 새로운 방식의 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM)법을 통해 스킨 강화 (skinny reinforcement,  $SC_n$ ) 분자로 희석되며, 그 결과 매트릭스 분자 사이의 간극이 강화 분자로 채워져 기존의 순수 또는 혼합 SAM이 접근할 수 없는 현저하게 향상된 항복 전압을 발생시키는 imSAM (interstitially mixed SAM)을 매우 용이하게 제조할 수 있다.
- [0041] 그 결과 본 발명을 이용하면 SAM의 불안정성의 단점을 극복하고 기능을 확장시킬 수 있으며, SAM을 사용하는 다양한 기술분야, 특히 전자공학, 유기디스플레이 (OLED), 태양전지, 센서, 비균일 촉매, 마찰전기, 세포 성장 표면, 열전달 제어 필름 등 광범위한 분야에 유용하게 활용 가능하다.

### 도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명에 따른 틸새형 혼합 단분자막 (Interstitially mixed self-assembled monolayers, ImSAM)을 보여주는 개념도로서, (a) 단일종의 순수한 SAM에서 틸새형 혼합 단분자막의 형성을 설명하는 개략도, (b) 본 발명의 일 실시예에서 사용된 기지 매트릭스 분자 ( $HSC_{11}BIPY$ ) 및 강화 분자 (비정류  $n$ -alkanethiol,  $SC_n$ )의 화학 구조, (c) ReSEM 프로세스를 활용한 단계별 분자 다이오드의 제작 과정 설명, (d) 무기 틸새 금속 합금과 본

발명에 따른 방식의 개념적 유사성을 각각 보여주는 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 틸새형 혼합 단분자막막 (Interstitally mixed self-assembled monolayers, ImSAM)의 특성화를 나타낸 것으로서, (a) Au<sup>TS</sup>에서 SC<sub>11</sub>BIPY 및 SC<sub>8</sub>의 SAM에 대한 ReSEM 사이클 수의 함수로서 +  $I_{BD}$ 의 경향, (b) 스펙트럼에 의해 결정된 SC<sub>11</sub>BIPY ( $\chi_{SC11BIPY}^{surf}$ )의 표면 몰 분율의 경향, (c), (d) ReSEM 사이클 수의 함수로서의 정적 접촉각 및 %EAS 분석 데이터. (e) 1 Hz 및  $I_{BD}$ 에서 위상값과 ReSEM 사이클 수의 상관 관계, (f) ReSEM 사이클 수에 대한 표면 적용 범위 ( $\Gamma$ , mol/cm<sup>2</sup>)의 플롯을 각각 나타내는 도면이다.

도 3은 순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM 및 다양한 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한  $J(I)$  트레이스 및 항복 전압 ( $I_{BD}$ ) 히스토그램이다.

도 4는 2 개의 ReSEM 사이클을 통해 Ag<sup>TS</sup> 및 Pt<sup>TS</sup>에서 SC<sub>11</sub>BIPY 및 SC<sub>8</sub>로 형성된 혼합 SAM에 대한  $J(I)$  트레이스 및 항복 전압 ( $I_{BD}$ ) 히스토그램이다

도 5는 다양한 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한 고해상도 S2p X-선 광전자 스펙트럼이며, 모든 스펙트럼은 단일 유형의 스핀-궤도 결합 이중선 (각각 2p<sub>3/2</sub> 및 2p<sub>1/2</sub>의 경우 ~ 162 및 ~ 163 eV)을 보여주며, 이는 화학 흡착된 황을 나타낸다.

도 6은 다양한 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한 고해상도 N1s X-선 광전자 스펙트럼이다.

도 7은 다양한 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한 정적 물 접촉각 측정 결과이다 (데이터는 8 개의 개별 측정에서 평균화함).

도 8은 다른 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한 동적 물 접촉각 플롯 (Dcosq)이다.

도 9는 (a) 순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM 및 (b) Au<sup>TS</sup> 상의 ImSAM<sup>2nd</sup>의 AFM 분석이다.

도 10은 순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM 및 다른 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한 %EAS 분석이다.

도 11은 순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM 및 다양한 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 혼합 SAM의 보드 위상 플롯이다 (데이터는 7 개의 개별 측정에서 평균화함).

도 12는 순수 SC<sub>11</sub> BIPY SAM 및 다른 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 혼합 SAM의 환원 탈착을 위한 선형 전압 전류도이다.

도 13은 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 혼합 SAM에 대한 실험 및 시뮬레이션에 의해 결정된 표면 커버리지 ( $\Gamma$ , mol/cm<sup>2</sup>) 플롯이다.

도 14는 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 혼합 SAM에 대한 실험 (NEXAFS 사용) 및 시뮬레이션에 의해 결정된 알킬 백본의 기울기 각도 플롯이다.

도 15는 SC<sub>11</sub>BIPY의 탄화수소 백본의 MD 시뮬레이션 기울기 각도  $\theta_t$  및 (b) ImSAM의 표면 법선에 대한 BIPY 평면의 기울기 각도  $\theta_{pz}$ 이다.

도 16은 ImSAM<sup>2nd</sup> SAM에 대한 순방향 및 역방향 바이어스의 대표적인 breakdown  $J$ - $V$  곡선이다.

도 17은 (a) 공동 흡착을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 혼합 SAM의  $\log|J(V)|$  및  $\log|r|$  값의 히스토그램이고, (b) 순수 SC<sub>11</sub>BIPYSAM, 공동 흡착을 통해 형성된 혼합 SAM 및 imSAM<sup>2nd</sup>의  $\log|r|$  값의 히스토그램이다.

