

나노임프린트를 위한 표면처리공정 및 기능성 재료

최대근 · 이응숙

1. 서론

21세기에 들어서면서, 대용량의 정보를 초고속으로 처리할 수 있는 기술의 필요성이 커짐에 따라 정보소자의 소형화, 고속화가 지속적으로 요구되고 있다. 2010년경에는 반도체 소자의 크기가 45 nm 이하에 이르게 되며, 이는 곧 기존의 전자 제어 및 반도체 제작 기술이 한계에 다다름을 의미한다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 나노기술(NT)을 기반으로 하는 신개념, 신기술의 연구 분야가 주목을 받고 있다. 나노 소자를 만드는 기술은 크게 보면 하향식(top-down)과 상향식(bottom-up)으로 나눌 수 있다. 상향식 방법은 경제적이면서 유용한 방법이지만 하나 불균일성 및 신뢰성 등에 있어 아직 해결해야 될 많은 문제점이 있다. 지금까지 주로 이용되어 온 방법은 하향식으로 현재의 반도체 전자 소자를 조립하는데 필요한 광식각(photolithography) 공정기술과 전자빔 식각공정 등을 들 수 있다. 이머전(immersion) 리소그래피와 같은 신기술로 수십 나노미터 크기 소자 제작이 가능하다고 예상되지만, 아직 기존의 일반적인 광식각 공정은 빛의 회절과 간섭 현상에 의한 한계 때문에 나노 영역에는 제한적으로 사용할 수 밖에 없다. 전자빔 식각공정은 고가의 장비와 공정시간이 긴 문제점 등을 안고 있어 대량생산에 한계를 가지고 있다. 따라서 최근에는 이들 문제점들을 해결하기 위한 저가의 대용량 대량생산공정개발을 위하여 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography, NIL)와 같은 대체 기술들이 세계적으로 관심을 받고 있다.

NIL 기술은 경제적이고도 효과적으로 나노구조물(nano-structure)을 제작할 수 있는 기술로, 나노구조물이 각인된 스탬프(stamp)를 기재(substrate) 위에 스핀코팅(spin-coating) 또는 디스펜싱(dispensing)된 레지스트(resist)의 표면에 눌러 나노구조물을 전사하는 기술로 생산성이 낮은 전자빔 리소그래피나 고가의 EUV와 같은 광학 리소그래피를 대신할 기술로 주목 받고 있다. 나노임프린트 기술은 2003년 초 미국 MIT가 선정한 세계를 바꿀 10가지 신생 기술에 포함되었으며, 2003년 국제 반도체 기술 지도(international technology roadmap for semiconductors (ITRS))에 32 nm 이하의 반도체 소자 제작에 사

용될 차세대 리소그래피 기술에 포함되었다. 최근 수정된 2004년 기술지도에도 차세대 리소그래피 공정으로 나노임프린트 기술이 주목을 받고 있음을 알 수 있다(그림 1).

NIL 기술은 1990년대 중반 미국 프린스턴 대학의 Stephen Y. Chou 교수에 의해 도입되었으며 그 후 많은 연구자들이 다양한 관련 연구결과들을 발표하고 있다.² 다양한 형태의 나노임프린트 방법들이 제시되고 있으나 크게 두가지 방식으로 나눌 수 있다. 하나는 가열 방식(thermal type)으로 Chou 교수 등이 개발한 방법이 여기에 해당된다. 주로 핫엠보싱(hot embossing) 및 열 나노임프린트(thermal nanoimprint) 등의 방법이 해당되며, 그림 2에 Chou 교수가 제안한 열가소성 폴리머를 이용한 나노임프린트 공정을 나타내었다. 이 방법은 지금까지 가장 많이 사용되고 있는 방법으로 먼저 열가소성 폴리머를 기판위에 얇게 스핀코팅하고, 유리 전이 온도 이상의 온도와 일정압력에서 몰드(스탬프 혹은 마스터)를 가압하여 최종 패턴을 만드는 방법이다.



최대근

1998 성균관대학교 화학공학과 (학사)
2000 한국과학기술원 생명화학공학과 (석사)

2004 한국과학기술원 생명화학공학과 (박사)

2004~ 현재 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 선임연구원



이응숙

1980 서울대학교 기계설계공학과 (학사)
1982 서울대학교 기계설계공학과 (석사)
1997 한국과학기술원 기계공학과 (박사)
1982~ 현재 한국기계연구원 나노공정장비연구센터 센터장

Surface Treatment and Functional Materials for Nanoimprint Lithography

한국기계연구원 나노공정장비연구센터 (Dae-Geun Choi and Eung-sug Lee, Nano-Mechanical Systems Research Center, Korea Institute of Machinery & Materials, 171 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea)
e-mail: lamcdg@kimm.re.kr

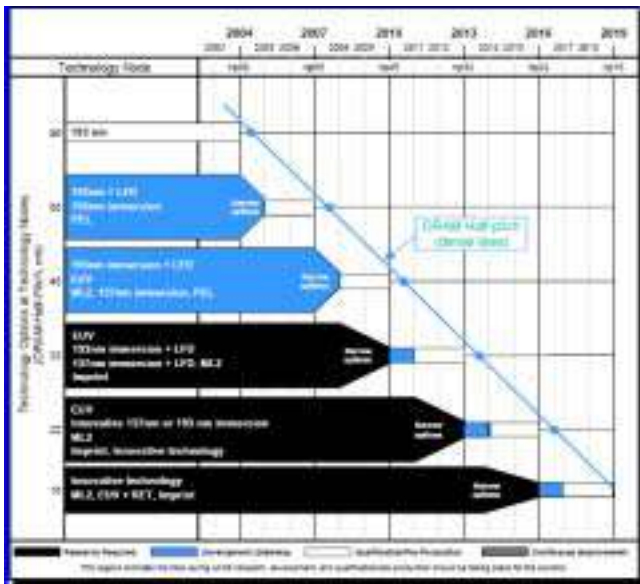


그림 1. 2004년 ITRS Roadmap.¹

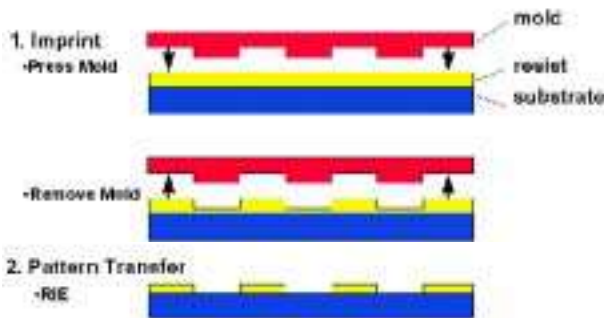


그림 2. Thermal type nanoimprint by Chou group.³

또 다른 방식은 자외선 조사방식(UV-type)으로 텍사스 주립 대학의 Wilson과 Sreenivasan 교수에 의해 제안된 S-FIL (step and flash imprint lithography) 방법이 여기에 해당된다.^{4,5} 이 방법은 열 대신 자외선 경화 방식을 사용하며 투명한 몰드가 사용되며, 작은 면적의 몰드를 이용해서 반복적으로 패턴을 찍어낼 수 있다(그림 3). 열가압 방식은 자외선 방식에 비해서 몰드 재료가 투명하지 않아도 되기 때문에 몰드 선정이 쉽고 사용될 수 있는 레지스트 및 공정이 비교적 많다는 장점이 있다. 반대로, 자외선 방식은 열경화 방식에 비해 저압에서 공정이 이루어지기 때문에 부러지기 쉬운 재질 위에 패턴닝 공정 시에 유리하며 열변형에 의한 손상이 없기 때문에 다층화 공정이 비교적 용이하다는 장점이 있다. 또한, 온도상승 및 냉각 시간이 필요하지 않기 때문에 작업시간 단축 및 생산량이 높다는 장점을 가지고 있다. 현재 세계적으로 상용화된 장비를 판매하고 있는 회사는 Nanonex (www.nanonex.com), Molecular Imprints(www.molecular-imprints.com), EV group(www.evgroup.com), Obducat(www.obducat.se), Suss Micro Tec(www.suss.com) 등이 있으며, 국내에서도 몇몇 업체들이 국내시장을 기반으로 초기제품을 상용화하였고 기술향상을 위해 연구개발 중이다.

