

原子層沉積技術在奈米製程之應用

Application of Atomic Layer Deposition on Template-Directed Growth of Nanostructures

柯志忠、游智傑、卓文浩、蕭健男

Chi-Chung Kei, Chih-Chieh Yu, Wen-Hao Cho, Chien-Nan Hsiao

原子層沉積技術目前已經廣泛地應用在半導體產業，由於該項技術具有極佳的成長厚度控制性、階梯覆蓋性與大面積均勻性，因此已逐漸地應用在奈米材料的製作與表面改質。在本文中筆者除了介紹原子層沉積技術的原理，並將依照奈米模板材料種類說明原子層沉積技術在奈米製程之應用，以及改良傳統光電元件之實例。

Atomic layer deposition (ALD) is widely applied in semiconductor industry due to excellent film thickness control, step coverage and large-area uniformity. Recently, more and more efforts have been put on the applications of ALD on preparation or surface modification of nanostructures. In this article, the concept of ALD will be given first, followed by the preparations of nanostructures by using ALD with different templates. Applications of ALD on field emitter, photonic crystal device and solar cell are also elucidated.

一、前言

原子層沉積製程 (atomic layer deposition, ALD) 是化學氣相沉積技術 (chemical vapor deposition, CVD) 的一支，近年來由於奈米元件的製程需求，ALD 逐漸受到產學界的重視，而有越來越多研究投入。ALD 係利用前驅物氣體與基板表面所產生的自我侷限 (self-limiting) 交互反應，當反應氣體與基板表面形成單層化學吸附後，反應氣體不再與表面反應，所以成長厚度可控制在 Å 等級⁽¹⁾。由於 ALD 反應只在表面產生，所以只要有足夠的反應物劑量通入系統，使表面達到自我侷限，其厚度應當一致，因此 ALD 的大面積均勻性較 CVD 佳。由於反應物濃度梯度對 ALD 薄膜成長的影響不

大，所以在高深寬比結構上成長的薄膜均勻且覆蓋性佳⁽²⁾，故只有在厚度小於 100 nm 的薄膜製程具有優勢，近年來元件的尺寸縮小，而薄膜厚度也同樣地變薄，因此 ALD 技術將有較大的發展空間。

2005 年互補式金氧半導體元件的有效氧化層厚度在 15 Å 左右⁽³⁾，厚度變化必須小於 0.6 Å⁽⁴⁾。使用 high- k 材料 ($k > 3.9$) 可提高驅動電流，降低操作電壓、介電材料厚度與 SiO₂ 厚度。利用 ALD 成長 Al₂O₃、HfO₂ 與 ZrO₂ 等高介電材料是目前較熱門的研究⁽⁵⁾。另一方面，ALD 介電薄膜也應用在 DRAM 元件製程，目前溝槽式電容結構的深寬比需求約 60:1，所以只有 ALD 可製作覆蓋性良好且厚度均勻的電容層。金屬與氮化物 ALD 製程的研究重點在成長銅導線製程所需的晶種層、附著層

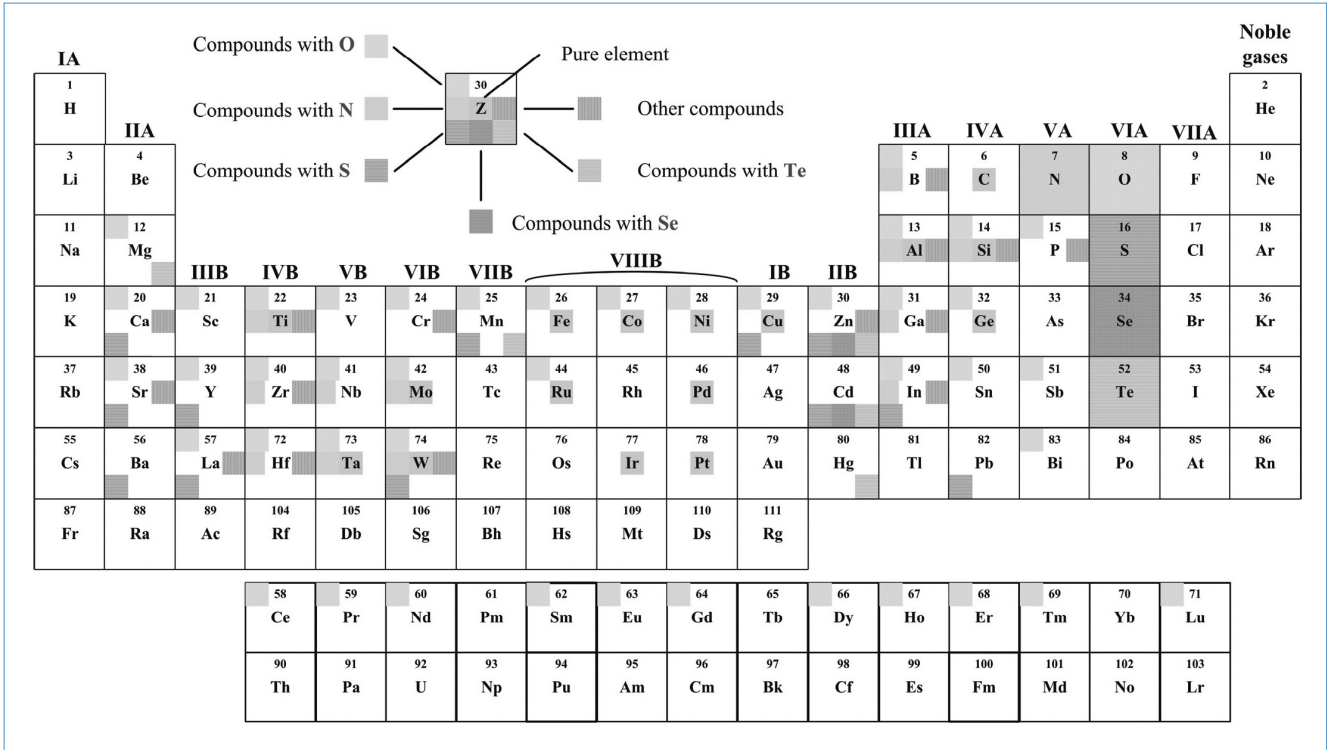
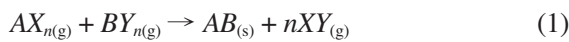