도 18은 외부 바이어스 전압의 함수로서 Au<sup>TS</sup>의 imSAM<sup>2nd</sup>에 대한  $\log|J(V)|$  및  $\log|r|$  값의 히스토그램이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0044] 본 발명은 초분자 결합을 없애기 위한 새로운 SAM과 그 제작 방법에 관한 것으로서, 분자반복치환 (repeated surface exchange of molecules, ReSEM)을 활용하여 높은 전압에서 견딜 수 있으며 동시에 기존의 성능을 보이며 단일종 SAM보다 우수한 안정성을 보이는 신개념의 초분자 합금 구조의 이중 혼합 단분자박막 (Mixed SAM)에 관한 것이다.
- [0046] 본 발명에 따른 틸새형 이중 혼합 단분자박막에서, 기지분자 (matrix molecule)로 사용하는 분자는 부피가 큰 head group을 가지며 짧은 alkane 골격을 가진 모든 분자이면 적용 가능하다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 이러한 기지분자 (matrix molecule) 구조는 11개 길이의 alkyl 체인을 골격으로 하고 2,2'-bipyridine (BIPY)를 말단기로 가진 유기 분자 (HSC<sub>11</sub>BIPY라 명명함)일 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명에 있어서 강화분자 (reinforcement molecule)는 기지분자와 동일한 alkane 골격을 가지면서 기지분자 대비 길이가 짧은 분자이면 적용 가능하며, 본 발명의 일 실시예에 의하면 SC<sub>8</sub>일 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 틸새형 혼합 단분자박막 (ReSEM) 제조 방법에 대해서 하기 도 1 (c)에 나타난 본 발명의 일 실시예를 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0051] (i) HSC<sub>11</sub>BIPY 분자를 평평한 표면을 가지도록 특별히 제작된 template-stripped 금 표면 (Au<sup>TS</sup>) 위에 도입하여 SAM을 형성시키는 단계,
- [0052] (ii) 상기 (i)의 과정을 통해 만들어진 SAM을 HSC<sub>8</sub> 용액에 담궈서 표면 내에서 치환반응을 유도하는 단계,
- [0053] 이 과정을 통해서 중간 단계의 이중 혼합 단분자막 (intermediate mixed SAM)을 형성시킨다.
- [0054] (iii) 상기 (ii)의 과정을 통해 만들어진 중간 단계의 박막을 다시 HSC<sub>11</sub>BIPY 용액에 담그는 단계,
- [0055] 이 과정을 통하여 패킹이 증진된 틸새형 이중 혼합 단분자막 (interstitial mixed SAM)이 형성되며, 이를 "1 ReSEM cycle"로 명명한다.
- [0056] (iv) 이후 상기 (ii) ~ (iii) 단계의 과정을 무한 반복하여 초분자 결합이 최소화된 틸새형 혼합 단분자박막을 제작하는 단계 (n ReSEM cycles, n=2,3,4,...).
- [0058] 본 발명에 일 실시예에 따라 분자반복치환에 의해서 제조된 틸새형 혼합 단분자박막 (도 1 (a))에 대해서 재차 설명하면 다음과 같으며, 단일종의 SAM보다 현저하게 향상된 전기적 안정성을 나타냄을 후술하는 실험예로 확인하였다.
- [0059] 기지 분자 및 강화 분자인 HSC<sub>11</sub>BIPY의 분자와 HSC<sub>8</sub> (n-octanethiol)의 비정류 희석제 (non-rectifying diluent)에 중점을 둔다(도 1 (b)). 입체적으로 부피가 큰 기지 분자 구조 (HSC<sub>11</sub>BIPY rectifier)의 틸새형 혼합 단분자박막과 스키니 강화 (HSC<sub>8</sub>) 분자는 분자반복치환 (ReSEM)이라는 새로운 방법을 통해서 형성된다 (도 1 (c)).

실험과 시뮬레이션이 결합된 결과에 따르면 ReSEM은 단층 내의 결함을 최소화하기 위해 부피가 큰 SC<sub>11</sub>BIPY 분자 사이의 틈새를 채우는 스키니/짧은 SC<sub>8</sub> 분자를 렌더링하고 (도 1 (d)), 그 결과 틈새형 혼합 단분자박막 (ImSAM)이 생성된다. ImSAM은 기존의 단일종 혼합 SAM으로 액세스 할 수 없는 매우 높은 전압 범위 (최대  $\pm 3.3$  V)를 견디면서 원하는 기능 (대표적인 기능으로서 정류 기능)의 현저한 손실 없이 작업 장치의 높은 수율 (> 90%)을 유지한다. 또한, ImSAM의 전례 없는 견고한 구조 덕분에 넓은 전압 범위에서 분자 정류를 검사할 수 있고, 의외로 외부 전압의 상승에 따라 정류의 소실과 반전이 확인되었다.

[0060] 이와 같이 본 발명에 따른 ImSAM는 불안정성 문제를 극복하고, 분자 전자 및 기타 관련 분야에서 새로운 기능을 제공할 수 있는 잠재력이 있음을 확인할 수 있었다.

[0062] 이하, 바람직한 실시예를 들어 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.

#### [0064] 실험 방법

#### [0065] 기지 분자 및 강화 분자

[0066] 종래 문헌 (Yoon, H. J. *et al.* Rectification in Tunneling Junctions: 2,2'-Bipyridyl-Terminated n-Alkanethiolates. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 17155-17162, 2014)에 보고된 합성 단계에 따라서 HSC<sub>11</sub>BIPY를 합성 하였으며, HSC<sub>8</sub> ( $\geq 95\%$ )은 상용 업체에서 구입하였다.

#### [0068] ReSEM 방법의 설계 및 디자인

[0069] 혼합 SAM (Mixed SAMs)은 공동 흡착, 교환 또는 순차적 흡착 방법으로 형성할 수 있다. 본 발명에서는 위상 분리 문제를 피할 수 있는 교환 방법에 중점을 둔 ReSEM 접근 방식으로서, 틈새 금속 합금 방법의 개념으로부터 도출하였다 (도 1 (a), (d)). 여기서 기지분자 (매트릭스)와 강화 분자 요소 사이의 상대적인 크기 차이와 각 요소의 에너지는 혼합물의 구조와 안정성을 결정한다. 기지 분자 구조가 얇은 알칸 골격과 부피가 큰 헤드 그룹 (본 발명에 따른 일 실시예에서는 SC<sub>11</sub>BIPY임)으로 구성되는 경우, 알칸 골격 사이의 간극은 공극에 맞는 다른 분자 종에 의해 추가로 점유 될 수 있다.

[0070] 또한, 티올-금 결합에서 동적 흡착 과정을 고려할 때, 본 발명에서는 각 성분을 포함하는 개별 용액에 대한 분자 어셈블리의 후속적 노출(subsequent exposure)을 통해서, 우수한 전기적 안정성을 제공할 수 있는 유기 단층 (organic monolayer) 형태의 틈새형 합금 (interstitial alloy)인 경우에 매우 견고한 틈새형 혼합 단분자층 (도 1(d))을 만들 수 있다. 하기 도 1 (c)는 본 발명에 따른 ReSEM 프로세스를 나타낸 것으로서, 각각의 강화 및 기지 매트릭스 화합물을 포함하는 용액에 매트릭스 분자의 준비된 순수 SAM의 후속 노출로 구성되며, ReSEM 프로세스의 n 사이클 주기는 ImSAM<sup>nth</sup>를 제공하게 된다 (여기서 n = 1, 2, 3...임).

#### [0072] ReSEM을 통한 SAM 형성

[0073] 도 1c에 나타난 바와 같이, ReSEM 방법은 다음 단계로 구성된다.

[0074] (i) 새로 준비된 평탄한 템플레이트-스트립된 금 (Au<sup>TS</sup>)칩을 HSC<sub>11</sub>BIPY를 포함하는 탈기된 에탄올 용액에 담겼다. 실온, N<sub>2</sub> 분위기 하에서 3시간 동안 인큐베이션 한 후, SAM 결합 Au<sup>TS</sup>칩을 에탄올로 행겼다.

