未來的魔毯:淺談二維材料與其大面 積製程發展

A Magic Carpet toward Future: Introduction to 2D-Materials and Large-Area Synthetic Technologies

莊鎮宇

Zhen-Yu Juang

自從 2004 年第一個熱力學穩定的二維材料-石墨烯-在實驗室中被 3M 膠帶分離出來,二維材料的世紀 自此正式展開。有鑑於所使用的生產方法不可能符合工業應用的規模,因此大規模量產的方法也隨之應運 而生。本文將從二維材料的簡介切入,並簡述目前主流的大面積二維材料「熱壁式化學氣象沉積」合成方 法的發展與優缺點。最後,以目前國內自行研發最新的「冷壁式化學氣象沉積」合成方法做為結束。文中 盡量不涉及艱深的學裡,以易懂的文字與譬喻來引導讀者。期望本文可以成為墊腳石,墊高讀者視角而能 夠一窺尖端二維材料合成技術的魅力與未來潛力。

The age of 2D-materials was boosted by the discovery of the first thermal dynamical stable 2D-material, i.e. graphene, using Scotch tape since 2004. In order to match the requirement of mass production from industry, the synthetic methods have been wide investigated. In the beginning of this paper, an introduction to 2D-materials will be addressed followed by the remarkable synthetic method of hot-wall chemical vapor deposition (HW-CVD). The strength and weakness of HW-CVD will be discussed. After that, the state-of-the-art cold-wall chemical vapor deposition (HW - CVD) for the synthesis of wafer-scaled 2D-materials will be introduced. This paper provides audience a vision and insight to 2D-materials for future applications.

一、什麼是二維材料?

想像一個常識可及情況:在玻璃上有一滴水 珠,我們要如何才能將這接近球形(三維)的水珠 變成只剩一層原子厚度的水膜(二維)?由經驗判 斷,最快的方法大概是用另一片玻璃使勁把它壓 扁;然而隨著水珠越扁面積越大,你需要越大的力 氣才可能讓它更扁。此時你或許已經猜到,夾在兩 片玻璃中的水膜大概永遠到不了一層原子的厚度; 而更重要的是,當你拿起這片玻璃,水膜會立刻自 動恢復成水珠,永遠無法保持扁平狀態。其實,在 這日常現象的背後隱藏了一個百年來難以撼動的熱 力學原理:任何二維晶體在有限溫度下不允許孤立 (freestanding)存在⁽¹⁾,除非有其它的支撐材料來維 持這個二維狀態,例如這個假想實驗裡用的兩片玻 璃片。事實上就算使用最昂貴的尖端蝕刻設備去減 薄某種材料,或是用號稱可以沉積單原子薄膜的分 子束磊晶機 (molecular beam epitaxy)或原子層沉積 系統 (atomic layer deposition) 製造出來的原子級厚 度「二維」薄膜,少了基板的下場都會跟前面提到 的那少了玻璃的水珠沒兩樣。

顯然,所謂的「二維材料」大多只存在於那 些原本在原子尺度就具有原子級層狀特徵的材料 之中,例如天然礦物裡的石墨 (graphite)、二硫化 鉬 (MoS₂)、雲母與黑磷 (black phosphorus) 等。這 些材料最常見的樣貌通常是塊材 (三維),然而細看 更像是一疊紙 (二維)所形成的一本書,只是每張 「紙」僅一、兩層原子厚。聰明如你,大概也已經 猜到了,若只是從原本具有層狀維結構的「書」裡 「撕」一頁下來,概念上似乎比用其它昂貴的花 拳繡腿來減薄或沉積簡單許多。2004 年的時候, A. Geim 跟 K. Novoselov 兩位科學家還真的用一捲 3M 膠帶成功地從一塊單晶石墨塊裡撕了幾頁下來 ⁽²⁾,還因而得了 2010 年的諾貝爾物理獎;考慮諾 貝爾獎金跟 3M 膠帶售價的比值,堪稱史上 CP 值 最高的諾貝爾獎。

附帶一提。嚴格說來原子也有厚度,所以單原 子厚度薄膜算不上數學裡不佔體積的「二維」平 面,最多只能算是「準二維」,但這不在本文的討 論範圍之中。為與學界的使用習慣一致,本文使用 「二維」代替「準二維」。