圖 1. ALD 材料。

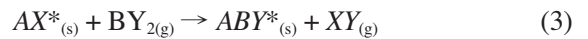
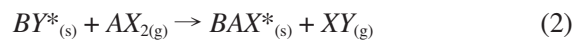
與擴散阻絕層等，同時也應用在 MOS 元件的閘極與溝槽式電容的上下電極。常見的 ALD 成長材料可以參見圖 1⁽⁶⁾。

二、製程原理

ALD 的全反應方程式與 CVD 相同，可以方程式 (1) 表示：



其中 n 代表前驅物的配體 (ligand) 數目。ALD 反應時前驅物氣體是分別且連續地與基板進行交互反應 (exchange reaction)，其反應式 ($n = 2$) 可拆解成如下：



如圖 2(a) 所示， $AX_{2(g)}$ 會與基板形成單層的中間產物 $AX^*_{(s)}$ ，待表面完全覆蓋 $AX^*_{(s)}$ ，則 $AX_{2(g)}$ 不再與基板反應 (圖 2(b))，接著以沖洗 (purge) 或幫浦

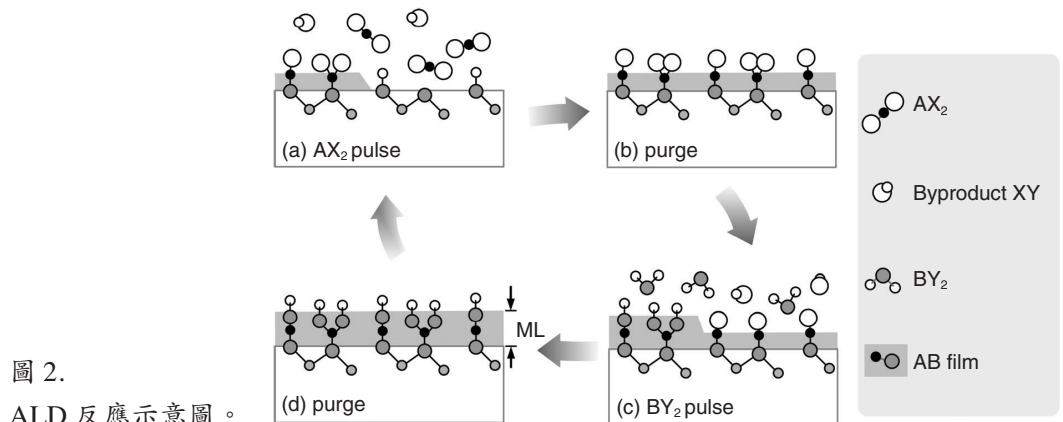


圖 2. ALD 反應示意圖。

(pump) 方式將未反應的 $AX_{2(g)}$ 與副產物 $XY_{(g)}$ 移除，再通入 $BY_{2(g)}$ 與表面中間產物 $AX^*_{(s)}$ 進行交互反應 (圖 2(c))， $BY^*_{(s)}$ 完全覆蓋於表面後，則形成單層 (monolayer, ML) 薄膜 (圖 2(d))。該四個步驟稱為 ALD 的一個循環 (cycle)，重複進行 ALD 的循環 (即 ABAB...) 即可成長所需薄膜。因此在 ALD 製程中只要通入夠量的前驅物，使基板的反應達到飽和，即可得到厚度均勻的薄膜。圖 3 所示是 8 吋矽晶圓上以 ALD 成長 800 循環 ZnO 的厚度分布圖，其厚度漂移率 (標準差 / 平均值) 為 0.75%。本文將依照模板材料的種類來介紹 ALD 在奈米製程材料之應用。

三、奈米碳管及相關材料

奈米碳管 (carbon nanotubes, CNT) 具有極佳的物理與化學特性，可用來製作奈米管與奈米柱的模板材料^(7, 8)，筆者的研究團隊利用多壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) 作為模版，以三甲基鋁 (trimethyl-aluminum, TMA) 與水製作 Al_2O_3 奈米管 (圖 4)，反應所需進氣排氣時間為 $H_2O-N_2-TMA-N_2$ 1-10-1-10 秒，由 TEM 觀察可知沉積在 MWCNT 上 Al_2O_3 薄膜覆蓋性極佳且厚度均勻。ALD 也被拿來製作多層奈米薄膜，美國科羅拉多大學化學系 S. M. George 教授在 MWCNT 上成長 $Al_2O_3/W/Al_2O_3$ 三層塗佈，形成奈米級的同軸纜線 (nanoscale coaxial cable)⁽⁹⁾。