[0075] (ii) 다음으로, 생성된 혼합 SAM을 HSC<sub>8</sub>을 포함하는 1 mM 에탄올 용액에 담겼다. 실온, N<sub>2</sub> 분위기 하에서 3시간 동안 인큐베이션 한 후 SAM을 에탄올로 행구었다.

[0076] (iii) 18시간 동안 1 mM HSC<sub>11</sub>BIPY의 에탄올 용액으로 동일한 단계를 반복하였다.

[0077] 마지막 두 단계는 ReSEM 프로세스에서 하나의 사이클로 정의되며,  $V_{BD}$ 가 안정기에 도달하고  $r^+$  값이 최대화되거나 순수한 SC<sub>11</sub>BIPY SAM의 값과 유사할 때까지 사이클은 반복된다.

[0079] **표면 특성 확인**

[0080] 항복 전압 측정 및 이의 데이터 분석, 접촉각 측정, XPS, %EAS, EIS, 환원 탈착 분석, AFM, NEXAFS 및 타원 편광법 분석을 수행하였다.

[0082] **항복 전압(Breakdown voltage) 측정**

[0083] Au<sup>TS</sup>/SAM//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EGaIn ("/" 및 "/"는 각각 공유 및 반데르발스 접촉에 해당) 구조와의 접합이 형성되고, 접촉 형성 확인을 위해 3 개의  $J$ - $V$  트레이스를  $\pm 0.50$  V에서 측정하였다. 그런 다음 0.2 V의 스텝 크기로 0에서 충분히 높은  $+V$  또는  $-V$  (여기서는  $+10.0$  V 및  $-10.0$  V)로 전압 스위치를  $J$ 의 급격한 증가가 여러 차수로 발생하고 전류 ( $I$ , A)가 전위계의 최대 설정 값인 105 mA에 도달할 때까지 접합부에 적용하였다. 도 16은  $V_{BD}$  값의 대표적인 측정 및 결정을 보여준다.

[0085] **ReSEM에 의한  $V_{BD}$  향상**

[0086] ReSEM 공정이  $V_{BD}$ 에 미치는 영향을 평가하기 위해서, 공유 Ga-In (EGaIn)을 기반으로 한 액체 금속 기술을 사용하여 SC<sub>8</sub>로 희석된 SC<sub>11</sub>BIPY SAM에 대해  $V_{BD}$  측정을 수행하였다. EGaIn 기술은 비침습적 방식으로 섬세한 유기 박막 위에 van der Waals (vdW) 상부 접촉을 편리하고 신속하게 형성할 수 있다. 연속 전압 스위프는 접합부가 단락될 때까지 0에서부터 충분히 높은 전압 ( $\pm 10.0$  V)까지 접합부에 적용된다.

[0087] 하기 도 2 (a)에서 볼 수 있듯이  $V_{BD}$  값의 히스토그램은 평균 값 ( $\mu^{V_{BD}}$ )을 결정한 단일 가우스 곡선에 피팅되었다. 순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM에 대한 값은  $|1.4$  V|로 밝혀졌으며, 두 번의 ReSEM 사이클 후에는 최대  $|3.3$  V|까지 현저하게 증가하여 ImSAM<sup>2nd</sup>에서 가장 견고한 구조를 나타낸다 (도 3, 도 4 및 표 1). 또한, 도달할 수 있는 가장 높은  $V_{BD}$ 는  $|4.6$  V|였다. 이와 같이 통계적으로 입증된 데이터에서, ReSEM이 손상되지 않은 순수 SAM에 비해  $V_{BD}$ 를 크게 향상시킨다는 것을 명확하게 보여준다.

[0088] 하기 [표 1]은 순수 SC<sub>8</sub> 및 SC<sub>11</sub>BIPY SAM 및 다양한 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한 전기적 특성 요약한 것이며, 순수 SC<sub>11</sub>BP YSAM은 단일 구성 요소 SAM으로 간주된다.

[0089] 또한, 하기 [표 2]는 두 개의 ReSEM 사이클을 통해 Ag<sup>TS</sup> 및 Pt<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 혼합 SAM에 대한 전기적 특성 요약한 것이다.

[0090] [표 1]

|                            | -V'                 |                      |                | +V'                 |                      |               |
|----------------------------|---------------------|----------------------|----------------|---------------------|----------------------|---------------|
|                            | Number of junctions | Number of J-V traces | $\mu \pm$      | Number of junctions | Number of J-V traces | $\mu \pm$     |
| Pure SC <sub>11</sub> BIPY | 32                  | 32                   | $-2.9 \pm 0.3$ | 35                  | 35                   | $1.4 \pm 0.3$ |
| 1 cycle                    | 30                  | 30                   | $-3.0 \pm 0.1$ | 46                  | 46                   | $3.1 \pm 0.4$ |
| 2 cycles                   | 29                  | 29                   | $-3.0 \pm 0.2$ | 40                  | 40                   | $3.3 \pm 0.3$ |
| 3 cycles                   | 20                  | 20                   | $-2.9 \pm 0.1$ | 21                  | 21                   | $2.7 \pm 0.1$ |
| SC <sub>8</sub>            | 29                  | 29                   | $-2.2 \pm 0.1$ | 36                  | 36                   | $0.7 \pm 0.2$ |

[0091]

[0092] [표 2]

|                  | -I'                 |                       |                | +I'                 |                       |               |
|------------------|---------------------|-----------------------|----------------|---------------------|-----------------------|---------------|
|                  | Number of junctions | Number of J-I' traces | $\mu \pm$      | Number of junctions | Number of J-I' traces | $\mu \pm$     |
| Ag <sup>TS</sup> | 14                  | 14                    | $-1.3 \pm 0.1$ | 22                  | 22                    | $1.2 \pm 0.1$ |
| Pt <sup>TS</sup> | 18                  | 18                    | $-2.5 \pm 0.1$ | 38                  | 38                    | $2.5 \pm 0.1$ |

[0093]

[0095] **ImSAMs의 구조적 특성화**

[0096] ReSEM 공정 중 흡착 거동은 X선 광전자 분광법 (XPS)으로 추적되었다. ImSAM은 2p<sub>3/2</sub> 및 2p<sub>1/2</sub>에 대해 각각 161.8 및 162.9 eV에서 S2p 이중 신호 (도 5)를 보였으며, 이는 금에 흡착되어 잘 정렬된 화학 흡착 티올레이트 종에 해당한다. 또한, 하기 도 2 (b)에서 볼 수 있듯이 N1s (도 6) 신호의 강도에 의해 결정된 표면 몰 분율 ( $\chi_{SC_{11}BIPY}^{surf}$ )은 사이클 수에 따라 전체적으로 감소하여 SC<sub>11</sub>BIPY를 SC<sub>8</sub>로 대체함으로써 SC<sub>11</sub>BIPYSAM의 회석을 입증한다. 그러나  $\chi_{SC_{11}BIPY}^{surf}$ 의 값은 1 회 및 2 회 사이클 (각각 0.58 및 0.59) 사이에 크게 감소하지 않았다. ReSEM 처리된 SAM 중 가장 높은 값은  $V_{BD}$  추세와 잘 일치하는 ImSAM<sup>2nd</sup>에서 기록되었다.

