

실리콘 및 사파이어 기판을 이용한 알루미늄의 양극산화 공정에 관한 연구

김문자·이진승*·유지범†

나노튜브 및 나노복합구조체 연구센터

*성균관대학교 진공 및 반도체기술 연구소, 수원시장안구 천천동 300번지, 440-746

Fabrication of Anodic Aluminum Oxide on Si and Sapphire Substrate

Munja Kim, Jin-Seung Lee* and Ji-Beom Yoo†

Center for Nanotubes and Nanostructured Composite

*Institute of Vacuum Science and Semiconductor Technology

Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, 440-746

(2003년 10월 27일 받음, 2004년 1월 28일 최종수정본 받음)

Abstract We carried out anodic aluminum oxide (AAO) on a Si and a sapphire substrate. For anodic oxidation of Al two types of specimens prepared were Al(0.5 μm)/Si and Al(0.5 μm)/Ti(0.1 μm)/SiO₂(0.1 μm)/GaN(2 μm)/Sapphire. Surface morphology of Al film was analyzed depending on the deposition methods such as sputtering, thermal evaporation, and electron beam evaporation. Without conventional electron lithography, we obtained ordered nano-pattern of porous alumina by in-situ process. Electropolishing of Al layer was carried out to improve the surface morphology and evaluated. Two step anodizing was adopted for ordered regular array of AAO formation. The applied electric voltage was 40 V and oxalic acid was used as an electrolyte. The reference electrode was graphite. Through the optimization of process parameters such as electrolyte concentration, temperature, and process time, a regular array of AAO was formed on Si and sapphire substrate. In case of Si substrate the diameter of pore and distance between pores was 50 and 100 nm, respectively. In case of sapphire substrate, the diameter of pore and distance between pores was 40 and 80 nm, respectively

Key words anodic aluminum oxide (AAO), AAO/Si, AAO/sapphire, and nano-template

1. 서 론

알루미늄 양극산화는 기존의 사진전사기술^{1,2)} 없이 나노 크기의 균일한 다공형 구조를 형성할 수 있다는 점에서, 전 세계적으로 주목 받고 있는 나노 구조 제작 기술이다. Anodic Aluminum Oxide(AAO)의 균일한 나노 구멍을 이용한 다양한 비금속 tube³⁾의 형성과 각종 소자로의 응용이 연구되고 있으며, AAO의 균일한 패턴을 이용하여 탄소나노튜브를 성장^{4,7)}시키므로써 Field Emission Display의 효율을 증가시킬 수 있다는 보고가 있다. 또한, 전해질, 인가전압, 양극산화 시간 및 전해액 온도와 같은 양극산화 공정 조건의 조절을 통하여 AAO의 구멍크기와 길이를 제어함으로써 원하는 직경의 각종 금속 wire^{8,9)}를 형성시켜 전자소자에의 응용과 함께 금속 나노 와이어의 독특한 물리적 특성 분석이 활발히 진행되고 있다.

AAO는 양극산화 조건에 따라 잘 정렬된 직경과 크기를 달리하는 pore를 가지므로, 다양한 소재의 나노 패턴 공정에서 마스크로 이용함으로써¹⁰⁾ 공정 시간이 길고 고가인 electron beam lithography를 사용하지 않고, 다

공정 nano-pore를 마스크로 이용하여 균일한 나노 닷¹¹⁾의 형성 및 nano pattern¹²⁾을 형성하는 기술 등에 응용이 보고되고 있다.

지금까지 보고된 알루미늄 양극산화는 bulk 형태나 박막 형태의 aluminum을 이용하여 수행¹³⁾되고 있으나, 많은 분야에서 AAO를 응용하기 위해서는 다양한 기판을 이용한 AAO 형성 기술개발이 필요하다. 특히 실리콘 기판을 이용한 AAO를 사용할 경우 Si의 용점이 Al에 비하여 높으므로, Al의 낮은 용점으로 인하여 후속 고온 공정에서 문제가 되어 사용에 제약을 받았던 다양한 나노 구조체의 고온형성 공정에 AAO를 널리 활용할 수 있다. 또한, 기존의 반도체 공정과의 접목을 통해 저렴한 공정 비용으로 MEMS를 비롯한 센서와 같은 전자 소자로의 응용이 쉽다는 장점을 가진다. 또한 AAO를 이용하여 Si 기판 위에 형성된 다양한 나노구조체와 개발된 반도체 공정기술을 이용하여 수동광소자의 개발과 집적화가 이루어질 수 있다. Sapphire 기판을 이용할 경우, 형성된 다공성 알루미늄을 mask로 사용하여 GaN등의 광전소자의 균일한 나노 패턴을 형성할 수 있으며, 이를 이용하여 결함이 적은 GaN 에피층의 형성하여 GaN를 사용하는 광전소자 특성의 향상을 이룰 수 있다. 또한 AAO패턴을 이용하여 저차원 활성층을 갖는 새

†E-Mail : jbyoo@yurim.skku.ac.kr, zium98@hanmail.net

로운 광전소자를 제작할 수 있으며 기존의 소자의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 Al 기판 대신 Si와 Sapphire 기판을 이용하여 이들 기판 위에 AAO를 형성시키는 공정에 대한 연구를 수행하였다. 공정변수가 형성되는 AAO의 특성에 미치는 영향을 조사, 분석하여 각각의 기판에 대하여 최적의 구조를 갖는 AAO를 형성하였다.

