

이광자 광중합의 윤곽선 스캐닝법에 의한 마이크로 입체형상 제작

박상후 · 임태우 · 이상호 · 양동열[†] · 공홍진* · 이광섭**
한국과학기술원 기계공학과, *한국과학기술원 물리학과,
**한남대학교 고분자공학과

(2004년 10월 9일 접수, 2005년 1월 20일 채택)

Fabrication of Microstructures Using Double Contour Scanning (DCS) Method by Two-Photon Polymerization

Sang Hu Park, Tae Woo Lim, Sang Ho Lee, Dong-Yol Yang[†], Hong Jin Kong*, and Kwang-Sup Lee**

Department of Mechanical Engineering, KAIST, Science Town, Daejeon 305-701, Korea

**Department of Physics, KAIST, Science Town, Daejeon 305-701, Korea*

***Department of Polymer Science and Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea*

(Received October 9, 2004; accepted January 20, 2005)

초록 : 본 연구는 수십 마이크로미터 크기의 임의의 3차원 형상제작을 위한 이광자 광중합에 의한 나노 입체 리소그래피(nano-stereolithography) 공정개발에 관한 것이다. 본 연구에서 제안한 공정은 3차원 CAD 파일을 이용하여 형상의 윤곽선을 고화시켜서 연속적으로 적층하여 구조물을 제작하는 공정으로 기존의 리소그래피 공정과 달리 복잡한 형상제작이 가능하다. 형상제작은 펄초 레이저를 이용하여 이광자 흡수 색소가 첨가된 아크릴레이트 계열의 단량체에 이광자 중합반응으로 제작하였으며 선 폭 정밀도는 150 nm 수준이었다. 이광자 광중합법으로 윤곽선을 고화시켜 셸(shell) 형태로 3차원 형상을 제작할 때에는 기계적 강성이 약하여 고화 후에 용매로 중합반응이 일어나지 않는 부분을 제거할 때 변형이 쉽게 발생하게 된다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고자 윤곽 셸 두께를 증가시켜 윤곽선을 중첩으로 제작하는 이중 윤곽선 스캐닝 방법(double contour scanning)을 시도하였으며 이를 통하여 제작된 형상의 강도가 향상됨을 확인할 수 있었다.

Abstract: A nano-stereolithography (NSL) apparatus has been developed for fabrication of microstructures with the resolution of 150 nanometers. In the NSL process, a complicated 3D structure can be fabricated by building layer by layer, so it does not require any sacrificial layer or any supporting structure. A laminated layer was fabricated by means of solidifying liquid-state monomers using two-photon absorption (TPA) which was induced by a femtosecond laser. When the fabrication of a 3D laminated structure was finished, unsolidified liquid-stage resins were removed to develop the fabricated structure by dropping several droplets of solvent, then the polymerized structure was only left on the glass substrate. A microstructure is fabricated by vector scanning method to save the fabrication time. The shell thickness of a structure is very thin within 200 nm, when it is fabricated by a single contour scanning (SCS) path. So, a fabricated structure can be deformed easily in the developing process. In this work, a double contour scanning (DCS) method was proposed to reinforce the strength of a shell typed structure, and a microcup was fabricated to show the usefulness of the developed NSL system and the DCS method.

Keywords: nano-stereolithography process, 3D microstructures, double contour scanning method, two-photon polymerization, femtosecond laser.

1. 서론

최근 나노기술(nanotechnology: NT)에 대한 집중적인 연구에 의하여 바이오, 차세대 반도체 및 디스플레이 산업 등에서 새로운 차원의 공정개발과 상품개발에 진전이 이루어지고 있다. 그 중에서도 특히 신개념의 상품개발에 응용될 수 있는 조정밀, 저비용 및 대량생산에 적합한 새로운 차원의 나노 공정기술은 매우 중

요하여 이에 대한 다각적인 연구의 필요성이 대두되고 있다. 이를 위하여 제시된 다양한 패터닝 기술 중 이광자 흡수 중합법을 이용한 나노 및 마이크로 형상제작 방법은 매우 유력한 차세대 패터닝 기술이 될 수 있어 최근 이 분야의 연구 열기가 매우 높아지고 있다.¹⁻⁹