[0097] ReSEM 및 interstitially mixed structure에 의한 단층의 향상된 패킹을 증명하기 위해, 접촉각 각도 측정법, 원자력 현미경 (AFM) 및 습식 전기 화학 방법 (%EAS, 전기 화학적 활성 표면적 백분율), 환원 탈착 및 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS))을 사용하여 SAM을 특성화하였다. 정적 및 동적 접촉각 측정을 통해 표면 구조 정보에 접근할 수 있다 (각각 지배적인 표면 노출 그룹 및 구조 거칠기 정도)

[0098] 도 7 내지 도 8, 그리고 하기 표 3 및 표 4는 접촉각 측정 데이터를 보여준다. 도 2 (c)에 요약된 바와 같이, ReSEM 처리된 SAM의 정적 접촉각 값 ( $\cos \theta_s = 0.45-0.51$ )은 순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM의 값 ( $\cos \theta_s = 0.53$ )과 유사하여 ReSEM 처리된 SAM의 표면이 BIPY 그룹에 의해 지배되었음을 나타낸다. 동적 접촉각 ( $D\cos q = 0.04 - 0.07$ ; (도 8))은 순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM ( $D\cos q = 0.2$ ) 보다 낮았으며, 이는 ReSEM이 순수 SAM보다 더 부드러운 표면을 산출했음을 나타낸다. AFM에 의해 결정된 순수 및 혼합 SAM에 대한 rms 거칠기의 값은 구별할 수 없었다 (~ 0.2 nm, 도 9).

[0099] 하기 [표 3]은 순수 SC<sub>8</sub>, SC<sub>11</sub>BIPY SAM 및 다양한 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한 정적 물 접촉각 측정 요약이다.

[0100] 하기 [표 4]는 순수 SC<sub>8</sub>, SC<sub>11</sub>BIPY SAM 및 다양한 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한 동적 접촉각 측정 요약이다.

[0101] [표 3]

| contact angle ( $\theta$ ) <sup>a</sup> |                |
|-----------------------------------------|----------------|
| Pure SAM                                |                |
| SC <sub>11</sub> BIPY                   | $59.9 \pm 0.5$ |
| HSC <sub>8</sub>                        | $97.0 \pm 3.5$ |
| ReSEM-processed SAM                     |                |
| 1 cycle                                 | $60.1 \pm 1.5$ |
| 2 cycles                                | $59.3 \pm 1.3$ |
| 3 cycles                                | $63.0 \pm 1.7$ |

<sup>a</sup>Averaged from eight separate measurements; error range is based on standard deviation.

[0102]

[0103] [표 4]

| contact angle ( $\theta$ ) <sup>a</sup> |                       |                       |                             |
|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Pure SAM                                |                       |                       |                             |
|                                         | $\theta$ <sup>a</sup> | $\theta$ <sup>b</sup> | $\Delta\theta$ <sup>c</sup> |
| SC <sub>11</sub> BIPY                   | 64.5 ± 4.5            | 49.7 ± 7.7            | 14.8 ± 2.2                  |
| HSC <sub>8</sub>                        | 99.5 ± 1.7            | 91.2 ± 3.8            | 8.2 ± 2.1                   |
| ReSEM-processed SAM                     |                       |                       |                             |
|                                         | $\theta$ <sup>a</sup> | $\theta$ <sup>b</sup> | $\Delta\theta$ <sup>c</sup> |
| 1 cycle                                 | 60.8 ± 1.5            | 56.3 ± 1.8            | 4.5 ± 0.3                   |
| 2 cycles                                | 59.0 ± 1.3            | 55.0 ± 1.6            | 4.0 ± 0.3                   |
| 3 cycles                                | 64.4 ± 0.4            | 61.5 ± 4.9            | 2.9 ± 4.5                   |

<sup>a</sup>Advancing contact angle

<sup>b</sup>Receding contact angle

<sup>c</sup>Averaged from eight separate measurements; error range is based on standard deviation.

[0104]

[0106] 습식 전기 화학적 표면 분석은 SAM의 정량적 결함을 평가하기에 충분하다. %EAS 측정에서 표면 결함의 정도를 측정하기 위해 SAM 결함 전극 대 해당 베어 전극의 피크 감소 전류 비율이 결정되었다. 두 ReSEM 사이클의 SAM은 가장 작은 %EAS 값 (하기 2 (d))을 보였고 (순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM보다 2.4 배 더 작음), 이는 잘 패킹된 단분자막을 나타낸다 (도 10 및 표 5).

[0107] 하기 [표 5]는 순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM 및 다양한 수의 ReSEM 사이클을 통해 Au<sup>TS</sup>에서 HSC<sub>11</sub>BIPY 및 HSC<sub>8</sub>로 형성된 일련의 혼합 SAM에 대한 %EAS 데이터 요약이다.

[0108] [표 5]

| %EAS <sup>a</sup>     |           |
|-----------------------|-----------|
| Pure SAM              |           |
| SC <sub>11</sub> BIPY | 2.4 ± 0.2 |
| ReSEM-processed SAM   |           |
| 1 cycle               | 2.1 ± 0.2 |
| 2 cycles              | 1.0 ± 0.1 |
| 3 cycles              | 2.2 ± 0.1 |

<sup>a</sup>Averaged from six measurements; error range is based on standard deviation.

[0109]

[0111] 핀홀 결함에 의해 유도된 SAM 투과성이 확인된 EIS 측정에서도 비슷한 결과가 관찰되었다. 결함이 없는 SAM은 이상적인 커패시터로 작동하며 Helmholtz 모델에 따르면 1 Hz에서 위상 각( $-\varphi_{1\text{ Hz}}$ ) = 90° 이다. 값이 작을수록 SAM의 핀홀 밀도가 증가함을 나타낸다. ReSEM의 두 사이클에서  $-\varphi_{1\text{ Hz}}$ 는 73°에서 86°로 증가하여 한계 결함이 있는 혼합 SAM에서 향상된 패킹 품질을 나타낸다 (도 2 (e)의 삽도). 도 2 (e)는  $-\varphi_{1\text{ Hz}}$ 의 전체 추세를 ReSEM 사이클 수의 함수로 보여 주며, 이는  $V_{\text{oc}}$ 의 추세와 잘 일치한다. 국부적인 방전은 SAM 내의 핀홀에서 발생하여 열을 발생시키고 고장을 유발한다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 ReSEM이 핀홀 결함을 최소화하고 전기적 안정성을 향상시키는 것을 의미한다.