2. 결과 및 고찰

양극산화피막은 일반도금 방법과 반대로 Al 제품을 전해 용액 중에서 양극으로 하여, 통전 시 형성되는 발생기 산소에 의해 표면에 산화 피막을 생성시키는 것이다. Fig. 1(a)에서 보듯이 Anodizing 전해액 중에 알루미늄을 양극으로 해서 통전하면, 우선 Al₂O₃의 얇은 층이 생성된다. 이때, 전압이 충분히 크면, 전해액의 침식 작용과 함께 이 얇은 피막이 파괴되면서 상당한 양의 열이 발생하고, 이 열은 전해액에 의한 침식을 증가시켜 좁으므로 다공성의 피막이 형성되며 통전이 된다. 이때 생긴 발생기 산소가 내부에 있는 알루미늄을 산화시켜 새로운 활성층이 생성하게 되고, 이와 같은 반응이 반복되어 산화피막이 내부로 성장한다. Al이 Al³⁺와 3e⁻로 분해되는 반응과 Al³⁺이 moving boundary electrophoresis에 의해 barrier layer 표면으로 이동하는 것은 전기화학 반응에 의한 것이며, Al₂O₃이 전해액 중에서 수화되어 AlO(OH)로 되는 것은 순수 화학 반응에 의한 것이다¹⁴⁾ (Fig. 1(b)).

이와 같은 양극산화 피막 형성을 Si와 Sapphire 기판을 이용하여 수행하였다. 양극산화피막의 형성과정은 Al의 증착, 전해연마, 1차 양극 산화, 식각공정, 2차 양극 산화 및 구멍 넓힘의 공정을 통하여 이루어졌다. 각 공정별로 공정변수 등의 영향에 대한 조사와 형성된 시편의 평가를 수행하였다. 표면특성과 형성된 AAO의 형상은 AFM(atomic force microscope)와 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)를 이용하여 분석하였다.

2.1. 알루미늄의 증착

나노 크기의 균일한 형태를 갖는 알루미늄 양극 산화 피막을 얻기 위해서, 다음과 같은 여러 방법을 이용하여 실리콘 및 사파이어 기판 위에 알루미늄을 증착시켰다. Fig. 2의 (a) sputter, (b) thermal evaporator, 그리고 (c) electron-beam evaporator를 이용하여 Si 기판 위에 증착

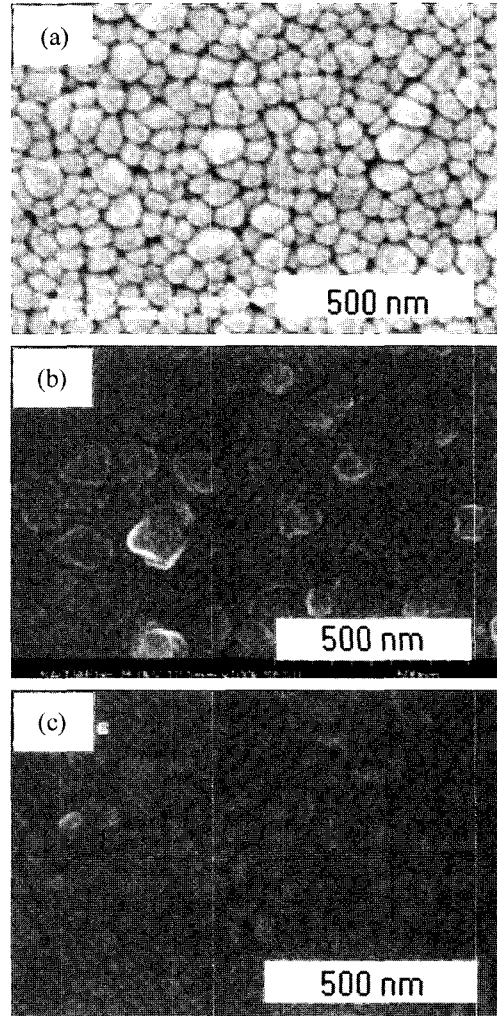


Fig. 2. FESEM images for morphology of deposited Al on Si substrate using various methods. (a) sputtering, (b) thermal evaporation, and (c) electron-beam evaporation.

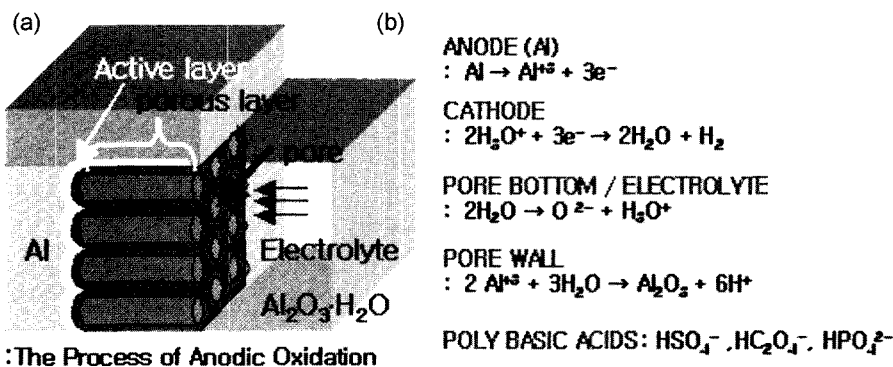


Fig. 1. (a) schematic diagram of the anodic oxidation process and (b) chemical reactions involved.

된 알루미늄의 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 것이다. Fig. 2에서 보듯이, sputtering으로 증착한 알루미늄(a)은 Al cluster들이 비교적 균일하게 증착되었으나 grain과 grain 사이에 빈틈이 존재하며 성균 구조를 보이고, thermal evaporation으로 증착된 Al의 표면(b)은 grain과 grain 사이에 틈은 존재하지 않으나 증착된 Al의 표면 위에 알루미늄 cluster들이 덜 증착되어 있다. 한편, electron-beam evaporation으로 증착한 알루미늄의 표면(c)은 grain들이 조밀하고 균일하였다.

