

## Facile Meniscus Dragging Depositions for Lateral Alignment of ZnO Nanowires

Dong Hun KANG

Department of Advanced Integrated Circuit, Pusan National University, Busan 46241, Korea

Dong-Myeong SHIN

Research Center for Energy Convergence Technology,  
Pusan National University, Busan 46241, Korea

Hyung Kook KIM\* · Yoon-Hwae HWANG†

Department of Nanoenergy Engineering & BK21 PLUS Nanoconvergence Technology Division,  
Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received 29 June 2016 : revised 28 July 2016 : accepted 5 November 2016)

We fabricated laterally-aligned ZnO nanowires by using the meniscus dragging deposition (MDD) technique under various deposition conditions. The ZnO nanowire alignment exhibits a linear response with increasing number of deposition cycles, indicating that the deposited ZnO nanowires were tightly fixed on the substrate and showing that the degree of alignment was constant at ~65%. Also, we could regulate the density and the degree of alignment by controlling the deposition angle, temperature and speed. The MDD technique for fabricating laterally-aligned ZnO nanowires can be useful for synthesizing functional materials in numerous electronic and optoelectronic devices, including field-effect transistors, nanogenerators and ultraviolet sensors.

PACS numbers: 81.07.Gf, 81.16.Rf

Keywords: ZnO, Nanowire, Lateral alignment, Meniscus dragging deposition (MDD)

## 메니스커스 드래깅 증착법을 이용한 산화아연 나노선의 수평 정렬 연구

강동헌

부산대학교 차세대전자기판회로학과, 부산 46241, 대한민국

신동명

부산대학교 에너지융합기술연구소, 부산 46241, 대한민국

김형국\* · 황윤희†

부산대학교 나노에너지공학과, 부산 46241, 대한민국

(2016년 6월 29일 받음, 2016년 7월 28일 수정본 받음, 2016년 11월 5일 게재 확정)

본 연구에서는 메니스커스 드래깅 증착법 (meniscus dragging deposition, MDD)을 이용해 다양한 분위기에서 산화아연 나노선을 수평 방향으로 정렬하였다. 산화아연 나노선의 수평 정렬정도는 증착



횡수에 선형적으로 비례하였다. 기판 위에 한번 증착된 나노선은 새로운 드래깅 증착에 큰 영향을 받지 않으며, 새로운 나노선 증착 시에는 항상 일정한 비율 ( $\sim 65\%$ )로 정렬된 특성을 보여주었다. 또한, 증착 각도, 증착 온도 및 증착 속도 등을 조절하여 산화아연 나노선의 정렬 정도 및 정렬 밀도를 조절할 수 있었다. 본 연구에서 산화아연 나노선의 수평 정렬을 위해 사용한 메니스커스 드래깅 증착법은 전계효과 트랜지스터, 나노발전기 및 자외선 센서 등의 다양한 대면적 전자기기와 광전자기기의 제작에 쉽게 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

PACS numbers: 81.07.Gf, 81.16.Rf

Keywords: ZnO, 나노선, 수평 정렬, 메니스커스 드래깅 증착법 (MDD)