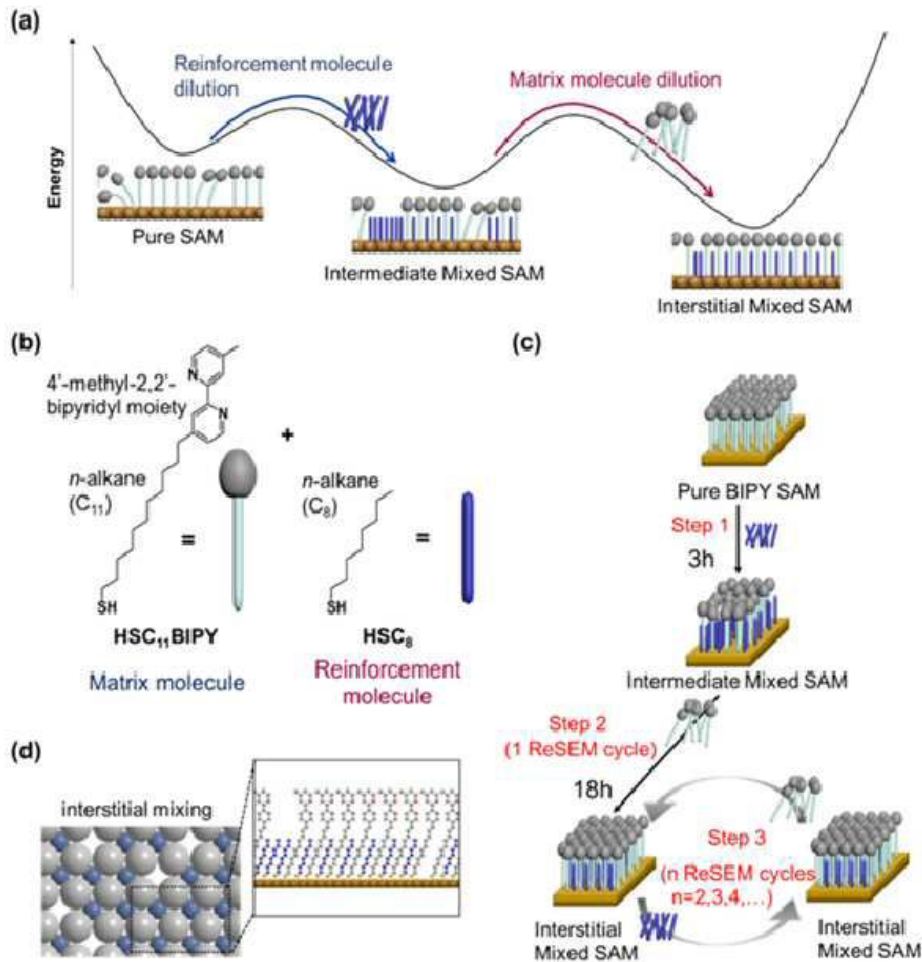
[0112] 환원 탈착 실험은 표면의 중간에 혼합된 구조에 대한 중요한 정보를 제공할 수 있다. ReSEM에서 감소 피크는 양의 방향으로 이동하였고 (도 2 (f)의 삽도 및 도 12 참조), 이는 혼합 SAM 내부의 분자간 측면 상호 작용이 순수 SC<sub>11</sub>BIPY SAM의 것보다 더 강했음을 나타낸다. ReSEM으로 처리된 혼합 SAM의 표면 커버리지 ( $\Gamma$ , mol/cm<sup>2</sup>)는

순수 SAM보다 높았으며 (최대 3 배), 두 사이클의 혼합 SAM이 가장 밀도가 높은 것으로 나타났다 (도 2 (f)). 기존의 혼합 SAM과 달리 단일 환원 탈착 피크 (도 2 (f)의 삽도)는 ReSEM 혼합 SAM의 순환 전압 전류도에서 관찰되었으며, 이는 표면 구조의 균질성과 강화 및 지지 분자 구조 간의 강력한 측면 상호 작용을 입증한다.

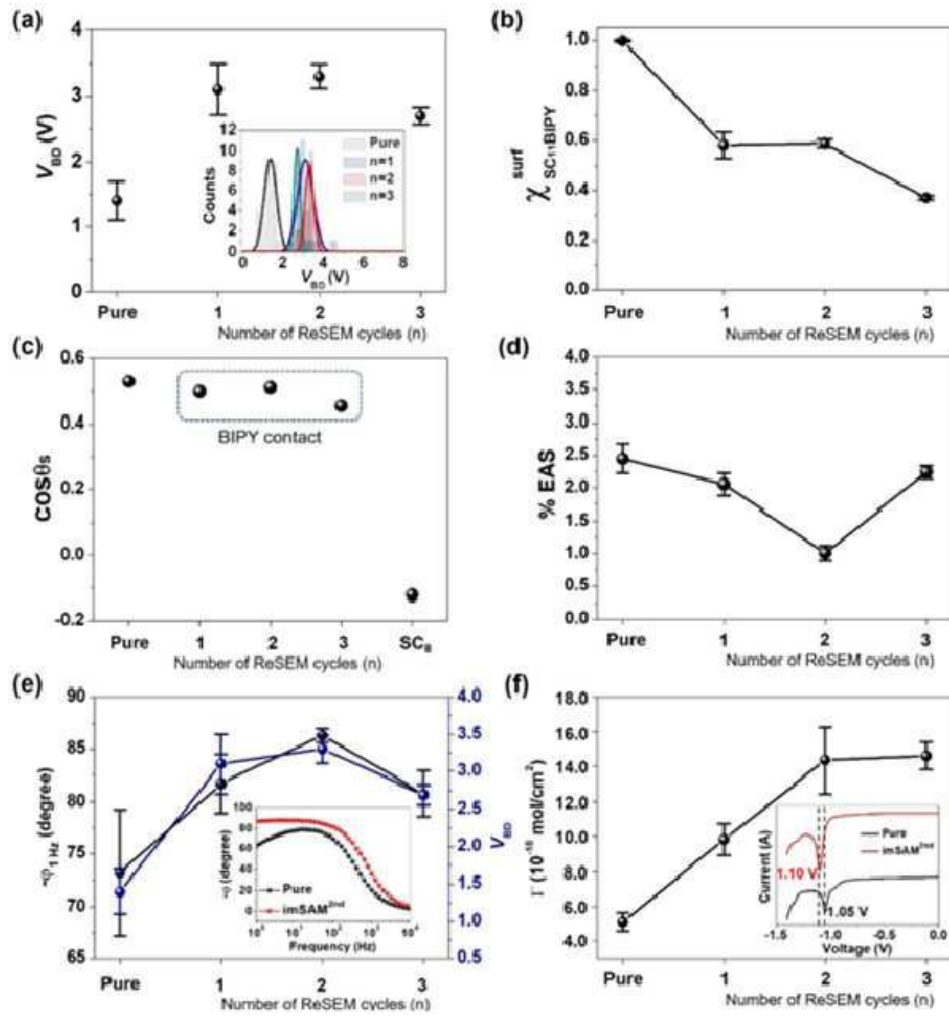
[0113] 마지막으로, 도 2의 모든 표면 분석 데이터는 ReSEM이 순수 SAM보다 더 정돈되고 밀집된 구조로 ImSAM을 산출했으며  $imSAM^{2nd}$ 가  $I_{BD}$  데이터를 설명하는 최상의 시스템을 제공했음을 명시적으로 보여준다.