나노임프린트 공정에서 패턴 복제를 위한 몰드 재료로서 주로 강도가 강한 석영(quartz), 규소화합물(silicon or silicon dioxide),

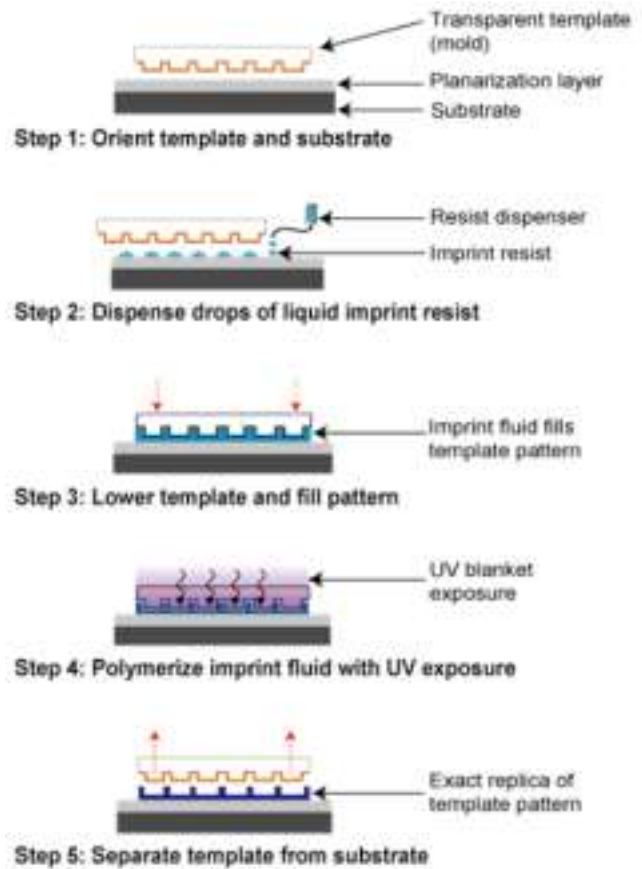


그림 3. S-FIL process by Wilson *et al.*⁶

반도체 화합물(GaAs) 및 금속 니켈 등이 주로 사용되어져 왔다. 그러나 이들 재료는 패턴 전사 시에 레지스트가 몰드를 오염시키는 문제점 때문에 몰드의 오염 방지를 위해서 이형층(release layer or anti-sticking layer)처리가 반드시 필요하다. 특히 패턴크기가 수 십 나노 크기로 점점 작아짐에 따라, 몰드 표면과 레지스트와의 표면적의 증가로 접착력이 증가하여 패턴전사가 제대로 이루어지지 않는 문제가 증가하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 몰드 표면의 표면에너지를 낮추어 접착을 감소시키는 방법이 일반적으로 사용된다. 가장 많이 사용되는 방법은 자기조립단분자막(self assembled monolayers, SAMs)으로, 수 나노이하의 얇은 두께의 박막으로 표면에너지를 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문에 몰드 표면에 불소를 포함하는 SAM을 증착하여 접착현상을 줄이는 연구가 많이 진행되어 왔다.^{7,8} 하지만, 더욱 바람직한 것은 레지스트의 점탄성 성질 및 몰드와 레지스트 사이의 계면에너지를 조절하여 별다른 표면처리가 필요치 않는 공정을 개발하는 것이다. 그런 이유로, 자체적으로 이형특성을 갖는 기능성 몰드 개발에 대해서도 관련 연구자들이 관심을 가지고 있다.

한편, 효과적인 나노임프린트 공정을 위해서는 몰드의 이형처리 뿐만 아니라 반대쪽의 기질 위에서 기질과 레지스트 사이에 접착력 증가(adhesion promoter) 처리가 역시 매우 중요한 역할을 한다. 이럴 경우 몰드의 표면처리와는 반대로 접착력 증가 처리가 필요하다. 지금까지, 레지스트와 친화력이 있는 수 십 나노 두께의 고분자 및 유기물이 많이 사용되어져 왔으나 잔류층 두께 최소화

및 접착력 증가를 위해서 기능성 관능기를 가지는 SAM이 관심을 받고 있다.

본 고에서는 나노임프린트 공정을 위한 표면처리기술 및 기능성 재료에 대하여 소개하고자 한다.

2. 점착방지막(Release Layer)

2.1 마이크로 소자 및 광식각 공정에서의 점착방지막

점착방지막(이형처리)은 나노임프린트 뿐만 아니라 마이크로 미세소자 및 점착식 프린트 공정 등에 있어서 마스크(물드)를 오염으로부터 보호하고 패턴 결함을 줄이기 위해서 사용되어 왔다. 점착방지막의 기본적인 아이디어는 표면 에너지(surface energy)를 낮추는 것이다. 예를 들어, 일반적으로 광식각 공정의 마스크로 사용되는 크롬이 코팅된 석영(chromium-coated quartz)은 표면에너지가 높아서 사용되는 광감제(photoresist)와 접촉할시에 마스크에 붙을 위험이 크다. 이럴 경우 매번 번거로운 세정공정 때문에 공정이 효율적이지 못하다. 따라서, 효과적인 이형제는 이러한 세정공정을 최소화 하는 것을 목적으로 한다. 이때 사용될 수 있는 방법중의 하나는 표면에너지가 낮은 물질을 중간층으로 사용하는 것이다. 표면에너지가 낮은 물질의 대표적인 것으로 불소를 포함하는 물질이 가장 많이 사용되어져 왔다.

상용화된 물질로는 무정형 불화고분자(amorphous fluoropolymer)의 일종인 Teflon AF(Dupont)와 Cytop(Asahi Glass) 등이 이런 목적으로 이용되어져 왔다(그림 4). 이런 물질들은 보통 불소를 포함하는 유기용매에 잘 녹아서 스핀코팅으로 쉽게 박막을 형성할 수 있다. 그 외에도 Aauaphobe CF(Gelest)와 KP-801 M(Shin-etsu Chemical) 등의 불화 올리고머들이 사용 가능하다.

그림 5에서 보여지듯이 이형처리를 하지 않은 왼쪽의 마스크는 심하게 오염되었지만 이형처리가 된 오른쪽의 마스크는 깨끗함을 알 수 있다.

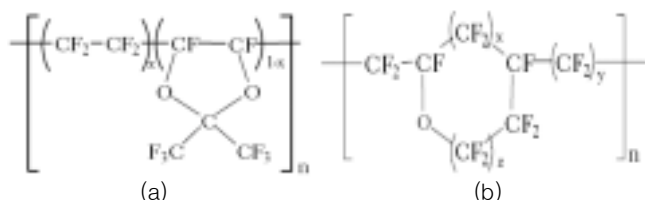


그림 4. (a)Teflon AF와 (b) Cytop의 구조.⁹

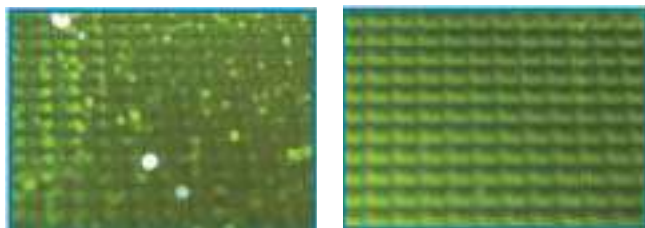


그림 5. 이형처리의 유무에 따른 마스크의 오염 정도.⁹

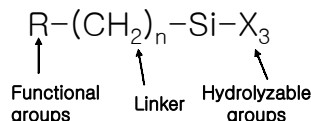
불화탄소 고분자 박막을 코팅하는 또 다른 방법은 플라즈마를 이용한 증착 방법으로 CF_4/H_2 or CHF_3 등의 불소함유 가스를 이용하여 PECVD 방법으로 표면에 증착할 수 있다.¹⁰⁻¹² 이렇게 제조된 박막은 polytetrafluoroethylene(PTFE)과 유사한 물리 화학적 성질을 나타낸다. 하지만, 폴리머가 단분자층을 형성하지 않고 두껍게 형성되며 표면에 물리적으로 약하게 흡착되어 있어서 안정적이지 못하다는 단점이 있다.

2.2 나노 스케일에서의 점착방지막

나노임프린트 공정에서는 대상으로 하는 패턴의 크기가 주로 100 nm 이하에서 작게는 10 nm까지를 목적으로 하고 있다. 여기서 문제점은 Teflon AF와 같은 기존의 무정형 불화고분자는 이런 목적으로 사용되기 어렵다는 것이다. 왜냐하면, 이형처리를 위한 물질의 두께가 궁극적으로 패턴의 사이즈에 영향을 주지 않을 만큼 극도로 얇아야 하는데, 스핀코팅에 의해서 만들어지는 무정형 고분자막은 너무 두껍다는 것이 문제다. 플라즈마 증착을 이용한 박막도 얇은 박막을 형성할 수는 있지만, 일정두께 이하에서는 이형특성이 나빠서 10 nm 이하의 박막으로 사용되기는 어렵다.

