

## Top-down 방식과 bottom-up 방식의 융합을 통한 블록공중합체 자기조립 나노구조 제어

김봉훈<sup>1</sup> · 정성준<sup>1</sup> · 신동욱<sup>1</sup> · 박승학<sup>1</sup> · 이형민<sup>1</sup> · Guodong Xia<sup>1</sup> · 구종민<sup>2</sup> · 김상욱<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술원 신소재공학과, <sup>2</sup>LG 화학 research park

### Directed Self-Assembly of Block Copolymers Combining Top-down and Bottom-up Approaches

Bong Hoon Kim<sup>1</sup>, Seong Jun Jeong<sup>1</sup>, Dong Ok Shin<sup>1</sup>, Seung Hak Park<sup>1</sup>, Hyung Min Lee<sup>1</sup>,  
Guodong Xia<sup>1</sup>, Chong Min Koo<sup>2</sup>, and Sang Ouk Kim<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Dep. of Materials Science & Engineering, KAIST Institute for the Nanotechnology, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea  
<sup>2</sup>LG Chemicals Ltd. / Research Park 104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

The self-assembled nanostructures of block copolymers have been widely investigated because of their potential applications as templates for nanocomposites, optoelectronic devices, ultrahigh density nanodots or nanowire arrays, memory and capacitor devices, sensors, etc. Despite the advantages of block copolymer self-assembly such as parallel processing, molecular level resolution, and the capability to generate three dimensional structure, the lack of long range order of the block copolymer nanostructure have prevented the application to practical devices. Here, we review the strategy to combine top-down and bottom-up approaches as the method to obtain a block copolymer nanostructure with long range ordering. ‘Graphoepitaxy’ and ‘epitaxial self-assembly’ are demonstrated as the most successful strategies for well-ordered block copolymer nanostructures.

**Keywords :** top-down, bottom-up, block copolymer, self-assembly, graphoepitaxy, epitaxial self-assembly

### 1. 서 론

블록공중합체 (block copolymer)는 서로 다른 화학적 구조를 가지는 고분자 블록들이 공유결합으로 연결되어 있는 독특한 형태의 고분자 물질을 의미한다. 하나의 블록공중합체 내에 존재하는 서로 다른 고분자 블록들은 상분리를 일으키려 하나 이들을 연결하고 있는 공유결합에 의해 그 정도가 억제되어 결국 미세상분리 (microphase separation)가 발생하게 되며, 이 때 두 블록간의 조성에 따라 구(sphere), 실린더 (cylinder), 라멜라 (lamella) 등의 다양한 나노구조들을 형성하게 된다 (그림 1). 이러한 블록공중합체 나노구조는 i) 열역학적으로 안정하며, ii) 나노구조의 크기와 물성을 합성 단계에서 디자인할 수 있고, iii) 병렬식 공정으로 나노구조를 대면적에서 빠르게 구현할 수

있는 등의 장점을 가지고 있어, 나노와이어<sup>[1,2]</sup>, 양자점<sup>[3,4]</sup>, 자기저장매체<sup>[5]</sup>, 비휘발성메모리<sup>[6]</sup>등 다양한 차세대 소자제작에 이용될 것으로 기대되고 있다. 그러나, 자연적으로 형성되는 블록공중합체의 나노구조는 많은 결함을 포함하고 있기 때문에

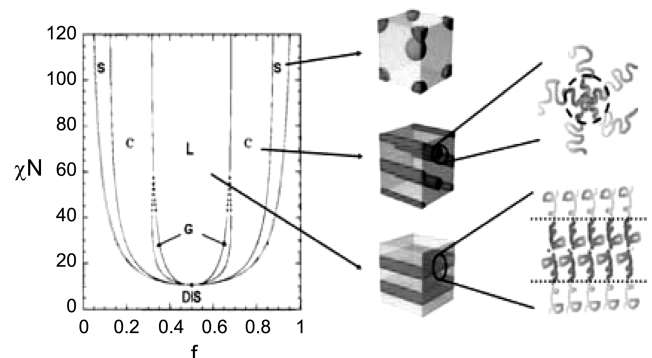


Fig. 1. The various nanostructure of block copolymer.

\*Corresponding author: sangouk.kim@kaist.ac.kr

실제 소자에 적용되기 위해서는 대면적에서 나노구조를 완벽히 제어하는 특별한 과정이 필요하다. 최근 ‘top-down 방식’과 ‘bottom-up 방식’을 융합시켜 블록공중합체 나노구조를 결합 없이 long range order를 가지도록 조절하는 연구들이 많은 주목을 받고 있다. 본 총설에서는 이 분야의 최신 연구 경향을 소개하고자 한다.

## 2. 본 론

Top-down 방식과 bottom-up 방식을 융합하여 자기조립 나노구조를 조절하는 연구는 자기조립 나노구조보다 큰 주기(period)를 가지는 패턴을 이용하는 ‘graphoepitaxy’<sup>[7, 8]</sup>와 자기조립 나노구조와 일치하는 수준의 주기를 가지는 패턴을 이용하는 ‘epitaxial self-assembly’<sup>[9, 10, 11, 12]</sup>로 구분할 수 있다.

