

수열합성을 이용한 ZnO 마이크로 구조의 성장 및 전사

양동원 · 이원우 · 박원일[†]

한양대학교 신소재공학과

Fabrication of Vertically Oriented ZnO Micro-crystals array embedded in Polymeric matrix for Flexible Device

Dong Won Yang, Won Woo Lee, and Won IL Park[†]

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, 222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea

(Received November 1, 2017; Corrected November 17, 2017; Accepted December 12, 2017)

초 록: 최근, 유연하며 몸에 부착 가능한 소자들에 대한 관심이 늘어나고 있다. 이런 관심을 뒷받침 하여 이와 관련된 다양한 연구들이 진행되고 있는데, 기존 딱딱한 성질을 가진 소자에 사용되던 무기물 기반의 재료의 경우 유연 소자로 만들기 위해 여러 가지 제약이 있어 유연하게 제작할 수 있는 유기물 반도체나 탄소 나노튜브 필름 등을 이용한 소자들이 주로 연구되고 개발되어 왔다. 하지만 이런 재료들을 이용한 소자의 경우 유기물 분자와 분자 사이 또는 탄소 나노튜브와 나노튜브 사이에서 전하들이 산란되는 등 재료 자체의 한계로 인해 기존의 재료를 사용한 소자들보다 전기적 성능이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이런 단점들을 해결하기 위하여 이 연구에서는 수직 정렬된 반도체 결정 어레이를 투명 유연한 폴리머와 결합하는 방법을 이용, 고품질 나노/마이크로 반도체 결정을 유연한 기판으로 전사시킬 수 있는 방법을 제시한다. 위와 같은 구조는 재료에 가해지는 힘을 완화 시켜줄 수 있으며, 이로 인해 큰 변형에도 재료의 손상이 없는 소자 제작이 가능하다. 이런 구조를 구현하기 위해 위치 및 크기가 정교하게 제어된 ZnO 나노막대 단결정을 저온에서 용액공정을 통하여 합성시킨다. 이후 성장시킨 ZnO 단결정 어레이와 polydimethylsiloxane (PDMS) 폴리머를 결합시킨 후 단단한 기판에서 기계적으로 박리시켜 ZnO/폴리머 복합체를 분리해 낸다. 추가적으로 전사된 ZnO의 결정성을 확인하기 위하여 photoluminescent 분석을 진행하였으며, ZnO/폴리머 복합체를 이용한 외부 힘에 반응하는 압력 센서를 제작하였다.

Abstract: Recently, there has been substantial interest in flexible and wearable devices whose properties and performances are close to conventional devices on hard substrates. Despite the advancement on flexible devices with organic semiconductors or carbon nanotube films, their performances are limited by the carrier scattering at the molecular to molecular or nanotube-to-nanotube junctions. Here in this study, we demonstrate on the vertical semiconductor crystal array embedded in flexible polymer matrix. Such structures can relieve the strain effectively, thereby accommodating large flexural deformation. To achieve such structure, we first established a low-temperature solution-phase synthesis of single crystalline 3D architectures consisting of epitaxially grown ZnO constituent crystals by position and growth direction controlled growth strategy. The ZnO vertical crystal array was integrated into a piece of polydimethylsiloxane (PDMS) substrate, which was then mechanically detached from the hard substrate to achieve the freestanding ZnO-polymer composite. In addition, the characteristics of transferred ZnO were confirmed by additional structural and photoluminescent measurements. The ZnO vertical crystal array embedded in PDMS was further employed as pressure sensor that exhibited an active response to the external pressure, by piezoelectric effect of ZnO crystal.

Keywords: ZnO, Semiconductor, Nanorod, Flexible device, Pressure-sensor

1. 서 론

최근 소형화, 집적화, 다기능화 되고 있는 다양한 스마트 휴대용 기기들이 확산되고 있고, 이를 넘어선 다음 세대의 차세대 모바일 기술이 주목 받기 시작하고 있다. 주

로 언급되고 있는 기술로 플렉서블(Flexible), 웨어러블(wearable) 소자가 있고, 관련 시장들의 규모 또한 기하급수적으로 성장하고 있는 추세이다. 나아가 몸에 직접 붙이거나 입을 수 있는 다양한 소자들이 개발되고 있으며, 몸에 직접 부착하여 생체신호를 측정, 분석하여 다양한

[†]Corresponding author
E-mail: wipark@hanyang.ac.kr

© 2017, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

정보를 제공해 줄 수 있는 센서 시스템을 개발하기 위한 연구도 최근에 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁶⁾ 이런 차세대 플렉서블, 웨어러블 소자를 개발하기 위해서는, 우선 핵심 기능을 담당하는 소재들의 유연화에 대한 연구가 가장 필수적으로 진행 되어야 한다. 특히 기존 반도체 소자에서 가장 대중적으로 사용되고 있는 실리콘 등의 무기물 기반의 소재가 가지는 제약(딱딱함, 인간친화성 결여 등)을 극복할 수 있는 새로운 소재 개발이 선행되어야 한다. 이런 제약을 극복하기 위하여 무기물 대신 유기물 박막 소재 등을 이용한 플렉서블, 웨어러블 소자들이 연구되고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 하지만, 이러한 유기물 박막 소재는 단결정 반도체 소재에 비해, 전하의 이동도가 현저히 낮아지는 등 ($\sim 3 \text{ Cm}^2/\text{Vs}$)의 문제로 그 성능에 제약을 받는다.