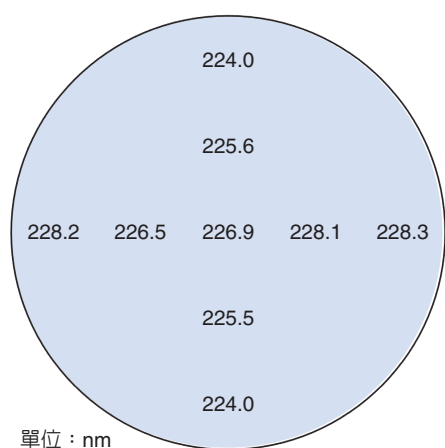


圖 3. ZnO 薄膜厚度均勻性，製備溫度為 150 °C。

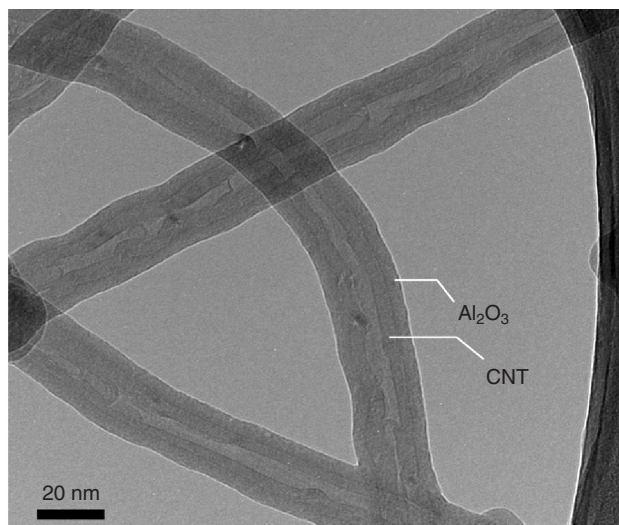


圖 4. SWCNT- Al_2O_3 核殼型奈米管的穿透式電子顯微影像。

單壁奈米碳管 (single-walled carbon nanotubes, SWCNT) 並不會與 ALD 前驅物形成穩定的化學吸附，產生覆蓋性極佳的沉積，而會產生奈米顆粒。例如 C. S. Huang 教授研究團隊在 2007 年發表利用二乙基鋅 (diethylzinc, DEZ) 與水的 ALD 反應⁽¹⁰⁾，在單壁奈米碳管上成長 ZnO 奈米顆粒 (圖 5)，利用第一原理電子結構學 (first principles electronic structure calculation) 計算 DEZ 氣體分子吸附在單壁奈米碳管上的位能變化，發現 DEZ 僅能形成能量較低 (0.03–0.3 eV) 且鍵結距離較長 (3.2–3.8 Å) 的物理吸附。水分子也只能形成類似的物理吸附，這意味著 DEZ 與水分子無法在乾淨單壁奈米碳管上形成薄膜，只能在特定的缺陷區域或雜質產生反應。增加循環次數亦不能使 ZnO 形成薄膜，只能形成較大顆的奈米顆粒。由研究顯示，在 CNT 上成長 ZnO 奈米顆粒，除了可降低電子場發射 (field emission) 所需的臨界電場，也可延長操作壽命 (lift-time)^(10, 11)。

單壁奈米碳管具有極佳的電子傳輸特性，所以被視為取代傳統場效電晶體元件的通道材料，但 CNT 並非平面結構，無法以 PVD 等技術在表面成長覆蓋性均勻的介電層，因此有研發團隊利用 ALD 製作 CNT 電晶體的介電層⁽¹²⁾。如前一段所述，ALD 僅能在乾淨表面的單壁碳管上成長奈米

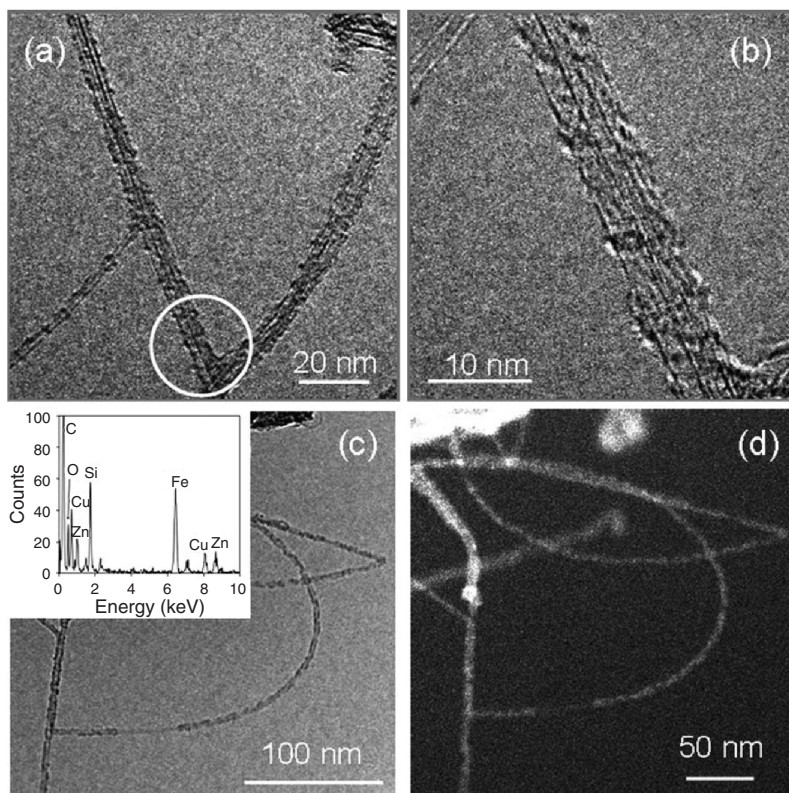


圖 5.

ZnO 奈米顆粒在 MWCNT 上的穿透式電子顯微影像，(a) 與 (b) 為以 37 循環成長之 ZnO 奈米顆粒之影像，(c) 與 (d) 為以 200 循環成長之 ZnO 奈米顆粒之影像與 Z-contrast 影像⁽¹⁰⁾。

顆粒而非薄膜，因此哈佛大學化學與生化系 R. G. Gordon 教授將單壁奈米碳管浸泡於化學溶液中⁽¹³⁾，使其表面連接上官能基，以利 Al_2O_3 ALD 沉積，如圖 6(a) 所示，以 aniline 裝飾的單壁奈米碳管表面只能形成 Al_2O_3 奈米顆粒，而以 nitroaniline 裝飾時，則有助於 ALD 反應發生 (圖 6(b))，形成覆蓋性極佳的 Al_2O_3 薄膜，且 Al_2O_3 成長速度為 0.1 nm/cycle，相當接近理論預測。在 2006 年 R. G. Gordon 教授研究團隊提出一種新的氣相機制⁽¹⁴⁾，就是在進行 ALD 沉積之前先通入二氧化氮 (NO_2)，使單壁奈米碳管接上氮原子端，爾後通入之 TMA 氣體分子會接上二氧化氮的氧原子，使 TMA 的甲基 ($-\text{CH}_3$) 暴露在最外圍，如此 ALD 製程中水氣分子將可輕易地與單壁奈米碳管表面反應，形成穩定的 Al_2O_3 介電層。

除了 CNT 之外，石墨薄片 (graphene) 也是被認為值得研究的奈米碳材料之一^(15, 16)，普渡大學 (Purdue University) Ye 教授利用石墨薄片作為模版，以 ALD 成長 Al_2O_3 奈米線 (圖 7)⁽¹⁷⁾，發現奈米線寬度與高度會隨著 ALD 循環次數增加而增加。史丹佛大學化學工程研究所 S. F. Bent 教授利用