현재 반도체 공정에 많이 활용되는 리소그래피 공정은 고가의 포토마스크(photomask)가 필수적으로 요구된다. 포토마스크를 사용하지 않고 직접적으로 패턴을 제작하는 방법으로는 전자빔 리소그래피(electron-beam lithography) 방법, 리소그래피 기반의 탐침

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: dyyang@kaist.ac.kr

(probe-tip) 공정,¹⁰ dip-pen nanolithography(DPN) 등이¹¹ 있다. 이러한 방법은 100 nm 이하의 높은 정밀도를 갖는 패턴의 제작이 가능하지만 장비가 매우 비싸거나 복잡한 형상의 3차원 패턴을 제작하기에는 어려운 문제점이 있다. 또한 높은 세장비(aspect ratio)를 얻기 위해서는 일반적으로 반응성 이온식각(reactive ion etching: RIE)과 같은 후속공정이 필요하다.

그러나 최근에 관심이 집중되고 있는 레이저를 이용한 이광자 흡수 광중합법은 높은 세장비를 가지는 패턴을 마스크 없이 직접적으로 제작이 가능하며¹² 또한 비트맵(bitmap) 형태의 그림파일을 이용하여 복잡한 패턴이나 그림을 200 nm 수준 이하의 정밀도로 복사가 가능하다.¹³ 이러한 복사공정의 응용사례로는 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)로 제작된 패턴을 이용하여 복제 몰드를 제작하고 이것을 이용하여 소프트 리소그래피(soft lithography)에 활용이 가능하며^{14,15} 또한 금속박막이나 다양한 기관에 직접적으로 패턴이 가능하도록 역방향 적층법(top-down reverse building)이 제안되었다.¹⁶

본 연구에서는 펄스 레이저에 의한 이광자 중합과정을 이용하여 단면의 윤곽선을 고화시키고 연속적으로 적층하여 수십 마이크로 크기의 3차원 형상을 제작하는 나노 입체 리소그래피(nano-stereolithography: NSL) 공정을 개발하였다. 또한 제작되는 형상의 강성을 높여 용매로 고화되지 않은 단량체를 제거할 때 발생하는 변형을 최소화 하도록 이중 윤곽선 스캐닝 방법을 개발하였다.

2. 이론

2.1 이광자 흡수에 의한 고화현상

이광자 흡수(two-photon absorption: TPA) 현상은 색소가 한 개의 광자를 받은 후 약 10⁻¹⁵ 초 이내에 다른 광자를 받아들여 광자에너지가 두 배로 큰 에너지로 흡수되는 현상을 말한다. 즉, 두 개의 광자를 거의 동시에 흡수하여 이광자 흡수 색소가 들뜬 상태가 되고 약간의 에너지를 소실한 후 흡수될 때의 파장보다 더 높은 파장을 가진 빛을 방출하고 바닥 상태로 돌아오는 현상을 말한다. 여기서 두 개의 광자를 흡수하기 위하여 양자역학적인 가상의 전이 상태(virtual transition state)가 존재한다.

Figure 1에는 이광자 흡수에 의하여 광반응성 수지가 고분자화될 때까지의 에너지 변환 과정을 나타낸 것이다. 이광자 흡수 색소가 두 개의 광자를 동시에 받아서 광 에너지를 방출하게 되면 이것을 광개시제(photoinitiator)가 흡수하여 전기적으로 들뜬 상태가 되고 일반적으로 10⁻⁶ 초 이내의 짧은 시간에 다음과 같은 3가지 형태로 분리된다. 첫째, 들뜬 상태에서 빛을 방출하여 다시 광개시제로 돌아오거나 둘째로 광경화수지 내에 존재하는 산소와 같은 소광 물질(quenching agent)과 반응하여 단량체와 결합능력을 상실하는 부분과 셋째로 라디칼로 변환되어 단량체와 결합을 하여 중합체로 진행되는 부분으로 나누어진다.

