

## Microcontact Printing을 이용한 미세패턴 ZnO 박막 제조

임혜진 · 윤기현\* · 오영제†

한국과학기술연구원 박막기술연구센터

\*연세대학교 세라믹공학과

(2002년 4월 15일 접수; 2002년 5월 15일 승인)

## Preparation of in situ Patterned ZnO Thin Films by Microcontact Printing

Hye Jin Lim, Ki Hyun Yoon\* and Young-Jei Oh†

Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

\*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received April 15, 2002; Accepted May 15, 2002)

### 초 록

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액과 urea[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]를 이용한 침전법과 Self-Assembled Monolayers(SAMs)를 이용한 microcontact printing 방법으로 미세 패턴화된 ZnO 박막을 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 제조하였다. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea를 혼합하여 제조한 Zn(OH)<sub>2</sub> 박막은 침전온도와 urea 량이 증가할수록 Zn(OH)<sub>2</sub>의 침전량이 증가하였고 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea의 반응 시간이 증가함에 따라, Zn(OH)<sub>2</sub> 박막의 두께와 입자 크기가 증가하였다. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea의 혼합비를 1 : 8, 용액의 침전 온도를 오일 bath 내에서 80°C, 반응시간을 1시간으로 하여 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 침전된 Zn(OH)<sub>2</sub> 박막을 600°C에서 1시간 동안 열처리하여, 미세 패턴을 형성하기 위한 균질한 크기의 ZnO 박막을 제조할 수 있었다. Microcontact printing 방법으로 소수성과 친수성 SAMs인 Octadecylphosphonic Acid(OPA)와 2-Carboxyethylphosphonic Acid(CPA)를 각각 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 선택적으로 흡착한 후에 친수성 SAM인 CPA 위에 Zn(OH)<sub>2</sub>를 침전시켜 미세 패턴화된 ZnO 박막을 제조할 수 있었다.

### ABSTRACT

In situ patterned zinc oxide thin films were prepared by precipitation of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aqueous solution containing urea and by microcontact printing using Self-Assembled Monolayers(SAMs) on Al/SiO<sub>2</sub>/Si substrates. The visible precipitation of Zn(OH)<sub>2</sub> that was formed in the Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aqueous solution containing urea was enhanced with an increase of the reaction temperature and the amount of urea. As the reaction time of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with urea was prolonged, the thickness and grain size of Zn(OH)<sub>2</sub> thin layers were increased, respectively. The optimum precipitation condition was at 80°C for 1 h for the solution with the ratio of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> to urea of 1 : 8. Homogeneous ZnO thin films were fabricated by the heat treatment of 600°C for 1 h of Zn(OH)<sub>2</sub> precipitation on Al/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. This was available to the in-situ patterned ZnO thin films with uniform grain size. Hydrophobic SAM, Octadecylphosphonic Acid(OPA) and hydrophilic SAM, 2-Carboxyethylphosphonic Acid(CPA) were applied on the Al/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by microcontact printing method. In situ patterned ZnO thin film was successfully prepared by the heat treatment of Zn(OH)<sub>2</sub> precipitated on the surface of hydrophilic SAM, CPA.

**Key words :** Microcontact printing, Self-Assembled Monolayers, Precipitation, ZnO thin film, Selective deposition

### 1. 서 론

ZnO는 육박정계 부르자이트(wurtzite) 결정구조를 가지는 물질로서 가시광 영역에서의 높은 투과성과 굴절율, 큰 압전상수, 강한 전기기계 및 비선형 전기광학 계수를 가져 압전 트랜스듀서, 집적화된 광도파로, 발광 다이오드로 응용되며, 적외선에서 가시광선영역에서 투명하고,

적절한 도핑을 했을 경우는 전기전도성이 크므로 태양전지의 투명전극으로도 사용이 가능하다. 그밖에 반도체를 이용한 가스센서에도 널리 이용되고 있다.<sup>1-5)</sup>

Microcontact printing은 새로운 시도이지만 오랜 세기동안 진행되어온 printing의 원리를 응용한 것으로서 이러한 방법을 이용한 박막의 제조는 미세 패턴이 필요한 전자박막용 공정을 간단하면서도 효율적으로 개선시킬 수 있다.<sup>6)</sup> Microcontact Printing( $\mu$ CP)은 Self-Assembled Monolayers(SAMs)를 이용한 방법인데, SAMs는 기판의 표면에 자발적으로 정렬되는 유기 분자막이다. 이것은 머리부분의 반응기, 규칙적인 분자막 형성을 가능하게 하는 몸통

†Corresponding author : Young-Jei Oh

E-mail : youngjei@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5553 Fax : +82-2-958-6720

부분의 긴 alkane chain, 그리고 분자막의 기능을 좌우하는 꼬리부분의 작용기로 나누어져 스스로 기판에 정렬하고 친수성과 소수성의 특성을 나타내는 작용기를 통해 침전물을 선택적으로 흡착하는 작용을 한다.<sup>7)</sup> 더욱이 CP는 전자기용 미세 패턴 박막을 반도체 공정에서와 같이 값비싼 장비 없이도 간편하고 경제적으로 제조할 수 있는 이점이 있으나 지금까지 이에 대한 연구가 거의 전무하다.

따라서 본 연구에서는 microcontact printing법을 이용하여 미세 소자 제조용 ZnO 박막의 패터닝에 대한 제조 조건 등 기초 특성을 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 microcontact printing과 침전법으로 패턴된 ZnO 박막을 얻기 위하여 침전법을 이용한 ZnO 박막의 제조방법에 대하여 각 단계별 주요 공정 변수와 그 영향에 대하여 고찰하였다.