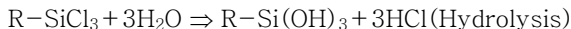
이런 경우 표면의 강한 공유 결합을 이용하는 자기조립 단분자막(SAM)을 사용하면 문제점을 해결할 수 있다. SAM은 수 나노 이내의 박막을 만들 수 있기 때문에 패턴에 영향을 주지 않고 이형제 역할을 할 수 있다. 대표적인 점착 방지막으로 불소를 포함하는 fluorinated alkylchlorosilane(Trichloro-(1H,1H,2H, 2H-perfluorooctyl) silane) 등이 주로 사용되어져 왔다.

자기조립막을 형성하는 이런 silane SAM을 흔히 실란커플링제(silane coupling agent)라 하며 이미 무기 솔-젤(sol-gel) 화학에서 접착력 증가, 표면 기계적 성질 증가, 분산안정제, 촉매 고정화 및 바이오 물질의 표면 고정화 등 다양한 용도로 사용되어 왔다. 가장 기본적인 구조는 아래와 같이 가수분해할 수 있는 X기와 긴 알킬 사슬로 된 linker 및 기능성 유기 그룹인 R로 이루어져 있으며 X 부분은 주로 표면과 반응하는 부분이고 R 그룹은 다음 반응을 위한 기능성을 부여할 수 있다. X기의 숫자에 따라서 X가 세 개 일 때는(X_3) 트리알콕시실란(trialkoxysilane)이 되고 X가 하나 일 때는 모노알콕시실란(monoalkoxysilane)이라 한다. 또한, R기에 따라서 친수성, 소수성, 바이오 친화성 등 여러 가지 성질을 부여할 수 있다.



일반적인 알콕시실란 반응의 경우 물이 촉매로 사용된다. 보통 이런 반응은 표면에 수산화기(OH)기가 있는 경우 더 격렬하게 일어난다. 이때 물이 중요한 촉매 역할을 하는데 만약 물이 존재하지 않는다면 반응이 매우 천천히 진행되어서 반응이 완전히 가지 않는 문제가 발생하며, 물이 적정량 있는 경우에는 실란 전구체(precursor)들이 인접한 분자들과 결합을 형성해 안정한 네트워크(network)구조를 형성한다. 반응 메커니즘은 다음과 같다. 처음에 실란 전구체들은 물과 반응하여 OH 그룹의 실란올(silanol) 중간체를 형성하는 가수분해(hydrolysis) 반응을 거친다. 반응식은

다음과 같다.



다음으로 R-Si(OH)_3 이 표면의 OH 그룹과 반응하면서 축합반응(condensation)을 거친다. 이때 이웃한 분자들끼리 자체적으로 축합반응을 거치면서 네트워크 구조를 가지게 된다. 축합반응의 메카니즘은 **그림 6**과 같다.

이때 후열처리(post annealing) 과정을 거치면 미결합한(dangling) 그룹들이 반응해 좀 더 강한 표면결합을 형성하도록 하는데 도움이 된다.¹³ 이때 물이 너무 많이 들어가면 표면과 반응하지 않고 SAM 전구체를 끼리 반응하여 중합되어 젤을 형성하는데 이런 젤들은 표면오염물질로 작용하기 때문에 나노공정에 있어서 문제가 된다. 일반적으로 모두 정렬이 잘된 SAM 구조가 나온다는 생각은 틀린 것으로 주로 삼차구조에서 조건이 잘 맞

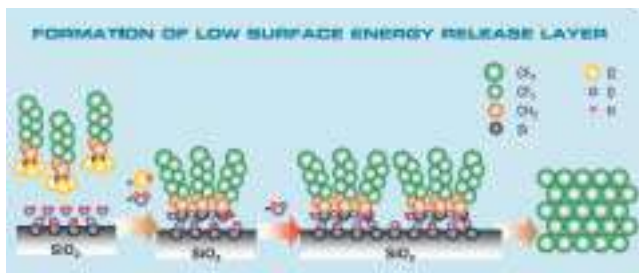


그림 6. 물의 존재하에서 축합반응을 통한 자기조립막 형성 과정.⁹

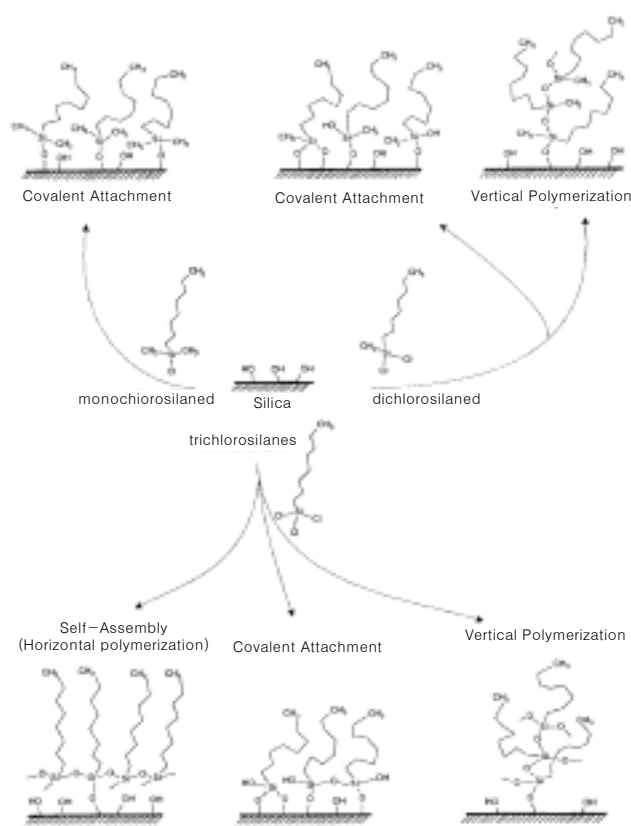
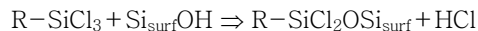


그림 7. SAM 전구체의 구조에 따른 다양한 반응 형태들.¹⁴

는 경우에 정렬이 잘된 SAM이 형성되고 그렇지 않을 경우에 정렬이 느슨하거나 단일층이 아닌 다층구조 및 젤이 형성되는 경우가 흔하다. 따라서 실험에 따라 최적 조건을 확립하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다. **그림 7**에서 볼 수 있듯이 잘 정렬된 자기조립막은 삼차구조의 트리클로로실란에서 형성이 잘된다. 하지만 삼차구조에서는 젤이 형성될 확률이 또한 높기 때문에 수분조절 및 시약의 양 조절을 잘 하지 못하면 시료의 심각한 오염을 가져올 수 있다. 온도 조절 또한 매우 중요하여, 온도가 낮을수록 정렬이 잘된 구조에 유리하나 너무 낮을 경우 반응속도가 너무 늦거나 분자 확산을 방해하기 때문에 최적의 온도를 설정하는 것이 매우 중요하다. 일차구조의 실란(monochlorosilane)을 사용하면 젤 형성을 하지 않는 나노 크기의 단일막을 형성하는데 유리하나, 하지만, 이럴 경우 자기조립이 잘된 밀집된 구조 형성이 어려워 결합이 느슨하고 안정성 및 효과에 있어서 손실을 감안해야 한다.

반응에 물이 반드시 필요한 것은 아니고 특별한 경우에는 물이 없어도 반응이 진행된다. 그 예로, 메톡시 실란의 경우 물 없이 반응이 가능한데 이 경우에는 일정 반응온도와(50~120 °C) 시간(4~12 h)이 필요하다(**그림 8**).

일반적인 알킬실란의 경우에도 300 °C 이상의 고온에서는 물 없이 반응이 직접 진행될 수 있다. 하지만 공정조건이 가혹하여 특별한 경우를 제외하고는 일반적으로 사용되지 않는다.¹⁴



실란 SAM을 이용하여 표면처리가 용이한 표면은 가장 기본적으로 수산화기(-OH) 혹은 카복실기(-COOH)를 잘 형성할 수 있는 표면이 우선적으로 고려 대상이 될 수 있으며 이는 산화막(oxide layer)의 균일성 등에도 영향을 받는다. **그림 9**에서 볼 수 있듯이 실리카 및 유리 이외에도 알루미늄, 구리 등도 표면처리가 비교적 용이함을 알 수 있다.