이광자 흡수현상은 레이저 강도의 제곱에 비례하여 일어나기 때문에 일반적으로 높은 피크 출력(peak power)을 가지는 레이저를 사용하며 이광자 흡수에 의한 고화현상이 발생할 확률은 레이저의 초점부 모든 영역에서 일정한 것이 아니고 초점부의 중심으로 갈수록 확률이 증가하게 된다. 본 연구에 사용된 Ti:sapphire 펄스 레이저의 경우 최대출력이 1 W, 펄스의 반복률이 80 MHz 이고 펄스 폭이 약 100 fs 이하이므로 펄스의 피크 출력을 계산해 보면 약 0.1 MW 급이 된다. 따라서 이광자 흡수현상에 의한 초점 크기

는 단일 광자 흡수의 경우와 달리 빔의 회절한계와 상관없이 분해능(resolution)을 빔의 파장크기 이하로 만들 수 있다.^{14,17}

2.2 최소 체적단위요소(Voxel) 크기에 대한 연구

나노 입체 리소그래피 공정에서 제작되는 형상의 분해능은 단위 복셀(voxel) 크기에 직접적인 연관이 있다. 따라서 최소의 복셀 크기를 얻는 것이 중요하며 복셀 형상은 레이저 초점부를 Figure 2와 같이 쌍곡선(hyperbola) 형태로 가정하여 구할 수 있다. Figure 2에서 점근선의 방정식에 의하여 각도 (θ)를 구하게 되면 식 (1)과 같이 된다. 이것을 수광각도(numerical aperture: NA) 수식에 대입하여 레이저 초점부 중심반경(ω_0)을 구하게 되면 식 (2)와 같이 표현된다.

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \tag{1}$$

$$\omega_0 = \frac{\lambda}{\pi \tan[\sin^{-1}(NA/n)]} \tag{2}$$

여기서 λ 는 레이저의 파장, n 은 레이저 초점부와 대물렌즈 사이의 매체의 굴절률을 나타낸 것이고 NA는 수광각도를 의미한다. 이것을 이용하여 기존에 구한 복셀 형상에 대한 수식에 대입하게 되면 수광각도로 표현되는 복셀의 형상변화를 식 (3), (4)와 같이 나타낼 수 있다.¹⁴

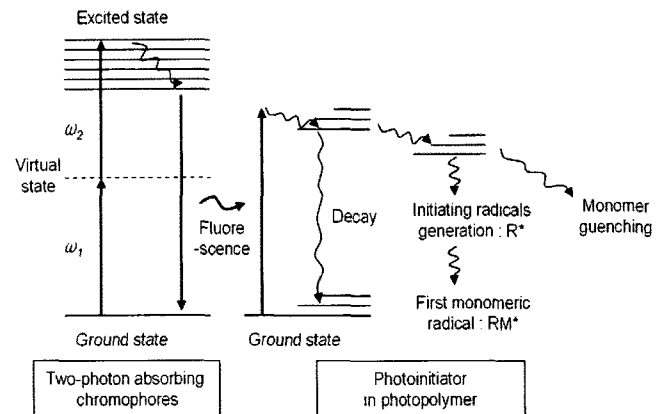


Figure 1. Schematic diagram of the transforming process of photon energy in two-photon polymerization.

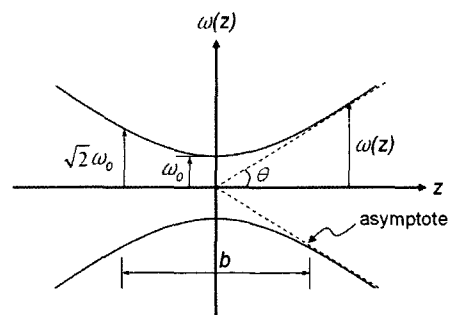


Figure 2. Schematic diagram of Gaussian beam shape at focused point.

$$d(P,t) = \omega_0 \left[\ln \left(\frac{4P^2 \cdot t}{\pi^2 \omega_0^4 \cdot E_{th}} \right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

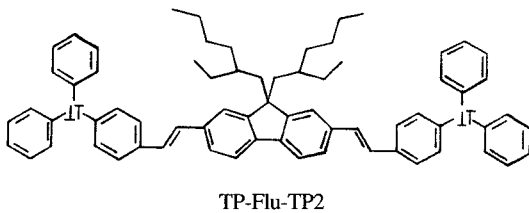
$$l(P,t) = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda} \left[\ln \left(\frac{4P^2 \cdot t}{\pi^2 \omega_0^4 \cdot E_{th}} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (4)$$