본 연구에서 사용된 SAM은 Al기판에 사용되었으며 소수성(hydrophobic) 특성을 가진 SAM으로는 Octadecylphosphonic Acid[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, OPA]를 사용하였고 친수성(hydrophilic) 특성을 가진 SAM으로는 2-Carboxyethylphosphonic Acid[HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub>, CPA]를 사용하였다.

소수성 SAM인 octadecylphosphonic acid [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]는 michaelis-arbuzov reaction으로 제조되었으며 제조과정은 다음과 같다(Fig. 1).<sup>8,9)</sup>

1-bromooctadecane [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>Br] 10 mmol과 triethylphosphite [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P] 30 mmol를 150°C에서 6시간 동안

refluxing을 한 후 상온으로 냉각하고 냉각한 것에 촉매로 HCl을 40 ml를 넣고 100°C에서 16시간 동안 다시 refluxing을 시켰다. 촉매로 HCl을 넣는 이유는 1-bromooctadecane [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>Br]의 Br을 용액에서 제거하기 위해서 이므로 충분한 양의 HCl을 넣어 Br를 제거하였다. 이 상태에서 촉매로 사용된 HCl을 제거하기 위하여 상온으로 냉각한 후 증류수 10 ml를 넣어주었다. 증류수를 첨가하며 filtering을 통하여 결정을 얻었고 결정에 heptane-isopropanol 2 ml를 넣어 흰색의 octadecylphosphonic acid 결정을 얻게 되었다. 용매로<sup>10)</sup>는 tetrahydrofuran을 사용하였다.

친수성 SAM인 2-Carboxyethylphosphonic acid의 용매로는 ethanol을 사용하였다.

침전법은 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 urea를 이용하여 가장 적당하고 안정된 침전의 방법을 조사하였다.<sup>11)</sup> 0.1 mmol의 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O에 증류수와 질산을 이용하여 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액을 제조하였고,<sup>12)</sup> 제조된 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액에 urea를 1:6~1:15의 범위에서 일정비율로 혼합하였고 질산의 양에 따라 변화하는 pH를 2~7까지의 범위에서 관찰하였다. ZnO의 침전 온도를 75°C~90°C까지 변화시켰으며 침전 시간은 30분~3시간의 조건으로, 또 열처리 온도는 500°C~800°C의 범위에서 ZnO 박막형성 조건을 연구하였다.

이러한 방법으로 제조된 ZnO 박막은 X-선 회절분석(Rigaku Co., Japan)과 전기장방출형 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy: FE-SEM, Hitachi S-4200)을 이용하여 ZnO의 결정 및 미세구조를 관찰하였고, X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS, PHI Model 5700 MultiTechnique Systems)로 패턴된 ZnO의 친수성과 소수성 부분을 분석하였으며 AFM (Atomic Force Microscopy, P.S.I DB2)으로 PDMS stamp의 패턴을 확인하였다.

## 3. Self-Assembled Monolayer(SAM)를 이용한 Microcontact Printing

Microcontact printing의 방법으로 패턴을 만들기 위한 스탬프는 Polydimethylsiloxane(PDMS)을 이용하여 제조하였다. PDMS는 Dow corning사의 Sylgard 184 제품을 사용하였고 스탬프를 위한 몰드는 Si 기판을 photo-lithography로 처리하여 micron 사이즈의 원하는 패턴을 제조하였다. PDMS는 경화제와 일정 비율로 혼합하였다. 이 때 혼합액은 점도가 있는 액체가 되고 혼합 시에는 기포가 발생하므로 상온에서 약 30분 이상 유지시켜 기포를 제거하였다. 기포가 제거된 PDMS 용액을 원하는 패턴의 마스크에 주입한 후 100°C에서 1시간 정도 유지하여 적당히 단단할 정도의 stamp를 완성하였다. 이 stamp를 OPA 용액에 넣었다가 뺀 후 질소 가스로 건조하였다. OPA가 묻은 stamp를 기판에 contact 한 후 기판을 CPA에 담궈 SAM이

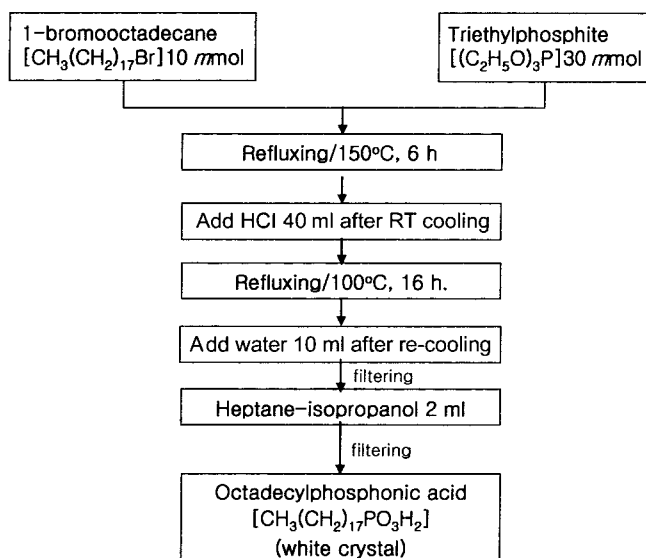


Fig. 1. Flow diagram of synthesis process of Octadecylphosphonic Acid[OPA].