알루미늄의 양극산화는 전계에 의한 전기화학적 반응에 의한 것으로 시료 표면의 형성과 조도가 반응에 크게 영향을 미친다. 따라서 각 기판 위에 알루미늄을 electron-beam evaporation 방법으로 증착 하였다.

2.2. 전해연마

전해연마는 양극산화를 위한 전처리 공정으로, 전해액 속에서 형성된 전기장을 통해 시료 표면을 활성화 시켜 준다. Fig. 3(a)는 실리콘 기판 위에 증착된 알루미늄의 초기상태를 나타내며, Fig. 3(b)는 에탄올과 과염소산수용액의 혼합액 속에서 0.3 V의 전압이 일정하게 가해지도록 처리한 후의 시료 표면을 분석한 AFM image와 data이다. AFM image를 통해 보듯이 전해연마 후의 시료의 표면이 초기시료의 상태에 비해 균일해짐을 알 수 있다. 또한, rms 값으로 본 표면 조도 정도는 전해연마 전후 큰 변화는 없으나 약 3Å의 표면 조도 값의 증가로 보아 전해연마 후 시료의 표면이 보다 활성화 되었음을 알 수 있다.

2.3. Si 기판을 이용한 양극산화

실리콘 기판 위의 알루미늄의 양극산화 반응을 촉진시키기 위해, 전자가 전하 운반자로 역할을 하는 n-type 실리콘 wafer를 사용하였다. 알루미늄 양극산화의 균일한 반응을 위해 electron-beam evaporator를 이용하여 세정된 Si 기판 위에 알루미늄을 증착하였다. 증착된 알루미늄의 두께는 5000Å이었다. 얇은 알루미늄의 양극산화 반응을 제어하기 위해 15°C의 Oxalic acid를 가지고 전해액의 농도 변화가 양극산화에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 전해연마 공정 처리 후 40 V의 일정한 전압을 4분간 시료에 인가하였다.

Fig. 4(a)는 0.2 M의 옥살산, Fig. 4(b)는 0.3 M의 옥살산 전해액 내에서 양극산화 반응을 시킨 후의 FESEM image를 보여준다. 동일한 반응 시간 후의 다공성 알루미늄의 형성 속도는 0.2 M oxalic acid에서는 1.147 nm/sec 이고, 0.3 M oxalic acid에서는 1.294 nm/sec이었다. $R_{0.3M}/R_{0.2M} = 1.128$ 로 전해액의 농도가 0.1 M 짝어짐에 따라 양극산화 반응 속도 또한 13%만큼 증가함을 보이고 있다. 얇은 알루미늄의 anodizing을 제어하기 위해서는 반응속도가 느린 용액의 사용이 유리하다.

Fig. 2 (a) sputter, (b) thermal evaporator, 그리고 (c) electron-beam evaporator를 이용하여 증착한 알루미늄을 가지고 각각의 시료에 대한 양극산화 경향에 대해 조사하였다. Sputter를 이용해 형성한 Al/Si의 표면형상을 향상시키기 위해 550°C에서 30분간 열처리한 후 알루미늄의 양극산화 반응을 수행하였다. 3가지의 시료는 모두 동일한 조건으로 양극산화를 하였으며 30°C의 0.1 M 인

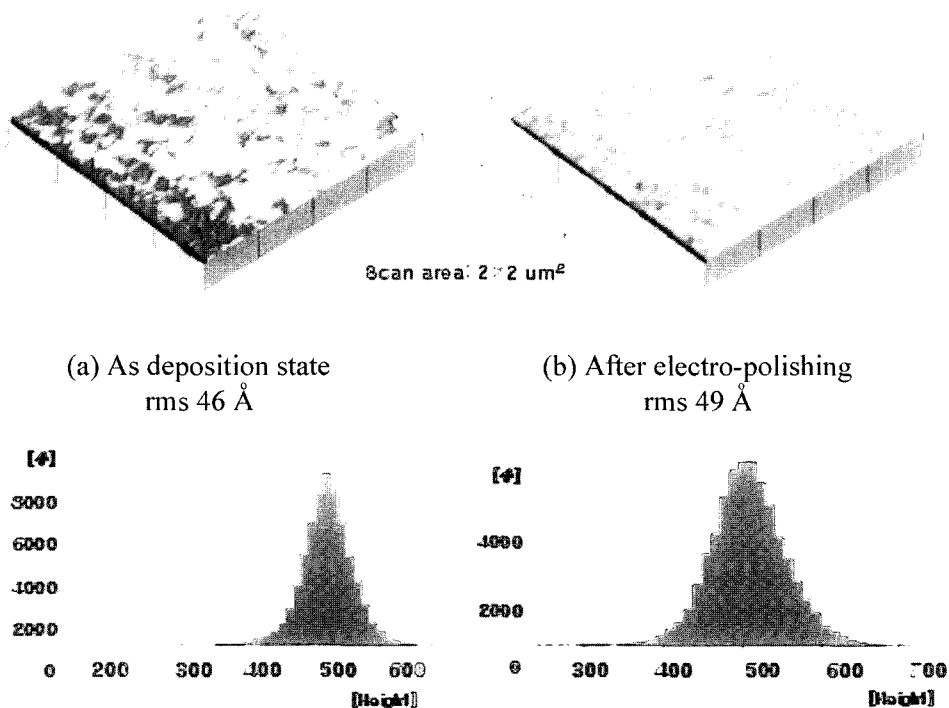


Fig. 3. AFM images of morphology of Al deposited on Si substrate using electron-beam evaporation. (a) before and (b) after the electro-chemical polishing.