### 2.1. Graphoepitaxy

Graphoepitaxy란 기질 (substrate) 표면에 top-down 공정을 통해 마이크로미터 수준의 패턴주기를 가지는 topographical pattern을 제조하고, 이를 이용하여 수~수십 나노미터 크기를 가지는 블록공중합체 나노구조를 제어하는 방법을 의미한다. Graphoepitaxy 방식은 마이크로 단위의 비교적 큰 top-down pattern을 사용하여 블록공중합체의 나노구조를 제어할 수 있는 장점이 있으나, epitaxial self-assembly 방식에 비하여 최종 구현된 나노구조의 정렬도가 떨어지는 단점이 있다. 이 방법으로 제어되는 블록 공중합체의 자기 조립 나노구조의 정렬은 기질의 구조적 (topological) 특성에 의해 큰 영향을 받는다.

#### 2.1.1. Sphere 형태의 블록공중합체 제어

MIT의 C.A. Ross와 E. L. Thomas 연구 그룹은 rectangular 형태를 가지는 U자형 topographical pattern을 사용하여 thin film에서 PS-*b*-PFS (polystyrene-*block*-polyferrocenyldimethylsilane) 공중합체가 형성하는 구 (sphere) 나노구조를 2차원적으로 결합 없이 정렬시킬 수 있음을 보고하였다<sup>[13]</sup>.

그림 2는 topographical pattern의 groove 너비가 233 nm일 때, 완벽하게 제어된 구 형태의 블록공중합체 나노구조를 나타내고 있다. Rectangular 형태의 top-down pattern을 사용하여 제어

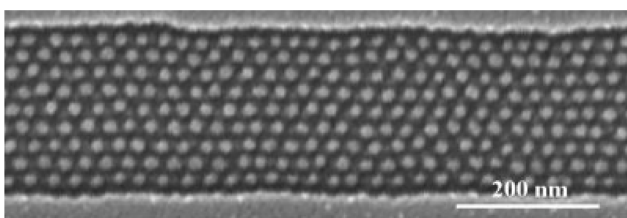


Fig. 2. PS-*b*-PFS block copolymer confined within grooves in a silica substrate. SEM image of a section of one groove, showing 9 rows of PFS spheres<sup>[13]</sup>.

된 블록 공중합체의 나노구조는 groove의 양쪽 가장자리로부터 정렬되기 시작하여 film 전체로 정렬이 전파되어, 최종적으로 1개의 groove 안에서 9열의 구 구조가 결합 없이 정렬되었다. Groove 너비가 변화하게 되면 구 형태의 블록공중합체 나노구조는 ‘groove 너비가 sphere 열 개수의 정수배’가 되기 위하여 수축하거나 팽창하게 된다.

그림 3은 groove 너비에 따라 제어된 구 형태의 블록 공중합체 크기와 면적을 보여준다. 그림 3에서 알 수 있듯이 groove 가장자리로부터 형성된 구 형태의 블록공중합체 나노구조는 정수배를 만족시키기 위해서 groove 가운데에서 수축하거나 팽창하게 된다.

기질의 topological 특성은 나노구조를 변형시킴과 동시에 point defect와 point edge dislocation과 같은 결함을 유도하기도 한다. Groove의 가장자리가 매끄럽지 못하고 돌출부가 있을 경우에는 결함이 발생하게 되고, 이에 따라 자연적인 정렬을 유

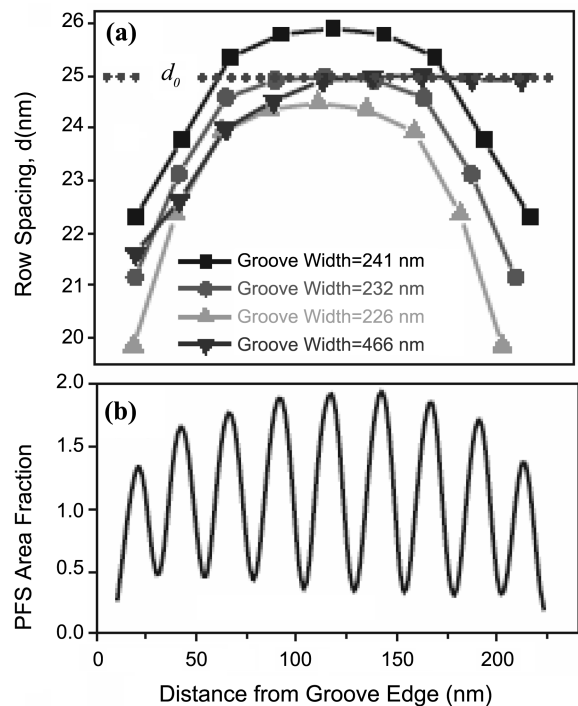


Fig. 3. (a) The row spacing  $d$  for each of the rows of domains. (b) The PFS domain area fraction across a 232 nm wide groove<sup>[13]</sup>.