二、二維材料家族

從單晶石墨塊裡撕下來的幾頁單原子層石墨 有個特有的名字:石墨烯 (graphene)。它的晶體結 構就像是蜂窩一樣的編織網,碳原子整齊的以週 期性六角環排列,如圖 1(a)所示。石墨一旦從一 本書變成一張紙,許多新奇的頭銜也一個接著一 個出現:史上最薄的材料、電導率最高的材料、 電子飄移速率最快的材料、熱導率最高的固態材 料、機械強度最強的材料、反常室溫量子霍爾效 應等等⁽⁴⁾。既然 graphene 是如此美好,科學家們很 自然的也想從其他的「書」裡撕個幾頁來瞧瞧。 例如有一種材料被稱之為六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, h-BN),在高分辨率穿透式電子顯微 鏡 (high-resolution transmission electron microscope, HR - TEM) 裡長相跟石墨烯一模一樣 (圖 1(b) 與圖 1(d)),不同的是構成六角環的原子分別是位置在 1, 3,5 的氦原子與 2,4,6 的硼原子 (圖 1(c)),彼此相 鄰⁽³⁾。它是二維材料家族裡最佳的絕緣體之一。

Graphene 最大的缺點大概是它是「半金屬」 而非「半導體」,電子能帶結構 (electron band structure) 裡沒有能隙 (bandgap),因此很難應用 於數位電路⁽⁴⁾。而過渡金屬硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 則是具有能隙的半導 體,算是具備了 graphene 所沒有的優勢⁽⁶⁾。塊材 的 TMDs 它是另一類長的像石墨的天書,單層晶 體結構看起來也很像 graphene (圖 2(a)),然而每個 六角環的原子分別是位置在 1,3,5 的過渡金屬原 子與 2,4,6 的硫族原子對。硫族原子上下成對, 因此每個硫族原子與過渡金屬原子並不在同一個



圖 1. (a)-(b) Graphene 的晶體結構與 HR-TEM 影 像,(c)-(d) h-BN 的晶體結構與 HR-TEM 影 像⁽³⁾。

(a)



圖 2. TMDs 的晶體結構⁽⁵⁾。

平面上,從側邊看 TMDs 其實更像是三層原子厚 而不是一層原子,如圖 2(b)所示。若用一張紙來 比喻 graphene 或 h-BN,你可以想像 TMDs 大概就 像厚紙板。由於過渡金屬是個大家族,硫族則有 硫、硒、碲最常搭配使用,因此化學通式為 MX₂ 的 TMDs 其實是個二維材料大軍 (M:過渡金屬元 素,X:硫族元素),不同排列組合所呈現的性質 各自巧妙⁽⁶⁾。MoS₂、MoSe₂、WS₂ 與 WSe₂ 是最近 比較多人研究的 TMDs。

至於黑磷,則是 2014 年之後最被矚目的 二維材料;單原子層的黑磷也有個專屬名稱 phosphorene,有人將之譯為磷烯(華人學界對譯名 尚無共識)。特別的是,phosphorene 並不是單原子 厚度,因為單層的 phosphorene 看起來其實就像波 浪板(圖 3)。若 TMDs 是厚紙板,phosphorene 大 概就是瓦楞紙板。Phosphorene 的性質略遜於石墨 烯,但卻是不折不扣的半導體,而且許多性能遠優 於 TMDs,因此後勢倍受看好⁽⁷⁾。問題是,連中學 生都知道磷在大氣環境下很不安定,具有一定的危 險性,因此製程挑戰極高。 無論科學家如何吹噓二維材料有多神奇,它們 的未來應用大概只有兩個大原則:(1)利用二維材 料的「透明度」與「可繞性」,與(2)利用不同二 維材料製作「功能性二維複合材料」。就第一點而 言是顯而易見的,因為二維材料的透明度與可繞性 才是傳統材料無法取代的特有優勢;開發新戰場總 是比跳入舊戰場對抗早以優化的傳統材料有較多的 勝算,所以透明軟性的輕薄元件應當就是二維材 料未來的主要舞台。有些科學家不斷宣稱 graphene 在未來可以取代砂,但事實上若考慮矽在地殼的含