## I. 서론

최근 탄소나노튜브 (CNT) [1,2], 실리콘 (Si) [3,4], 산화아연 (ZnO) [5,6] 및 유기물 [7,8]을 이용한 1차원 나노구조물들은 주목할 만한 물리적 특성과 다양한 응용 가능성 때문에 큰 관심을 받고 있다. 나노선 (nanowire)은 높은 종횡비 (aspect ratio)로 인해 기능성 물질의 고집적화를 가능하게 하고, 이로 인해 전자 기기의 높은 성능, 휴대성의 증가 및 소형화를 가능하게 한다. 또한, 나노선은 직경방향에서 나타나는 양자구속효과 (quantum confinement effect) 덕분에 광학적, 전기적 특성이 박막과 크게 달라진다 [9]. 또한, 나노선은 매우 높은 종횡비로 인해 이방성의 성질을 갖고 있어 열적 [10], 기계적 [11], 전기적 [12] 성질이 종횡비에 의해 결정된다. 산화아연은 3.37 eV의 넓은 밴드갭,  $\sim 10$  pm/V의 압전특성, 큰 엑시톤 (exciton) 결합 에너지 (60 meV) 및 투명성 때문에 주목받고 있는 물질이며, 그 중에서도 잘 정렬된 산화아연 나노구조물은 전계 효과 트랜지스터 (field-effect transistors, FET) [13], 압전 나노발전기 [14], 가스 센서 [15] 및 자외선 발광 다이오드 [16] 등의 다양한 전자기기 및 광전자기기의 기능성 물질로 사용되고 있다. 현재까지 수직 방향으로 정렬된 산화아연은 다양한 상향식 (bottom-up) 및 하향식 (top-down) 접근을 통해 쉽게 구현되고 있는 반면에, 나노선을 수평 방향으로 정렬하기 위한 방법은 여전히 복잡한 공정이 요구된다. 예를 들면, 용액 속에 나노선을 잘 분산시킨 후, 고주파의 교류 전기장 [17, 18], 유체 [19], Langmuir-Blodgett 필름 [20] 혹은 공기방울 필름 (blown-bubble-film) [21] 등의 다양한 방법을 통해 정렬시킬 수 있다. 그러나, 위의 방법 중 대부분은 나노선의 축방향으로 정렬된 정도가 현저히 낮을 뿐만 아니라, 상대적으로 정렬 밀도 또한 낮다. 나노선이 서로 겹침 없이 한 방향으로 정렬되는 ‘정렬정도’와 단위 면적 당 정렬되는 나노선의 개수인 ‘정렬밀도’는 나노선을 소장에 응용 시 성능에 직접적인 영향을 준다.

메니스커스 드래깅 증착법 (meniscus dragging deposition, MDD)은 용액 속의 미세입자를 기판에 코팅하기 위해 많이 사용되는 방법으로, 코팅할 물질이 들어있는 용액을 소량 주입한 후에 기판과 드래깅판을 일정한 각도 및 간격을 이루게 하고 드래깅 기판을 일정한 속도로 선형으로 왕복시켜 코팅한다. MDD 방법은 소량의 용액을 이용해 대면적 박막을 형성할 수 있고, 반복 공정을 통해 쉽게 두께 조절 가능하다 [22].

본 연구에서는 MDD 방법을 이용해 산화아연 나노선을 수평방향으로 정렬하기 위해 증착 반복횟수, 증착 각도, 증착 온도 및 증착 속도 등의 다양한 변수 효과를 관찰하였다. 산화아연 나노선의 수평방향 정렬 정도는 증착 반복횟수, 증착 온도 및 증착 속도에 선형적으로 비례하였으나, 증착 각도에는 큰 영향을 받지 않았다. 본 연구를 통해 개발된 MDD 방법을 이용한 산화아연 나노선의 수평방향 정렬 기술은 FET, 나노발전기, 자외선 센서 등의 다양한 대면적 전자기기와 광전자기기의 제작에 쉽게 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

## II. 실험

### 1. 산화아연 나노선 제작

본 연구에서는 일정한 길이의 산화아연 나노선을 유리기판 위에 제작하기 위해 수열합성 (hydrothermal) 방법을 이용하였다. 유리기판을 아세톤, 에탄올 및 증류수로 각 15분씩 음파 (sonication) 세척하였다. 산화아연 나노선의 균일한 성장을 위해 5 mM zinc acetate dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )를 에탄올에 녹인 후 스핀코팅 (spin coating) 방법을 이용해 3000 rpm으로 60초간 증착하였고, 200 °C에서 30분간 가열 (annealing) 해 잔여 유기물을 제거하였다. 균일한 박막형성을 위해 위의 과정을 3번 반복하였다. 산화아연 나노선의 수열합성법을 위해 40 mM zinc nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 40 mM hexamethylenetetramine ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) 및 9 mM polyethylenimine을 혼합하였다. 혼합된 용액을 95 °C에서 1 시간 동안