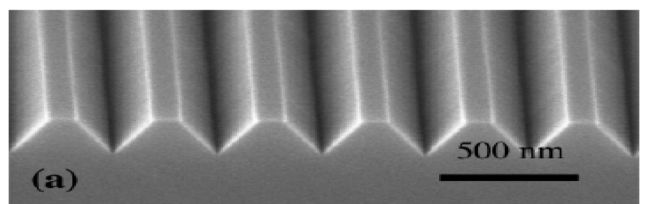
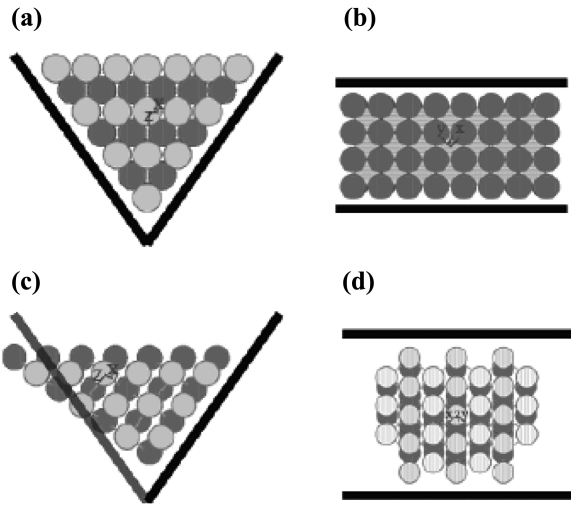


Fig. 4. SEM image of V shaped groove anisotropically etched in a (100) silicon substrate<sup>[14]</sup>.



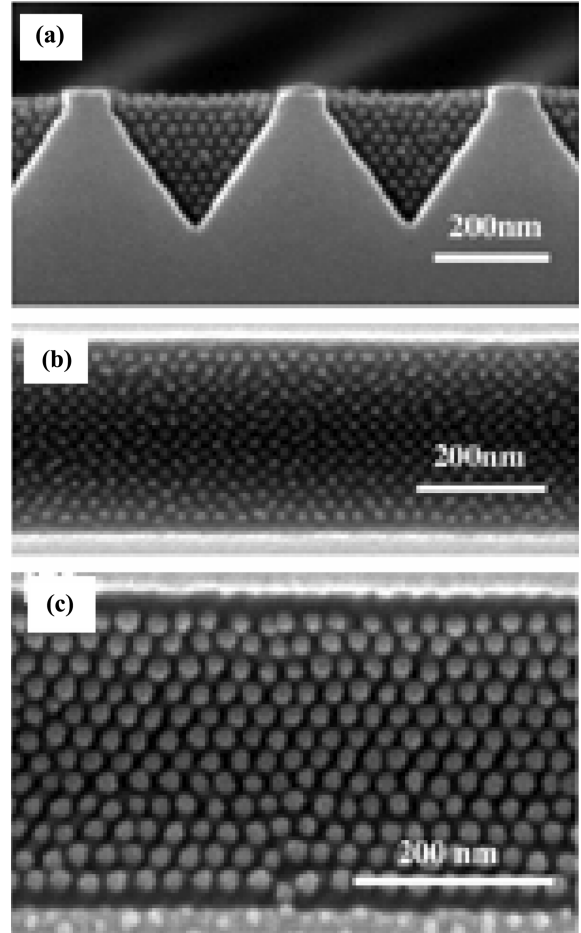
**Fig. 5.** Schematic of the packing of spheres within a V groove. (a) cross section of fcc packing with the (111) close-packed planes parallel to the groove surface; (b) top view of fcc packing; (c) cross-section of bcc packing with the (110) closest-packed plane parallel to one groove surface (shown dark); (d) top view of bcc packing<sup>[14]</sup>.

지하기 위해 나노구조가 확장하거나 수축하게 된다. 결국 기질에 형성된 topological 특성에 의해 최종적으로 형성된 나노구조의 정렬도가 영향을 받게 된다.

MIT의 C.A. Ross 연구 그룹은 그림 4의 V-shaped groove와 같은 제한된 3차원적인 topological pattern 안에서 블록공중합체의 구(sphere) 나노구조를 3차원적으로 정렬시키면, 아무런 제약조건이 없는 bulk에서 통상 형성되는 bcc구조가 아닌 fcc구조가 형성될 뿐 아니라 나노구조의 특성거리와 필름의 두께와의 관계에 따라서 최외각 표면층에서 형성되는 sphere 크기 및 배열구조가 변화하는 현상을 보고하였다<sup>[14]</sup>. 사용된 V-shaped groove는 (100) Si wafer를 anisotropic etching 과정을 거쳐 제작되었으며 (111) Si wafer 면에 의해 형성된 groove wall은 70.6° 각을 가지고 있다.