산 수용액에서 pore widening을 하였다. 사용된 전해액은 0.2 M 옥살산이며, 알루미늄의 양극산화시 인가된 전압은 40 V로 일정하게 유지하였다. 공정온도는 증착된 Al막의 상태에 따라 변화하였다. Fig. 5는 증착 방법에 따른 양극산화 경향을 보여준다. (a-1)과 (a-2)는 sputter로 형성시킨 Al의 양극산화 후 사진이고, (b-1)과 (b-2)는

thermal evaporator로 형성시킨 Al의 양극산화 후, 그리고 (c-1)과 (c-2)는 electro-beam evaporator로 형성시킨 Al의 양극산화 후의 FESEM 이미지의 top view 및 단면 사진이다. Fig. 5(a-1)과 (a-2)는 1차 양극산화를 0°C에서 20분간 수행한 후로, grain boundary를 따라 균일하게 미세한 기공들이 형성(Fig. 5(a-1))되었으나 형성된

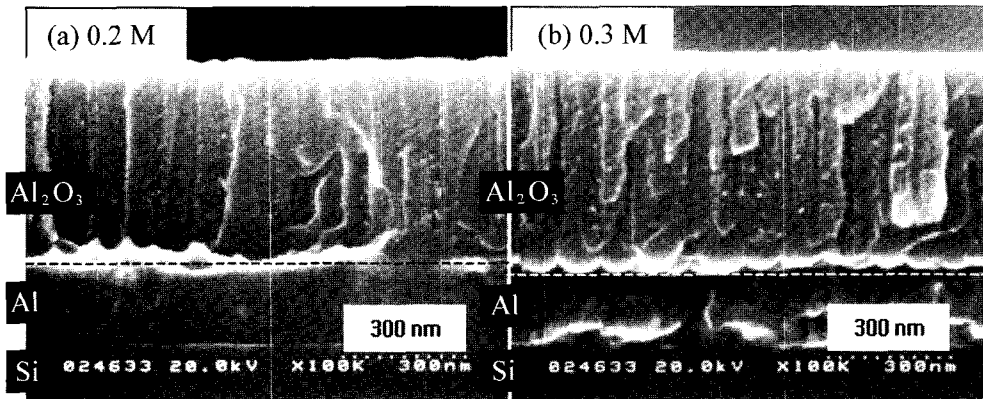


Fig. 4. FESEM images of AAO showing an effect of electrolyte concentration on anodic aluminum oxide formation using oxalic acid (a) 0.2 M and (b) 0.3 M.

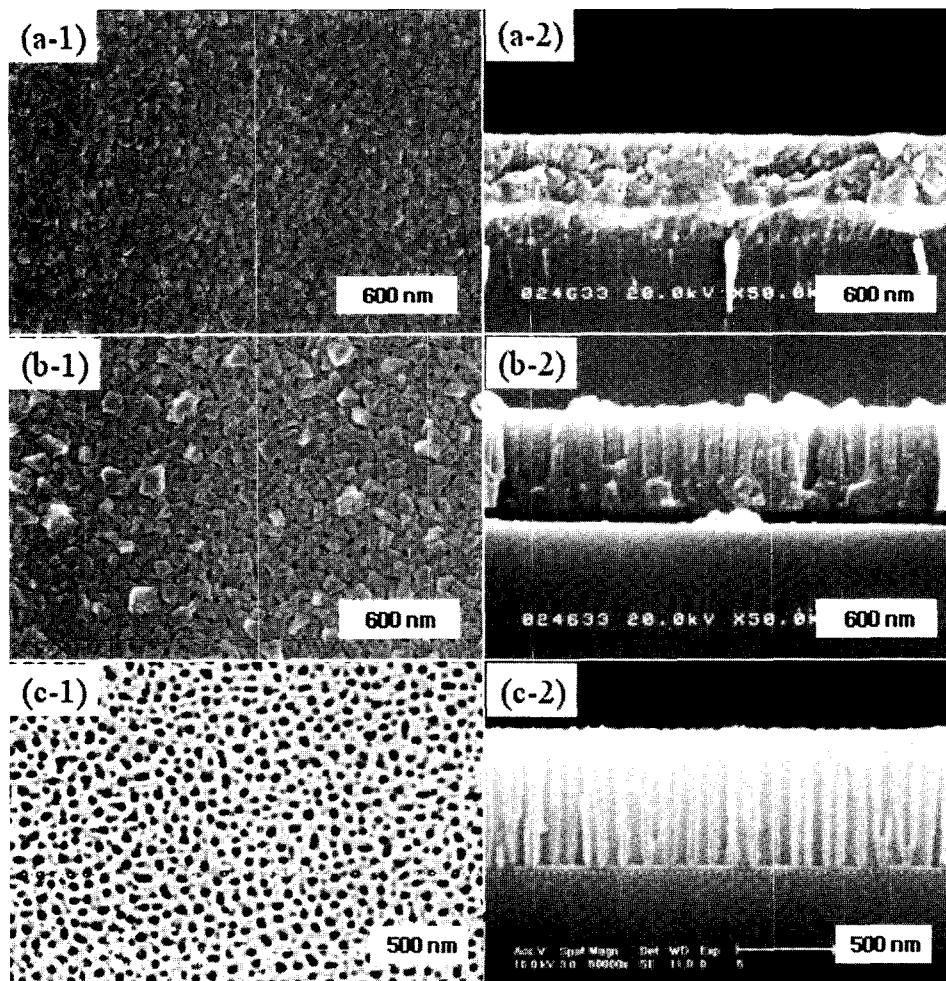


Fig. 5. FESEM images of anodic aluminum oxide with Al layer deposited by different system. (a) sputtering, (b) thermal evaporation, and (c) electron-beam evaporation.