이에 따라 단결정 무기 반도체 나노소재를 활용해서, 기존 단결정 반도체 기반의 소자의 성능을 유지하면서도 기계적 유연성을 확보하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 관련 연구로써 반도체 나노선(nanowire) 나노막대(nanorod), 2차원 원자층 소재(Graphene, MoS_2 등)를 이용한 플렉서블, 웨어러블 소자에 대한 연구를 들 수 있다.¹¹⁻¹⁵⁾ 그 중 산화아연(ZnO) 나노구조체를 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있다. ZnO 은 다른 소재들에 비하여 나노미터에서 마이크로미터의 사이즈를 갖는 수직으로 배향된 막대 형태의 결정을 성장시키기가 용이한데, 막대 구조의 특성상 기존의 박막이나 벌크 소재보다 유연 소자에 보다 더 적합한 형태로 사용될 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한, 60 meV의 큰 exciton binding 에너지를 가졌을 뿐 아니라 3.2 eV의 넓은 밴드갭을 가져 다양한 광소자에 응용이 가능하다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 가시광선 영역(1.6-3.1 eV)보다 넓은 밴드갭을 가졌기 때문에 가시광선 영역에 투명하게 보이는데, 이때문에 투명소자에도 유용하게 사용될 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 특별한 격자구조(wurtzite structure)를 가져 외부에서 응력을 가해주면 미세하게 격자구조가 변형되어 구조내의 극성 및 밴드 구조의 변화가 유발된다. 이런 성질 때문에 ZnO 에 외부의 응력변화에 대응하여 전류가 발생하는 압전(piezo-electronic) 특성을 가진다.^{20,21)} 이러한 특성을 활용하면, 몸에 부착하여 몸의 움직임 등을 이용해 전력을 생산할 수 있는 나노 에너지 제너레이터(nano-generator),²²⁾ 소자에 가해지는 압력 등을 측정 할 수 있는 압력 및 터치 센서를 개발할 수 있으며,^{23,24)} 이외에도 바이오/화학 센서,^{25,26)} 자외선 센서(UV detector)^{27,28)} 등과 같은 다양한 기능을 가진 플렉서블, 웨어러블 소자에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

ZnO 을 이용한 다양한 소자 개발과 같은 관련 연구가 좀 더 활발히 진행되기 위해서는 고품질 단결정 반도체 소재들을 성장시킬 수 있는 기술이 필요하다. 기존의 연구들에서는 다양한 기판(Si , PET 등)에 ZnO 씨앗층(seed layer)을 증착시킨 후에 저온 액상에서 나노구조체를 성장시키는 수열합성방법(hydrothermal method)을 주로 사용하였다.^{29,30)} 하지만, 이러한 방법을 이용해서 성장시킨

나노막대의 경우 무질서하게 성장되는 경향이 크며 이는 다결정 씨앗층의 영향 때문이다. 차세대 유연, 투명소자의 경우 휴대성이 강조되어 저전력에서도 구동이 가능하기 위해서는, 정교하게 배열된 고품질 ZnO 결정을 성장시키는 공정이 선행되어야 하는데, 이를 위해서는 단결정 고품위 ZnO 씨앗층을 이용하는 것이 바람직하다. 하지만, 현 기술로는 단결정 고품위 ZnO 씨앗층을 성장시킬 수 있는 기판이 굉장히 한정적이며, 유연한 기판에 고품질의 단결정 구조체를 직접적으로 성장시키기가 굉장히 까다롭기 때문에, 기존의 딱딱한 단결정 기판(예, 사파이어 기판)위에 형성된 단결정 씨앗층에 epitaxial한 ZnO 나노막대들을 성장시킨 후, 이들을 유연한 유기물 기판 위로 전사하는 공정 개발이 필요하다. 기존의 무기 반도체 소재의 전사는 선택적으로 에칭이 되는 희생층을 도입하는 경우가 많으나, ZnO 의 경우 산과 염기에 모두 취약해 이러한 용액기반의 전사방법을 이용할 수 없다.

따라서, ZnO 나노막대를 손상 없이 전사시키기 위해서는 기존의 에칭법을 통한 전사가 아닌 다른 방법을 이용해야 한다. 이 논문에서는 고품질 단결정 ZnO 나노막대를 정교한 어레이 형태로 성장시키고 이를 투명한 폴리머를 이용하여 투명, 유연한 기판에 전사하는 방법에 대해서 소개한다.

2. 실험 방법

2.1. MOCVD법을 이용한 ZnO 씨앗층 성장.

유기화학기상증착법(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)법을 이용해 ZnO 단결정 씨앗층을 사파이어 기판(Al_2O_3 (0001))을 증착시킨다. 특히, GaN 박막층을 사파이어 기판 위에 버퍼층으로 도입을 해주면, 좀 더 결정성이 뛰어난 에피 박막형태의 ZnO 단결정 씨앗층을 형성시킬 수 있다. GaN 박막층을 도입한 경우에는, ZnO 씨앗층을 증착하기 전에 GaN 표면 산화층을 제거해 줌으로써, 후속으로 증착되는 ZnO 씨앗층의 결정성이 향상된다. 이기 위하여, 염산과 질산을 3:1로 섞은 왕수(3 HCl: 1 HNO₃)를 이용해 5분 동안 GaN 표면의 산화층을 화학적으로 에칭시켜 제거한다. 그 후, ZnO 씨앗층을 MOCVD법을 이용해서 450°C에서 40분동안 성장시켜준다. ZnO 성장 과정 중 MOCVD는 O_2 분위기로 5 torr를 유지하며, Ar 가스를 캐리어 가스로 사용하는 0°C의 Diethylzinc (DeZn)를 Zn 소스로 사용하여 ZnO 씨앗층을 증착한다.