그림 5는 V-shaped groove 안에서 구 구조가 정렬되는 개략도이다. 그림 5a에서처럼 sphere구조가 fcc 정렬을 하였을 경우 groove에 잘 정렬됨을 알 수 있지만, 통상 bulk에서 형성되는 bcc구조는 groove에 맞지 않아 매우 큰 distortion이 요구된다. 또한 그림 5b에서와 같이 fcc구조로 정렬될 경우 최외각층은 square symmetry를 가져야 함을 알 수 있다.

그림 6은 실제로 groove안에서 형성된 구들의 배열구조를 보여주고 있다. 그림 6a의 단면 사진에서 보이듯이 구들은 groove의 두께에 관계없이 fcc 정렬을 한다. 하지만 최상층의 배열은 groove 두께에 따라서 그림 6b처럼 아래층들의 fcc구조와 epitaxy 관계를 유지하는 square symmetry를 가지기도 하고, 그림 6c처럼 아래층의 fcc구조와 epitaxy 관계가 깨어진 closed packed hexagonal arrangement를 가지기도 한다. 이런 현상은 그림 2에서와 같이 graphoepitaxy방법으로 monolayer의 구 구

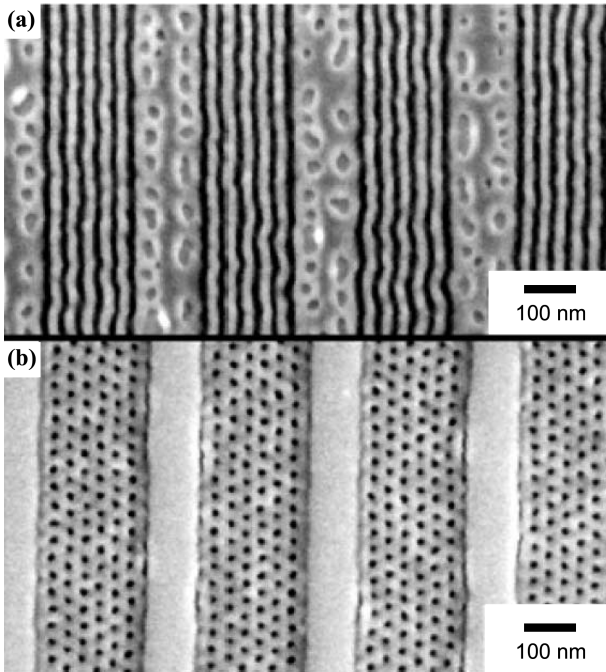


**Fig. 6.** SEM images of PS-PFS films in V grooves. (a) cross-section; (b) square packing of spheres of sample (a) on the top surface; (c) closed-packed sphere arrangement on the top surface<sup>[14]</sup>.

조를 정렬시킬 경우 항상 closed packed hexagonal arrangement를 하는 경우와 다르다<sup>[15,16]</sup>. 또한 V shaped groove에서 colloidal sphere를 정렬시킬 경우 groove 두께와 구 구조의 (100) plane spacing의 commensurability에 관계없이 최상층은 square symmetry를 가지는 경우와도 다르다<sup>[17,18]</sup>. 이런 현상은 square symmetry와 closed packed hexagonal arrangement가 에너지차이가 크지 않고 블록공중합체의 경우 분자의 conformation변화가 쉽게 가능하여 나타나는 현상이라 해석된다.

### 2.1.2. Cylinder 형태의 블록공중합체 제어

IBM의 C. T. Black 연구 그룹은 선폭 0.2  $\mu\text{m}$ 의 rectangular 형태를 가지는 U자형 topographical pattern을 optical lithography를 사용하여 제조한 후, 이를 사용하여 PS-*b*-PMMA (polystyrene-block-poly(methyl methacrylate)) 공중합체가 형성하는 주기 40 nm의 실린더 나노구조를 정렬하였다(그림 7)<sup>[19]</sup>. 이러한 방식으로 최종 구현된 나노구조는 트랜지스터 게이트와 같은 개별 소자의 나노구조를 제조하는데 적용될 수 있다.

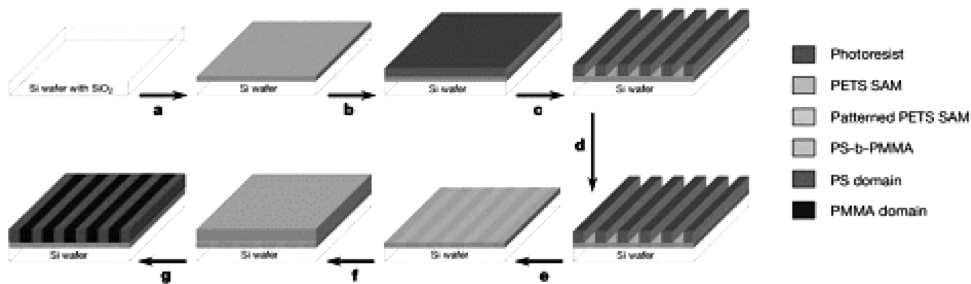


**Fig. 7.** (a) surface parallel and (b) surface perpendicular cylindrical nanostructure controlled by lithographically patterned array of 0.2  $\mu\text{m}$  lines<sup>[19]</sup>.