2.3 기상법과 액상법

SAM 증착법은 액상법 및 기상법으로 크게 나눌 수 있다. 액상법의 경우 랭뮤어블라켓(LB) 및 딥코팅(Dip-coating)이 사용될

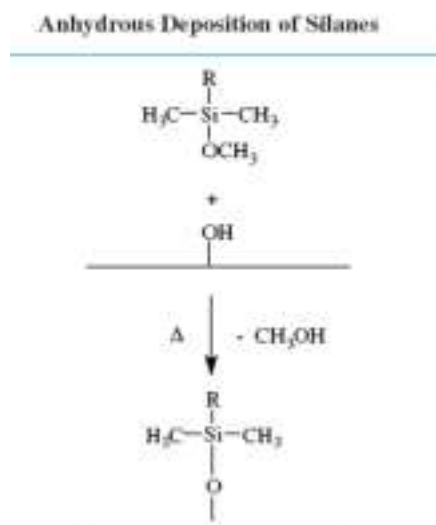


그림 8. 물 촉매 없는 메톡시 실란의 표면반응.¹⁵

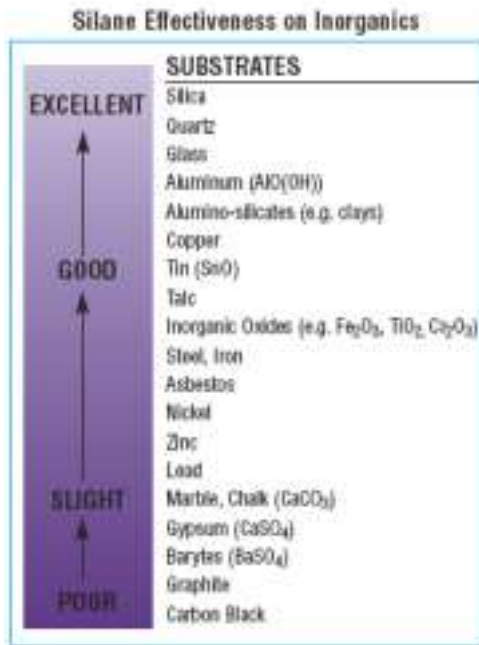


그림 9. 실란 커플링제의 기판에 따른 효과.¹⁵

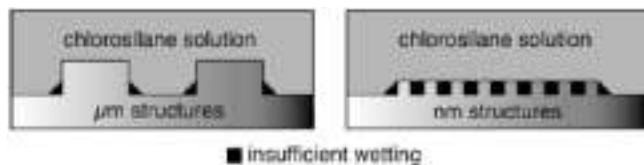


그림 10. SAM 액상 코팅방법의 불충분한 젖음성 문제.¹⁶

수 있으며 실란 SAM이 수분에 민감하기 때문에 소수성의 톨루엔과 헥산과 같은 유기용매가 사용된다. 실험방법을 간단히 요약하면 다음과 같다.

1) 시료는 깨끗이 세정하고 건조시킨다. 세정은 강산처리와 산소 플라즈마 처리를 이용하여 오염제거 및 표면 산화막을 형성하는 과정을 포함한다.

2) 적정량의 시약을 유기용매에 넣고 일정시간 반응을 시키고 나서 후열처리를 한다. 이때 수분 조절이 중요하므로 일반적으로 질소 등의 불활성 분위기가 되도록 유지해야 한다. 보통, 공기중의 수분만으로 충분하기 때문에 수분은 따로 공급하지 않는다.

하지만, 나노패턴의 크기가 작아짐에 따라서 이들 방법은 몇 가지 문제점을 나타내었다. 첫번째 문제점은 액상법에서 주로 사용되는 톨루엔 등의 소수성 유기용매가 친수성 물체의 모서리 부분이나 나노급 패턴내부(특히, 100 nm 이하)의 빈 공간에 침투를 잘 하지 못해서 나노패턴 내부의 점착방지막 특성이 좋지 못하다는 단점을 가지고 있다(그림 10).

염소가 들어있는 SAM의 경우 가수분해반응 동안 염화수소(HCl)가 발생해, MEMS 구조물 등에서 금속 및 금속화합물에 치명적으로 영향을 줄 수 있다는 것도 문제이다. 액상방법의 또 다른 문제점은 젤 형성이 쉽다는 것이다. 이유는 용액 속의 전구체가 있기 때문에 표면과 직접 접촉할 경우, 국부적으로 전구체 양이 과다한 경우가 생겨서 젤 형성이 용이하고 균일한 막 형성이 어렵다. 또한 수분양의 적절한 조절이 어렵다는 단점이 있다. 앞에

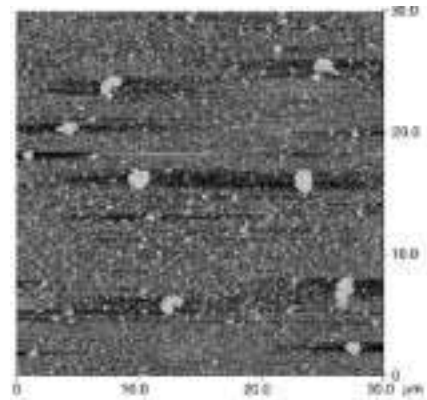


그림 11. 액상법에서 흔히 발생하는 젤 오염 문제.¹⁷

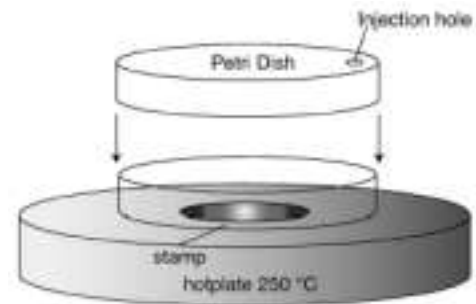


그림 12. 간단한 기상 증착 기구.¹⁶

서 전술했듯이 실란 SAM 반응의 경우 반드시 소량의 물이 존재해야 반응이 효과적으로 가는데, 액상법에서 주위 분위기를 비활성기체로 대체해서 수분을 최대한 없애주는 것은 가능하지만 실제 수분이 얼마만큼 용매 속에 들어가서 반응에 참여하는지 알기는 매우 어렵기 때문이다. 또한, 실란 SAM들의 반응기들의 반응성이 좋아서 표면반응 이외에 실란 전구체들끼리 중합되어서 젤 혹은 입자를 형성하는데 심할 경우 마이크로미터 크기가 될 수도 있다(그림 11). 이것은 디바이스 제작 및 성능에 매우 위험하다. 그리고 더 위험한 것은 한번 이렇게 형성된 입자를 제거하는 것이 매우 어렵다는 것이다. 따라서 나노공정의 표면처리에서는 극도로 반응을 조심해서 조작해야 해야 한다. 예를 들어, SAM 용액이 수분에 민감하므로 사용하기 바로 직전에 투입되어야 하며 사용한 후에는 폐기문제도 고려하여야 한다.

이런 경우에 용매를 사용하지 않는 기상방법을 사용하면 훨씬 효율적으로 할 수 있다는 장점이 있다. 기상방법의 또 다른 장점은 유독한 용매를 사용하지 않아서 환경 및 건강에 유해한 물질의 배출이 적다는 것이다. 가장 간단한 형태의 기상 증착법은 그림 12와 같이 질소 분위기 하에서 시약을 소량 떨어뜨리고 증발시켜 표면반응을 하는 방법이다. 모든 반응은 불활성 기체 분위기에서 한다.

기상법은 적당한 공정조건을 잡으면 젤 형성 위험이 비교적 적으며 나노패턴 내부로의 침투에 문제가 없기 때문에 나노 공정에 더 적합하다고 보고되고 있다. 그림 13(a)는 액상법으로 처리된 표면과 나노임프린트 결과로 표면오염이 심하며 100 nm 이하의 나노급의 패턴시에 이형이 효과적으로 이루어 지지 못해서 패턴전사가 잘 되지 않는다. 반대로 기상법(그림 13(b))의 경우에는 패턴이 깨끗하게 복제됨을 볼 수 있다.