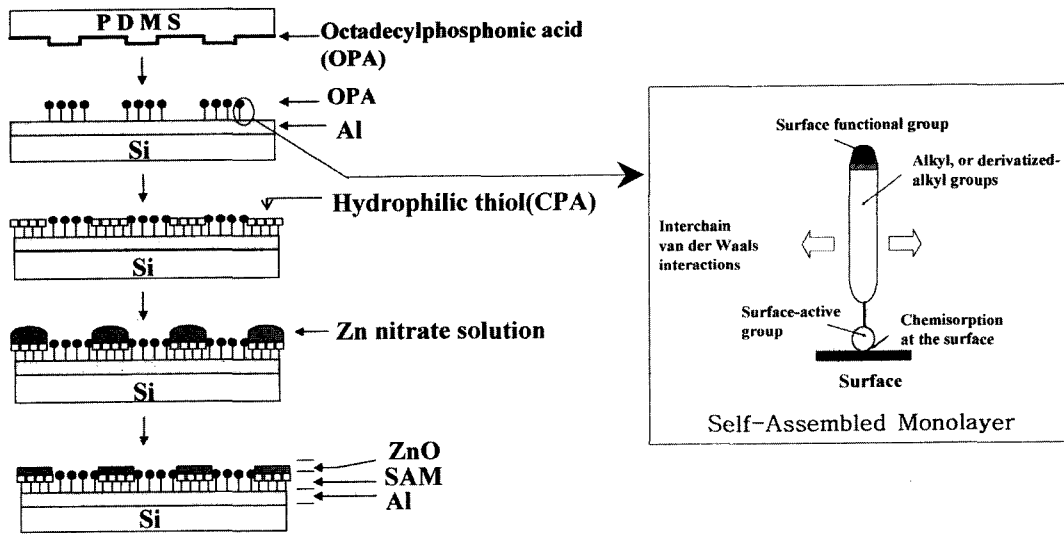


Fig. 2. Processing of in situ zinc oxide film by microcontact printing.

기판에 패턴으로 형성되게 하였다. 이렇게 서로 다른 SAM의 특성을 이용하여 ZnO를 소수성인 OPA가 있는 곳은 coating이 되지 않고 친수성인 CPA가 있는 곳만 coating이 되게 하여 패턴된 ZnO 박막을 제조할 수 있다.<sup>6,9)</sup> 이러한 실험 방법을 Fig. 2에 묘사하였다. 실험에 사용된 self-assembled monolayer는 Fig. 2와 같이 크게 세부분으로 나뉘어져 있는데 계면 활성제의 분자들과 기판 사이에 강한 인력으로 화학적 결합을 하는 head group, van der

waals 상호 인력이 작용하여 well-pack된 분자 구조를 갖게 해주는 alkyl 사슬 부분, 그리고 친수성과 소수성 등의 특성을 결정짓는 surface functional group으로 되어 있다.

#### 4. 결과 및 고찰

PDMS stamp는 PDMS와 경화제의 비율을 10:1로 하여 혼합하였을 때 열처리를 하면 Si mold에서 쉽게 떼어낼

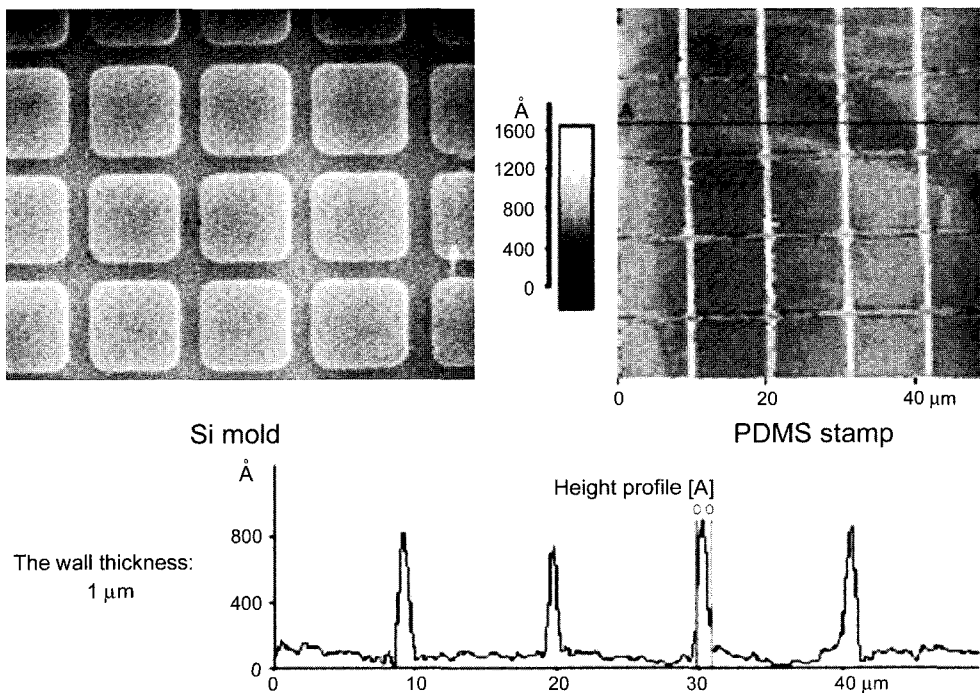


Fig. 3. AFM image of pattern transfer from Si mold to PDMS(Poly(Dimethylsiloxane)) stamp.