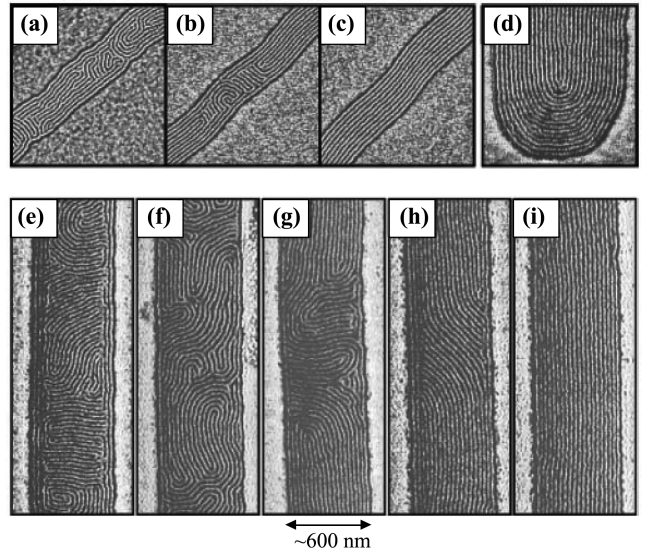
Topographical pattern에서 블록공중합체의 실린더 구조가 정렬될 때 실린더의 정렬이 전체적으로 동시에 진행되는 것은 아니며, 먼저 무질서하게 배열된 실린더들이 형성된 후 pattern edge에서부터 정렬하기 시작하여 열처리 시간이 지남에 따라 점차 내부로 진행하게 된다. The University of Chicago의 S. J. Sibener 연구 그룹은 AFM을 사용하여 열처리 시간에 따른 나노구조 변화를 관찰하여 실린더 형태 블록공중합체의 정렬 메커니즘을 증명하였다(그림 8)<sup>[8]</sup>.

**2.2. Epitaxial self-assembly**

블록공중합체의 나노구조의 배향과 배열을 조절할 수 있는 또 다른 방법으로 기질표면에 자기조립 나노구조의 패턴주기와 일치하는 화학적 패턴을 형성시키고 이를 이용하여 나노구조의 정렬을 조절하는 ‘epitaxial self-assembly’가 있다.



**Fig. 9.** Schematic representation of the strategy used to create chemically nanopatterned surfaces and investigate the epitaxial assembly of block-copolymer domains<sup>[9]</sup>.



**Fig. 8.** Alignment mechanism. Sequential phase AFM images, 1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , of a film prepared on a 95 nm deep grating pattern and ~280 nm wide channels and annealed (a) at 115°C for 2 h and then at 135°C for (b) 6 h, and (c) 10 h. (d) Phase AFM image showing the cylinders following the curvature of an ~830 nm wide channel. Similar sequence for ~600 nm wide channels and annealing times of (e) 9 h, (f) 14 h, (g) 19 h, (h) 24 h, and (i) 33 h at 130°C. Height profiles may exhibit some curvature near edges for incompletely filled channels<sup>[8]</sup>.

그림 9는 차세대 리소그래피 공정과 블록공중합체 자기조립을 동시에 이용하는 epitaxial self-assembly의 실험 개략도를 보여주고 있다<sup>[9]</sup>. 이미지층 위의 포토레지스트층에 극자외선 간섭 광식각공정(extreme ultraviolet interference lithography)를 이용하여 수십 나노미터 스케일의 topological 패턴을 형성시키고, 이를 플라즈마 에칭 또는 X-선 조사등을 통하여 이미지층에 화학적 패턴으로 전사한다. 이 과정에서 에칭공정에 노출된 이미지층은 친수성을 보이게 되고, 반면에 레지스트로 덮여 있는 부분은 소수성을 유지하게 된다.

**2.2.1. Cylinder 형태의 블록공중합체 제어**

University of Wisconsin-Madison의 P.F. Nealey 그룹은 화학적으로 패턴화된 기판 위에 epitaxial self-assembly를 사용하여

실린더나 구형태의 나노구조를 결함없이 정렬시키는 방법을 발표하였다<sup>[20]</sup>. 실리콘 웨이퍼 위에 고분자형태의 이미지층을 형성시키고, 극자외선간섭 광식각공정을 도입하여 55 nm의 주기를 갖는 화학적인 패턴을 제작하였다. 그림 10은 PS-*b*-PtBA(polystyren-*block*-poly(*tert*-butyl acrylate))가 자기조립하여 실린더 형태의 나노구조를 형성한 후, 추가적인 열처리를 통해 구형의 poly(acrylic anhydride) (PAA) 나노닷들의 계층적인 배열로 형태 변화가 일어나는 것을 보여주고 있다. 이렇게 제작된 나노구조는 초고밀도 자기저장매체 등에 이용될 수 있다.