ALD 高穿透性的表面鍍膜特性，以及前驅物在奈米碳材傾向形成奈米顆粒的特色，在奈米級碳氣凝膠 (carbon aerogel) 表面上均勻地成長白金奈米顆粒

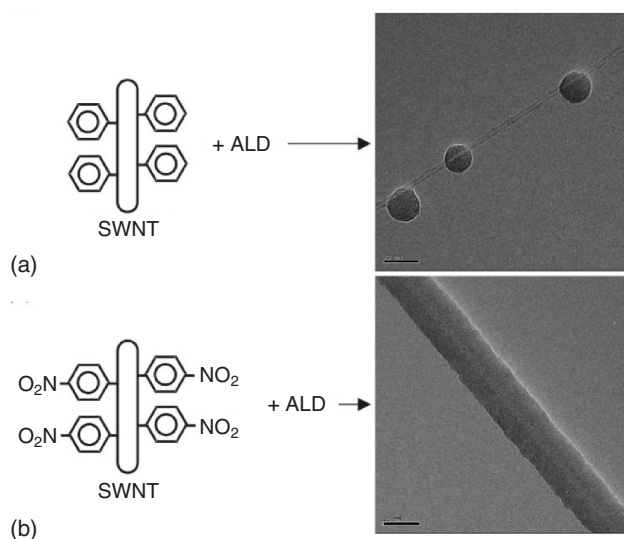


圖 6. 在表面官能基化單壁奈米碳管上以 100 循環成長 Al_2O_3 薄膜之穿透式電子顯微影像；單壁奈米碳管分別以 (a) aniline 與 (b) nitroaniline 官能基化⁽¹³⁾。

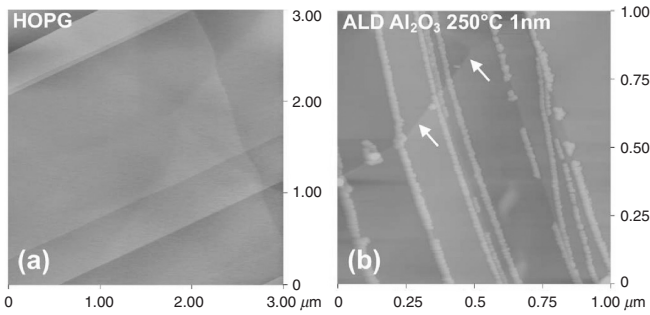


圖 7. (a) 乾淨與 (b) ALD 成長 1 nm Al_2O_3 後之石墨薄片的原子力掃描影像⁽¹⁷⁾。

(圖 8)⁽¹⁸⁾，如圖 8 (a-d) 所示，TEM 影像顯示 ALD 可在碳氣凝膠深度 $10\ \mu\text{m}$ 的地方成長均勻的白金奈米顆粒。由研究顯示碳氣凝膠塗布白金奈米顆粒的技術，使用少量 Pt 乘載量 ($0.047\ \text{mg}/\text{cm}^2$)，即可有效地將一氧化碳轉化為二氧化碳，驗證 ALD 白金成長技術具有應用在燃料電池、儲氫、污染控制與環保等領域之可能性。

四、奈米線

美國喬治亞理工學院王中林教授提出以 ALD 在週期陣列的 ZnO 奈米柱上成長 TiO_2 ⁽¹⁹⁾，藉由改變光子晶體 (photonic crystal) 的填充比率與折射係數，調整光子晶體的光子能隙 (photonic bandgap)，以期應用在光波導或光子微電路 (photonic integrated circuits)。德國 Max Planck Institute of Microstructure Physics 的 H. J. Fan 博士則提出在 ZnO 奈米柱表面以 ALD 披覆 Al_2O_3 薄膜、 $700\ ^\circ\text{C}$ 退火 3 小時後，得到如圖 9 所示中空鋁酸鋅 (zinc aluminate) 奈米管^(20, 21)。會形成中空奈米管的原因是鋅原子向外擴散速度遠較鋁原子往內擴散快，所以必須有空位 (vacancy) 往中心移動，以平衡擴散不均衡，使得空孔聚集在奈米線中心，而形成奈米管結構，這就是所謂的柯肯達爾效應 (Kirkendall effect)。同樣地利用 ALD 在氧化鎂奈米柱上成長 Al_2O_3 ，經由退火可得到鋁酸鎂 (magnesium

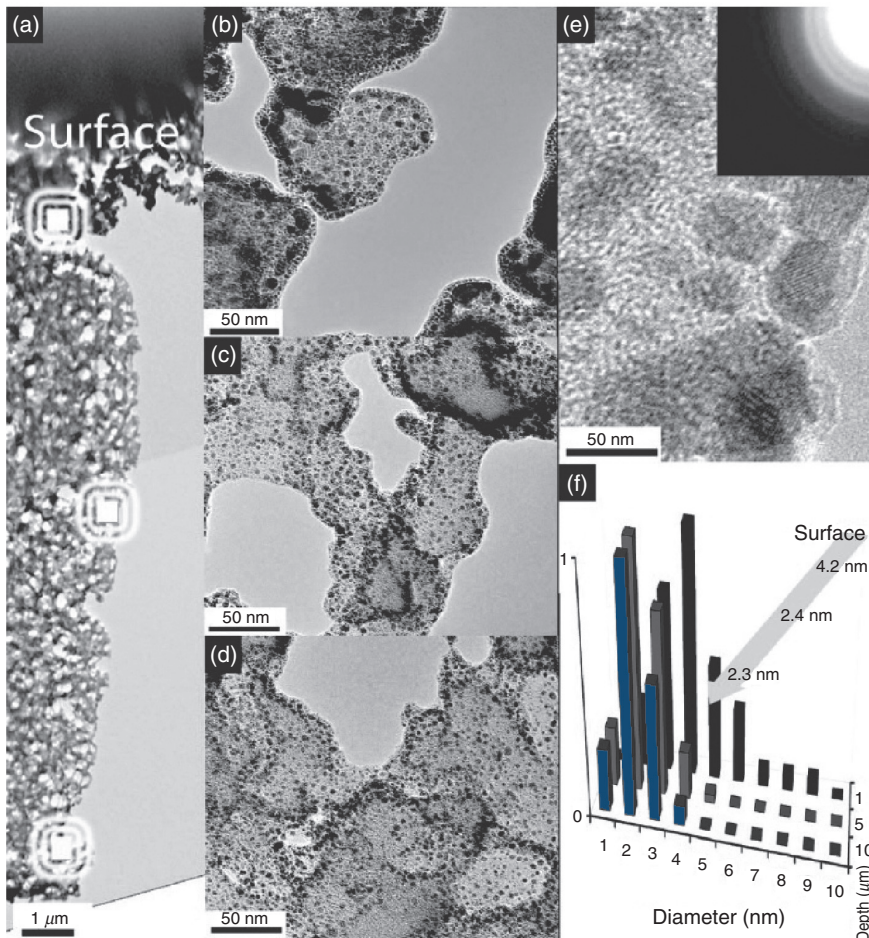


圖 8. 在奈米級碳氣凝膠上之白金奈米顆粒之穿透式電子顯微影像圖；(a) 低倍率及在深度為 (b) $1\ \mu\text{m}$ 、(c) $5\ \mu\text{m}$ 、(d) $10\ \mu\text{m}$ 擷取之影像、(e) 與 (f) 為深度 $1\ \mu\text{m}$ 擷取之高倍率影像及顆粒尺寸統計圖⁽¹⁸⁾。