圖 3. Phosphorene 的晶體結構⁽⁷⁾。



圖 4. 利用不同二維材料「訂製」的光電元件⁽⁸⁾。

量為 27.71% 而碳僅占 0.048%⁽⁹⁾,簡單的比大小大 概就可以感受到新材料在舊市場所面臨的挑戰往 往不如想像的簡單。至於第二點,由於二維材料 無論是 graphene、h-BN、TMDs 或 phospherene 都 有其獨特性與互補性,反而是單一材料的用途有 限,因而彼此組成功能性複合材料才能最大化應用 潛力^(8, 10, 11)。打個比方,各式二維材料就像是「建 材」,有功能的其實是用建材蓋好的「建築」而非 建材本身。圖 4 所示為利用不同二維材料「訂製」 的光電元件:兩層 graphene (藍色原子層) 被若干 層扮演穿隧能障 (tunneling barrier) 的 h-BN (黃、 紫色原子層) 分開;鄰近 graphene 的 MoS₂ (白、棕 色原子層) 則提供一內電場來協助外來光子產生電 子一電動對 (electron-hole pair),並且因而產生光電 流⁽⁸⁾。在原子尺度裡「訂製」功能各異的異質結構 (heterostructure) 複合材料,顯然是極具吸引力的想 法,需要的關鍵技術就是大面積二維材料製程。

三、大面積二維材料製程

以上這些在當前研究領域扮演領頭羊的二維材 料,都可以用膠帶從塊材裡撕個幾張下來做研究 ⁽¹²⁾,但是撕下的層數是隨機的;技巧(跟運氣)好 一點的,說不定有機會撕出僅有少數幾層的二維材 料。但是這「膠帶法」的良率與再現性極低,撕得 下來的尺寸通常也只有幾十個 µm,大約頭髮直徑 的 1/10(圖 5)。這產能在實驗室裡玩玩還可以,若 考慮工業界需要的規模(公分到公尺),科學家們想 拿這種鳳毛麟角的產量來說服工業界投入二維材料



圖 5. 各種用膠帶法分撕出來的二維材料(12)。

開發大概只會被當成詐騙集團。因此,科學家們難 免還是得回到實驗室裡,看著哪些昂貴的薄膜沉積 設備抱著頭燒,看看有沒有辦法合成大面積的二維 材料。

幸好在 2009 年,可能是二維材料合成最劃時 代的研究粉墨登場了。在全球學術界跌跌撞撞爬 了幾年之後,美國德州大學奧斯丁分校 (University of Texas at Austin) 的研究團隊後發先至,率先發表 了在銅 (Cu) 表面合成公分尺寸、均匀、覆蓋率達 95% 的 graphene 的熱壁式化學氣相沉積方法 (hotwall chemical vapor deposition, HW-CVD)⁽¹³⁾, 所使 用的設備是典型的管狀高溫爐,如圖 6 所示。這 種高溫設備是由一高溫爐膛對貫穿其中的石英管 加熱,graphene 就在石英管內合成;由於整個高溫 區石英管壁都被加熱到高溫,因而稱為「熱壁」 式。爐膛有時被設計成上下對開的形式,如圖6所 示,方便在降溫時開爐加強散熱。該團隊宣稱,刻 意控制層數甚至是不需要的;在他們的方法中, 單層 graphene 就是最容易得到的結果。他們使用 25 μm 厚的銅箔做為基板,用 CH₄/H, 氣混合氣體 在製程溫度為 1000 °C 左右, 在銅箔表面合成高 品質 graphene。這個成果直接影響了 2010 年的另 一個里程碑:韓國三星公司基於這個製程成功合 成了尺寸達 30 吋的單層 graphene,更以此技術發 表了史上第一片 graphene 透明觸控面板^{(14)。}2012 年, Sony 甚至結合 CVD 與繞捲傳輸技術 (roll-toroll) 合成出長度達 100 m 的 graphene⁽¹⁵⁾。至此,這



圖 6. 成功大學微奈米科技中心的 HW-CVD 系統。

個 HW-CVD 方法成了二維材料合成的標準教材, 其後包括 h-BN 與各式各樣的 TMDs 也陸陸續續被 類似的方法合成成功⁽¹⁶⁻¹⁸⁾,其中 h-BN、MoS₂ 與 WSe₂ 皆由台灣中央研究院的李連忠團隊率先達陣 ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾。