산화 기공이 불규칙적인 경향(Fig. 5(a-2))을 나타내고 있다. 9°C에서 8분간 수행한 1차 양극산화(Fig. 5(b-1)과 (b-2))에서는, grain boundary를 따라 균일하게 형성된 기공의 크기가 Fig. 5(a-1)에서 보다 크고 형성된 산화 기공 또한 규칙적이다. Fig. 5(c-1)과 (c-2)에서, 보여지듯이 15°C에서 10분간 수행한 1차 양극산화는 thermal evaporation으로 만든 Al의 양극산화(Fig. 5(b-1)과 (b-2))에 비해 반응 속도가 빠른 경향(Fig. 5(c-1)과 (c-2))을 보이고 있다.

알루미늄의 양극산화에 의해 형성되는 다공성 알루미늄의 형성반응의 균일성에 대해 조사하였다. 시편의 크기는 약 1.2 cm×3.6 cm이었다. 전해액은 0.2 M oxalic acid를 사용하였고, 기준전극으로는 graphite를 사용하였으며 반응온도는 15°C로 일정하게 유지하였다. 반응이 일어나는 동안 40 V를 인가하여 양극의 전류밀도는 3~4 mA/cm²로 유지하면서 4분간 anodizing을 수행하였다. 다공성 알루미늄의 형성이 진행되면서 전류는 0.2~0.3 mA/cm²로 급변하며, Si 위에 증착된 Al의 산화정도에 따라 시료의 색깔 변화가 관찰되었다.

Fig. 6(a)는 시료의 아래 부분을 (b)는 중앙 부분을 (c)는 위 부분을 취하여 실리콘 기판 위의 알루미늄의 양극산화 반응특성을 FESEM을 이용하여 관측한 top view 및 단면 사진이다. Figure에서 보듯이 Fig. 6(a), (b) 그리고 (c)의 top view는 차이를 보여주지 못하고 있으며, 단면사진은 형성된 다공성 알루미늄의 두께가 512 (±3%) nm로 균일함을 보이고 있다. 시료의 아래부분(a)의 산화층이 시료의 윗부분(c) 보다 더 두껍게 형성되는 경향을 보이는 것은 양극산화 반응 중에 공정상 전계가 위에서 아래로 방사형으로 형성되기 때문이다.

나노 구멍의 규칙성을 향상시키고 원하는 지름과 깊이를 갖는 AAO 형성을 위해 2단계 양극산화를 하였다. 1단계 양극산화로 형성된 산화막은 증착된 알루미늄의 초기 표면형상의 영향을 받아 패턴의 균일성이 낮다. 따라서, 1차 양극산화시 형성된 산화 막을 제거하여 생성된 barrier layer를 사용하면 향상된 균일한 nano-patterned pore를 형성할 수 있다.

Fig. 7(a)와 (b)는 전해연마, 1단계 양극산화와 구멍넓힘으로 이루어진 1단계 양극산화 반응에 의해 형성된 AAO의 표면과 단면사진을 나타내고, Fig. 7(c)와 (d)는 전해연마, 1단계 양극산화, 식각, 2단계 양극산화와 구멍넓힘으로 이루어진 2단계 양극산화 반응에 의해 형성된 AAO의 표면과 단면 FESEM 사진이다. Fig. 7(b)는 초기 5000 Å 두께의 알루미늄에서 반응 후 형성된 porous alumina(7200 Å)로 상변태에 따른 약 1.4~1.5배의 부피 팽창이 수반됨을 보여준다. Fig. 7(a)와 (c)는 1단계 양극산화시 형성된 무질서한 기공성 알루미늄 pattern(a)이 2단계 양극산화에 의해 pattern이 균일하게 향상됨을 보였다(c). Fig. 7(c)에서 보듯이, 2단계 양극산화로 형성된 다공성 알루미늄의 pore는 약 50 nm이며 기공간 거리는 약 100 nm로 일정하다. Fig. 7(b)와 (d)는 2단계 양극산화 반응으로 증착된 알루미늄의 초기 두께를 기준으로 nano-sized porous alumina 구조의 두께 제어가 가능함을 보여 준다.

2.4. Sapphire 기판을 이용한 알루미늄 양극산화

Sapphire 기판 위에 MOCVD로 GaN 2 μm을 성장시키고, SiO₂ 0.1 μm을 증착시킨 후 Electron beam evaporator를 사용하여 0.1 μm의 Ti와 0.5 μm의 Al을 증착