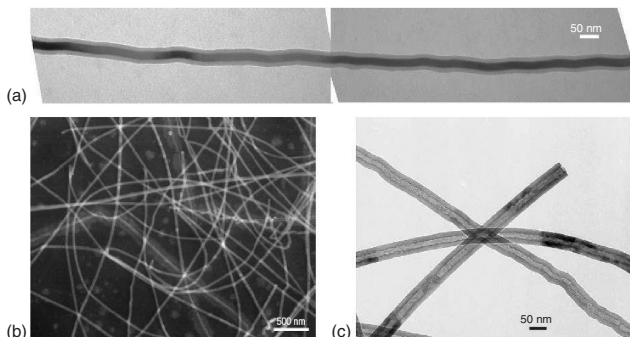


圖 9. 鋅酸鋁奈米管之 (a) 穿透式電子顯微影像，(b) 與 (c) 為掃描式電子顯微影像⁽²⁰⁾。

aluminate) 奈米管⁽²²⁾。相反地，以 Al_2O_3 包覆氧化銅奈米線，經由 $400-600\text{ }^\circ\text{C}$ 還原氣氛下退火，銅並不會往外擴散與 Al_2O_3 反應形成化合物，而是還原成金屬銅，並產生氧氣往外擴散，由於氧化銅變成銅，會有體積收縮，形成如圖 10 所示之週期分布的銅奈米顆粒⁽²³⁾，這個現象可由雷利不穩定性 (Rayleigh instability) 來解釋⁽²⁴⁾。

五、陽極氧化鋁模板

陽極氧化鋁模板 (anodic aluminum oxide, AAO) 是一常見的奈米模板材料，製備方式是在適當的電解溶液中以陽極處理方式處理鋁片⁽²⁵⁾，藉由改變陽極處理條件可以在鋁片上形成 $4-200\text{ nm}$ 的貫穿孔洞，而長度可達 $1-200\text{ }\mu\text{m}$ ，孔洞的深寬比可以超過 10000，因為 AAO 奈米模板的孔洞深寬比大，所以可作為 ALD 高深寬比結構覆蓋性驗證與反應動力學⁽²⁶⁾。AAO 常被用來製備直立奈米柱 (aligned nanorods) 的模板，首先，以陽極處理方式在基板上製作 AAO 模板，再利用 ALD 將材料填充在 AAO 的奈米孔洞中，最後以研磨與化學蝕刻方式把 AAO 模板移除，剩下即為直立奈米柱陣列，常見的材料有 TiO_2 ^(27, 28)、Ru 與 RuO_2 ⁽²⁹⁾、 ZnO ⁽³⁰⁾，以及氧化鐵⁽³¹⁾。近年來高表面積奈米材料如奈米柱⁽³²⁾、奈米顆粒⁽³³⁾ 與 AAO 模板⁽³⁴⁾ 均被用來提高染敏式太陽能電池 (dye-sensitized solar cell, DSSC) 之電子傳輸效率，西北大學 J. T. Hupp 教授利用 ALD 技術，將 ITO 透明導電薄膜與 TiO_2 沉積在 AAO 孔洞的表面⁽³⁵⁾，其薄膜結構示意圖如圖 11 所示，藉由電極延伸至染料中縮短電子傳輸距離，並提高太陽能電池效率。

六、有機與低溫材料

相較於傳統的 PVD 和 CVD 製程，ALD 在複雜結構或立體工件表面有極佳的鍍膜覆蓋性，加上具有低溫製程特色，所以亦有研究探討 ALD 應用在 OLED 與有機太陽能電池封裝之阻氣層等研究⁽³⁶⁻³⁸⁾。另外，S. M. George 教授團隊對 ALD 在 PS、PP、PE、PVC、PMMA 與 PET 等有機材料之低溫製程也有深入的探討⁽³⁹⁻⁴¹⁾，製程溫度可在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下，甚至接近室溫 ($33\text{ }^\circ\text{C}$)，其他如 ZnO ⁽⁴²⁻⁴⁴⁾、 SiO_2 ⁽⁴⁵⁾、 HfO_2 ⁽⁴⁶⁾ 與 TiO_2 ^(47, 48) 的 ALD 製程均可在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下進行。因此 ALD 技術也應用在填充有機奈米模板及製作中空奈米材料，例如芬蘭赫爾辛基科技大學 H. A. Ras 教授以 block copolymers 作為模板製作 Al_2O_3 奈米球殼與奈米管⁽⁴⁹⁾。同時我們應用 GaQ3 奈米線製作 Al_2O_3 奈米管⁽⁵⁰⁾，如圖 13(a) 所示，GaQ3 奈米線是以熱蒸鍍方法製備，藉由控制製程氣體壓力可以改變奈米線的直徑及形貌，在 100 循環之後可發現一層 Al_2O_3 薄膜非常均