여기서 d 는 복셀의 직경, l 은 복셀의 길이, P 는 레이저 출력, t 는 조사시간, E_{th} 는 이광자 중합이 발생하는 임계 에너지를 나타낸다. 식 (2)~(4)에서 수광각도가 클수록 복셀의 길이는 복셀 직경이 작아지는 것에 비하여 더 크게 감소함을 알 수 있다. 따라서 단면 적층을 통하여 3차원 형상을 제작할 때 복셀 길이는 중요한 요소가 되므로 수광각도가 큰 대물렌즈를 사용하는 것이 유리하며 또한, 복셀의 형상을 최소화하기 위해서는 레이저의 출력과 조사시간을 최소로 줄이는 것이 중요함을 알 수 있다. 이러한 이론의 실증적인 실험도 Sun 등이¹⁸ 발표한 바 있다.

3. 실험

3.1 물질

이광자 흡수색소인 TP-Flu-TP2는 2,7-dibromo-9,9-diethylhexyl-9H-fluorene과 diphenyl(4-vinylphenyl) amine의 Heck 반응에 의하여 합성하였다.¹⁹ 이 색소의 분자구조를 보면 π -전자가 효과적으로 비편재화될 수 있는 동일 평면을 갖는 fluorene 중심체에 분자의 전자밀도를 높일 수 있는 전자주개인 triphenyl amine이 양말단에 결합되어 있으며 광반응성 수지에 잘 용해되도록 유연성이 높은 ethylhexyl기가 도입되어 있다.



이 색소의 양자효율은 fluorescein을 기준으로 하여 측정된 결과 0.78이었으며, 나노초 레이저를 이용하여 측정된 형광소실시간은 0.84 ns이었다. 또한 80 fs 레이저로 측정된 최대 이광자 흡수 횡단면 값은 740 nm에서 954 GM으로 평가되었다. 이광자 흡수 광중합을 위한 단량체는 일본합성 고무사의 우레탄 아크릴계 단량체와 올리고머가 혼합된 SCR 500 레진으로 이 레진에 0.1%(w/w)의 TP-Flu-TP2를 섞어 형상제작에 사용하였다. 흡수와 형광 스펙트럼을 분석한 결과 최대 흡수 및 형광 방출 파장은 411과 472 nm에서 각각 나타났다.¹⁴ 따라서 472 nm 파장을 갖는 빛이 방출될 때 레진 속에 있는 광개시제가 라디칼을 형성하여 활동성을 가진다. 여기서 800 nm 파장의 레이저 빔을 광경화 수지에 조사할 때 단일 광자 흡수에서는 고화가 되지 않고 이광자 흡수에 의해서만 개시제가 라디칼이 되어 아크릴계 수지가 중합됨으로써 고화가 일어나게 된다.

3.2 실험장치 구성

본 연구에서 개발한 나노 입체 리소그래피 공정은 광경화 수지를 이용하여 3차원 형상을 제작하는 공정으로 기존 2차원 패터닝을 위한 나노 복화공정을¹⁴ 개선한 것이다. Figure 3은 개발된 공정을 개략적으로 나타낸 것인데, 사용된 레이저는 80 fs 이하의 펄스 폭을 갖는 티타늄-사파이어 레이저(Ti:Sapphire mode-locked laser)이며, 레이저 빔의 x, y축의 제어는 갈바노 스캐너(galvano mirror)를 이용하여 1.2 nm 분해능을 가지도록 하였다. 또한 z축 방향에 대한 제어는 피에조 스테이지(piezoelectric stage)를 이용하여 적층 간격을 10 nm 수준으로 조절이 가능하도록 하였다. 또한 레이저 빔의 조사시간을 제어하기 위하여 갈바노 셔터와 핀홀(pin hole)을 결합하여 1 ms 수준까지 제어하도록 하였다. 여기서 셔터와 스캐너, z축 스테이지는 자체 개발한 프로그램에 의하여 제어하였다.