2.2. 패터닝공정을 이용한 ZnO 나노막대 구조체의 위치 및 지름 제어.

성장되는 ZnO 나노막대들의 위치와 지름을 제어하기 위해서, 마스크 층으로 사용되는 포토레지스트(photoresist, AZ5214)를 앞서 성장시킨 ZnO 씨앗층 위에 스펀코팅(spin-coating) 방법을 이용해서 도포 시킨다(4000 rpm, 60

초). 그 후 90°C에서 1분간 열처리 한 뒤, 포토리소그래피 (photolithography) 공정을 이용하여 2 μm 크기와 10 μm의 간격을 가지는 구형의 홀 패턴 어레이를 형성시킨다.

이렇게 형성된 기판 위에 수열합성법을 통해 ZnO 나노막대 성장을 위해서, 동일한 농도의 zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O, ZNH, Sigma-Aldrich)와 hexamethylene tetramine (C₆H₁₂N₄, HMT, Sigma-Aldrich) 수용액을 준비한다. 25 mM의 ZNH와 25 mM의 HMT 수용액을 섞어준 용액에 앞서 준비한 패터닝 된 기판을 넣고 70°C 오븐에서 12시간동안 성장시켜준다. 홀 패턴에 의해 외부로 노출된 ZnO 씨앗층 표면에서 ZnO 나노막대 성장이 이루어지게 된다.^{33,34)}

2.3. ZnO 나노막대 어레이의 투명유연 기판으로 전사

GaN 박막이 코팅된 사파이어 기판 위에 성장 된 ZnO 나노막대들을 임의의 다양한 기판에 전사하기 위해, SU-8 및 PDMS 폴리머를 이용하였다. SU-8의 경우 스핀코팅을 이용하여 샘플에 전체적으로 균일하게 도포 시켜준다. 그 후 자외선 노출과 열처리 과정을 통하여 전사 가능한 형태의 투명, 유연한 폴리머로 변형시킨 후, 기계적인 방법을 이용하여 뜯어내어 투명 유연 기판으로 전사시킨다.

PDMS의 경우 Polydimethylsiloxane와 경화제를 10:1 비율로 섞어준 후 샘플에 도포해준다. 그 후 Vacuum pump를 이용하여 내부의 pore들을 제거해준 후, 70°C 오븐에서 5시간동안 열처리를 해주면 폴리머가 굳어 균일한 두께를 가지는 투명, 유연한 폴리머가 된다. PDMS역시 기

계적인 방법을 이용하여 뜯어내면 폴리머와 ZnO 나노구조체가 함께 박리되어 투명유연 기판으로 전사 가능한 형태가 된다.

3. 결과 및 고찰

포토리소그래피 공정을 통하여 300 × 300개의 간격 10 μm, 지름 2 μm의 홀 패턴을 형성하였고, 액상공정법을 통하여 ZnO 막대 어레이를 성장시켰다. 그 결과 Fig. 2에서와 같이 홀을 따라서 패터닝된 대략 2 μm 지름과 10 μm 이상의 높이의 육각기둥 형태의 막대 어레이들이 수직으로 균일하게 형성되었음을 확인하였다. Fig. 2(a)를 살펴보면 몇 군데 ZnO 나노막대가 비어있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 PR을 이용한 photo-lithography 과정 중 완전히 패터닝이 되지 않아 씨앗층이 수용액에 노출되지 못하고 결과적으로 성장이 일어나지 못한 부분이다.

이번 연구에서 사용된 액상공정법의 경우 기존의 MOCVD법을 이용해 ZnO를 성장시키는 방법에 비해 여러 가지 장점을 가진다. 액상공정법을 이용한 ZnO 나노막대 성장 방법은 MOCVD법과 같은 방법에 비해 저온 (<100°C)의 수용액 내에서 이루어진다. 이런 저온공정이라는 장점 때문에, Fig. 1의 실험 방법에서 소개한 폴리머 마스크를 이용한 간편한 패터닝 작업이 가능하며, 이를 통해 Fig. 2의 이미지 같이 위치와 사이즈가 정교하게 제어된 형태의 ZnO 나노막대 어레이를 얻을 수 있다.³⁵⁾

액상공정법을 이용해 ZnO를 성장시키는 과정은 수용

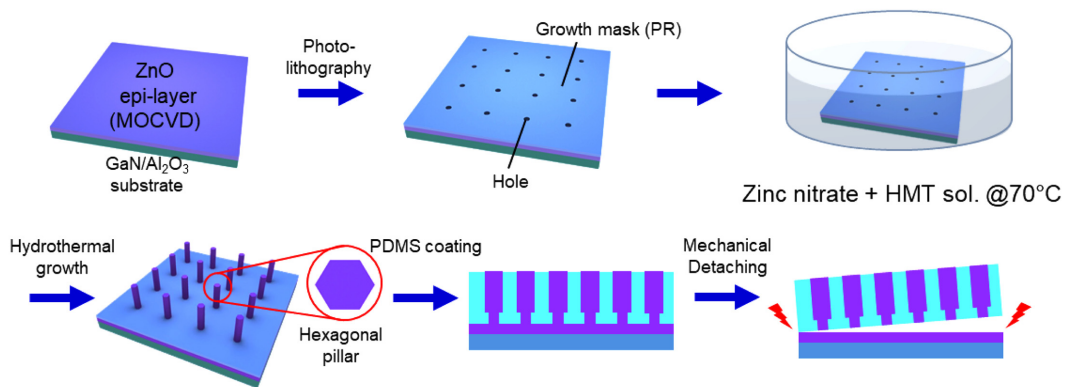


Fig. 1. ZnO nanorods growth and Mechanical Detaching.