## 도면

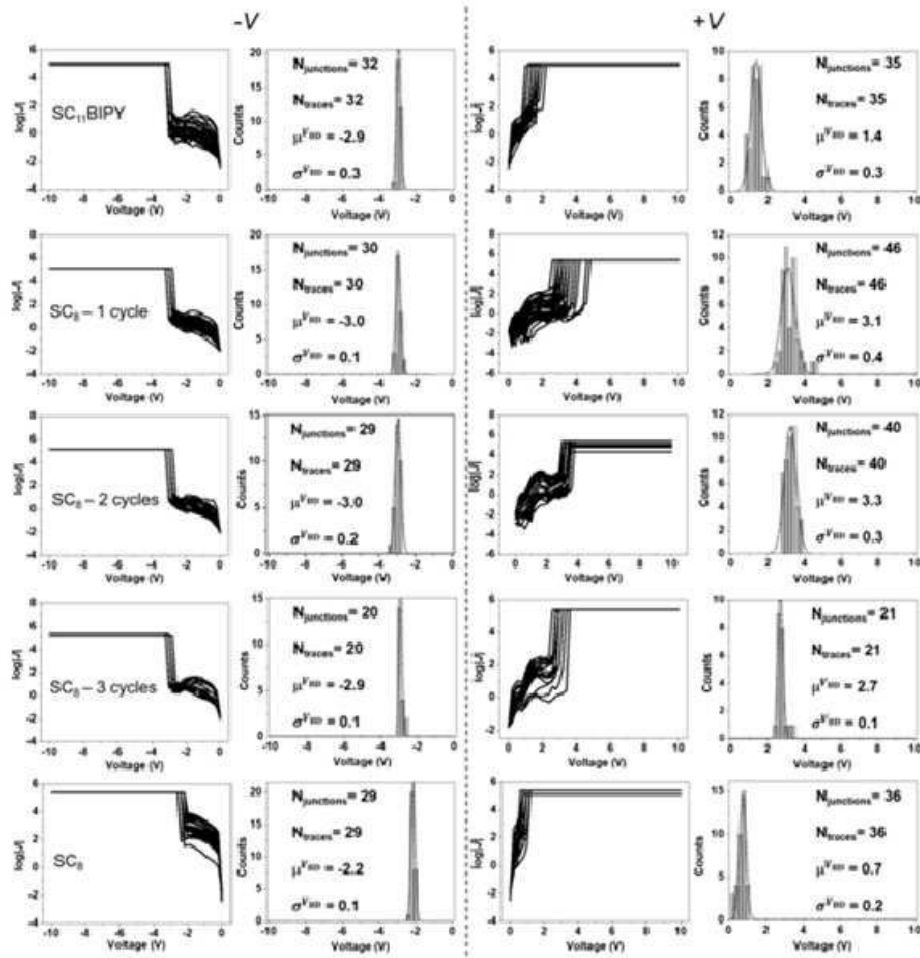
### 도면1



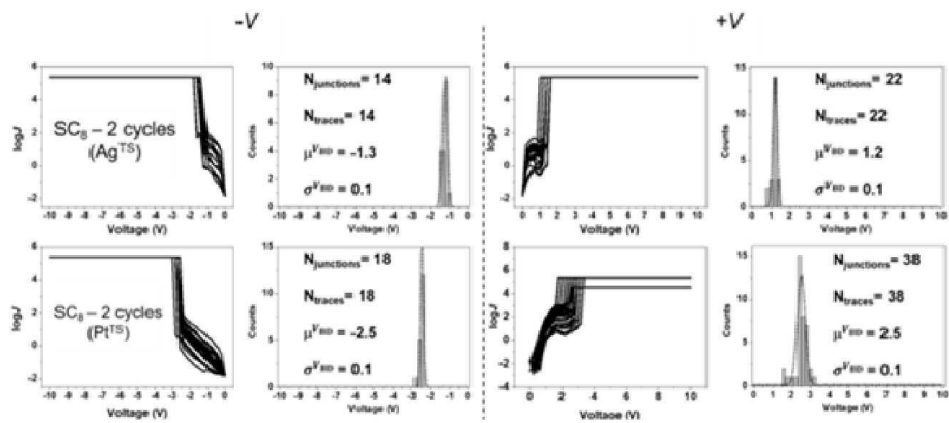
도면2



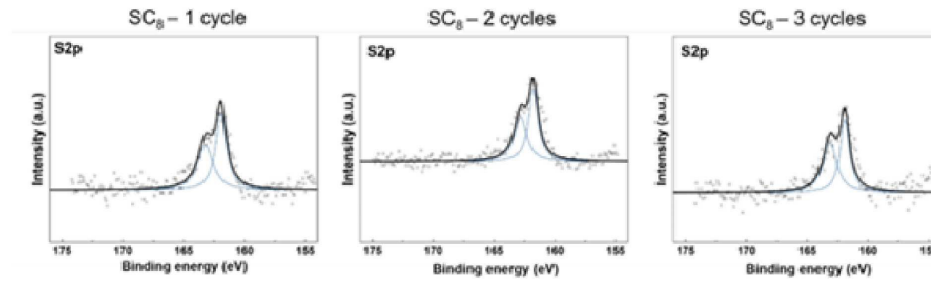
도면3



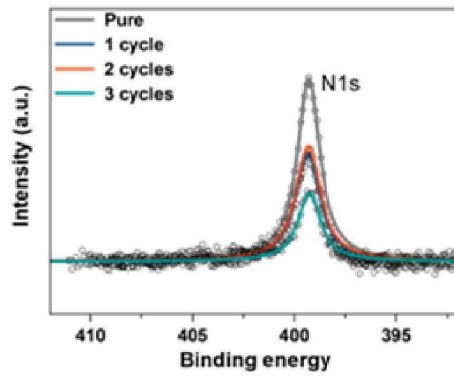
도면4



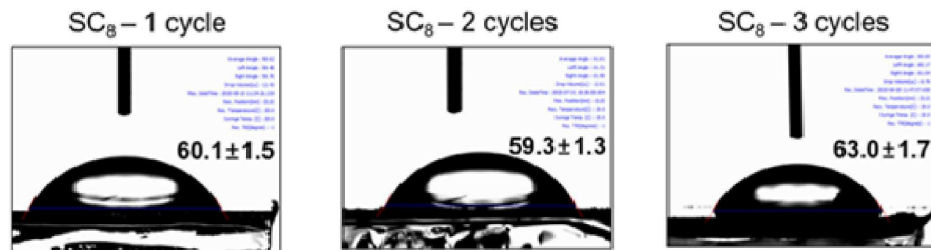
도면5



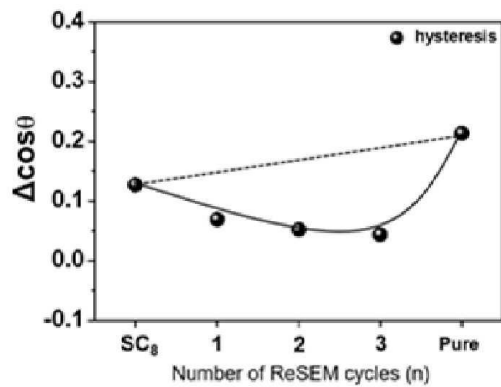
도면6



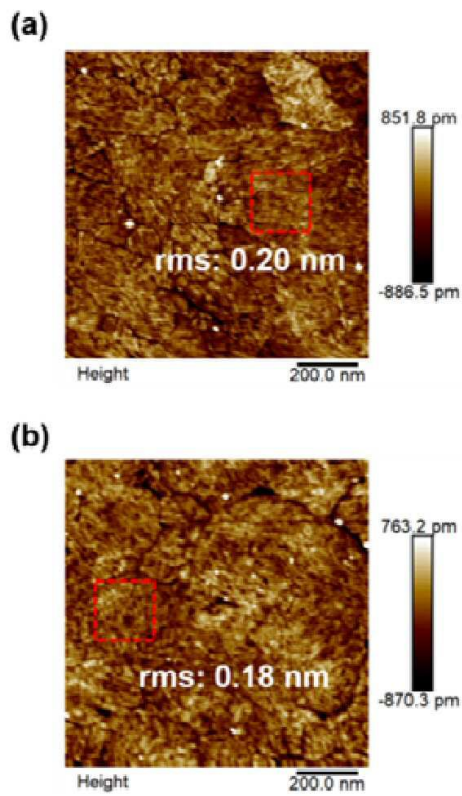