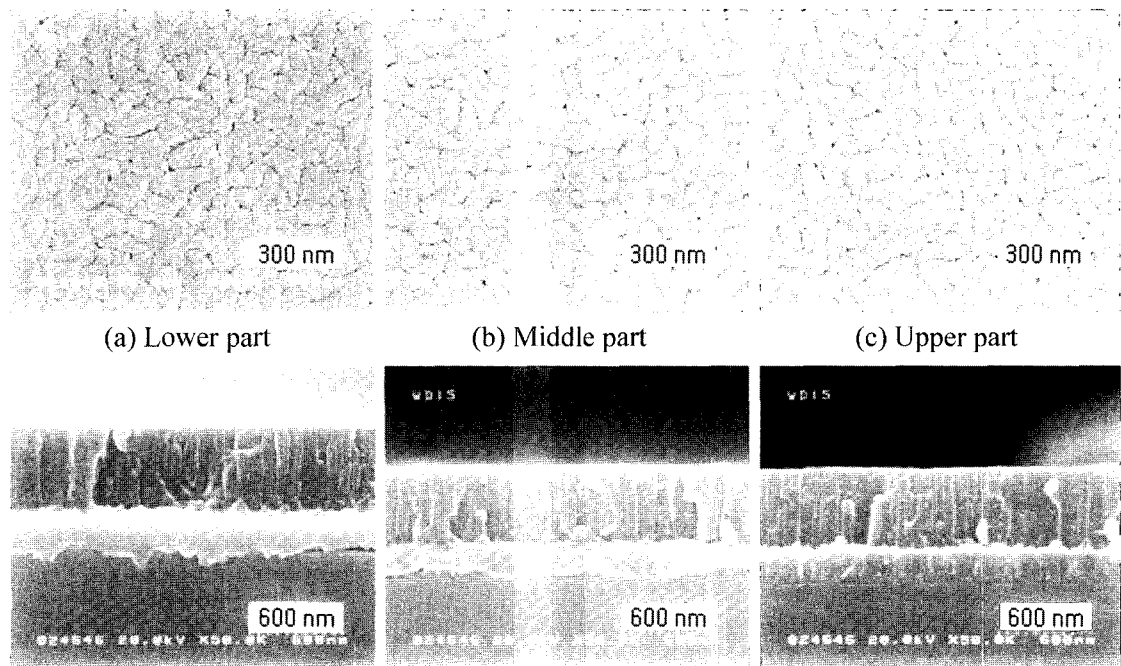


Fig. 6. FESEM images of anodic aluminum oxide in the same specimen showing the uniformity of anodization process (a) lower part (b) middle part and (c) upper part.

시켰다. 알루미늄의 조도는 rms 단위로 $40(\pm 10\%) \text{ \AA}$ 이었으며, 정전압법을 이용한 전해연마 후 알루미늄 표면의 조도는 $32(\pm 10\%) \text{ \AA}$ 로 표면 조도가 향상되었음을 보여준다. Fig. 8은 1단계 양극산화 후 형성된 AAO를 보

여준다. 1단계 양극 산화는 9°C 에서 0.2 M oxalic acid로 21분간 40 V의 전압하의 조건에서 수행하였다. Fig. 8(a)와 (b)는 전해연마 → 1차 양극산화 후의 SEM 사진이고 Fig. 8(c)와 (d)는 전해연마 → 1차 양극산화 → 구멍

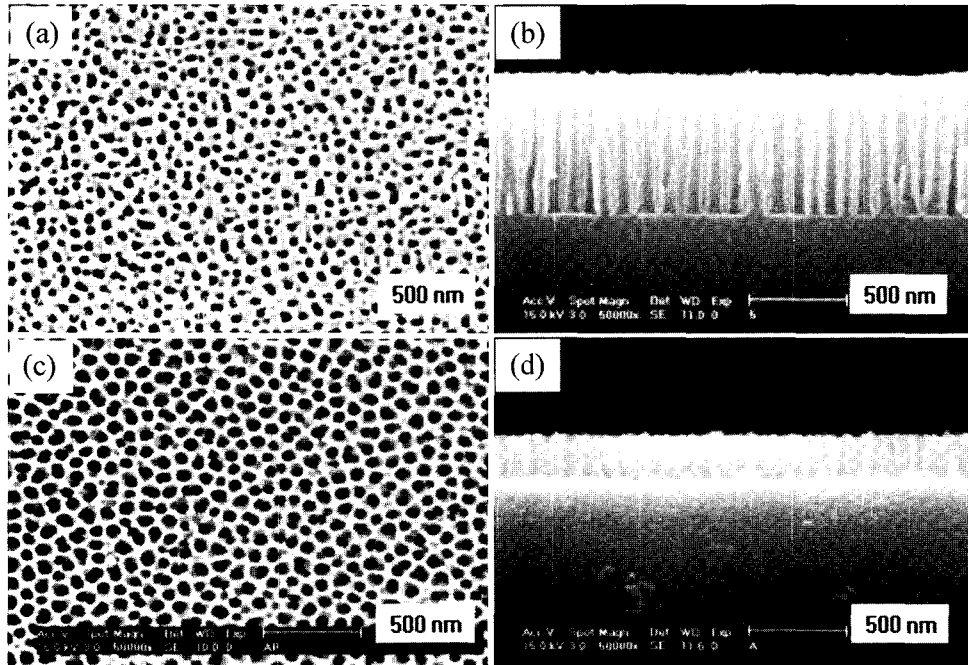


Fig. 7. FESEM images of anodic aluminum oxide formed by (a) one-step anodizing and (b) two-step anodizing.