또한 대물렌즈(NA 1.25, $\times 100$)와 커버 글래스 사이에 수광각도를 높이기 위해 침적 오일(immersion oil)을 사용하였다. 제작되는 과정은 고배율 렌즈($\times 1000$)가 부착된 CCD 카메라를 이용하여 모니터링하였다. 2차원 평면 윤곽선 데이터에 따라 복셀을 연속적으로 생성하여 한 층을 제작하고 z축 방향으로 피에조 스테이지를 이용하여 적층 두께만큼 이동한 다음에 다시 다른 층을 제작하여 3차원 형태의 셀 구조를 만들게 된다. 이 때 복셀은 액상의 광반응성 수지가 이광자 흡수현상에 의하여 중합되어 생성된다.

Figure 4에는 나노 입체 리소그래피 공정의 형상제작 과정을 나타내었다. 액상 수지 속에서 광경화 반응으로 제작된 3차원 형상은 에탄올을 이용하여 쉽게 현상시킬 수 있다. 이때 에탄올의 과도한 유동으로 고화된 형상이 변형되지 않도록 주의할 필요가 있다.

3.3 이중 윤곽선 스캐닝 방법

본 연구에서는 2차원 단면을 제작할 때 제작시간을 단축하기 위하여 Figure 5(b)와 같이 레이저의 스캐닝 방식을 외곽선을 따라 생성하는 벡터 스캐닝(vector scanning) 방식을 이용하였다. 이러한 경우에 윤곽선의 선 폭이 레이저의 출력과 조사시간에 따라 약 150~250 nm 수준으로 나타나기 때문에 형상제작 이후에 에탄올로 고화되지 않은 단량체를 제거할 때, 에탄올의 유동에 의하여 제작된 형상이 변형될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 방지하기 위하여 이중 윤곽선 스캐닝 방법(double contour scanning method)을 적용하여 강성을 보장하도록 하였다. Figure 5(c)와 같이 3차원 CAD형상에서 구한 단면 데이터의 윤곽선에서 법선벡터(normal vector) 방향으로 100 nm만큼을 오프셋(offset)시켜서 윤곽선의 내

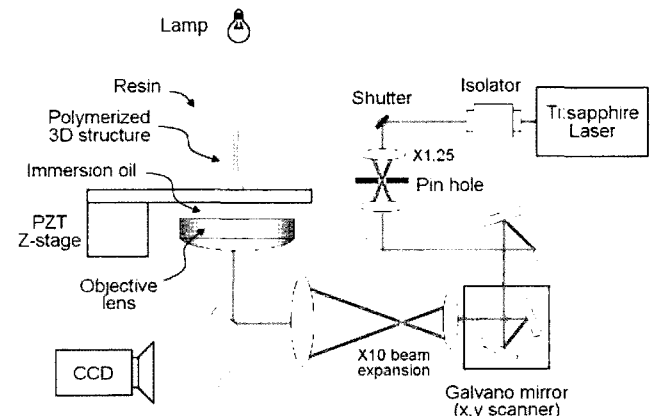


Figure 3. Schematic diagram of nano-stereolithography apparatus.

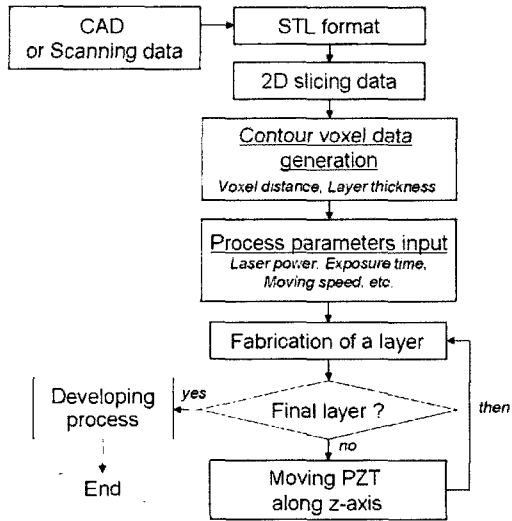


Figure 4. Schematic flowchart of nano-stereolithography process.