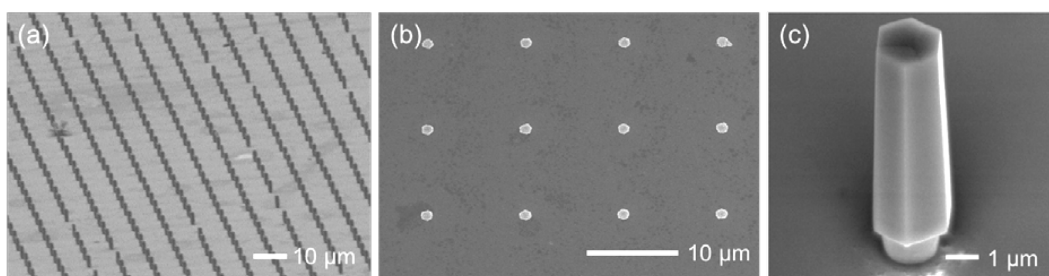


Fig. 2. SEM image of Hydrothermally grown ZnO nanorods.

액 내에서 여러 가지 이온들이 반응하여 ZnO 씨앗층에 달라붙어 성장 하게 된다. ZnO 결정의 경우 Zn^{2+} 이온과 O^{-} 이온이 결합하여 성장된다. 수용액 내에 Zn nitrate/acetate 등의 분말을 이용하여 Zn^{2+} 이온을 공급하게 되고, O^{-} 이온은 암모니아, Hexamethylenetetramine 등의 수용액에서 생성되는 OH^{-} 이온을 통해 제공된다. ZnO가 성장되는 과정은 수용액의 농도에 따라 두 가지 과정으로 나뉘는데, 수용액의 농도가 높은 경우 다음의 과정 ($Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO + H_2O$)을 거쳐 ZnO 성장이 일어난다. 우선, Zn^{2+} 이온과 OH^{-} 이온이 수용액 내에서 결합하여 $Zn(OH)_2$ 라는 중간상을 만들게 된다. $Zn(OH)_2$ 이 열에 의해서 에너지를 얻게 되면 H_2O 를 수용액 상으로 내놓게 되고 ZnO으로 환원되면서 결정이 형성되는 것이다. 반면, 수용액의 농도가 낮은 경우 위와 같이 $Zn(OH)_2$ 를 형성하는 중간과정이 없이 다음과 같은 과정으로 ($Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow ZnO + H_2O$) ZnO가 성장하게 된다. 이런 과정을 거치므로 ZnO 결정은 패터닝에 의해서 노출된 부분만 선택적으로 성장할 수 있는 것이다.³³⁾

또한, ZnO 결정의 막대형태의 비등방성 성장을 관찰할 수 있었고, 이러한 특성을 보이는 이유는 결정구조의 표면 극성 차이에서 비롯된다. ZnO 나노막대 구조체는 Fig. 3(a)와 같이 Wurtzite 결정구조를 가지고 있다. Wurtzite 구조는 HCP 구조를 기본으로 하는 구조로 아연 이온 (Zn^{2+})층과 산소 이온(O^{2-})층이 서로 교차하여 쌓여있는 구조이다. 이에 따라, ZnO의 상부층((0001)면)은 아연 이온으로 이루어져 양극성(positive polarity)을 가지는 표면을 이루고 바닥층((000-1)면)은 산소 이온으로 이루어져 있어 음극성을 띠게 된다. 한편 Wurtzite 결정구조의 옆면((0110)면))은 아연 이온과 산소 이온이 교대로 존재하여 극성이 서로 상쇄되어 무극성을 띠게 된다. 이러한 이유로 ZnO이 합성될 때 상대적으로 무극성 보다는 양극성을 띄고 있는 윗부분으로 우세하게 ZnO의 precursor가 결합함으로써 나노막대 형태의 비등방성 구조를 띄게 되는 것이다.³⁶⁾

ZnO 막대 어레이 구조는 씨앗층에 의해서 그 형태가 결정되므로 기판의 제약이 따르게 된다. 특히, 일반적으로 많이 사용되는 Si 기판의 경우 격자 상수가 ZnO와 상당히 차이가 나서 Si 기판에 ZnO 나노막대를 성장 시킬

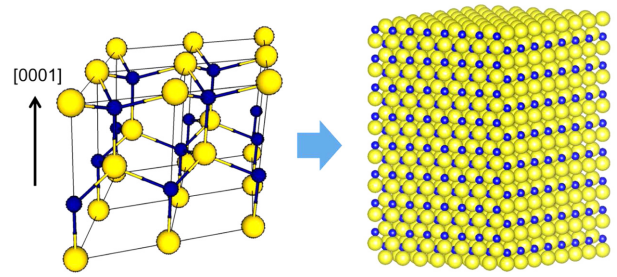


Fig. 3. Schematic image of ZnO Wurtzite structure.