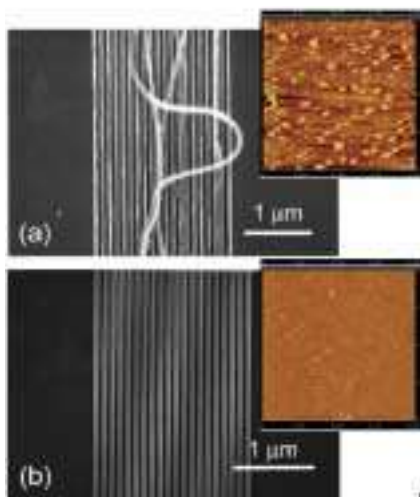


그림 13. 나노임프린트 공정에서 (a)액상법과 (b)기상법의 비교.¹⁸

3. 레지스트와 기판과의 접착력 증가를 위한 표면처리 (Adhesion Promoter)

앞의 2장에서는 주로 접착 방지막 혹은 이형막(release layer)에 대해서 알아보았다. 그렇다면 몰드에 이형막 처리만으로 나노임프린트 공정에서 일어나는 접착 및 몰드 오염 문제가 모두 해결되는가? 불행히도 실제 공정에서는 “그렇지 않다”. 나노임프린트에서 사용되는 레지스트는 대부분 접착력이 강한 아크릴레이트 혹은 에폭시 성분이 많이 포함되어 있기 때문에 아무리 이형처리를 잘 해도 반복 사용 시에 기질 쪽에 붙지 않고 몰드에 붙어서 오염문제를 발생시킬 위험이 크다. 또한, 패턴이 작아질수록 패턴의 밀도는 높아지고 레지스트와 접촉하는 접촉면적은 더욱 넓어지기 때문에 패턴이 50 nm 이하로 작아질 경우 레지스트와 몰드와의 접착력이 무시할 수 없을 정도로 증가하기 때문에 기판의 표면처리가 더욱 중요하게 된다. 특히, 고온 고압이 사용되는 가열형식의 나노임프린트 공정에서는 문제가 더 심각하다. 이때 원하는 기판과 사용되는 레지스트 사이에 이들의 접착력을 증가시킬 수 있는 중간층으로 접착증가막(surface adhesion layer)을 사용하면 좀 더 효율적으로 접착 및 오염 문제를 해결할 수 있다. 이때 몰드는 이형처리가 되어 있어서 레지스트와 접착력이 약하고 반대로 기질 표면은 레지스트와 강하게 결합하는 이중효과 때문에 레지스트는 몰드를 오염시키지 않고 기질 표면에 더욱 강하게 붙어있게 된다 (그림 14).

일반적으로 자외선 조사 방식의 나노임프린트 공정에서는 기질과 몰드의 표면처리만으로 효과적으로 나노임프린트 공정을 100회 이상 반복할 수 있는 것으로 알려져 있다. 하지만, 일부 가열형식의 나노임프린트 공정에서는 고온 고압 때문에 문제가 발생할 소지가 있기 때문에 레지스트 자체도 이형처리를 할 필요성이 있다. 레지스트에 관한 내용은 뒷장에서 다루기로 한다. 레지스트와 접착 증가막은 두 성분간의 상대적인 화학반응을 고려해야 하기 때문에 두가지 물질의 선택에 따라서 매우 다양한 물질들이 선택될 수 있다.

그림 3의 자외선 나노임프린트 공정의 예에서 평탄화층(planarization)이 접착증가막으로 사용되었다. 여기서 사용된 평탄화

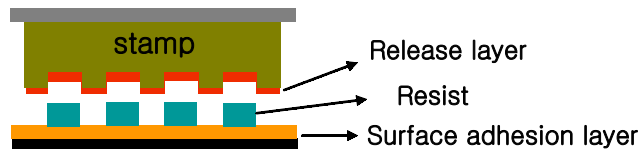


그림 14. 나노임프린트 공정에서 표면성질이 중요한 세가지 부분.

층은 Brewer Science사의 DUV 30-J라는 물질로 레지스트와의 접착력 증가뿐 아니라 표면의 평탄화도를 유지하는 역할을 한다. 이 물질은 원래 나노임프린트 공정용이 아니라 광식각 공정에서 광감제(photoresist)와 기판의 접착력을 증가시키고 반사방지코팅(antireflection coating) 막으로 사용되어 왔었다. 각 자외선 파장대별로 다양한 제품이 있으며 DUV-30J는 350 nm 파장 근방에서 사용되는 반사방지 코팅막의 일종이다. 그 외에도 전자빔 리소그래피에서 레지스트의 접착력 증가를 위해서 사용되어진 Zeon사의 ZAP1020 과 같은 물질 들이 응용될 수 있다. 이런 물질들이 효과적으로 나노임프린트 공정에 접착증가막으로 적용되어 질 수 있지만 몇 가지 문제점이 있다.

첫번째 문제는 이런 평탄화층이 보통 수 십 나노미터 근방의 두께를 가진다는 것이다. 이런 두께는 나노임프린트 후에 패턴을 전사하기 위해서 반응성 이온 식각(RIE)등의 건식 식각을 하는 과정에서 잔류층으로 작용해 식각 시간 증가 및 식각의 정확도를 떨어뜨리는 영향을 준다.

두번째 문제는 상용화된 물질의 정확한 성분을 사용자가 알 수 없어 자신이 사용하는 레지스트와의 접착력을 정확히 알 수 없다는 것이다. 접착 증가막은 레지스트를 감안하여 적용하여야 하는 것이 원칙인데 사용자가 이것을 조절할 수가 없는 것이다. 이렇게 되면, 사용되는 레지스트 물질에 따라서 접착력이 강한 경우도 있고 그렇지 않는 경우도 생기게 된다.

이런 경우도 역시 실란커플링제인 실란 SAM을 사용하면 나노 두께에서 접착력 증가막 역할을 할 수 있고 사용자가 다양한 SAM중에서 레지스트에 맞는 것을 직접 선택할 수 있다. 다양한 고분자를 실리콘 및 무기 표면에 강하게 결합시키기 위한 반응의 예들을 그림 15에 나타내었다. 최근 아크릴레이트 커플링 반응을 이용하여 30 nm half pitch급의 나노임프린트 공정에 적용한 예가 보고되었다.¹⁹ 실험에 사용된 커플링제는 메타아크릴옥시프로필트리클로로실란(methacryloxypropyltrichlorosilane)으로 클로로실란 부분은 실리콘 표면과 강하게 결합하고 메타아크릴레이트 부분이 레지스트의 메타아크릴레이트 부분과 자외선 조사시에 공중합되어 강하게 결합한다.

4. 나노 표면처리를 위한 Vapor SAM 자동 코팅 장비

SAM 증착 방법으로 기상법과 액상법에 대해서 2.3절에서 논의하였다. 기상방법이 액상법에 비해 비교적 깨끗하고 공정이 쉽다는 장점이 있다고 전술하였다. 하지만, 기상방법으로 실제 실험을 하다 보면 여러 가지 문제점들과 직면하게 된다.