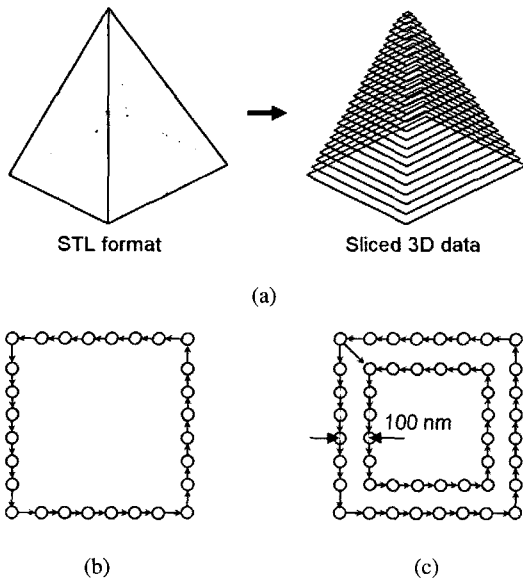


Figure 5. (a) Sliced 3D data obtained from STL formatted 3D data and comparison of (b) single contour scanning method with (c) double contour scanning method.

부에 다시 스캐닝 경로(loop)를 생성하도록 하였다. 따라서 제작되는 형상의 윤곽선 두께는 250~50 nm로 되어 단일 윤곽선 스캐닝 방법에 비하여 강성이 매우 향상될 것으로 판단된다.

4. 결과 및 토론

4.1 적층 단면의 정밀도 향상을 위한 연구

레이저의 출력과 조사시간에 따른 2차원 단면의 정밀도 변화를 알아보기 위하여 나노 입체 리소그래피 공정을 이용하여 선 폭 실험을 실시하였다. 레이저 출력은 편광판($\lambda/2$ plate)과 편광 프리즘을 이용하여 조절하였고, 대물렌즈로 유입되기 전의 출력을 서모파일(thermopile) 형의 상업용 파워모니터(power monitor)를 이용하여 측정하였다.

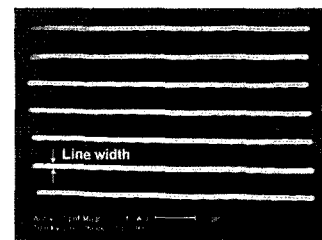
실험에 사용된 레이저 출력의 범위는 선의 패턴이 안정적으로 생성되는 90부터 30 mW씩 증가시키면서 240 mW까지로 하였다. 레이저의 조사시간은 편홀과 갈바노 서터를 이용하여 각 레이저 출력에 대하여 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0, 32.0 ms으로 변화시켰다. Figure 6(a)에는 레이저 출력 90 mW, 조사시간 1.5 ms 조건에서 제작된 선 패턴의 전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진을 나타낸 것이다.

선 폭 변화를 정확하게 평가하기 위하여 다양한 조건에서 제작된 선 패턴에서 측정점을 5군데로 하여 평균하였다. 또한 선 패턴은 Figure 6(b)와 같이 연속적으로 복셀을 겹치도록 하여 제작하게 되는데 복셀의 중심간 간격(voxel distance)은 약 18 nm로 동일하게 두었다. 조사시간을 일정하게 두고 레이저 출력에 따른 선 폭의 변화에 대한 실험결과를 Figure 7(a)에 나타내었는데 직선은 선형 최소 자승 근사법으로 표현한 것이다. Figure 7(a)의 결과에서 조사시간을 일정하게 하고 레이저의 출력을 증가시킬 때 선 폭의 변화가 거의 선형적으로 증가하며 조사시간을 변경하여도 유사한 경향이 발생함을 알 수 있다. 따라서, 레이저의 출력에 따라 선 폭의 변화가 지배적인 영향을 받는 것으로 판단된다. Figure 7(b)에는 레이저 출력이 일정할 때 조사시간을 변화시키면서 선 폭을 측정된 결과를 정리한 것인데 동일한 출력에서 조사시간이 증가할수록 전체적으로 선 폭도 같이 증가하지만 조사시간에 따라 선 폭이 선형적으로 변화하지는 않는다. 일정한 레이저 출력 조건에서 조사시간이 5 ms 이하 영역에서는 선 폭이 급격하게 변화하고 10 ms 이상으로 조사시간을 증가하여도 이광자 흡수 광중합되는 영역이 제한되어 일정 영역 이상으로 라디칼을 생성하지 못하기 때문에 선 폭 증가가 많지 않은 것으로 판단된다.