경우, 결정성이 굉장히 떨어지는 ZnO이 성장되어 전체적인 소자의 성능이 좋지 않을 뿐 아니라, Si 기판의 특성상 투명, 유연 소자에 적용 할 수 없는 상태의 ZnO 나노막대가 자란다.³³⁾ 본 연구에서는 GaN 박막에 단결정으로 성장 시킨 ZnO 나노막대 어레이 구조를 폴리머와 결합시켜 그대로 전사시킴으로써 이 한계를 극복하였다. ZnO와 함께 쓰일 폴리머로 투명하고 부도체인 PDMS 그리고 SU-8을 사용하였다. 두 폴리머가 투명한 공통점을 가지고 있지만 PDMS층 보다 SU-8 층이 더 딱딱한 특성을 가지고 있어 불안정하나, 전사 이후 산소 플라즈마 에칭 공정을 통해서 ZnO 막대의 윗부분을 노출시킬 수 있어 수직 형태의 소자를 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 한편 PDMS층은 Reactive Ion Etching (RIE) 공정을 통해 점진적인 에칭이 가능하다. 최대한 얇은 두께의 코팅을 고려하였으나 전사할 때 형태가 유지되지 못하고 찢어지거나 깨지는 현상이 나타나 PDMS는 약 100 μm , SU-8은 약 20 μm 두께로 ZnO 막대 어레이에 코팅하였다(Fig. 4).

Fig. 4(a)와 같이 ZnO 나노막대와 폴리머 복합체를 전사하기 위해서 물리적인 힘을 가하여 뜯어내는 방법을 사용하였으며 절단면에 턱을 지게 만드는 것이 중요한 포인트이다. 폴리머 패터닝을 통한 액상공정을 진행하면 ZnO이 폴리머의 홀을 따라 자라나게 되고 폴리머 층을 넘어 자란 부분은 패터닝 홀보다는 좀더 큰 지름의 나노막대로 성장하게 된다(Fig. 1(c)). 폴리머 층에 비해 전방위적으로 precursor가 공급되어 비등방성 성장이 이루어지더라도 Fig. 5(b)와 같이 100~200 nm정도 수평방향으로 과성장이 일어나게 된다. 이러한 형태를 넥킹(necking)이 일어났다고 한다. 막대 어레이/폴리머 복합체 샘플에 힘

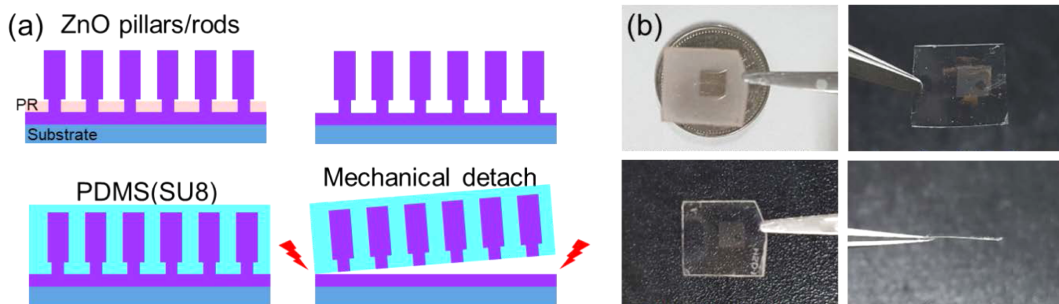


Fig. 4. (a) Schematic illustration of Mechanical detachment of ZnO rod array from the hard substrate, (b) Photo image of The ZnO vertical crystal array embedded in PDMS.

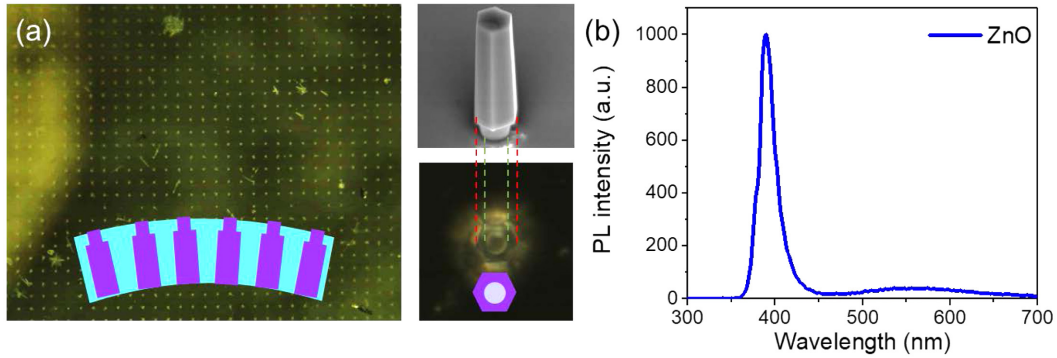


Fig. 5. (a) Optical-microscope, SEM image and (b) PL spectrum of The ZnO vertical crystal array embedded in PDMS.

을 가하면 가장 지름이 가장 작은 넥킹 부분이 크랙으로 작용하여 힘이 집중되고, 결과적으로 결합이 약한 넥킹이 일어난 부분이 가장 먼저 분리가 일어날 것이고, 결과적으로 Fig. 4(a)와 같이 씨앗층으로부터 손쉽게 분리해 낼 수 있다. 기판으로부터 분리해낸 막대 어레이/폴리머 복합체는 Fig. 4(b)에서 보듯 투명하며 어레이가 있는 부분을 육안으로 확인할 수 있다.