HW-CVD 讓二維材料在學術界快速崛起, 但是在工業界卻難有一席之地。答案源於 HW-CVD 的兩個主要缺點:(1) CVD 只能把二維材料 合成在特定基材之上與(2) HW-CVD 與現今大多 數的半導體製程設備並不相容。關於第一點,例 如 graphene 通常使用銅做為基材⁽¹⁹⁾。然而工業裡 依應用的不同而經常需要使用不同的基材,例如 矽晶圓或玻璃,意即合成的二維材料總是需要從 原生基材再轉移至矽晶圓或玻璃等目標基材。以 graphene 為例,轉移的第一步是先將 HW-CVD 合 成的 graphene/Cu 鍍上一層 PMMA 保護層 (俗稱壓 克力,也可以用其它材料)而成 PMMA/graphene/ Cu。緊接著 Cu 朝下讓 PMMA/graphene/Cu 漂浮 在 Cu 蝕刻液的液面上,待 Cu 蝕刻完之後再用目 標基材去撈液面上的 PMMA/graphene 薄膜。你的 眼睛沒看錯,就是用「撈」的!待 PMMA 去除之 後,這樣就算是完成了一次轉移。假如要2層呢? 那就撈兩次啊!假如要 20 層呢?那就一直撈、一 直捞…假如有一天台積電決定把 graphene 放進它 們的先進製程裡,你能想像那是什麼畫面嗎?撇開 轉移製程不管,合成 TMDs 經常使用單晶三氧化 二鋁 (Al₂O₃) 基材; 單晶 Al₂O₃ 有個平易近人的俗 名:藍寶石 (sapphire),看名字就知道價格絕不平 易近人,應該不會有哪家公司的老闆會願意讓藍寶 石在湯湯水水的轉移製程裡糟蹋 (其實藍寶石基板 可以有限度的回收以降低成本,但那是另一個故事 了,在此不談)。顯而易見,直接把二維材料長在 目標基材上才是王道⁽²⁰⁾,但目標基材百百種,這 在 CVD 方法裡還有漫漫長路要走。

就算二維材料可以直接長在目標基材上,工業 界還是要面對 HW-CVD 與現今大多數的半導體製 程設備並不相容的問題。其中一部份是因為 HW-CVD 降溫極度緩慢。HW-CVD 或許可以在 30 分 鐘內升溫到 1000 °C (這種升溫速率其實已經讓工 業界難以忍受),但卻需要數小時才能降回室溫。



圖 7. AIXTRON 公司所發展的 BM system。

時間就是金錢,想想晶圓廠的製程每天可能要跑上 千片晶圓,HW-CVD在24小時內根本也跑不了幾 趟;在商言商,產能低到這種程度簡直就是一種 罪!另一個問題是,二維材料再怎麼高強,說穿了 在電子元件裡也只是扮演一小部分角色而已。一 片矽晶圓從進入晶圓廠到出來,完整製程要經過 大大小小不同的薄膜、微影、蝕刻等製程設備, 晶圓在不同設備間的傳遞靠的是裝置於晶圓傳送 腔體(transfer chamber)內的機械手臂拿著晶圓在 每個機台的晶圓預抽腔體(load-lock chamber, LLC) 間完成。在大多數的情況下,HW-CVD 無法裝置 LLC,因此跟整個半導體製程不相容。

四、新式「冷壁式化學氣相沉積方法」

為了解決 HW-CVD 跟半導體製程設備不相容的問題,合成二維材料的冷壁式化學氣相沉積方法 (cold-wall chemical vapor deposition, CW-CVD) 就應運而生。最早的二維材料 CW-CVD 就筆者所知是由德國 AIXTRON 所發展的 Black Magic 系統 (後來直接改稱為 MB system),如圖 7(a)所示。當初他們的目標其實不是二維材料,而是奈米碳管 (carbon nanotubes, CNTs) 的超成長 (supper growth) ⁽²¹⁾;初代系統也不能安裝 LLC,所以跟 HW-CVD 一樣跟半導體製程設備不相容。HW-CVD 的特色



圖 8. 中央研究院李連忠團隊所發展的 CW-CVD (原始圖面由高敦科技提供)。(b) 為 (a) 裡 紅框位置的內部示意圖。

是整個高溫區石英管壁都被加熱到高溫,而 CW-CVD 則只有對基材加溫,整個製成腔體的溫度遠 低於製程溫度,所以稱之為「冷壁」。在 2009 年 graphene 被 HW-CVD 合成成功後, AIXTRON 就 積極將 graphene 合成技術導入 BM system,並且在 2010-2011 左右取得成果,開始在市場上販賣可 以合成 graphene 的新版 BM-system (圖 7(b))。BM system 的一個特色是製程參數可以離線 (off-line) 編輯,意即操作員可以在自己的電腦上編輯製程 參數檔案, 臨機時再上傳至 BM system 內執行。 筆者曾經使用過 BM system,覺得這確實是一個好 點子。AIXTRON 組織了一個陣容堅強的研發團隊 來開發二維材料製程,因此 AIXTRON 甚至將不同 奈米材料的製程參數檔案分別販售,搶錢功力一 流。2014 年 AIXTRON 在幾個學術研討會中透露 TMDs 的製程參數在 BM system 發展當中,但是具 體成果不明。最新的版本的 BM 300 也具備半導體 設備相容的能力,如圖 7(c) 所示。