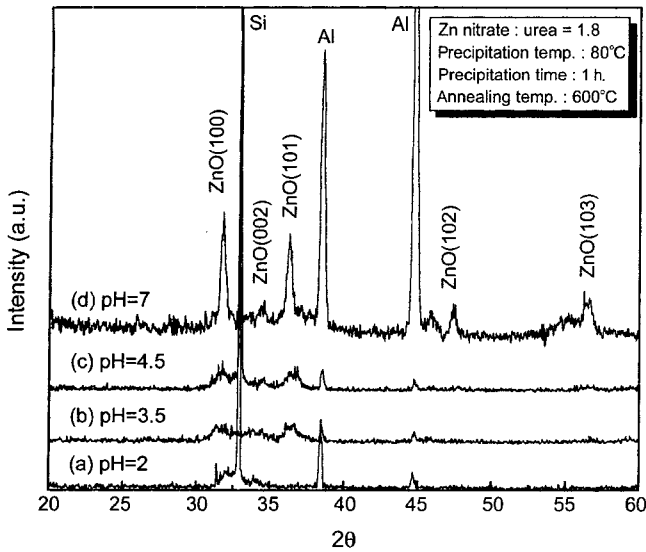


Fig. 4. XRD patterns of ZnO thin film on CPA surfaces as a function of pH; (a) 2, (b) 3.5, (c) 4.5, (d) 7.

수 있었다. 이렇게 제조된 PDMS stamp와 mold를 Fig. 3에서와 같이 AFM으로 측정하였다. 그 결과 그림에서 알 수 있는 바와 같이 mold의 모양 그대로 일정한 크기와 간격의 PDMS stamp를 제조할 수 있었다. 이러한 PDMS stamp를 이용한 microcontact printing 방법으로 패터닝된 ZnO 박막을 제조하기 위하여 ZnO를 침전법으로 제조하였다.

Fig. 4는  $Zn(NO_3)_2$ 와 urea를 혼합한 용액에  $HNO_3$ 를 이용하여 pH를 조절하여 침전시킨 ZnO 박막의 XRD 분석 결과이다. pH는 2, 3.5, 4.5, 7의 변화를 주어 측정하였는데 pH가 높아질수록 ZnO peak가 더 크고 잘 발달된 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는  $HNO_3$ 를 첨가하지 않고 중성인 조건에서  $Zn(NO_3)_2$ 와 urea의 혼합비와 침전온도, 시간, 열처리 온도를 변화시켜 실험을 수행하였는데 이에 대한 XRD 결과를 Fig. 5에서 살펴볼 수 있다.

Fig. 5의 (a)는  $Zn(NO_3)_2$ :urea의 비 변화에 대한 ZnO

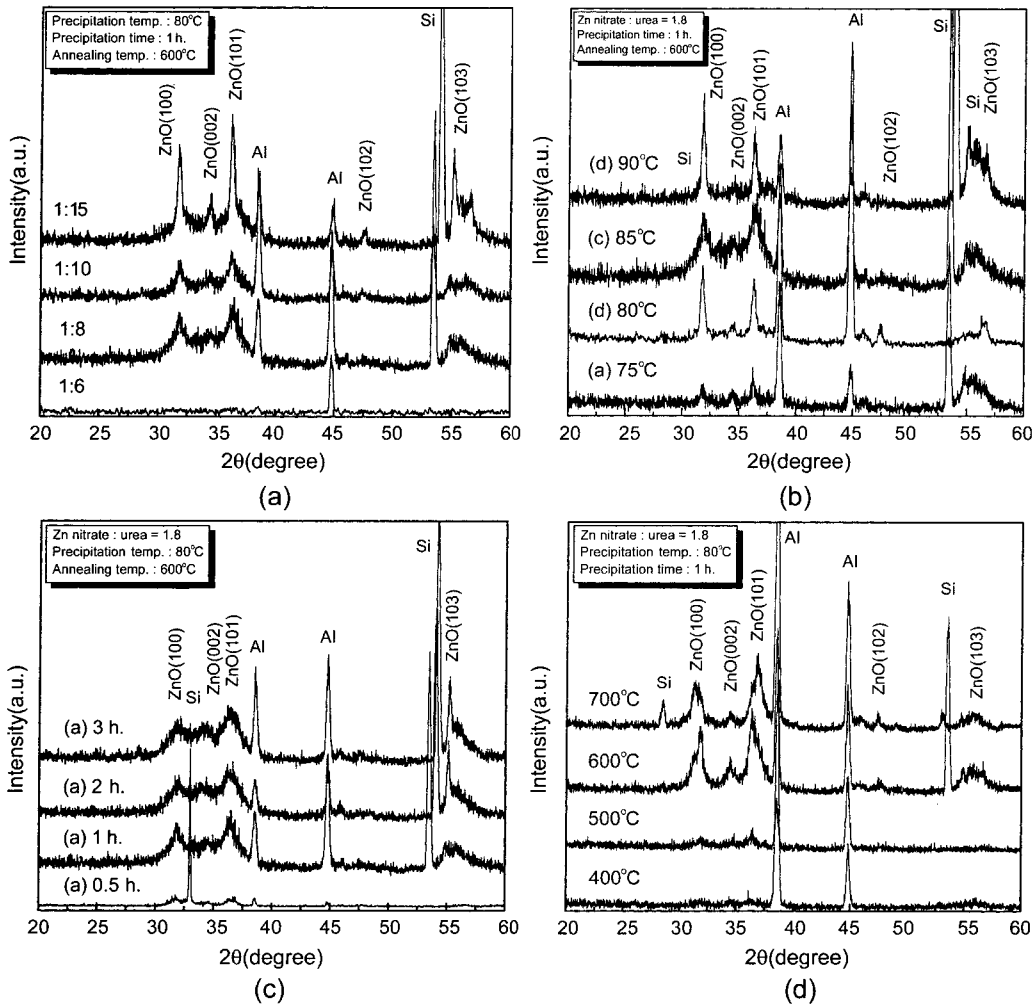


Fig. 5. XRD patterns of ZnO thin films on CPA surface as a function of (a) Zn nitrate/urea ratio, (b) precipitation temperature, (c) precipitation time, (d) annealing temperature.