Fig. 5(a)에서는 광학현미경으로 ZnO/폴리머 복합체를 확인해봤다. 30×25 pixel array중 ZnO nanorod가 전사되지 않은 pixel은 30개 이하인 것을 확인 할 수 있다. 즉, 96% 이상의 ZnO nanorod가 성공적으로 박리 되었다. 이를 통해 ZnO 어레이 구조가 온전하게 유지 된 채 성공적으로 전사가 가능해졌고, 이미지를 확대하여 확인해본 결과 포토투레지스트 홀 패터닝에 의해서 생긴 ZnO의 Bottom-neck을 확인 할 수 있다. 중간중간 보이는 부유물의 경우 수열합성 과정에서 용액상에 떠다니는 ZnO particle들이 기판에 붙어서 생긴 부유물들이며, 뜯어낸 어레이/폴리머 복합체 샘플의 뒷면을 확인해보면 대부분의 ZnO 구조체가 넥킹 된 부분에서 힘이 가해져 뜯어져 있는 것을 확인할 수 있다. 전사시킨 ZnO 막대어레이의 결정성을 확인해보기 위하여 복합체를 Glass에 전사시켜 Photo-Luminescence (PL) 측정을 진행하였다. PL 측정결과 Fig. 5(c)에서 확인할 수 있듯이 ZnO의 밴드갭 에너지인 3.3 eV에 해당하는 375 nm에서 PL peak이 관찰되었고,³⁷⁾ 이를 통해 결정에 큰 손상 없이 성공적으로 전사된 것을 확인할 수 있다. 500~600 nm 부근에서 나타나는 peak의 경우 대부분의 ZnO 에서 나타나는 oxygen vacancy에 의한 deep-level peak이며 단결정 ZnO에서 빈번하게 나타나는 현상이다.³⁵⁾ 이렇게 형성시킨 복합체는 대부분의 평평한 기판으로 옮길 수 있으며 곡면 혹은 구부러진 기판에 제약 없이 옮겨 사용할 수 있을 뿐만 아니라 복합체 자체를 기판으로서 ZnO의 광학적/전기적 특성을 가지는 투명 유연 기판으로 사용할 수 있다.

이렇게 전사 가능한 형태로 분리해낸 ZnO 막대 어레이를 이용해 간단한 압력 센서를 제작했다. Fig. 6(a)와 같이 Si/SiO₂/Graphene기판에 ZnO 막대 어레이/폴리머 복합체를 전사한 후, ZnO 상단에 다시 Graphene을 전사, 상부

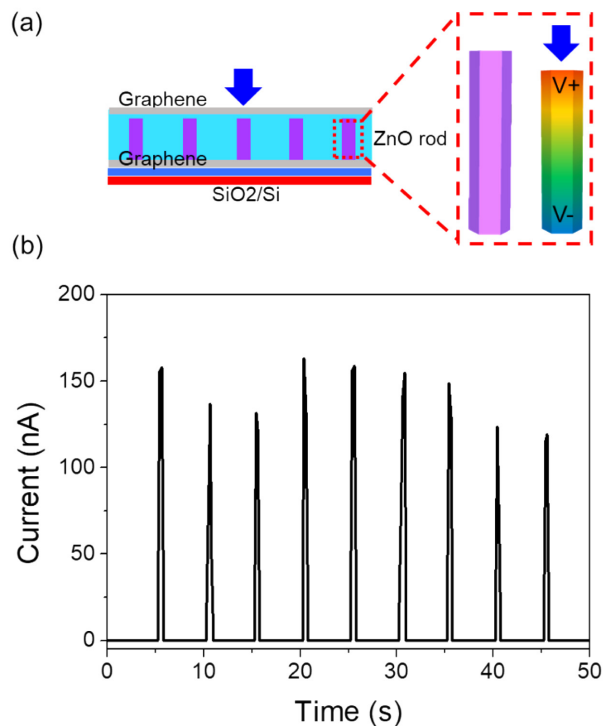


Fig. 6. ZnO nanorods pressure sensor based on The ZnO vertical crystal array embedded in PDMS.

전극을 형성한다. Graphene을 상부전극과 하부전극으로 이용하는 소자에 일정한 간격으로 약 1.6 MPa의 압력을 가해주게 되면 Fig. 6(b)와 같이 압력을 가해줄 때마다 평균 150 nA의 전류가 생성된다. 이는 ZnO에 압력을 가해줬을 때 내부 격자구조가 변형이 일어나게 되어 기존에 Wurtzite구조로 평형을 유지하고 있던 Zn²⁺이온과 O²⁻이온의 배열이 변화하고,²²⁾ 이 때문에 분극을 형성하여 내부 밴드갭이 변화, 결과적으로 압력을 가해줄 때마다 전류가 생성되는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는, Al₂O₃/GaN 기판에 MOCVD를 이용하여 씨앗 층을 형성하였고, 패터닝 공정 및 액상공정법을 통

한 성장을 이용하여 크기 및 위치가 제어된 단결정 ZnO 어레이를 성장시켰다. 본 논문에서 사용된 액상공정법을 이용한 ZnO 성장의 경우 성장온도가 타 공정 대비 상대적으로 낮아 소자 제작 공정에 있어 다양한 이점을 가진다.

그 후 추가적인 공정을 통하여 폴리머/어레이 복합체를 형성, 투명유연기판으로 전사 가능한 형태로 제작하였다. 이를 통하여, 기존에 여러 가지 제약사항 때문에 쉽지 않았던 ZnO이라는 소재의 전사가 가능해졌고, 폴리머/어레이 복합체의 자체적인 특성을 활용하여 압력에 반응할 수 있는 센서를 제작 할 수 있었다. 본 논문의 방법을 이용하여 앞으로 nano-generator, touch-sensor, UV-detector, strain-sensor, chemical-sensor 등과 같은 ZnO을 이용한 여러 가지 투명, 유연소자 제작에 다양하게 활용 될 수 있을 것이라 기대된다.