2.2.2. Lamellae 형태의 블록공중합체 제어

표면패턴을 형성시켜 그 위의 블록 공중합체의 나노구조를 제어하는 epitaxial self-assembly는 실린더(cylinder)나 구(sphere) 나노구조 뿐 아니라 라멜라(lamellae) 구조에도 적용될 수 있다<sup>[9]</sup>.

실리콘 웨이퍼 위에 유기단분자층을 이미지층으로 형성시키고, 극자외선간섭 광식각공정을 도입하여 top-down pattern을 만든 후, X-ray를 사용하여 화학적 대비를 가지는 나노패턴을 제작하였다. 표면 패턴은 그 위에 형성된 고분자 박막내의 자기조합 나노구조를 제어하는데 사용되어, 그림 11에서 보여주는 바와 같이 표면패턴을 따라 원하는 형태로 완벽히 조절된 블록공중합체 나노구조를 얻을 수 있다. 그림 11은 패턴이 되어있지 않은, 즉 양 고분자 블록에 화학적으로 균일한 친화도를 가지는 기판 위에서는 무질서한 라멜라구조가 형성되지만 화학적 패턴화된 기판 위에서는 잘 배향된 구조가 형성됨을 보여주고 있다. 이는 화학적 패턴의 주기( $L_s$ )가 블록공중합체 라멜라의 주기( $L_0$ )와 일치(commensurability) 할 때, 블록공중합

체 구조가 임의의 넓은 범위에서 일체의 결함없이 완벽히 정렬됨을 나타낸다. 이 연구 결과는 자기조립 물질을 한 개의 결함도 없이 완벽히 제어한 최초의 연구결과이다.

또한, P. F. Nealey 그룹은 라멜라 블록 공중합체의 정렬에 대한 화학적 패턴의 주기( $L_s$ ) 변화와 화학적 대비의 영향에 대해 연구 결과를 보고하였다<sup>[21]</sup>. 그림 12는 이미지층으로 사용되는 PS-*r*-PMMA 브러쉬의 PS :PMMA 조성을 50:50에서 100:0 까

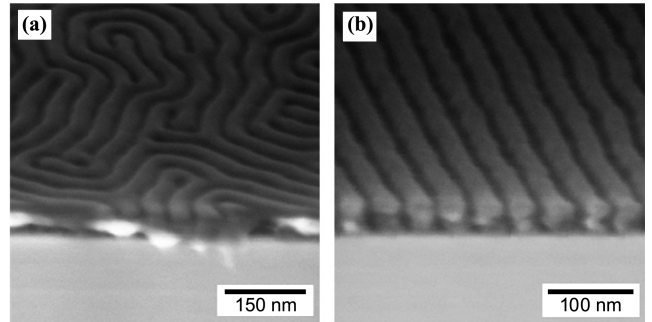


Fig. 11. (a) Lamellae were oriented perpendicularly with no long-range order on unpatterned regions of the surface. (b) Lamellae were oriented perpendicularly with epitaxial ordering on surfaces<sup>[9]</sup>.

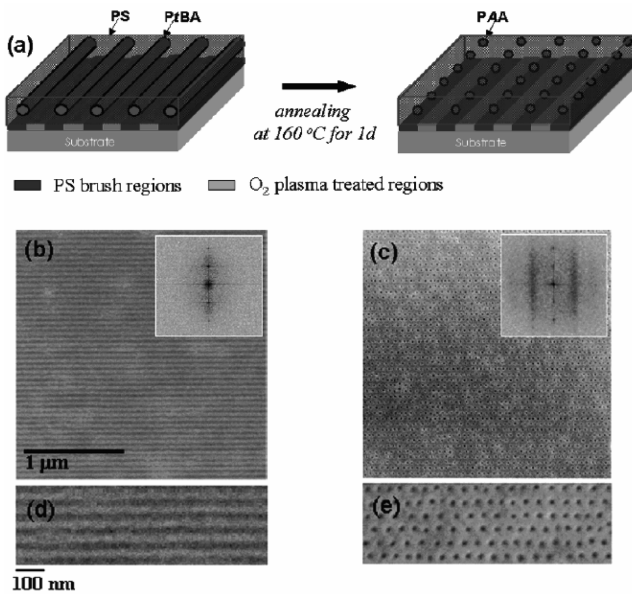


Fig. 10. Hierarchical transition from cylinder to spheres on chemically patterned substrates<sup>[20]</sup>.