박막의 XRD 결과이다. 1:6~1:15 까지의 비로 변화시켰고 침전 온도와 시간은 80°C와 1시간으로 각각 고정시켰으며 600°C에서 열처리를 하였다. 그 결과  $Zn(NO_3)_2$  : urea의 비가 1:6인 경우에는 ZnO의 peak가 생기지 않았고 1:8의 비율부터 ZnO peak가 나타나기 시작하였다. 또한 1:8 이상부터 점차 침전속도가 빨라져 1:15에서는  $Zn(OH)_2$ 의 입자가 커지는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서  $Zn(OH)_2$ 는  $Zn(NO_3)_2$  : urea의 비가 커질수록 결합이 빨리 이루어져 aggregation이 되는 현상 때문에  $Zn(NO_3)_2$  : urea의 비를 1:8로 고정하였으며 이때 제조된 박막은 미세한 입자를 가진 박막을 얻을 수 있었다.

(b)는 침전온도의 변화에 따른 ZnO 박막의 XRD 분석 결과이다. (a)의 결과를 기준으로  $Zn(NO_3)_2$  : urea=1:8로 고정하고 침전시간을 1시간으로 하였을 때 침전온도를 75~90°C까지 5°C 간격으로 변화시켰다. 이 시편을 모두 600°C에서 열처리를 하였을 때 75°C에서는 ZnO의 성장이 미비하였으나 80°C 부터 잘 발달된 ZnO peak가 나타나기 시작했다. 따라서 미세한 패턴을 위하여 80°C에서 침전온도를 결정하였다.

(c)는 (a)와 (b)의 결과를 기준으로  $Zn(NO_3)_2$  : urea=1:8의 비율로 침전온도를 80°C로 하고 30분~3시간의 침전 시간 변화를 시킨 후 600°C에서 열처리를 한 ZnO 박막의 XRD 분석 결과이다. 이 역시 30분이 경과하였을 때 ZnO의 생성이 미비하였으나 1시간부터 ZnO peak가 현재

히 나타나기 시작하였다.

(d)는 앞의 결과들을 기준으로  $Zn(NO_3)_2$  : urea=1:8, 침전온도 80°C, 침전시간 1시간의 조건에 400~700°C의 온도 범위에서 100°C의 간격으로 열처리를 변화시켜 XRD를 측정 한 결과이다. 400°C와 500°C에서는 거의 ZnO peak가 나타나지 않았으나 600°C 부터 ZnO peak가 확연히 나타나기 시작한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 미세 패턴용 박막을 위한 ZnO 침전은  $Zn(NO_3)_2$  : urea=1:8, 침전온도 80°C, 침전시간 1시간, 열처리 온도 600°C의 조건으로 행하여졌다. 또한 이러한 조건을 기준으로 침전하는 조건을 oil bath와 water bath로 나누어서 비교 실험해 보았다.

Fig. 6은 oil bath의 조건에서 침전 온도변화에 따른 ZnO 박막의 SEM 분석 사진이다. 그 결과 XRD의 결과와 같이 75°C에서는 ZnO 박막이 거의 나타나지 않고 80°C 부터 미세한 ZnO 입자가 침전되어 박막을 이룬 것을 볼 수 있다. Fig. 7은 water bath의 조건에서 Fig. 6과 같은 조건으로 실험한 SEM 분석 결과인데 oil bath에서와는 달리 온도의 변화에 따라 빠른 침전을 보이며 ZnO 입자들이 aggregation되어 매우 불균질한 막을 얻었는데 이는 oil bath가 water bath에 비하여 정밀한 침전온도 제어에 보다 효과적이기 때문이다. 따라서 oil bath의 조건하에서 실험에 행하였다.

이러한 조건하에서 침전 시간의 변화에 따른 SEM 분석결과를 살펴보면 시간이 지날수록 침전이 많이 된다는 사실을 확인할 수 있었으며 Fig. 8에서 살펴본 것과 같이