첫번째는 정확히 반응에 참여하는 시약의 양을 알 수 없어서 화학양론(stoichiometry)적인 실험을 할 수 없다는 것이다. 예를 들

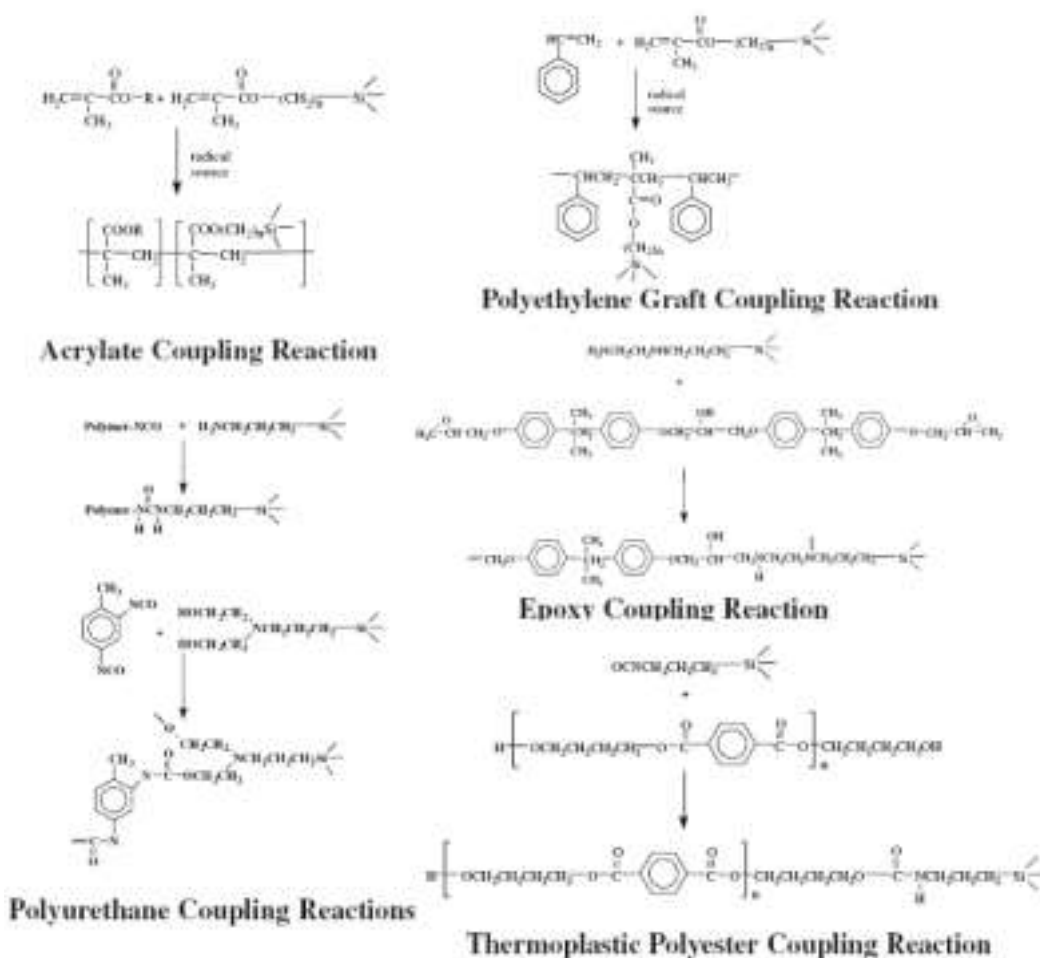


그림 15. 고분자와 기질표면과의 강한 결합을 위한 다양한 실란 반응들.¹⁵

어, 그림 12에서와 같은 간단한 기구로 실험을 수행할 때 불활성 기체의 장갑 상자(glove box)안에 수백 마이크로 리터의 시약을 떨어뜨리고 밀폐해서 실험을 수행하는데, 실제 증발해서 반응에 참여한 SAM 증기(vapor)의 양을 측정하기가 힘들고, 또한 반응에 필요한 수분의 양도 측정하거나 조절하기 힘들다. 실제로 Alexander Y. Fadeev and Thomas J. McCarthy의 논문에서 $RSiX_n$ 의 SAM을 이용한 반응에서 액상법보다 기상법에서 SAM막 두께가 두꺼운 현상이 발견되었다.¹⁴ 이런 현상은 주로 분자량이 작고 끓는점이 낮은 알킬기(R)가 $-CH_3$ 및 $-C_2H_5$ 등에서 발생하며 분자량이 큰 $-C_{12}H_{25}$ 및 $-C_{18}H_{37}$ 에서는 발견되지 않았다. 특이한 점은 알킬 체인이 짧은 $-CH_3$ 의 경우가 가장 두꺼운 막을 형성했다는 것이다. 이론적으로 보면 단분자막이 생길 경우 알킬 체인이 긴 SAM의 두께가 더 두꺼워야 한다. 이런 현상이 일어나는 이유는, 분자량이 작은 SAM의 경우 증기압이 높고 끓는점이 낮아서, 같은 온도 및 동일량의 시약에서 실험을 해도 증기화되어서 반응에 참여하는 분자들은 훨씬 많기 때문에 분자량이 작은 SAM의 경우 중합반응이 일어날 확률이 높아서 단분자막이 아닌 입자 혹은 다층막이 형성되었기 때문이다. 만약 나노 임프린트 및 나노소자의 표면 처리시에 분자량이 낮은 SAM을 다량의 수분 하에서 오랜 시간 반응시키게 된다면 10 nm 이상의 두꺼운 막을 형성할 위험이 존재하며 젤의 형성으로 인한 나노구조

물을 오염시킬 문제점이 있는 것이다.

두번째는 기상법의 과정이 표면세정, 기상반응, 후열처리의 세가지 기본 절차를 가지고 있는데 각각의 과정에서 플라즈마 장치, 반응 챔버, 열처리용 오븐 등의 장치가 필요하다. 하지만, 이들 공정이 각각 서로 다른 챔버 및 장비에서 이루어지기 때문에 챔버 간의 이동 중에 먼지 및 수분에 의한 오염에 완전히 배제할 수 없어 실험의 변수조절에 문제가 있다. 또한, 챔버 및 장비간의 이동으로 번거로운 면이 있다.

따라서, 실험의 변수조절, 재현성, 편리성을 위해서는 세정에 필요한 플라즈마 장비, 표면반응용 반응 챔버, 온도 조절기가 하나의 장치로 구성되어 모든 공정이 하나의 챔버 안에서 이루어질 필요가 있으며 시약 및 수분의 양이 압력 계지를 통하여 정확히 모니터링 되고 밸브를 통해서 조절될 수 있는 장비가 필요하다.

그림 16은 최근 개발한 기상 증착 진공 장비로 플라즈마 장치, 챔버 및 가열장치가 일체형으로 되어있고 모든 공정이 컴퓨터에 의해서 프로그램되어 자동으로 공정 수행이 가능하다. 일반적인 공정 순서는 다음과 같다.

- 1) 표면의 불순물 제거 및 활성화를 위한 산소 플라즈마 처리
- 2) 표면의 수산화(hydroxyl group)기를 위한 수증기 플라즈마 처리
- 3) 밸브 및 압력계를 이용한 수증기와 전구체의 주입
- 4) 진공 및 알곤(Ar)하에서 반응 및 열처리



그림 16. 자동화 기상 SAM 증착 장비(Automatic Vapor SAM Coater).

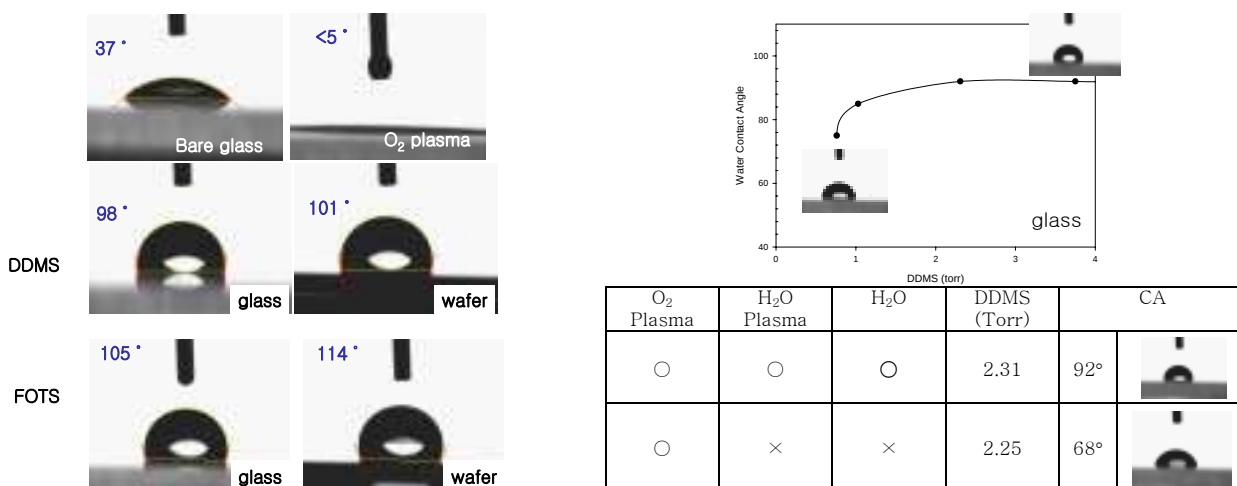


그림 17. 자동화 장비를 사용한 유리 및 실리콘 웨이퍼의 접촉각 변화.

그림 17은 자동화 장비를 이용한 dichlorodimethylsilane (DDMS)과 dichloro-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane (FOTS)를 이용한 표면성질의 변화 결과를 보여준다. 불소를 함유한 FOTS가 일반적으로 표면에너지가 낮아서 물의 접촉각이 가장 높게 나온다. 일반적으로는 유리보다는 표면이 깨끗한 실리콘 웨이퍼에서 균일한 막이 형성이 잘 되어서 접촉각이 높게 나오며, 시약의 양 조절이 정밀하게 가능하여 그림 17의 오른쪽 그래프에서 보듯이 원하는 접촉각을 어느 정도 조절이 가능하다. 또한, 반응에 필요한 수분 조절이 가능하며, 같은 조건에서 수분이 철저히 배제된 경우에는 그림 17의 오른쪽 표에서 보듯이 균일한 막 형성이 어려움을 알 수 있다.

자동화 장비의 장점은 다음과 같다.