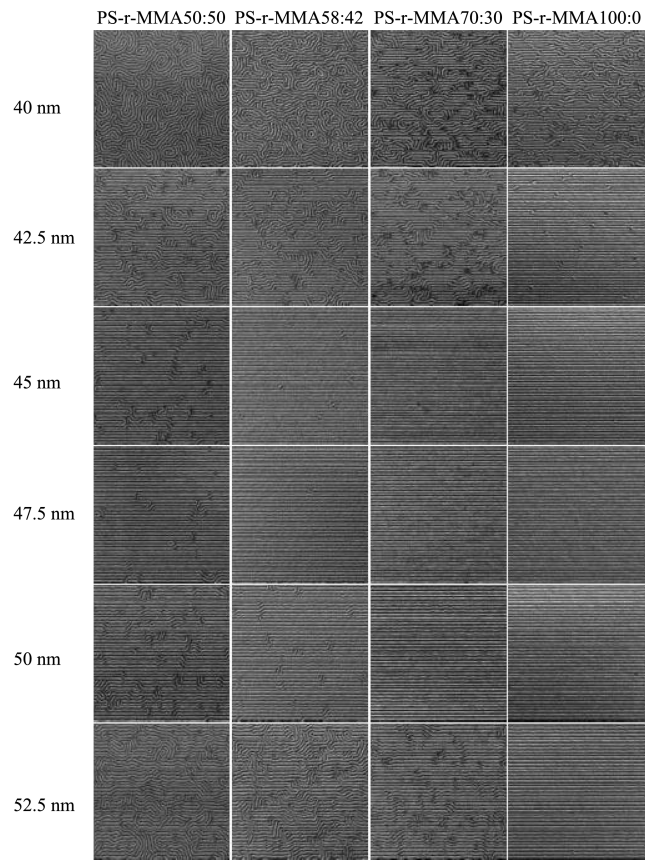


Fig. 12. SEM images of the surface-directed morphologies of lamellae-forming block copolymer films onto chemically nanopatterned substrates as function of  $L_s$  and composition of random-copolymer brush<sup>[21]</sup>.

지 순차적으로 바꾸어가며 48 nm의 주기를 가지는 라멜라 형태의 블록 공중합체의 나노구조를 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 그림 12에서 보는 바와 같이 불규칙한 구조가 아닌 규칙적인 라멜라구조가 형성되기 위해서는 브러쉬층의 화학적 대비가 커야 한다. 기본적으로 PS-*r*-PMMA 브러쉬는 중성이지만 oxygen plasma 처리된 부분은 친수성을 가지게 된다. 따라서 화학적 대비를 크게 하려면 브러쉬가 기본적으로 소수성이어야 한다. PS가 소수성이기 때문에 PS-*r*-PMMA 브러쉬에서 PS의 조성이 커질수록 잘 정렬된 라멜라가 형성되기 쉬워진다. 그림 12에서와 같이 PS의 조성이 커질수록 넓은 범위의 패턴 주기에서도 라멜라가 결합 없이 잘 형성되는 것으로 확인할 수 있었고, 이는 블록공중합체 나노구조 제어를 위한 epitaxial self-assembly 방법의 process window가 표면 패턴의 화학적 대비가 높을수록 넓어진다는 것을 증명한 것이다.

단순한 직선 형태의 패턴 위에서 뿐만 아니라 다양한 비정형적 형태의 패턴 위에서도 블록공중합체 라멜라의 정렬이 가능함이 밝혀졌다(그림 13)<sup>[10]</sup>. 실제 소자는 직선뿐만 아니라 다양한 형태의 나노구조를 필요로 하기 때문에 이러한 연구는 실제 소자제작에 있어 매우 중요하다.

블록공중합체의 각 고분자 블록과 동일한 성분의 호모폴리머를 섞은 혼합물을 사용하면, 화학적으로 나노패턴된 기판 위

에서 복잡한 형태의 나노구조 구현이 가능하다는 것이 입증되었다. 일반적으로는 블록공중합체의 라멜라주기와 기판에 화학적으로 패턴된 표면패턴주기가 근접한 값을 가질 때 잘 정렬된 나노구조가 형성되지만, 블록공중합체와 두 호모폴리머의 혼합물을 사용할 경우에는 두 값이 차이가 나더라도 잘 정렬된 구조를 얻을 수 있다.

고분자 혼합물의 라멜라주기는 70 nm이지만 패턴의 주기가 60~80 nm 범위까지도 잘 정렬된 라멜라가 형성되었다. 이는 두 호모폴리머가 자발적으로 블록공중합체 라멜라 중심으로 이동하여 블록공중합체 라멜라 구조가 상대적으로 넓은 범위에서 결합없이 생성될 수 있도록 해 주기 때문이다. 일반적으로 꺾인 형태로 라멜라가 생성될 때는 꺾이는 부분에서 상대적으로 그 폭이 커지기 때문에 쉽게 결합이 생긴다. 하지만 두 종류의 호모폴리머를 섞은 블록공중합체를 사용하면, 꺾임에 따른 라멜라의 자유 에너지 소모가 최소화 됨으로써 그림 13과 같이 꺾인 부분에서도 결합이 거의 생기지 않는 나노구조를 제작할 수 있다.