도면7



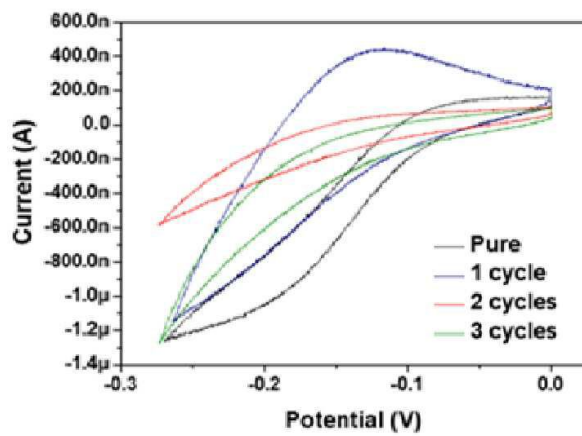
도면8



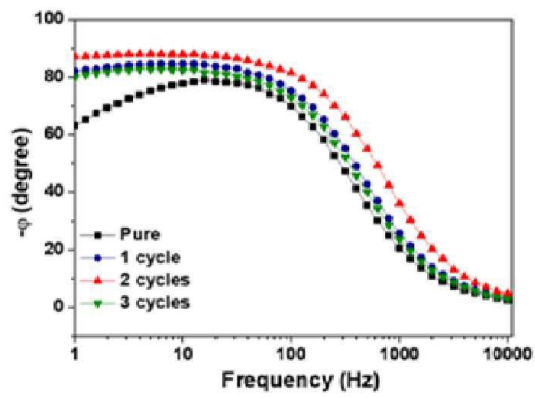
도면9



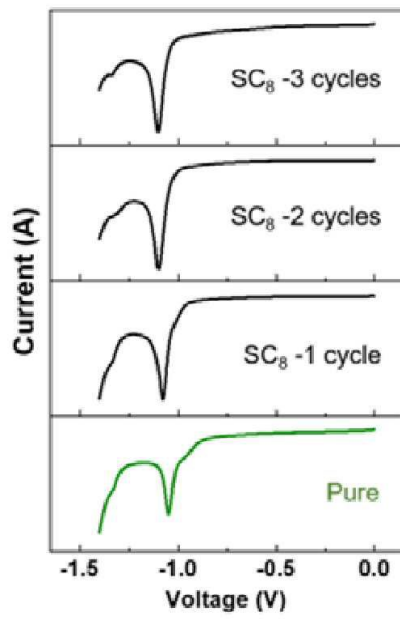
도면10



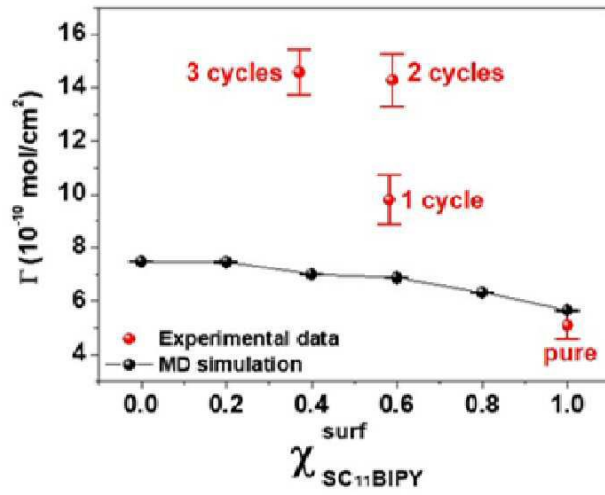
도면11



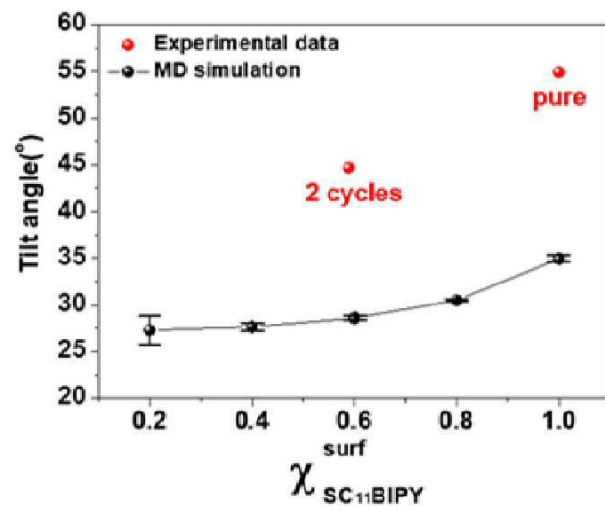
도면12



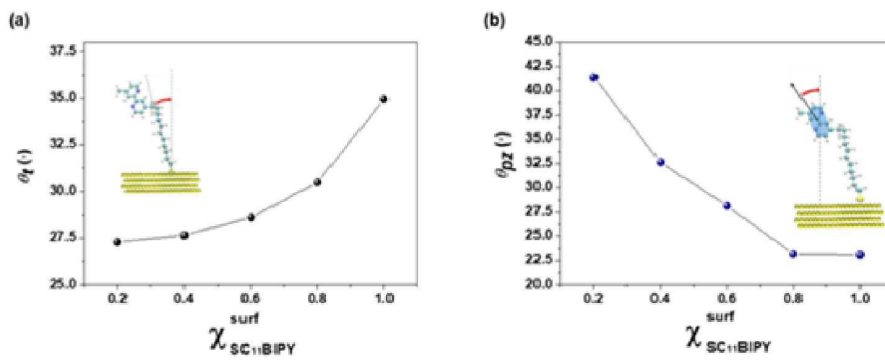
도면13