- 1) 정밀한 공정 변수 조절이 가능하다.
- 2) 작업이 간단하고 시간이 단축된다.
- 3) 먼지 및 오염 문제가 없다.
- 4) 안전하고 환경 친화적이다.
- 5) 전구체의 낭비가 적고 화학 폐기물이 적어서 경제적이다.

5. 나노임프린트용 기능성 표면을 가지는 고분자 재료

나노임프린트용 몰드 재료로 규소화합물, 석영, 다이아몬드, 니켈

등의 물질이 주로 많이 사용되어져 왔다. 이런 재료를 몰드로 사용할 때 대표적인 문제점은 다음과 같다.

- 1) 제조 단가가 비싸다. 따라서 손상될 경우 유지 보수 비용이 크다.
- 2) 이형처리와 같은 표면처리가 필요해서 실험 절차가 복잡해진다.

따라서, 서론에서 전술한 바와 같이 가격이 저렴하면서 표면처리가 필요하지 않는 몰드를 사용하는 것이 바람직하다. 제조 가격이 저렴하면서 소수성의 이형 성질을 나타내는 것으로 폴리디메틸실록산(PDMS)이 가장 많이 사용되고 있다. PDMS는 나노임프린트 뿐만 아니라 micro contact printing과 같은 soft lithography의 몰드로 더 많이 이용되는 물질이다.²⁰⁻²² 하지만 PDMS는 유연하고 강도가 약해서 가해지는 압력에 의한 변형 때문에 100 nm 이하의 패턴이 어렵다. 유연성으로 인한 다중화 정렬이 어렵다는 것도 하나의 문제이다. 이런 문제를 해결하기 위해 PDMS의 강도(특히, tensile modulus)를 높이려는 연구들이 행해졌다. 대표적인 것이 hard PDMS(h-PDMS)이다.²³⁻²⁵ PDMS 이외에도 강도가 높은 폴리우레탄(PU) 및 다양한 고분자 몰드들이 시도되어졌다.²⁶⁻³⁰

PDMS 및 고분자 몰드의 또 다른 문제점은 유기용매에서 팽창한다는 것이다. 이런 경우, 추가적인 불소함유 SAM 처리와 같은

표면처리 공정이 필요하게 된다. 이때, 만약 고분자 몰드 자체가 불소를 함유하여 이형성능을 가진다면 별다른 표면처리가 필요하지 않게 된다. 대표적인 예로 불소를 함유하는 광경화성 per-fluoropolyethers(PFPEs)가 마이크로 유체 소자 등에 유용하게 사용되어 진 보고가 있으며,³¹ 국내 이흥희 교수 연구진에 의해 무정형 불화고분자 입자(amorphous fluoropolymer powder)를 나노임프린트 몰드로 사용한 예가 보고 되기도 하였다.^{32,33} 또한, 무기물을 포함하는 불화 유-무기 혼성 몰드(fluorinated organic-inorganic hybrid mold)도 이런 용도로 사용되어졌다.^{34,35} 최근에는 소수성이면서 강도가 강한 DLC(diamond-like-carbon)를 몰드 재료로 사용하려고 하는 시도들이 이루어지고 있다.^{36,37}

지금까지 나노임프린트 재료 중에서 주로 고분자 몰드 재료에 대한 것을 위주로 소개를 하였다. 소개하지 않은 나노임프린트 물질로 레지스트 재료가 있다. 레지스트 재료로 사용될 수 있는 물질은 열가소성(thermoplastics), 열경화성(thermosetting) 및 광경화성(photosetting) 수지 등 너무나 광범위하여 가장 대표적인 것들만 간단하게 소개를 하고 마치고자 한다. 열가소성 수지로 주로 사용되는 것은 poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene (PS), poly(vinyl alcohol) (PVA), Polycarbonate과, 상용화된 제품 중에서 epoxy resin SU-8(MicroChem Corp.) 등이 많이 사용되었다. 열경화성 물질 중에서는 hydrogen silsesquioxane(HSQ) 및 spin-on-glass 등이 많이 사용되어져왔다. 이런 물질들은 보통 용매와 함께 사용되기 때문에 비교적 저압에서 공정을 수행할 수 있다는 장점이 있다.³⁸ 광경화성 수지는 주로 광반응에 민감한 아크릴레이트(acrylate)를 기본으로 하는 물질이 광범위하게 사용되어진다. 특히, 저압의 자외선 나노임프린트 공정을 위한 광경화성 물질은 다음과 같은 조건을 만족하여야 한다.

- 1) 빛에 민감(photosensitive)해야 한다.
- 2) 점도가 낮아야 한다. 따라서 분자량이 높은 고분자는 사용이 힘들다.
- 3) 최종 경화된 고분자는 기질에 강하게 붙어야 한다.
- 4) 경화속도가 짧은 것이 좋다.
- 5) 경화후 수축율 정도를 고려해야 한다.
- 6) 경화된 고분자의 기계적 강도 및 에칭 선택도가 커야 한다.
- 7) 화학용매에 대한 용해도 및 팽창율을 고려해야 한다.

위에서 보듯이 상온 저압용 광경화성 수지는 물질의 선택 및 요구조건이 까다로운 단점이 있으나, 저 점도로 인해서 고밀도 미세패턴의 복제시에 몰드패턴 내부로 침투가 용이하다. 따라서, 침투시간(filling time)을 줄여서 공정시간을 줄일 수 있으며, 잔류층의 불균일화 개선 및 잔류층 두께의 감소효과를 얻을 수 있다. 광경화성 수지의 코팅방법은 스핀코팅 방법과 액적도포(dispensing) 방법으로 나눌 수 있다. 주로 점도가 100~300 cPs 정도인 물질이 스핀코팅하기에 가장 적합하다. 점도가 100 cPs 이하인 물질은 스핀코팅시에 휘발 문제로 인해 균일한 코팅이 쉽지 않아 액적도포 방식이 바람직하다. 액적 도포 방식의 장점은 상대적으로 임프린트 압력을 낮출 수 있고 몰드의 패턴 밀도 변화에 따른 액적의 양을 조절할 수 있으며 패턴내부에 기포 갇힘에 의한 문제점 해결에 유리하다.

그 밖에도, 경화된 고분자가 단순히 패턴전사를 위한 희생층이

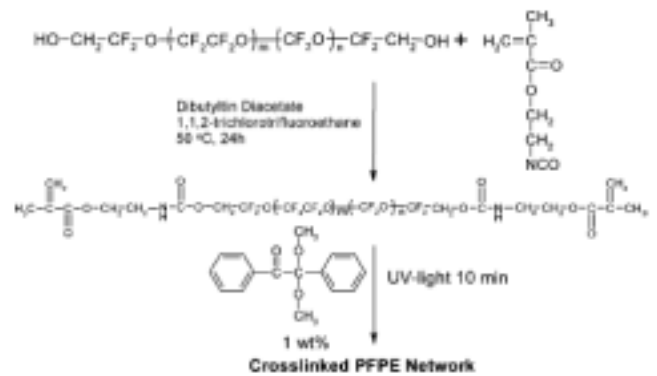


그림 18. 광경화성 perfluoropolyethers(PFPEs)의 구조.³¹

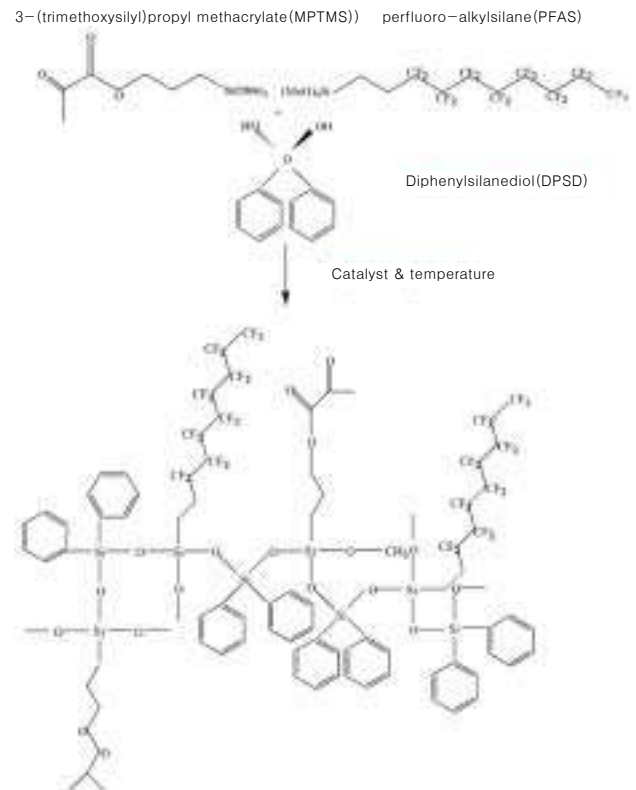


그림 19. 불화 유-무기 혼성 몰드의 구조.³⁴

아니라 자체가 전기 전도성, 바이오 친화성, 비선형 광학특성을 가진 기능성 물질이 사용될 수 있다. 예를 들어, 박테리아 및 세포성장을 위해서 폴리에틸렌 글리콜(poly(ethylene glycol diacrylate)), 전기 전도성을 위해서 폴리아닐린(polyaniline), 유전물질(dielectric materials)을 위해서 HSQ 타입의 물질 등이 사용되어질 수 있다.³⁸