References

1. Y. J. Ma, M. Pharr, L. Wang, J. Kim, Y. H. Liu, Y. G. Xue, R. Ning, X. F. Wang, H. U. Chung, X. Feng, J. A. Rogers, and Y. Huang, "Soft Elastomers with Ionic Liquid-Filled Cavities as Strain Isolating Substrates for Wearable Electronics", *Small*, 13(9) (2017).
2. A. Koh, D. Kang, Y. Xue, S. Lee, R. M. Pielak, J. Kim, T. Hwang, S. Min, A. Banks, P. Bastien, M. C. Manco, L. Wang, K. R. Ammann, K. I. Jang, P. Won, S. Han, R. Ghaffari, U. Paik, M. J. Slepian, G. Balooch, Y. G. Huang, and J. A. Rogers, "A soft, wearable microfluidic device for the capture, storage, and colorimetric sensing of sweat", *Sci. Transl. Med.*, 8 (366) (2016).
3. J. A. Rogers, "WEARABLE ELECTRONICS Nanomesh on-skin electronics", *Nat. Nanotechnol.*, 12(9), 839 (2017).
4. X. F. Wang, Y. J. Ma, Y. G. Xue, H. W. Luan, M. Pharr, X. Feng, J. A. Rogers, and Y. G. Huang, "Collapse of liquid-overfilled strain-isolation substrates in wearable electronics", *Int. J. Solids. Struct.*, 117, 137 (2017).
5. X. Jin, C. S. Jiang, E. M. Song, H. Fang, J. A. Rogers, and M. A. Alam, "Stability of MOSFET-Based Electronic Components in Wearable and Implantable Systems", *IEEE T. Electron. Dev.*, 64(8), 3443 (2017).
6. J. Kim, P. Gutruf, A. M. Chiarelli, S. Y. Heo, K. Cho, Z. Q. Xie, A. Banks, S. Han, K. I. Jang, J. W. Lee, K. T. Lee, X. Feng, Y. G. Huang, M. Fabiani, G. Gratton, U. Paik, and J. A. Rogers, "Miniaturized Battery-Free Wireless Systems for Wearable Pulse Oximetry", *Adv. Funct. Mater.*, 27(1) (2017).
7. Y. P. Zang, F. J. Zhang, D. Z. Huang, X. K. Gao, C. A. Di, and D. B. Zhu, "Flexible suspended gate organic thin-film transistors for ultra-sensitive pressure detection", *Nature Communications*, 6 (2015).
8. S. K. Gupta, P. Jha, A. Singh, M. M. Chehimi, and D. K. Aswal, "Flexible organic semiconductor thin films", *J. Mater. Chem. C.*, 3(33), 8468 (2015).
9. T. Sasaki, M. Sakai, T. Ko, Y. Okada, H. Yamauchi, K. Kudo, Y. Sadamitsu, and S. Shinamura, "Solvent-Free Printing of Flexible Organic Thin Film Transistors by Ultrasonic Welding", *Adv. Electron. Mater.*, 2(3) (2016).
10. S. J. Kim, M. Jang, H. Y. Yang, J. Cho, H. S. Lim, H. Yang, and J. A. Lim, "Instantaneous Pulsed-Light Cross-Linking of a Polymer Gate Dielectric for Flexible Organic Thin-Film Transistors", *ACS Appl. Mater. Inter.*, 9(13), 11721 (2017).
11. B. W. Zhu, Z. Q. Niu, H. Wang, W. R. Leow, H. Wang, Y. G. Li, L. Y. Zheng, J. Wei, F. W. Huo, and X. D. Chen, "Microstructured Graphene Arrays for Highly Sensitive Flexible Tactile Sensors", *Small*, 10(18), 3625 (2014).
12. Y. G. Sun, and J. A. Rogers, "Inorganic semiconductors for flexible electronics", *Adv. Mater.*, 19(15), 1897 (2007).
13. S. M. Niu, Y. F. Hu, X. N. Wen, Y. S. Zhou, F. Zhang, L. Lin, S. H. Wang, and Z. L. Wang, "Enhanced Performance of Flexible ZnO Nanowire Based Room-Temperature Oxygen Sensors by Piezotronic Effect", *Adv. Mater.*, 25(27), 3701 (2013).
14. L. D. Li, L. L. Gu, Z. Lou, Z. Y. Fan, and G. Z. Shen, "ZnO Quantum Dot Decorated Zn₂SnO₄ Nanowire Heterojunction Photodetectors with Drastic Performance Enhancement and Flexible Ultraviolet Image Sensors", *ACS. Nano.*, 11(4), 4067 (2017).
15. M. Y. Tsai, A. Tarasov, Z. R. Hesabi, H. Taghinejad, P. M. Campbell, C. A. Joiner, A. Adibi, and E. M. Vogel, "Flexible MoS₂ Field-Effect Transistors for Gate-Tunable Piezoresistive Strain Sensors", *ACS Appl. Mater. Inter.*, 7(23), 12850 (2015).
16. S. W. Jung, W. I. Park, H. D. Cheong, G. C. Yi, H. M. Jang, S. Hong, and T. Joo, "Time-resolved and time-integrated photoluminescence in ZnO epilayers grown on Al₂O₃(0001) by metalorganic vapor phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, 80(11), 1924 (2002).
17. S. S. Hong, T. Joo, W. I. Park, Y. H. Jun, and G. C. Yi, "Time-resolved photoluminescence of the size-controlled ZnO nanorods", *Appl. Phys. Lett.*, 83(20), 4157 (2003).
18. W. I. Park, G. C. Yi, M. Y. Kim, and S. J. Pennycook, "ZnO nanoneedles grown vertically on Si substrates by non-catalytic vapor-phase epitaxy", *Adv. Mater.*, 14(24), 1841 (2002).
19. S. H. Jung, E. Oh, K. H. Lee, W. Park, and S. H. Jeong, "A sonochemical method for fabricating aligned ZnO nanorods", *Adv. Mater.*, 19(5), 749 (2007).
20. Q. Yang, W. H. Wang, S. Xu, and Z. L. Wang, "Enhancing Light Emission of ZnO Microwire-Based Diodes by Piezo-Phototronic Effect", *Nano. Lett.*, 11(9), 4012 (2011).
21. Q. Yang, X. Guo, W. H. Wang, Y. Zhang, S. Xu, D. H. Lien, and Z. L. Wang, "Enhancing Sensitivity of a Single ZnO Micro-/Nanowire Photodetector by Piezo-phototronic Effect", *ACS. Nano.*, 4(10), 6285 (2010).
22. G. A. Zhu, R. S. Yang, S. H. Wang, and Z. L. Wang, "Flexible High-Output Nanogenerator Based on Lateral ZnO Nanowire Array", *Nano. Lett.*, 10(8), 3151 (2010).
23. M. X. Chen, C. F. Pan, T. P. Zhang, X. Y. Li, R. R. Liang, and Z. L. Wang, "Tuning Light Emission of a Pressure-Sensitive Silicon/ZnO Nanowires Heterostructure Matrix through Piezo-phototronic Effects", *ACS. Nano.*, 10(6), 6074 (2016).
24. R. R. Bao, C. F. Wang, L. Dong, R. M. Yu, K. Zhao, Z. L. Wang, and C. F. Pan, "Flexible and Controllable Piezo-Phototronic Pressure Mapping Sensor Matrix by ZnO NW/p-Polymer LED Array", *Adv. Funct. Mater.*, 25(19), 2884 (2015).
25. H. J. Cho, S. J. Kim, S. J. Choi, J. S. Jang, and I. D. Kim, "Facile synthetic method of catalyst-loaded ZnO nanofibers composite sensor arrays using bio-inspired protein cages for