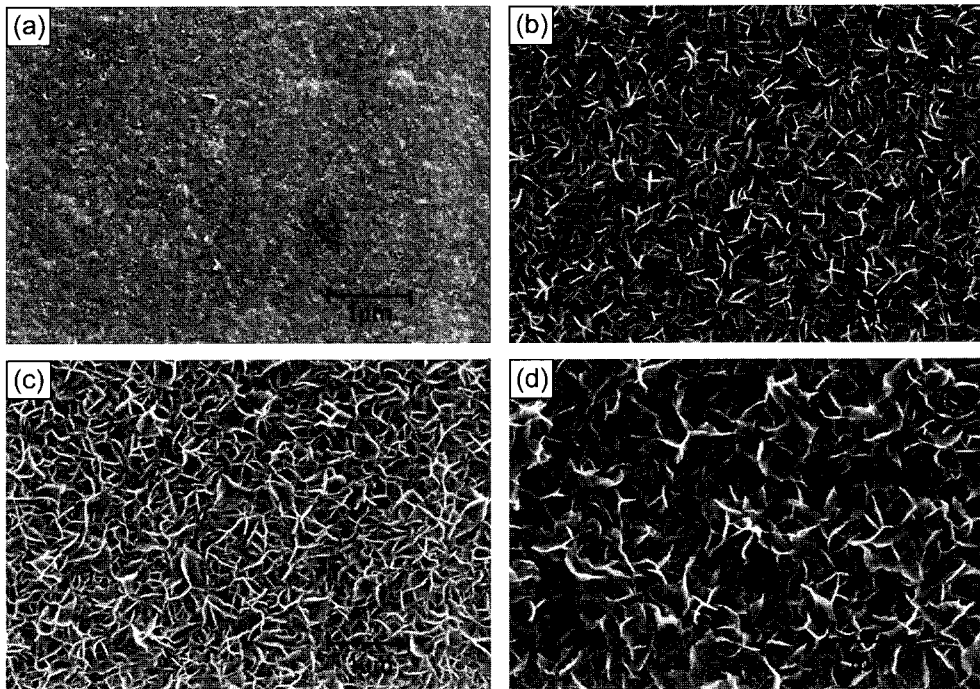


Fig. 6. SEM micrographs of ZnO thin film on CPA surface as a function of precipitation temperature in oil bath (a) 75°C, (b) 80°C, (c) 85°C, (d) 90°C.

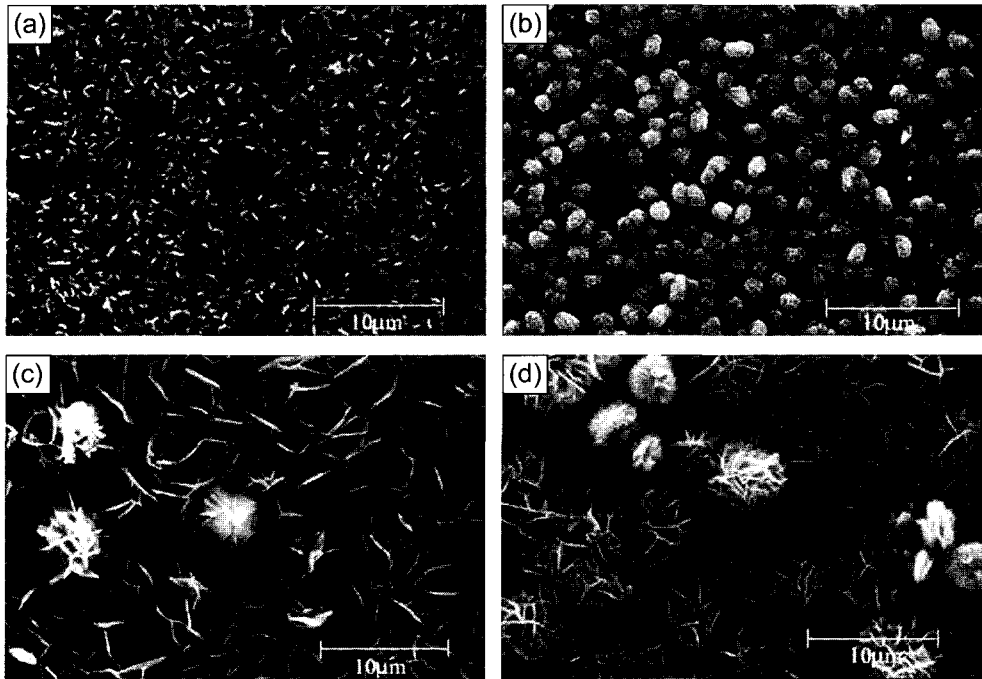


Fig. 7. SEM micrographs of ZnO thin film on CPA surface as a function of precipitation temperature in water bath (a) 75°C, (b) 80°C, (c) 85°C, (d) 90°C.