6. 결론

지금까지 NIL 공정에서 필수적인 표면처리공정 및 기능성 고분자 재료에 대해서 살펴보았다. 표면처리공정은 몰드의 보호를 위한 점착 방지막과 기질 표면과의 접착력 증가를 위한 점착 증가

막으로 나눌 수 있다. 지금까지, 나노임프린트 표면처리공정에서 접착방지막이 관심의 주 대상이었으나 패턴의 크기가 100 nm 이하로 감소하고 밀도가 증가하면서 점차 접착증가처리기술도 중요하게 고려되어야 할 것으로 생각된다. 접착방지막으로 사용 가능한 물질은 분자량이 큰 불화 고분자부터 SAM까지 다양하게 이용될 수 있으나 나노 두께가 요구되는 공정에는 자기조립 단분자막이 보다 적합하다고 생각되어지고 있다. 접착증가막으로 사용되는 실란커플링제의 선택시에 레지스트와 강하게 결합할 수 있는 상호화합결합이 고려되어야 한다. 자외선 경화 나노임프린트 공정에서는 주로 아크릴레이트 성분이 포함된 레지스트를 사용하므로 아크릴레이트 커플링 반응을 이용하면 된다. 하지만, 열경화 방식의 에폭시 수지 및 다른 고분자들이 레지스트로 사용될 경우 각각의 레지스트에 적합한 커플링제를 선택 적용하여야 할 것이다. 나노 패턴내부에서 균일한 두께의 자기조립막을 얻기 위해서는 액상법 보다는 기상법이 유리하며 이를 효과적으로 하기 위해서 정밀 제어가 가능한 자동화 장비의 필요성을 소개하였다. 또한, 표면처리가 필요치 않는 기능성 고분자 재료에 대해서도 간단히 소개하였다. 표면처리공정이 전혀 필요치 않는 기능성 재료의 개발이 바람직하지만, 아직은 기술적 한계가 있어서 표면처리공정과 병행하여 공정기술이 개발되어져야 할 것이다. 차세대 리소그래피로 나노임프린트 공정이 인식되면서, 이미 관련 장비 및 재료의 상용화가 초기단계 이지만 이루어졌다. 이제 누가 독창적인 기술로 시장을 선점하느냐가 중요한 관건이다. 국내에서도 나노임프린트 장비 및 재료분야에서 몇몇 업체들이 관심을 가지고 사업을 시작했지만, 아직은 태동기 단계로 세계시장에서 주도적인 역할을 하기 위해선 향후 지속적인 연구개발이 필요하리라 생각된다. 특히, 독자적인 재료 및 원천기술의 확보를 위해서, 국내 연구진에 의한 재료개발 연구는 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

감사의 글 : 본 총설은 21세기 프론티어 연구 개발 사업인 나노메카트로닉스 기술 개발사업단의 연구비 지원(M102KN010001)으로 이루어졌음을 밝힙니다. 자외선 나노임프린트 공정기술 동향에 대한 조언을 해주신 기계연구원의 정준호 박사님, 그리고 기상증착 자동화 공정에 관한 조언을 해주신 임현의 박사님, (주)소로나의 윤능구 사장님께 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) (2004).
- S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995).
- <http://www.princeton.edu/~chouweb/newproject/page3.html>.
- T. Bailey, B. J. Choi, M. Colburn, A. Grot, M. Meissl, S. Shaya, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson, *J. Vac. Sci. & Tech. B*, **18**, 3572 (2000).
- D. J. Resnick, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson, *Materialstoday*, **34** (2005).
- <http://www.molecularimprints.com/Technology/technology2.html>.
- M. D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon, and S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5299 (2004).
- J. H. Jeong, Y. S. Sim, H. K. Sohn, and E. S. Lee, *Microelectron. Eng.*, **75**, 165 (2004).
- D. J. Resnick, D. P. Mancini, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson, *Semiconductor International*, **71** (2002).
- R. W. Jaszewski, H. Schiff, P. Gröning, and G. Margari-tondo, *Microelectron. Eng.*, **35**, 381 (1997).
- K.-K. Lee, N.-G. Cha, J.-S. Kim, J.-G. Park, and H.-J. Shin, *Thin Solid Films*, **377-378**, 727 (2000).
- P. F. Man, B. P. Gogoi, and C. H. Mastrangelo, *J. Microelectromech. Syst.*, **6**, 25 (1997).
- C. P. Tripp and M. L. Hair, *Langmuir*, **11**, 149 (1995).
- A. Y. Fadeev and T. J. McCarthy, *Langmuir*, **16**, 7268 (2000).
- <http://www.gelest.com>.
- M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E.-L. Sarwe, T. G. I. Ling, M. Keil, and L. Montelius, *Microelectron. Eng.*, **61-62**, 441 (2002).
- W. Robert Ashurst, C. Carraro, R. Maboudian, and W. Frey, *Sensors and Actuators A*, **104**, 213 (2003).
- G. Y. Jung, Z. Li, W. Wu, Y. Chen, D. L. Olynick, S. Y. Wang, W. M. Tong, and R. S. Williams, *Langmuir*, **21**, 1158 (2005).
- G. Y. Jung, Z. Li, W. Wu, S. Ganapathiappan, X. Li, D. L. Olynick, S. Y. Wang, W. M. Tong, and R. S. Williams, *Langmuir*, **21**, 6127 (2005).
- Y. Xia and G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 153 (1998).
- K. Y. Suh, Y. S. Kim, and H. H. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 1386 (2001).
- D.-G. Choi, S. G. Jang, H. K. Yu, and S.-M. Yang, *Chem. Mater.*, **16**, 3410 (2004).
- H. Schmid and B. Michel, *Macromolecules*, **33**, 3042 (2000).
- T. W. Odom, J. C. Love, D. B. Wolfe, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **18**, 5314 (2002).
- K. M. Choi and J. A. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4060 (2003).
- Y. S. Kim, H. H. Lee, and P. T. Hammond, *Nanotechnology*, **14**, 1140 (2003).
- S.-R. Kim, A. I. Teixeira, P. F. Nealey, A. E. Wendt, and N. L. Abbott, *Adv. Mater.*, **14**, 1468 (2002).
- S. J. Choi, P. J. Yoo, S. J. Baek, T. W. Kim, and H. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7744 (2004).
- P. J. Yoo, S. J. Choi, J. H. Kim, D. Suh, S. J. Baek, T. W. Kim, and H. H. Lee, *Chem. Mater.*, **16**, 5000 (2004).
- H. Ge, W. Wu, Z. Li, G.-Y. Jung, D. Olynick, Y. Chen, J. A. Liddle, S.-Y. Wang, and R. S. Williams, *Nano Lett.*, **5**, 179 (2005).
- J. P. Rolland, R. M. Van Dam, D. A. Schorzman, S. R. Quake, and J. M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2322 (2004).
- D.-Y. Khang, H. Kang, T.-I. Kim, and H. H. Lee, *Nano Lett.*, **4**, 633 (2004).
- D.-Y. Khang and H. H. Lee, *Langmuir*, **20**, 2445 (2004).
- D.-G. Choi, J.-h. Jeong, Y.-s. Sim, E.-s. Lee, W. S. Kim, and B.-S. Bae, *Langmuir*, **21**, 9390 (2005).
- D.-G. Choi, J.-h. Jeong, Y.-s. Sim, E.-s. Lee, W. S. Kim, and B.-S. Bae, *The 4th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint*, NNT'05 (2005).
- T. Morita, K. Watanabe, R. Kometani, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito, J.-i. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, T. Tajima, and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 3874 (2003).
- A. A. Ozhan, J.-h. Jeong, J.-j. Rha, D.-G. Choi, K.-d. Kim, and E.-s. Lee, submitted (2006).
- M. D. Stewart and C. G. Wilson, *MRS Bulletin*, **30**, 947 (2005).