\*E-mail: hkkim@pusan.ac.kr

†E-mail: yhwang@pusan.ac.kr

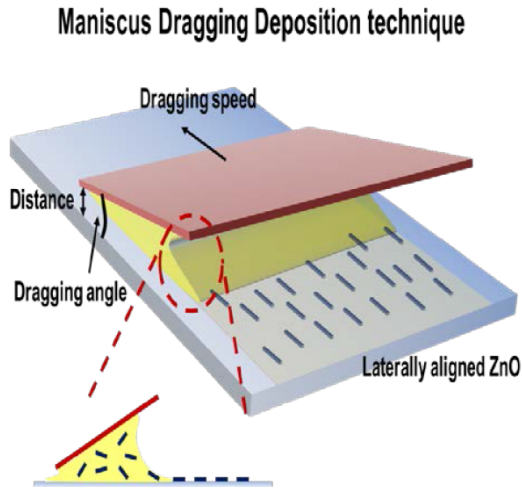


Fig. 1. (Color online) The schematic illustration of the meniscus dragging deposition (MDD) technique.

가열 후, 스핀코팅 된 유리기판이 아래쪽을 향하도록 용액에 넣고 95 °C에서 120 시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 유리기판은 에탄올을 이용해 세척 후, 전열기에서 완전히 건조하였다.

## 2. 산화아연 나노선 수평 정렬

산화아연 나노선을 수평 정렬하기 위해 MDD 방법을 이용하였다 (Fig. 1). MDD를 위한 산화아연 나노선 용액을 제작하기 위해, 수열합성 법으로 제작한 나노선을 초음파기기 (Power Sonic 410, 화신테크)를 이용해 성장된 나노선을 기판에서 분리하였다. 나노선이 성장된 유리기판을 50 ml의 에탄올이 담긴 conical tube에 삽입 후, 90 W로 30분간 초음파 처리하였다. 초음파 처리 후, 유리기판은 용액 속에서 제거하였다. Fig. 2(a)과 같이 초음파 처리된 산화아연 나노선은 10  $\mu\text{m}$ 의 평균길이와 1  $\mu\text{m}$ 의 평균지름을 가지고 있다. 나노선 수평 정렬을 위해 유리기판을 아세톤, 에탄올, 증류수의 순서로 각 10분간 음파세척한 후, MDD 장비의 선형모터에 고정하였다. 4  $\mu\text{l}$ 의 나노선 용액을 유리기판과 드래깅판의 경계에 주입한 후, 증착 횟수, 증착 각도, 증착 온도 및 증착 속도 등의 다양한 변수를 조절하여 나노선의 수평 정렬 정도를 확인하였다.

## III. 결과 및 고찰

Fig. 2(b)와 2(c)는 매니스커스 드래깅 증착법 (MDD)의 증착 횟수를 조절하며 산화아연 나노선의 수평 정렬정도

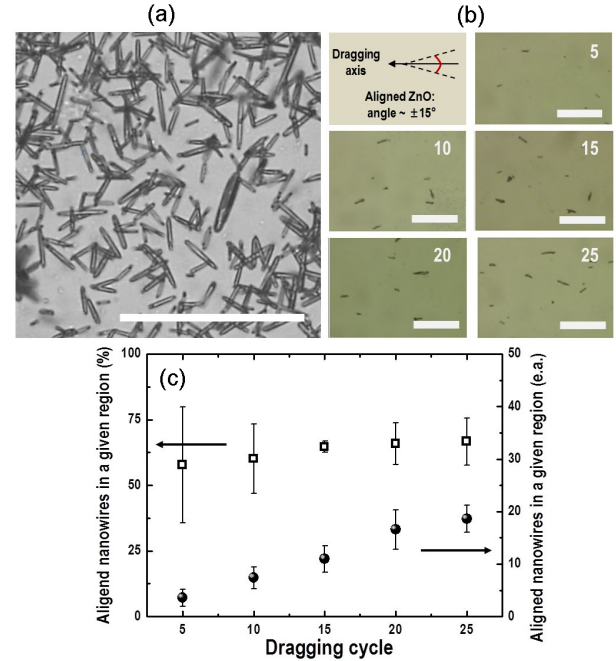


Fig. 2. (Color online) (a) Optical microscope image of as-sonicated ZnO nanowires. Scale bar = 50  $\mu\text{m}$ . (b) Optical microscope images of the dragging cycles dependent the aligned ZnO nanowires in a given region. Scale bar = 50  $\mu\text{m}$ . (c) The aligned nanowires (%) and frequency with different dragging cycles from 5 to 25.