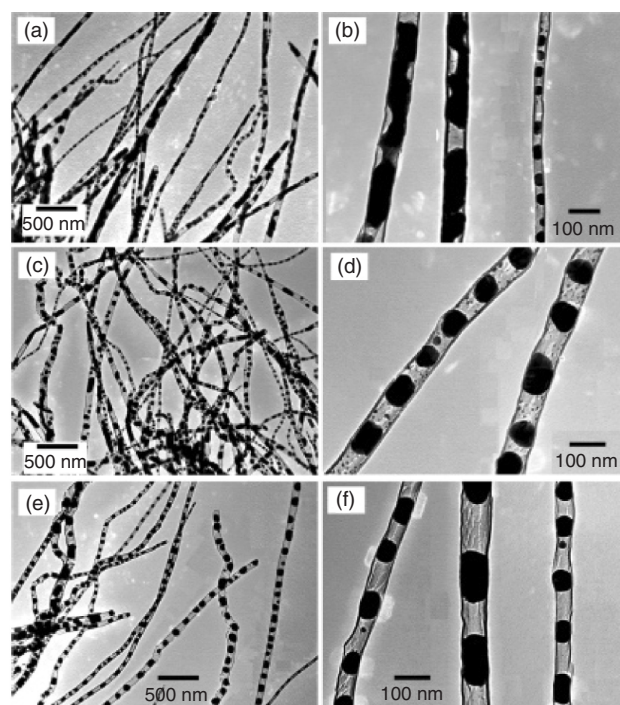


圖 10. 管壁厚度為 5 奈米 Al_2O_3 奈米管中成長之 Cu 奈米顆粒之穿透式電子顯微影像，在 (a) 與 (b) 為 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ，(c)、(d) 為 $500\text{ }^\circ\text{C}$ ，以及 (e) 與 (f) 為 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 氫氣環境下退火 1 小時之 Cu 奈米顆粒影像⁽²³⁾。

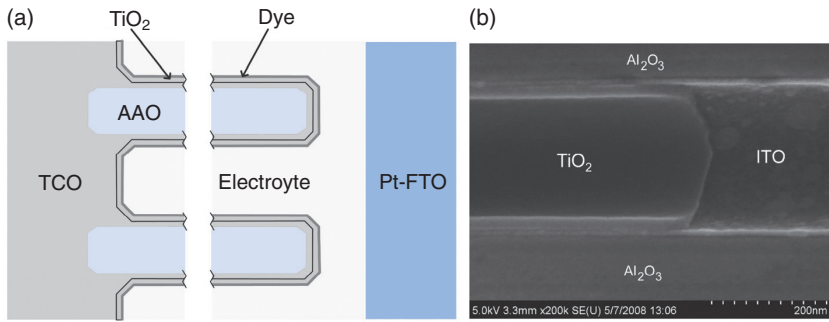


圖 11. ITO 透明導電薄膜與 TiO_2 沉積在 AAO 孔洞表面之 (a) 示意圖與 (b) 掃描式電子顯微影像⁽³⁵⁾。

勻地塗布在奈米線上 (圖 13(b) 與 (c))，當循環次數增為 200 時，如圖 13(d) 所示 Al_2O_3 奈米管的厚度也會隨之增加；經過加熱或化學蝕刻處理後，GaQ3 與 Al_2O_3 的核殼型 (core-shell) 奈米線會只剩下 Al_2O_3 奈米管 (圖 14)。目前我們正進行多層奈米管製程開發，圖 15 是在 GaQ3 奈米線上依序成長

Al_2O_3 -ZnO- Al_2O_3 (循環次數分別為 200-100-200)，未來將持續研究高溫退火之微觀結構變化與對光電特性的影響。同樣地，菸草嵌紋病毒 (tobacco mosaic virus) 也被作為模板製作 Al_2O_3 與 TiO_2 奈米顆粒與奈米柱⁽⁵¹⁾。低溫 ALD 製程的前驅物與成長材料請參考表 1。

七、結論

總而言之，ALD 應用在奈米材料有三項主要原因。第一是非常好的表面覆蓋性，不論是高深寬比的 AAO 模板或 CNT 等結構，都能均勻地在表面成長奈米級薄膜。第二是精準的厚度控制能力，故

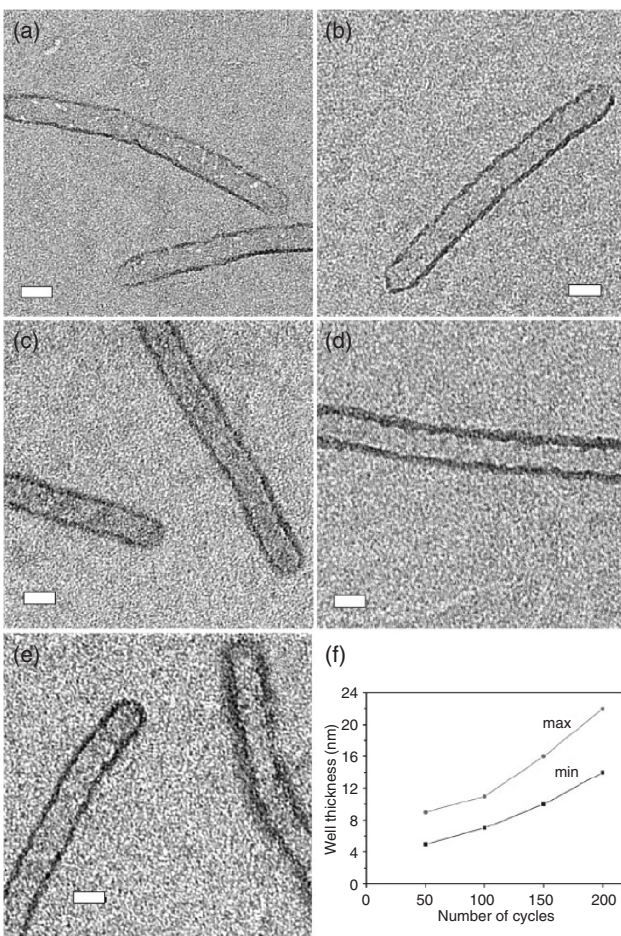


圖 12. (a) 50、(b) 100、(c) 與 (d) 150，以及 (e) 200 循環成長 Al_2O_3 奈米管之穿透式電子顯微影像、(f) Al_2O_3 管壁厚度對循環數之關係圖⁽⁴⁹⁾。