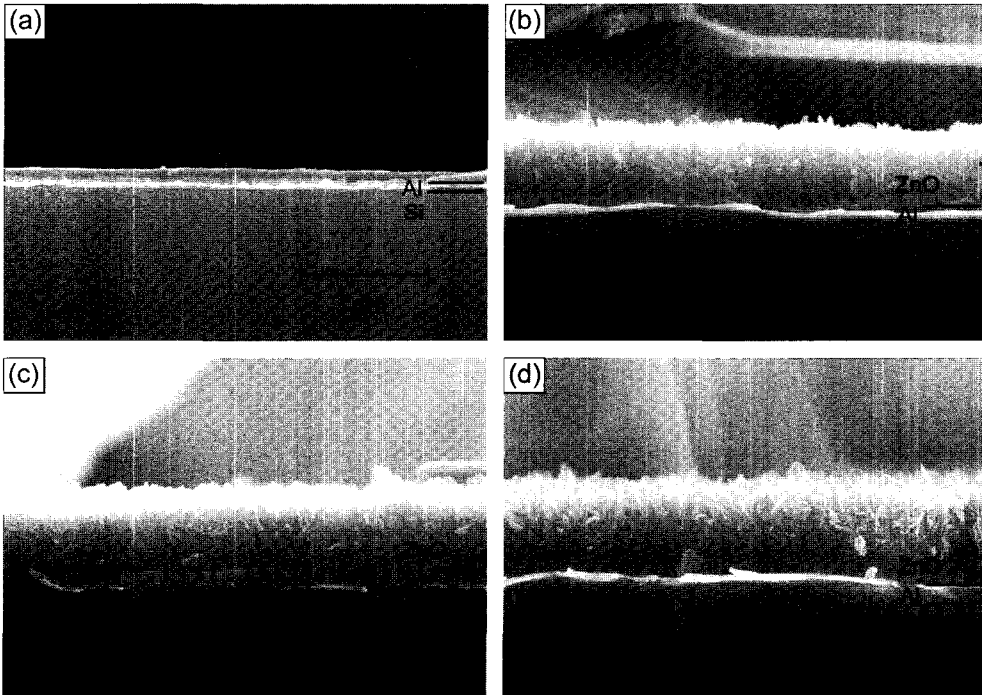


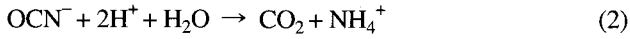
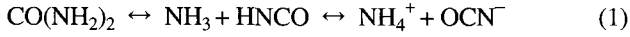
Fig. 8. Cross-sectional SEM micrographs of ZnO thin film on CPA surfaces as a function of precipitation time (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h. The sample was prepared with the ratio of  $Zn(NO_3)_2$  : urea=1 : 8, precipitated at 80°C in oil bath and fired at 600°C.

ZnO 박막이 시간이 지날수록 일정한 두께 이상 침전이 되지 않았다. 이러한 결과로 미루어 보아  $Zn(NO_3)_2$ 와 urea가 일정 비율로 서로 반응하여 침전된 후 그 이상은 침

전이 되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

$Zn(NO_3)_2$ 와 urea가 결합하여 ZnO가 되는 반응식은 다음과 같이 고찰할 수 있다.<sup>9)</sup>

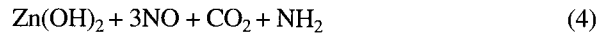
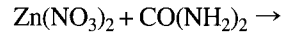
우선 urea [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 수용액은 산성의 경우 다음과 같이 작용한다.



또 중성과 염기성에서는 다음과 같은 작용을 한다.



본 연구에서는 산성인 경우의 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea의 반응을 살펴봤으므로 다음과 같은 반응으로 ZnO를 제조할 수 있다.<sup>12)</sup>



최종적으로 Zn(OH)<sub>2</sub>를 열처리시킴으로써 ZnO를 얻을 수 있다.



본 연구에서는 PDMS stamp를 이용하여 미리 준비된 소수성(hydrophobic) Self-Assembled Monolayer(SAM) 용액과 친수성(hydrophilic) SAM 용액을 패터닝 할 수 있었다.

Octadecylphosphonic Acid(OPA)는 반응기 부분이 CH<sub>3</sub>의 소수성 특성을 가져 ZnO가 침전되었을 때 ZnO 입자가 박막에 침전되는 것을 막아준다. 또한 2-Carboxyethylphosphonic Acid(CPA)는 COOH의 친수성 특성을 가져 ZnO가 침전되면 박막에서 떨어지지 않게 잡아주는 역할을 한다. 이러한 특성을 가진 SAM을 PDMS stamp로 패터닝한 mixed SAM 위에 ZnO를 침전시켰다.

Fig. 9에서는 각각 친수성과 소수성 SAM위에 ZnO를 침전시킨 ZnO 박막을 XPS를 이용하여 결과를 분석하였다. (a)는 친수성 SAM인 CPA SAM 표면에 ZnO를 침전시켜 XPS를 측정 한 것인데 ZnO peak가 크게 나타난 것으로 보아 ZnO 박막이 형성된 것을 알 수 있었다. 이와는 반대로 (b)에서는 소수성 SAM인 OPA SAM 표면에 ZnO를 침전시켜 XPS를 측정하였는데 ZnO peak가 나타나지 않고 기판인 Al peak만이 나타나는 것으로 보아 ZnO가 침전되지 않은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 microcontact printing을 이용한 미세 패턴 ZnO 박막이 형성된 것을 SEM으로도 관찰할 수 있었다. Fig. 10을 살펴보면 친수성 SAM이 있는 부분만 ZnO가 침전되어 계단모양이 나타난 것을 명확히 구분할 수 있다.

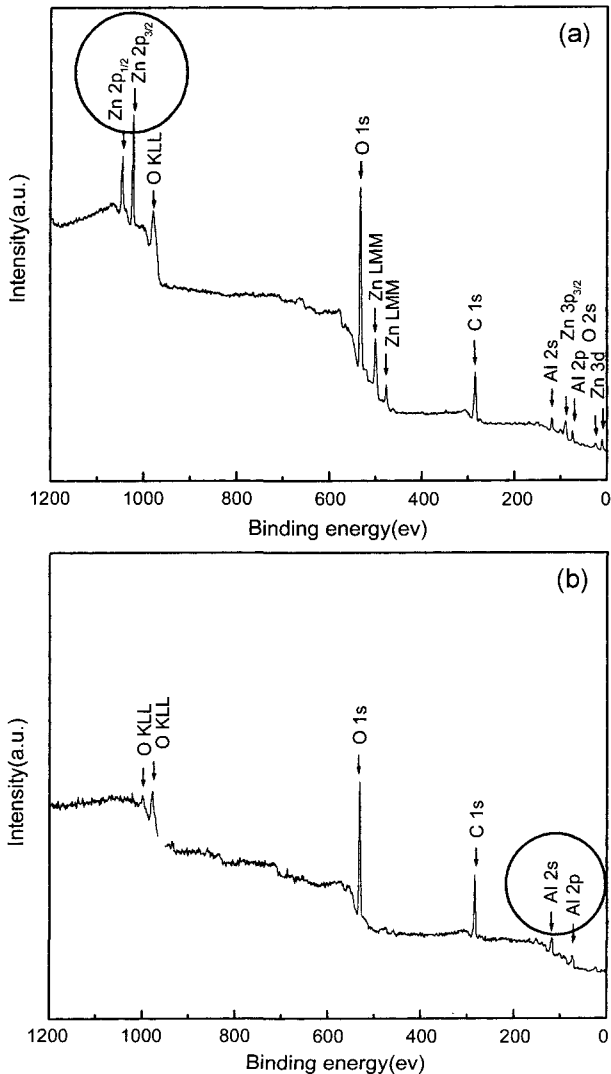


Fig. 9. XPS spectra of ZnO thin film on (a) CPA and (b) OPA SAMs.