TMDs 的 CW-CVD 製程其實是非常困難的。 不像合成 graphene 用的前驅物皆為氣體 (CH₄、 H₂、Ar等) 很容易控制流量,TMDs 的前驅物多半 是固體或液體^(16-18, 22)。製程第一步是先用不同的溫 度把不同的前驅物氣化並且控制供應量,氣相混合 後在正確的溫度與壓力下合成結構正確的 TMDs, 這一連串的動作在 HW-CVD 的單一爐膛中非常難 以實現,就算使用串聯的多爐膛系統也很難實現不 同前驅物的完全獨立控制,也更難以放大到晶圓等 級的尺寸。有鑑於此,筆者在中央研究院李連忠團 隊於 2013 年著手設計用以合成 TMDs 的新型 CW-CVD;除了保留半導體設備相容性的優點,更希 望能在晶圓尺寸合成 TMDs。其設計基礎為一 CW-CVD 系統,如圖 8(a) 所示。四個安置在真空系統 內的前驅物預熱爐膛圍繞著蓮蓬頭式 (shower head) 氣體混合腔 (gas mixing chamber,圖 8(b)),就像四 **個迷你版的管型爐,可分別獨立控制最多四種前** 驅物的氣化溫度,再由流經其中的載流氣體將前 驅物的蒸氣帶入氣體混合腔 (圖 8(b)),載流氣體流 量由質量流量控制器 (mass flow controller) 精確控 制。當前驅物蒸氣進入氣體混合腔後,獨立的氣體 預熱器 (heater for shower head, 圖 8(b)) 可以提供 最佳的混合溫度,甚至提供氣相化學反應所需要 的溫度 (因為某些 CVD 製程中的部分化學反應可 能需要在氣相先行反應完成);之後,混合氣體再 進一步向下流至基材表面。用來合成 TMDs 的基 材置於可旋轉的晶圓加熱器上 (substrate heater,圖 8(b)),因而真正的反應溫度只出現在基材本身, 调圍的環境溫度則遠低於基材本身的製程溫度, 高品質的 TMDs 也就只會在基材表面被合成。圖



圖 9. (a) 中研院所發展的 CW-CVD 實體。(b) 在 2 吋 sarpphire 上合成的 MoS₂。(c) 所 合成的 MoS₂的拉曼光譜圖。

9(a) 是中研院所發展的 CW-CVD 實體照。由圖 9(b) 的 sapphire 與 MoS₂/sapphire 晶圓的比較可知 該系統確實在 sapphire 晶圓表面合成了晶圓尺寸的 TMDs,圖中的例子是 MoS₂。圖 9(c) 的 MoS₂ 拉 曼 (Raman) 光譜陡峭的 E_{2g} 與 A_{1g} 峰顯示其品質非 常高, E_{2g} 與 A_{1g} 峰的距離顯示層數大約是 4-5 層 ⁽²³⁾。

圖 9 的 CW-CVD 雖然還無法合成單層 TMDs,但是一般而言 TMDs 若應用在電晶體,其 實並不需要單層就可以了。然而,若是光電方面 的應用,由於 TMDs 在多層時是「間接能隙」, 隨層數遞減則會漸漸轉換為「直接能隙」⁽⁶⁾,因此 需要「直接能隙」的光電應用確實需要 1-2 層的 TMDs,而這是 CW-CVD 還需要進一步發展的重 要工作。CW-CVD 雖然具有較佳的製程控制、晶 原尺寸與半導體製程相容等優點,但真正的挑戰還 是轉移製程。若要避免轉移製程,在不同基材合成 二維材料的能力還有極大的發展空間,也是目前二 維材料最重要的研究方向之一。另外,公認性能 最佳的二維半導體 phospherene,目前還無有效的 CVD 製程,科學家依然只能在實驗室裡玩膠帶。