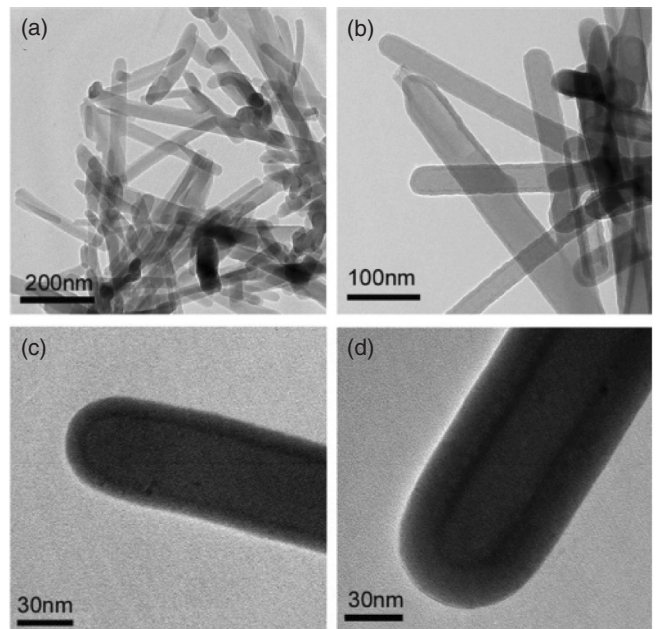


圖 13. (a) GaQ3 奈米線、(b-d) GaQ3- Al_2O_3 複合奈米線之穿透式電子顯微影像；(c) 與 (d) 的循環次數分別為 100 與 200⁽⁵⁰⁾。

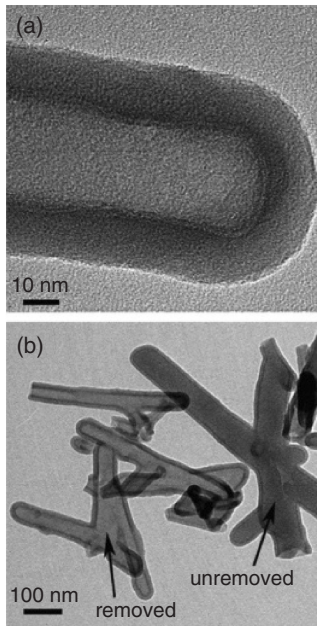


圖 14. (a) Al_2O_3 奈米管、(b) 移除和未移除 GaQ3 的 Al_2O_3 奈米管之穿透式電子顯微影像⁽⁵⁰⁾。

可製備尺寸一致的中空奈米結構。第三是低溫製程的相容性，故可應用在有機軟性模板的表面鍍膜。

伴隨著模板技術提升以及 ALD 材料的結合，有更多新穎的奈米材料被開發出來，並藉由 ALD 表面鍍膜可以形成特性更好的奈米複合材料，譬如

表 1.

低溫 ALD 之薄膜材料、製程溫度、基板或模板與前驅物。

薄膜材料	製程溫度 (°C)	基板或模板	前驅物	Ref.
Al_2O_3	25	GaQ3 nanowire	TMA + H_2O	30
	35	TMV and Ferritin	TMA + H_2O	51
	85	PS, PP, PE, PVC, PMMA	TMA + H_2O	39
	33	Si	TMA + H_2O	41
	77	PE	TMA + H_2O	40
	85	PES	TMA + H_2O	37
	80	PS-core-P4VP-corona nanosphere or nanorod	TMA + H_2O	29
TiO_2	100	Pentacene + C_{60}	TMA + H_2O	38
	RT	AAO	TiCl_4 + H_2O	28
	35	TMV and Ferritin	$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ + H_2O	51
	70	PVP ES-fiber	$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ + H_2O	52
	80	PS nanosphere	TiCl_4 + H_2O	38
ZnO	100	Silica nanosphere	TiCl_4 + H_2O	53
	85	PS nanosphere	DEZ + H_2O	54
	60	Glass, Si	DEZ + H_2O	44
HfO_2	90	DNA functionalized-SWCNT	$\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ + H_2O	46
SiO_2	27	Si	SiCl_4 + H_2O^*	45

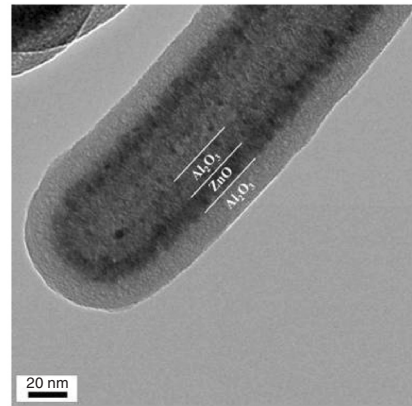


圖 15. 在 GaQ3 上披覆 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之穿透式電子顯微影像。

奈米線或 AAO 模板與 TCO 奈米薄膜結合，除了應用奈米材料的高比表面積特性，更有效率地收集燃料敏化太陽能電池中的電子，而 TCO 表面奈米薄膜可加速電子傳輸的速度。未來 ALD 技術會更廣泛地應用在奈米製程技術與奈米材料改質等領域，並引領先進奈米技術的開發。