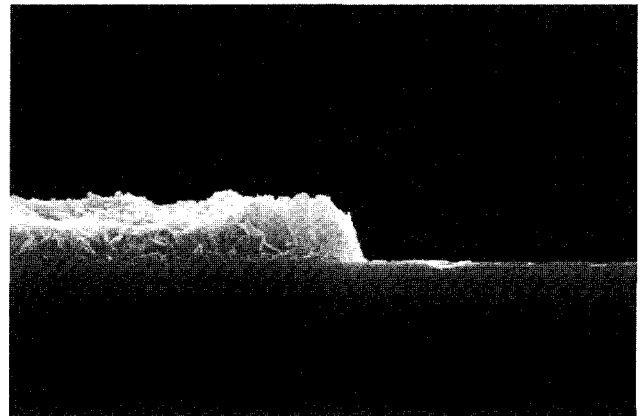


Fig. 10. SEM micrograph of the cross-sectional ZnO thin film by in situ patterning.

## 5. 결 론

소수성 Self-Assembled Monolayer(SAM)인 Octadecylphosphonic Acid(OPA)와 친수성 SAM인 2-Carboxyethylphosphonic Acid(CPA)를 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 선택적 흡착 후 침전법으로 ZnO를 제조하여 소수성 SAM인 OPA에는 침전이 되지 않고 친수성 SAM인 CPA 위에만 침전되어 미세 패턴화된 ZnO 박막을 제조할 수 있었다.

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea를 증류수에 용해시킨 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea의 혼합용액은 80°C 이상에서 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea가 반응하여 Zn(OH)<sub>2</sub> 박막이 생성되었다. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea의 혼합비는 urea의 함량이 많아질수록, 침전온도가 높을수록 반응속도가 증가하여 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea의 혼합비가 1:8, 침전온도는 80°C 이상부터 침전이 시작되며, 그 이상의 urea를 첨가하거나, 침전 온도를 높일수록 입자의 크기가 증가하였다. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea의 반응 시간을 증가시킴에 따라, Zn(OH)<sub>2</sub> 박막의 두께가 증가하였으나 2시간 이후에는 커다란 변화는 없었다. 열처리 온도는 600°C 부터 ZnO peak가 나타나기 시작하였다. 따라서 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 urea의 혼합비를 1:8, 용액의 침전 온도를 80°C, 반응시간을 1시간으로 하여 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 침전된 Zn(OH)<sub>2</sub> 박막을 600°C에서 1시간동안 열처리하였을 때, 미세 패턴용의 균질한 ZnO 박막을 제조할 수 있었다.

## REFERENCES

1. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent Conductors-a Status Review," *Thin Solid Films*, **102** [1] 1-46 (1983).
2. K. Tabuchi, W. Wenas and A. Yamada, "Optimization of ZnO Films for Amorphous Silicon Solar Cells," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** [9A] 3764-69 (1993).
3. M. Kadota, Kasanami and M. Minakata, "Characteristics of Zinc Oxide Films on Glass Substrates Deposited by RF-mode Electron Cyclotron Resonance Sputtering System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** [5B] 2341-45 (1993).
4. K. Tominaga, Y. Sueyoshi, C. Munfei and Y. Shintani, "Energetic O Ions and O Atoms in Planar Magnetron Sputtering of ZnO Target," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** [9B] 4131-35 (1993).
5. T. Minami, H. Sato and S. Tacata, "Large-area Milky Transparent Conducting Al-doped ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** L1106-09 (1992).
6. Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft Lithography," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** 550-75 (1998).
7. V. Chechik, R. M. Crooks and C. J. M. Stirling, "Reactions and Reactivity in Self-assembled Monolayers," *Adv. Mater.*, **12** [16] 1161-71 (2000).
8. J. T. Woodward, "Self-assembled Monolayer Growth of Octadecylphosphonic Acid on Mica," *Langmuir*, **12** [15] 3626-29 (1996).
9. T. Deng, L. B. Goetting, J. Hu and G. M. Whitesides, "Microfabrication of Half-wave Rectifier Circuits Using Soft Lithography," *Sensors and Actuators A: Physical*, **75** [1] 60 (1999).
10. R. Maoz and J. Sagiv, "On the Formation and Structure of Self-assembling Monolayers: I. A Comparative ATR-wettability Study of Langmuir-blodgett and Adsorbed Films on Flat Substrates and Glass Microbeads," *J. Colloid Interface Sci.*, **100** [2] 465 (1984).
11. E. Matijevic, "Control of Powder Morphology," *Chemical Proc. Adv. Mater.*, Chap. **47** 513-27 (1992).
12. M. Castellano and E. Matijevic, "Uniform Colloidal Zinc Compounds of Various Morphologies," *Chem. Mater.*, **1** [1] 78-82 (1989).