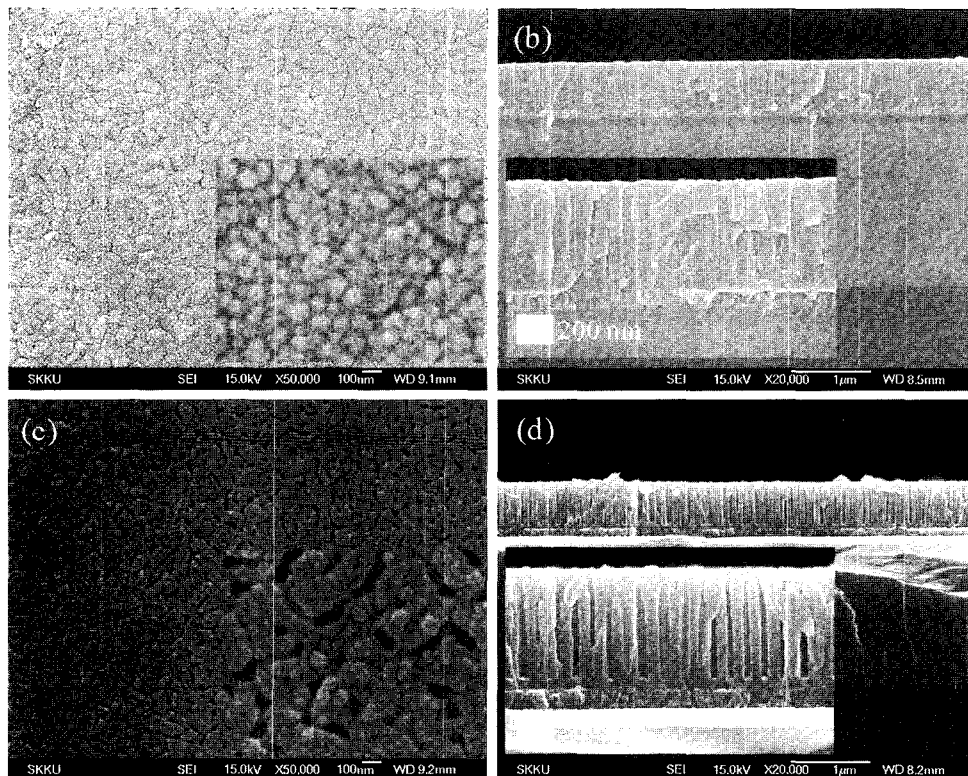


Fig. 8. FESEM images of AAO formed on Ti/SiO₂/GaN/Sapphire substrate after one-step anodizing process. (a) top view and (b) cross view after the anodizing, and (c) top view and (d) cross sectional view after pore widening of (a) and (b) specimen.

넓힘 공정 후 형성된 AAO의 SEM 사진이다. Fig. 8(c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 양극산화 반응이 증착된 알루미늄 전체에서 균일하게 이루어졌으며, 실리콘 기판을 이용한 알루미늄의 양극산화와 마찬가지로 증착된 알루미늄의 grain boundary를 통한 전기화학 반응이 일어났음을 알 수 있다.

형성된 AAO의 균일성 향상을 위해 2단계 양극산화를 수행하였다. Fig. 9는 사파이어 기판을 이용한 알루미늄의 2단계 양극산화 공정[전해연마, 1차 양극산화, 에칭, 2차 양극산화, 구멍넓힘]을 단계적으로 나타낸 FESEM 이

미지들이다. 2단계 양극산화는 1단계 양극산화와 동일한 조건을 이용하였다. Fig. 9(a-1)과 (a-2)는 1차 양극산화 반응을 6분간 수행한 알루미늄의 이미지로 표면상으로는 불규칙적인 pore의 배열(Fig. 9(a-1))을 보이고 있다. Fig. 9(a-2)에서 보듯이, 1차 양극산화 반응을 통해 barrier layer을 가진 약 320 nm 두께의 다공성 알루미늄이 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 9(b-1)과 Fig. 9(b-2)는 1차 양극산화 후 형성된 불규칙한 AAO를 에칭한 후의 이미지를 나타내는 것으로, 1차 양극산화 반응 후 형성된 균일한 장벽층의 concave를 따라 그 흔적만이 남아 있