五、結語

掌握 CVD 技術,就掌握二維材料的未來。雖 然二維材料的製程方法已經發展多年,許多二維材 料合成方法也是由台灣首創,但是這些傑出就成果 在台灣一直侷限在學術界,反而擅長製造的企業不 得其門而入。並非學術界不願對外分享研究成果, 實際上是因為缺乏國家規模的整體規劃與未來藍 圖,以至於中小企業為主的產業界在資訊不對等與 資金有限的現實下,無法分辨學術界的哪些二維材 料成果是適合工業界接手並進一步挹注資源。此 外,使用二維材料的殺手級應用在學界尚未有共 識,缺乏產業經驗的學術界也不易以產業觀點指出 有說服力的發展方向;畢竟二維材料研究在台灣學 術界的「產品」是「論文」,不是產業界所需的 「技術」與「商品」。以上現況都是目前產、官、 學各界需要共同面對的課題,本文或許人微言輕, 但是或可以淺顯的文字引起更多人的關注。

參考文獻

- 1. F. A. Lindemann, Physikalische Zeitschrift 11, 609 (1910).
- 2. 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).

- Y. Gong, G. Shi, Z. Zhang, W. Zhou, J. Jung, W. Gao, L. Ma, Y. Yang, S. Yang, G. You, R. Vajtai, Q. Xu, A. H. MacDonald, B. I. Yakobson, J. Lou, Z. Liu and P. M. Ajayan, *Nat. Commun.* 5, 1 (2014).
- 4. A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mat. 6, 183 (2007).
- 5. H. Zeng and X. Cui, Chem. Soc. Rev. 44, 2629 (2015).
- M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh and H. Zhang, *Nat. Chem.* 5, 263 (2013).
- 7. H. Liu, Y. Du, Y. Deng and P. D. Ye, *Chem. Soc. Rev.* 44, 2732 (2015).
- K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab and K. Kim, *Nature* 490, 192 (2012).
- 9. J. Emsley, *The elements*, 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, (1998).
- A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, et al., *Nanoscale* 7, 4598 (2015).
- K. S. Novoselov and A. H. C. Neto, *Phys. Scr.* 2012, 014006 (2012).
- 12. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 10451 (2005).
- 13. X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science* 324, 1312 (2009).
- 14. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima, *Nat. Nano.* 5, 574 (2010).
- T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami and D. Hobara, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 023112 (2013).
- Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z.-Y. Juang, M. S. Dresselhaus, L.-J. Li

and J. Kong, Nano Lett. 10, 4134 (2010).

- 17. Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li and T.-W. Lin, *Adv. Mat.* 24, 2320 (2012).
- 18. J.-K. Huang, J. Pu, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, Z.-Y. Juang, Y.-H. Chang, W.-H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu and L.-J. Li, *ACS Nano* 8, 923 (2014).
- A.-Y. Lu, S.-Y. Wei, C.-Y. Wu, Y. Hernandez, T.-Y. Chen, T.-H. Liu, C.-W. Pao, F.-R. Chen, L.-J. Li and Z.-Y. Juang, *RSC Adv.* 2, 3008 (2012).
- 20. C.-Y. Su, A.-Y. Lu, C.-Y. Wu, Y.-T. Li, K.-K. Liu, W. Zhang, S.-Y. Lin, Z.-Y. Juang, Y.-L. Zhong, F.-R. Chen and L.-J. Li, *Nano Lett.* **11**, 3612 (2011).
- K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima, *Science* **306**, 1362 (2004).
- 22. Y. Shi, W. Zhou, A.-Y. Lu, W. Fang, Y.-H. Lee, A. L. Hsu, S. M. Kim, K. K. Kim, H. Y. Yang, L.-J. Li, J.-C. Idrobo and J. Kong, *Nano Lett.* **12**, 2784 (2012).
- 23. X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang and P.-H. Tan, *Chem. Soc. Rev.* 44, 2757 (2015).



莊鎮宇先生為國立清華大學工程與系 統科學系博士,現任國立成功大學微 奈米科技研究中心副研究員

Dr. Zhen-Yu Juang received his Ph.D. in Department of Engineering and System

Science from National Tsing Hua University, Taiwan. He is currently an Associated Research Fellow in Center for Micro/Nano Science Technology, National Cheng Kung University, Taiwan.