- pattern recognition of exhaled breath”, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 243, 166 (2017).
26. J. Y. Park, D. E. Song, and S. S. Kim, “An approach to fabricating chemical sensors based on ZnO nanorod arrays”, *Nanotechnology*, 19(10) (2008).
 27. H. Zhang, Y. F. Hu, Z. P. Wang, Z. Y. Fang, and L. M. Peng, “Performance Boosting of Flexible ZnO UV Sensors with Rational Designed Absorbing Antireflection Layer and Humectant Encapsulation”, *Acs. Appl. Mater. Inter.*, 8(1), 381 (2016).
 28. M. Thepnurat, T. Chairuangsi, N. Hongsith, P. Ruankham, and S. Choopun, “Realization of Interlinked ZnO Tetrapod Networks for UV Sensor and Room-Temperature Gas Sensor”, *Acs. Appl. Mater. Inter.*, 7(43), 24177 (2015).
 29. C. F. Wang, R. R. Ba, K. Zhao, T. P. Zhang, L. Dong, and C. F. Pan, “Enhanced emission intensity of vertical aligned flexible ZnO nanowire/p-polymer hybridized LED array by piezo-phototronic effect”, *Nano Energy*, 14, 364 (2015).
 30. S. Maiti, U. N. Maiti, and K. K. Chattopadhyay, “Three dimensional ZnO nanostructures realized through a polymer mediated aqueous chemical route: candidate for transparent flexible electronics”, *Crystengcomm*, 14(23), 8244 (2012).
 31. D. -H. Mun, and J. -S. Ha, “The Effect of Precursor Concentration on ZnO Nanorod Grown by Low-temperature Aqueous Solution Method”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(1), 33 (2013).
 32. J. Jang, T. -S Oh, and J.- S Ha, “Three dimensional ZnO nanostructures realized through a polymer mediated aqueous chemical route: candidate for transparent flexible electronics”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(4), 45 (2014)
 33. J. M. Lee, Y. S. No, S. Kim, H. G. Park, and W. I. Park, “Strong interactive growth behaviours in solution-phase synthesis of three-dimensional metal oxide nanostructures”, *Nature Communications*, 6 (2015).
 34. D. W. Yang, D. Yoo, W. W. Lee, J. M. Lee, G. C. Yi, and W. I. Park, “Three-dimensionally-architected GaN light emitting crystals”, *Crystengcomm*, 19(15), 2007 (2017).
 35. W. W. Lee, J. Yi, S. B. Kim, Y. H. Kim, H. G. Park, and W. I. Park, “Morphology-Controlled Three-Dimensional Nanoarchitectures Produced by Exploiting Vertical and In-Plane Crystallographic Orientations in Hydrothermal ZnO Crystals”, *Cryst. Growth. Des.*, 11(11), 4927 (2011).
 36. W. W. Lee, S. Chang, D. W. Yang, J. M. Lee, H. G. Park, and W. I. Park, “Three-dimensional epitaxy of single crystalline semiconductors by polarity-selective multistage growth”, *Crystengcomm*, 18(42), 8262 (2016).
 37. W. W. Lee, S. B. Kim, J. Yi, W. T. Nichols, and W. I. Park, “Surface Polarity-Dependent Cathodoluminescence in Hydrothermally Grown ZnO Hexagonal Rods”, *J. Phys. Chem. C.*, 116(1), 456 (2012).