### 3. 결 론

지금까지 본 총설을 통하여 top-down 방식과 bottom-up 방식을 융합하여 블록공중합체의 자기조립 나노구조를 제어하는 최근 연구 경향에 대하여 알아보았다. 자기조립이라는 bottom-up 방식의 나노기술은 수~수십 나노미터 크기의 패턴을 대면적에 병렬식 공정을 사용하여 저비용으로 제조할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있다. 그러나 이러한 자기조립 물질이 실제 소자공정에 도입되기 위해서는 결합이 없는 완벽한 나노구조를 제작하는 것이 무엇보다 중요하다. 산업 발전에 실질적으로 기여할 수 있는 블록공중합체 나노기술의 실현을 위해서 앞으로는 실제 반도체 디바이스 제작 공정과 친화성이 있는 공정을 개발하는 방향으로 더 많은 연구가 수행되어야 할 것이다.

### REFERENCES

1. T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, *Science* **290**, 2126 (2000).
2. W. A. Lopes and H. M. Jaeger, *Nature* **414**, 735 (2001).
3. M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, *Science* **276**, 1401 (1997).
4. R. R. Li, R. D. Dapkus, M. E. Thompson, W. G. Jeong, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1689 (2000).
5. J. Y. Cheng, C. A. Ross, V. Z.-H. Chan, E. L. Thomas, R. G. H. Lammertink, and G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **13**, 1174 (2001).
6. K. W. Guarini, C. T. Black, Y. Zhang, I. V. Babich, E. M. Sikorski, and L. M. Gignac, *IEEE International Electron*

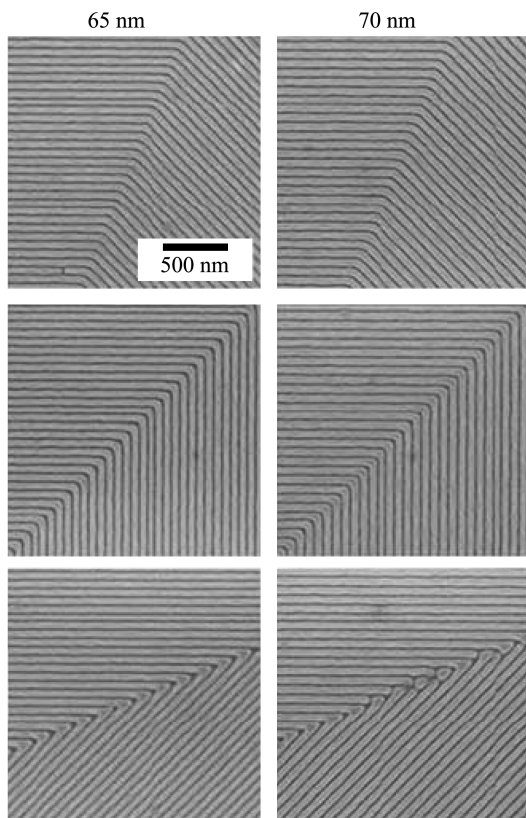


Fig. 13. Top-down SEM images of angled lamellae in a ternary PS-b-PMMA/PS/PMMA blend<sup>[10]</sup>.

- Devices Meeting Technical Digest*, pp. 541-544, IEEE, Piscataway, NJ (2003).
7. R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, *Adv. Mater.* **13**, 1152 (2001).
  8. D. Sundrani, S. B. Darling, and S. J. Sibener, *Nano Lett.* **4**, 273 (2004).
  9. S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Nature* **424**, 411 (2003).
  10. M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Science* **308**, 1442 (2005).
  11. L. Rockford, Y. Liu, P. Mansky, T. P. Russell, M. Yoon, and S. G. J. Mochrie, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2602 (1999).
  12. X. M. Yang, R. D. Peters, P. F. Nealey, H. H. Solak, and F. Cerina, *Macromolecules* **33**, 9575 (2000).
  13. J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, and G. Julius Vansco, *Adv. Mater.* **15**, 1599 (2003).
  14. V. P. Chuang, J. Y. Cheng, T. A. Savas, and C. A. Ross, *Nano Lett.* **6**, 2332 (2006).
  15. J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, and G. J. Vansco, *Adv. Mater.* **15**, 1599 (2003).
  16. J. Y. Cheng, A. M. Mayes, and C. A. Ross, *Nat. Mater.* **3**, 823 (2004).
  17. S. Matsuo, T. Fujine, K. Fukuda, S. Juodkazis, and H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4283 (2003).
  18. Y. Yin and Y. Xia, *Adv. Mater.* **14**, 605 (2002).
  19. C. T. Black, *IEEE Trans. Nanotechn.* **3**, 412 (2004).
  20. Y. H. La, E. W. Edwards, S. M. Park, and P. F. Nealey, *Nano Lett.* **5**, 1379 (2005).
  21. E. W. Edwards, M. F. Montague, H. H. Solak, C. J. Hawker, and P. F. Nealey, *Adv. Mater.* **16**, 1315 (2004).