를 분석한 결과이다. 드래깅 (dragging) 속도, 드래깅 판과 기판 사이의 거리 및 각도는 각각 6 cm/sec, 300  $\mu\text{m}$  및 45°로 고정하였다. 나노선이 샘플 내의 150  $\mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$ 의 면적에서 드래깅 방향을 축으로  $\pm 15^\circ$  이내로 기울어진 것을 수평 정렬한 것으로 정의하였고, 총 5회 측정된 값을 평균하였다. 증착 횟수가 5회에서 25회까지 증가함에 따라, 수평 정렬된 나노선의 개수가 선형적으로 증가하였다. 하지만, 같은 면적에서 전체 증착된 나노선과 수평 정렬된 나노선의 비율은 크게 변하지 않았다. MDD를 반복할 때, 기판 위에 한번 증착된 나노선은 새로운 드래깅 증착에 큰 영향을 받지 않으며, 새로운 나노선 증착 시에는 항상 일정한 비율 (~65%)로 정렬된 특성을 보여주었다.

드래깅판과 기판 사이의 각을 변화시키면, 산화아연 나노선이 포함된 용액의 매니스커스 (meniscus)의 모양을 변화시키게 된다. Fig. 3은 드래깅 판과 기판 사이의 각을 30°에서 75°까지 변화시키며, 산화아연 나노선의 수평 정렬정도를 관찰한 결과이다. 드래깅 속도 및 드래깅 판과 기판 사이의 거리는 각각 6 cm/sec, 300  $\mu\text{m}$ 로 고정하였다. 드래깅판과 기판 사이의 각이 45°일 때, ~75%의 가장 높은 정렬 비율을 나타냈다. 기판과 드래깅 판의 진행방향과 반대쪽에 형성되는 매니스커스의 경계면의 속도는 다음과 같이 정의된다.

$$V_{\text{boundary}} = V_{\text{dragging}} - V_{\text{dewetting}} \quad (1)$$

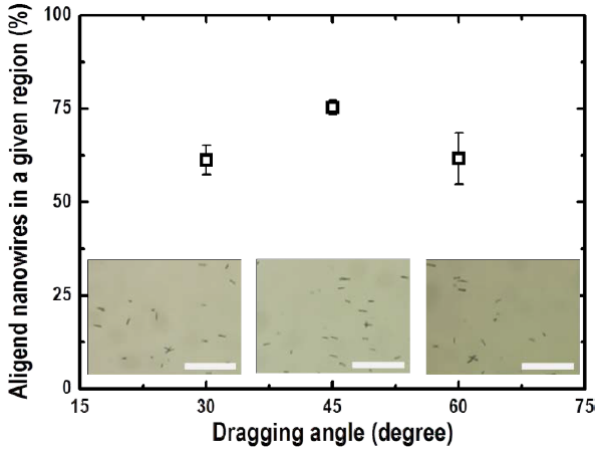


Fig. 3. (Color online) The aligned ZnO nanowires (%) with different dragging angle from 30 degree to 60 degree in a given region. Insets indicate the corresponding optical microscope images of aligned ZnO nanowires. Scale bar = 50  $\mu\text{m}$ .

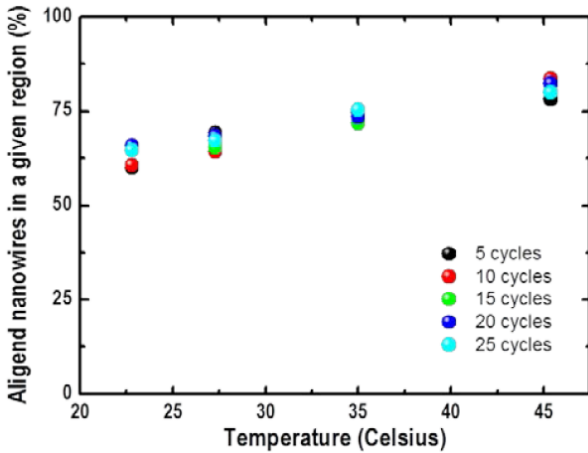


Fig. 4. (Color online) The aligned ZnO nanowires (%) with different dragging temperature from 22.8  $^{\circ}\text{C}$  to 45.4  $^{\circ}\text{C}$ .