參考文獻

1. M. Leskela and M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5548 (2003).

2. D. Vogler and P. Doe, *Sol. State Technol.*, **46**, 35 (2003).
3. *International Technology Roadmap for Semiconductors* (2005).
4. S. H. Lo, D. A. Buchanan, Y. Taur, and W. Wang, *IEEE Electron Device Lett.*, **18**, 209 (1997).
5. G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **89**, 5243 (2001).
6. R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, **97**, 121301 (2005).
7. C. Tang, S. Fan, M. L. de la Chapelle, H. Dang, and P. Li, *Adv. Mater.*, **12**, 1346 (2000).
8. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Basumallick, and C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, **12**, 604 (1997).
9. C. F. Herrmann, F. H. Fabreguette, D. S. Finch, R. Geiss, and S. M. George, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 123110 (2005).
10. Y. S. Min, E. J. Bae, J. B. Park, U. J. Kim, W. Park, J. Song, C. S. Hwang, and N. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 263104 (2007).
11. J. M. Green, L. Dong, T. Gutu, J. Jiao, J. F. Conley Jr., and Y. Ono, *J. Appl. Phys.*, **99**, 094308 (2006).
12. J. G. Javey, D. B. Farmer, Q. Wang, E. Yenilmez, R. G. Gordon, M. Lundstrom, and H. Dai, *Nano Lett.*, **4**, 1319 (2004).
13. D. B. Farmer and R. G. Gordon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, G89 (2005).
14. D. B. Farmer and R. G. Gordon, *Nano Lett.*, **6**, 699 (2006).
15. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
16. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**, 197 (2005).
17. Y. Xuan, Y. Q. Wu, T. Shen, M. Qi, M. A. Capano, J. A. Cooper, and P. D. Ye, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 012101 (2008).
18. J. S. King, A. Wittstock, J. Biener, S. O. Kucheyev, Y. M. Wang, T. F. Baumann, S. K. Giri, A. V. Hamza, M. Baeumer, and S. F. Bent, *Nano Lett.*, **8**, 2405 (2008).
19. X. Wang, C. Neff, E. Graugnard, Y. Ding, J. S. King, L. A. Pranger, R. Tannenbaum, Z. L. Wang, and C. J. Summers, *Adv. Mater.*, **17**, 21030 (2005).
20. H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, and U. Gösele, *Nat. Mater.*, **5**, 627 (2006).
21. Y. Yang, D. S. Kim, R. Scholz, M. Knez, S. M. Lee, U. Gösele, and M. Zacharias, *Chem. Mater.*, **20**, 3487 (2008).
22. H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, U. Gösel, and M. Zacharias, *Nanotechnol.*, **17**, 5157 (2006).
23. Y. Qin, S. M. Lee, A. Pan, U. Gösele, and M. Knez, *Nano Lett.*, **8**, 114 (2008).
24. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, C. A. Somorjai, and A. P. Alivisatos, *Science*, **304**, 711 (2004).
25. G. E. Thompson, *Thin Solid Films*, **297**, 192 (1997).
26. J. W. Elam, D. Routkevitch, P. P. Mardilovich, and S. M. George, *Chem. Mater.*, **15**, 3507 (2003).
27. M. S. Sander, M. J. Côté, W. Gu, B. M. Kile, and C. P. Tripp, *Adv. Mater.*, **16**, 2052 (2004).
28. L. K. Tan, M. A. S. Chong, and H. Gao, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 69 (2008).
29. W. H. Kim, S. J. Park, J. Y. Son, and H. Kim, *Nanotechnol.*, **19**, 045302 (2008).
30. C. J. Yang, S. M. Wang, S. W. Liang, Y. H. Chang, and C. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 033104 (2007).
31. M. Rooth, A. Johansson, K. Kukli, J. Aarik, M. Boman, and A. Hårsta, *Chem. Vap. Deposition*, **14**, 67 (2008).
32. M. Law, L. E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, and P. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **110**, 22652 (2006).
33. S. Chappel, L. Grinis, A. Ofir, and A. Zaban, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1643 (2005).
34. A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, and M. J. Pellin, *Nano Lett.*, **7**, 2183 (2007).
35. A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. Liu, M. J. Pellin, T. J. Marks, and J. T. Hupp, *Nano Lett.*, in press.
36. A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, and J. E. Fornalik, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 223503 (2005).
37. S. H. K. Park, J. Oh, C. S. Hwang, J. I. Lee, Y. S. Yang, H. Y. Chu, and K. Y. Kang, *ETRI J.*, **27**, 545 (2005).
38. W. J. Potscavage, S. Yoo, B. Domercq, and B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 253511 (2007).
39. C. A. Wilson, R. K. Grubbs, and S. M. George, *Chem. Mater.*, **17**, 5625 (2005).
40. J. D. Ferguson, A. W. Weimer, and S. M. George, *Chem. Mater.*, **16**, 5602 (2004).
41. M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, and S. M. George, *Chem. Mater.*, **16**, 639 (2004).
42. N. Huby, S. Ferrari, E. Guziewicz, M. Godlewski, and V. Osinniy, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 023502 (2008).
43. I. A. Kowalik, E. Guziewicz, K. Kopalko, S. Yatsunenkov, M. Godlewski, A. Wójcik, V. Osinniy, T. Krajewski, T. Story, E. Lusakowska, and W. Paszkowicz, *Acta Phys. Pol. A*, **112**, 401 (2007).
44. E. Guziewicz, I. A. Kowalik, M. Godlewski, K. Kopalko, V. Osinniy, A. Wójcik, S. Yatsunenkov, E. Lusakowska, W. Paszkowicz, and M. Guziewicz, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 033515 (2008).
45. J. W. Klaus and S. M. George, *Surf. Sci.*, **447**, 81 (2000).
46. Y. Lu, S. Bangsaruntip, X. Wang, L. Zhang, Y. Nishi, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3518 (2006).
47. G. M. Kim, S. M. Lee, G. H. Michler, H. Roggendorf, U. Gösele, and M. Knez, *Chem. Mater.*, **20**, 3085 (2008).
48. Q. Peng, X. Y. Sun, J. C. Spagnola, G. K. Hyde, R. J. Spontak, and G. N. Parsons, *Nano Lett.*, **7**, 719 (2007).
49. R. H. A. Ras, M. Kemell, J. de Wit, M. Ritala, G. ten Brinke, M. Leskelä, and O. Ikkala, *Adv. Mater.*, **19**, 102 (2007).
50. C. C. Wang, C. C. Kei, Y. W. Yu, and T. P. Perng, *Nano Lett.*, **7**, 1566 (2007).
51. M. Knez, A. Kadri, C. Wege, U. Gösele, H. Jeske, and K. Nielsch, *Nano Lett.*, **6**, 1172 (2006).
52. G. M. Kim, S. M. Lee, G. H. Michler, H. Roggendorf, U. Gösele, and M. Knez, *Chem. Mater.*, **20**, 3085 (2008).
53. J. S. King, E. Graugnard, and C. J. Summers, *Adv. Mater.*, **17**, 1010 (2005).
54. M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 151113 (2005).

-
- 柯志忠先生為國立清華大學材料科學與工程碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。
 - 游智傑先生為國立台灣科技大學機械工程碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心助理研究員。
 - 卓文浩先生為國立中央大學物理碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心助理研究員。
 - 蕭健男先生為國立台灣大學材料科學與工程博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心研究員暨真空技術組組長。
 - Chi-Chung Kei received his M.S. in materials science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.

- Chih-Chieh Yu received his M.S. in mechanical engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently an assistant researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.
- Wen-Hao Cho received his M.S. in physics from National Central University. He is currently an assistant researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.
- Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in materials science and engineering from National Taiwan University. He is currently a researcher and the director of vacuum technology division at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.