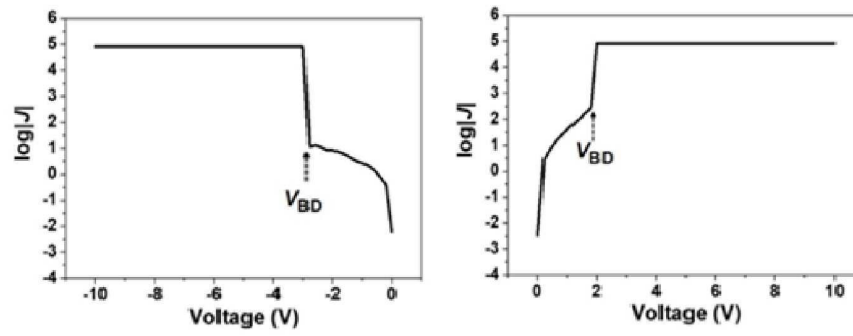
도면14



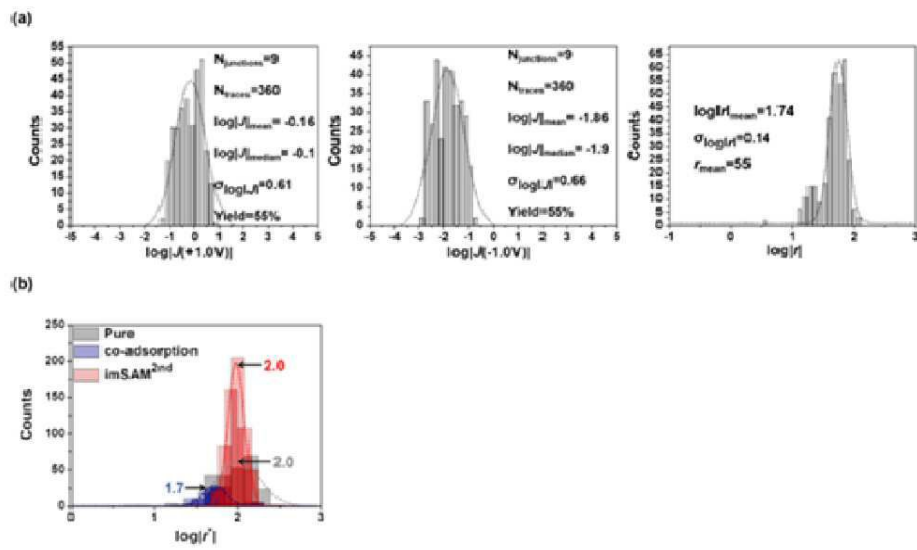
도면15



도면16

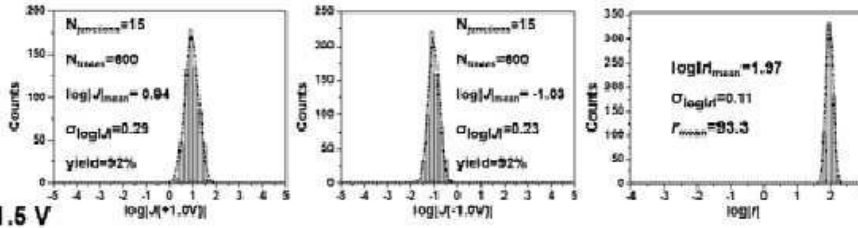


도면17

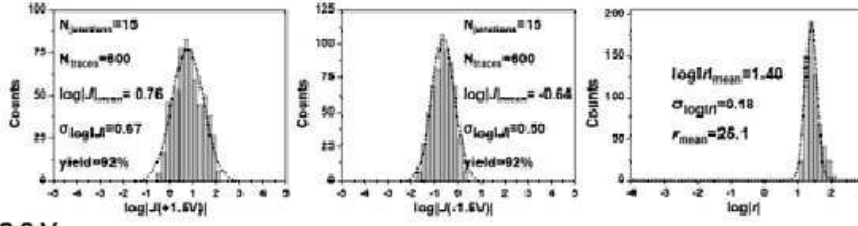


도면18

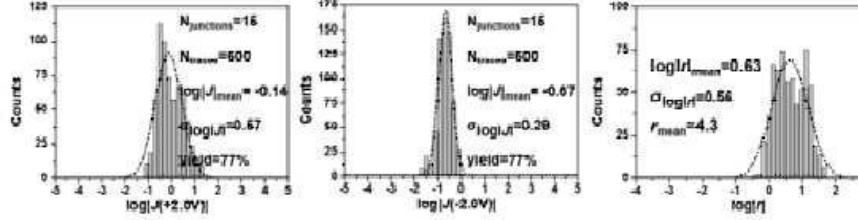
1.0 V



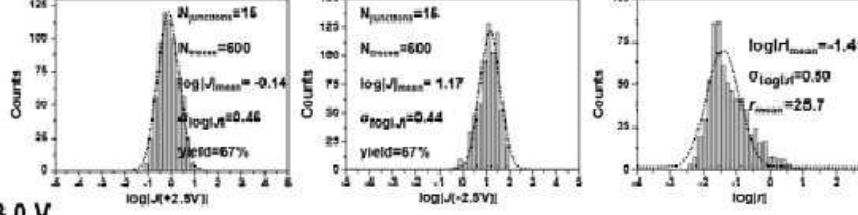
1.5 V



2.0 V



2.5 V



3.0 V