이때  $V_{\text{dragging}}$ 은 드래깅 판의 속도 그리고  $V_{\text{dewetting}}$ 은 유체의 증발과 분산에 의해 형성되는 디웨팅 (dewetting) 속도이다. 디웨팅 속도 ( $V_{\text{dewetting}}$ )는 기판과의 접촉각에 영향을 받는데, 드래깅 판과 기판이 45 $^{\circ}$ 의 각을 이룰 때 낮은 접촉각으로 인해 디웨팅 속도가 느려지게 되고, 진행방향과 반대 방향에 형성된 메니스커스의 경계면의 빠른 속도에 의해 수평정렬도가 향상된 것으로 생각된다.

증착 온도에 따른 산화아연 나노선의 수평 정렬정도를 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 드래깅 속도 및 드래깅 판과 기판 사이의 거리 및 각도는 각각 6 cm/sec, 300  $\mu\text{m}$  및 45 $^{\circ}$ 로 고정하였다. 증착 온도는 기판의 아래쪽에 설치된 전열기 (hot plate)를 통해 조절하였으며, 증착 온도는 22.8  $^{\circ}\text{C}$ 에서 45.4  $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가시켰다. 증착 온도가 증가함에

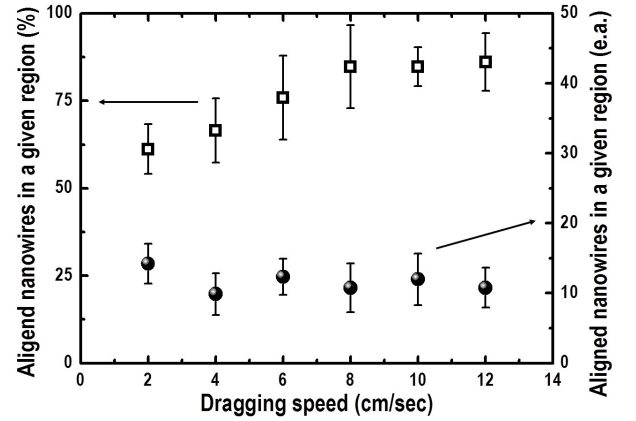


Fig. 5. The aligned ZnO nanowires (%) and frequency with different dragging speed from 2 cm/sec to 12 cm/sec.

따라, 나노선의 수평 정렬정도는 ~60%에서 ~83%까지 선형적으로 향상되었고, 증착 횟수가 증가되어도 온도에 대한 같은 경향성을 나타내었다. 증착 온도가 증가하면 드래깅 판의 진행방향과 반대편에 형성되는 메니스커스의 경계면에서의 증발 속도가 빨라져, 경계면의 이동속도가 증가하여 나노선의 수평 정렬정도가 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 증착 속도에 따른 산화아연 나노선의 수평 정도를 나타낸다. 드래깅 판과 기판 사이의 거리, 각도 및 온도는 각각 300  $\mu\text{m}$ , 45 $^{\circ}$  및 45  $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였다. 증착 속도를 2 cm/sec에서 12 cm/sec까지 증가시키기에 따라, 나노선의 수평 정렬 정도는 선형적으로 증가하였다. 나노선이 메니스커스의 속도의 변화에 따라 받는 힘의 크기는 다음과 같이 정의된다 [23].

$$F_{\text{nanowire}} = 4\pi v_m \mu \varepsilon (1 - 0.87\varepsilon^2) L \quad (2)$$

이때,  $V_m$ 은 메니스커스의 속도이고  $\mu$ 는 용매의 점성도,  $L$ 은 나노선의 길이,  $\varepsilon$ 은 보정 상수이다. 메니스커의 속도가 증가함에 따라 산화아연 나노선이 받는 힘의 크기는 선형적으로 증가하므로 드래깅 판의 진행방향으로 나노선들이 더욱 정렬됨을 확인할 수 있었다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 메니스커스 드래깅 증착법 (MDD)을 이용하여 다양한 증착 횟수, 증착 각도, 증착 온도 및 증착 속도 등의 분위기에서 산화아연 나노선을 수평 방향으로 정렬하였다. 산화아연 나노선의 수평 정렬정도는 증착 횟수, 증착 온도 및 증착 속도에 선형적으로 비례하였다. 기판 위에 한번 증착된 나노선은 증착 횟수에 큰 영향을 받지 않고 잘