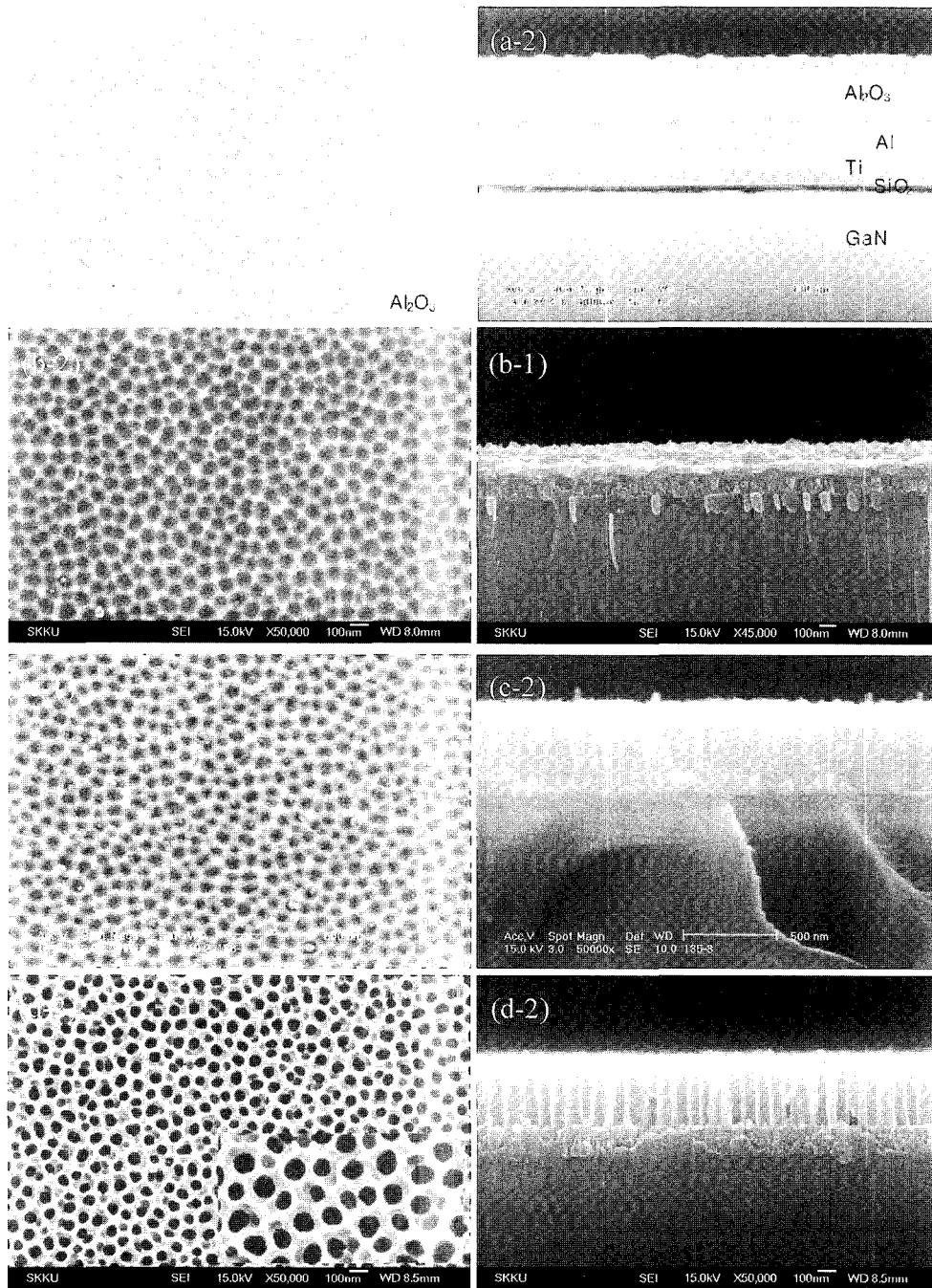


Fig. 9. FESEM images of AAO formed Ti/SiO₂/GaN/Sapphire substrate after two-step anodizing process: (a-1) and (a-2) after first anodizing, (b-1) and (b-2) after etching, (c-1) and (c-2) after second anodizing, and (d-1) and (d-2) after pore widening process.

다. Fig. 9(c-1)과 Fig. 9(c-2)는 Fig. 9(b-1)과 Fig. 9(b-2)에서 보여준 것과 같이 에칭 후 형성된 균일한 dimple 을 따라 1차 양극산화와 동일한 조건 아래에서 2차 양극 산화를 15분간 수행한 결과를 나타내고 있다. Fig. 9(d-1), (d-2)는 0.1 M 인산 수용액에서 Fig. 9(c-1)과 Fig. 9(c-2)에 나타난 시편에 대해 구멍넓힘 공정을 한 것이다. Fig. 9(d-1), (d-2)에서 보여지듯이, Fig. 9(a-1), (a-2)과 비교하여 보다 균일한 nano-sized pore 및 육각 모양의 pattern 이 형성되었음을 알 수 있다. 육각모양의 pattern의 크기는 약 $80(\pm 2.5\%)$ nm 이고 pore의 크기는 약 $40(\pm 10\%)$ nm이다.

3. 결 론

Si와 sapphire 상에 AAO의 형성공정에 관한 연구를 수행하였다. Al(0.5 μm)/Si와 Al(0.5 μm)/Ti(0.1 μm)/SiO₂(0.1 μm)/GaN(2 μm)/Sapphire 기판을 제작하여 양극 산화 공정을 하였다. AAO 형성에 사용되는 알루미늄 박막의 표면특성이 AAO 형성에 중요한 영향을 미치므로 열증착법, sputtering법, 전자선 증착법과 같은 다양한 증착방법을 이용하여 Al을 증착하고 증착된 박막의 특성과 형성된 AAO의 특성을 비교 분석하였다. 또한 Al 표면의 활성화를 위하여 전해연마를 수행하고 그 효과를 조사하였다. Al 표면의 평활도 및 특성이 우수할수록 나노 패턴이 규칙적으로 형성되었다. 본 연구에서는 AAO 형성 반응 시 중요한 변수인 전해질의 농도, 온도, 전계 등이 AAO 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 2단계 양극 산화공정과 최적화된 조건을 이용하여 실리콘 기판 및 사파이어 기판 위에 규칙적으로 잘 배열된 나노 pore를 갖는 나노구조체를 형성하였다. 실리콘 기판의 경우 pore의 지름은 50 nm, pore간격은 100 nm였으며, 사파이어 기판의 경우 pore의 지름은 50 nm pore간격은 100 nm였다.

감사의 글

본 연구는 CNNC를 통하여 KOSEF에 의해 지원되었다.

참 고 문 헌

1. D. Peyrade, Y. Chen, A. Talneau, M. Patrini, M. Galli, F. Marabelli, M. Agio, L.C. Andreani, E. Silberstein and P. Lalanne, *Microelectronic Engineering*, **61-62**, 529 (2002).
2. M. Francois, J. Danlot, B. Grimbort, P. Mounaix, M. Muller, O. Vanbesien and D. Lippens, *Microelectronic Engineering*, **61-62**, 537 (2002).
3. M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, et al., *Science*, **296**, 1997 (2002).
4. M. J. Kim, T. Y. Lee, J. H. Choi, J. B. Park, J. S. Lee, S. K. Kim, J.-B. Yoo and C.-Y. Park, *Diamond and Related Materials*, **12**, 870 (2003).
5. M. J. Kim, J. H. Choi, J. B. Park, S. K. Kim, J.-B. Yoo and C.-Y. Park, *Thin Solid Films*, **435**, 312 (2003).
6. J. S. Lee, et al., *Synthetic Metals*, **124**, 307 (2001).
7. S.-H. Jeong, H.-Y. Hwang and K.-H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2052 (2001).
8. H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay and D. J. Sellmyer, *Phys. Rev. B*, **65**, 134426 (2002).
9. Kornelius Nielsch, Frank Muller, An-Ping Li and Ulrich Gosele, *Adv. Mater.*, **12**, 582 (2000).
10. D. Crouse, Yu-Hwa Lo, A. E. Miller and M. Crouse, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 49 (2000).
11. M. Sun, G. Zangari, M. Shamsuzzoha and R. M. Metzger, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2964 (2001).
12. Z. L. Xiao, Catherine Y. Han, U. Welp, H. H. Wang, V. K. Vlasko-Vlasov, W. K. Kwok, D. J. Miller, J. M. Hiller, R. E. Cook, G. A. Willing and G. W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2869 (2002).
13. A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gosele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
14. Jessensky, F. Muller and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998).