고정되었으며, 새로운 나노선 증착 시에는 항상 일정한 비율 (~65%)로 정렬된 특성을 보여주었다. 또한, 다양한 변수를 조절함에 따라 산화아연 나노선의 정렬 정도 및 정렬 밀도를 조절할 수 있었으며, 최대 ~85%의 산화아연 나노선을 수평 정렬할 수 있었다. 따라서, 산화아연의 수평정렬에는 메니스커스의 경계면에서 증발속도가 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 본 연구에서 사용한 메니스커스 드래깅 증착법(MDD)은 산화아연 나노선뿐만 아니라 다양한 1D 기능성 나노물질의 정렬에도 응용이 가능할 것으로 기대한다.

## 감사의 글

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비 (2년)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

- [1] C. Kocabas, S. H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl and M. Shim *et al.*, [Small](#) **1**, 1110 (2005).
- [2] S. W. Hong, T. Banks and J. A. Rogers, [Adv. Mater.](#) **22**, 1826 (2010).
- [3] A. M. Morales and C. M. Lieber, [Science](#) **279**, 208 (1998).
- [4] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang and C. M. Lieber, [Nature](#) **409**, 66 (2001).
- [5] D.-M. Shin, E. L. Tsege, S. H. Kang, W. Seung and S.-W. Kim *et al.*, [Nano Energy](#) **12**, 268 (2015).
- [6] Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang, [Science](#) **291**, 1947 (2001).
- [7] B. Y. Lee, J. Zhang, C. Zueger, W.-J. Chung and S. Y. Yoo *et al.*, [Nat. Nanotechnol.](#) **7**, 351 (2012).
- [8] D.-M. Shin, H. J. Han, W.-G. Kim, E. Kim and C. Kim *et al.*, [Energy Environ. Sci.](#) **8**, 3198 (2015).
- [9] S. Sapra, D. D. Sarma, S. Sanvito and N. A. Hill, [Nano Lett.](#) **2**, 605 (2002).
- [10] H. Huang, C. Liu, Y. Wu and S. Fan, [Adv. Mater.](#) **17**, 1652 (2005).
- [11] E. T. Thostenson and T.-W. Chou, [J. Phys. D: Appl. Phys.](#) **35**, L77 (2002).
- [12] F. Du, J. E. Fischer and K. I. Winey, [Phys. Rev. B: Condens. Matter](#) **72**, 121404 (2005).
- [13] W. K. Hong, D. K. Hwang, I. K. Park, G. Jo and S. Song *et al.*, [Appl. Phys. Lett.](#) **90**, 243103 (2007).
- [14] Y. Yang, W. Guo, K. C. Pradel, G. Zhu and Y. Zhou *et al.*, [Nano Lett.](#) **12**, 2833 (2012).
- [15] X. D. Wang, J. Zhou, J. H. Song, J. Liu and N. S. Xu *et al.*, [Nano Lett.](#) **6**, 2768 (2006).
- [16] J. H. Lim, C. K. Kang, K. K. Kim, I. K. Park and D. K. Hwang *et al.*, [Adv. Mater.](#) **18**, 2720 (2006).
- [17] D. Q. Wang, R. Zhu, Z. Y. Zhou and X. Y. Ye, [Appl. Phys. Lett.](#) **90**, 103110 (2007).
- [18] Z. Liu, R. Zhu and G. P. Zhang, [J. Phys. D: Appl. Phys.](#) **43**, 155402 (2010).
- [19] Y. Huang, X. F. Duan, Q. Q. Wei and C. M. Lieber, [Science](#) **291**, 630 (2001).
- [20] A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger and R. R. He *et al.*, [Nano Lett.](#) **3**, 1229 (2003).
- [21] G. H. Yu, A. Y. Cao and C. M. Lieber, [Nat. Nanotechnol.](#) **2**, 372 (2007).
- [22] Y. Ko, N. H. Kim, N. R. Lee and S. T. Chang, [Carbon](#) **77**, 964 (2014).
- [23] D. Chandra, Ph.D. thesis, University of Pennsylvania, 2009.