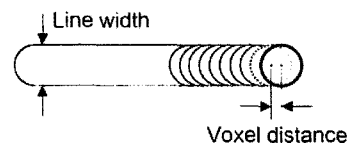
4.2 마이크로 3차원 형상제작

개발된 공정의 안정성을 검토하기 위하여 마이크로 포도주 잔을 제작하였다. 동일 형상을 단일 윤곽선 스캐닝 방법과 이중 윤곽선 스캐닝 방법을 각각 이용하여 제작한 뒤 제작된 형상의 강성을 비교해 보았다.

Figure 8에는 레이저 출력 120 mW, 조사시간 2 ms으로 제작된 폭 8.3 μm , 높이 9.8 μm 의 마이크로 포도주 잔의 형상을 나타내었다



(a)



(b)

Figure 6. (a) SEM image of fabricated line patterns with the conditions of laser power of 90 mW and exposure time of 1.5 ms and (b) schematic diagram of voxel distance.

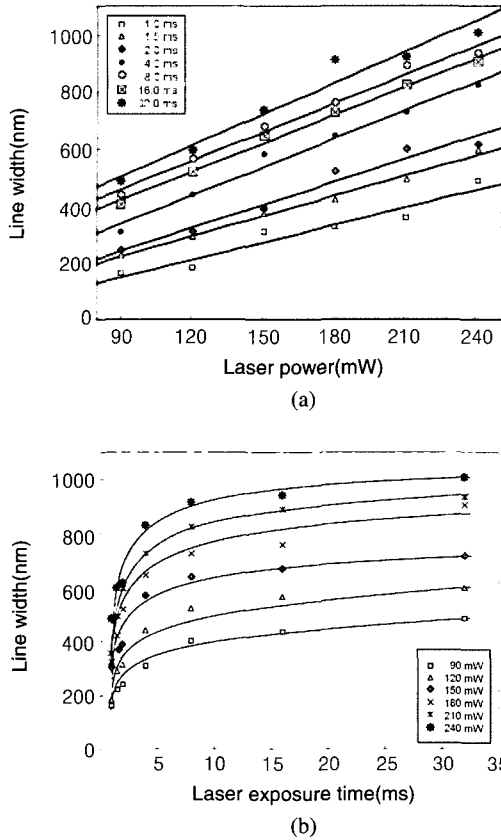


Figure 7. (a) Experimental results of variation line width according to laser power and (b) laser exposure time.

데 단일 윤곽선 스캐닝 방법에 의하여 제작된 것은 강성이 취약하여 에탄올로 고화되지 않은 단량체를 제거하는 현상단계에서 변형이 발생되었음을 보여준다. 그러나 이중 윤곽선 스캐닝에 의하여 제작된 형상은 어떠한 가시적인 변화없이 입력된 설계 형상과 일치함을 확인할 수 있었다.

따라서 이중 윤곽선 스캐닝에 의한 형상제작이 형상의 강성을 증대시켜 에탄올 유동에 의한 변형이 개선되었음을 알 수 있다.

5. 결론

본 연구를 통하여 마이크로 3차원 형상의 예제를 제작하고 다음과 같은 결론에 도달하였다.

- (1) 나노 입체 리소그래피 공정을 개발하여 임의의 3차원 형상을 적층방식을 이용하여 직접적으로 미세 패턴 및 구조물 제작이 가능하도록 하였다.
- (2) 이광자 광중합 이후 에탄올로 남아있는 단량체를 제거할 때 에탄올의 유동에 의하여 형상의 변형이 발생할 수 있는데 이러한 문제점을 해결하기 위하여 이중 윤곽선 스캐닝법을 제안하여 제작되는 형상의 강성을 증대시켰다.
- (3) 나노 입체 리소그래피 공정에서 선 폭은 레이저의 출력과 조사시간에 영향을 받으며 출력과 조사시간이 작을수록 최소 선 폭을 얻을 수 있었다. 또한 본 연구에서 레이저 출력 90 mW, 조사시간 1 ms의 조건에서 150 nm의 선 폭을 얻었다.

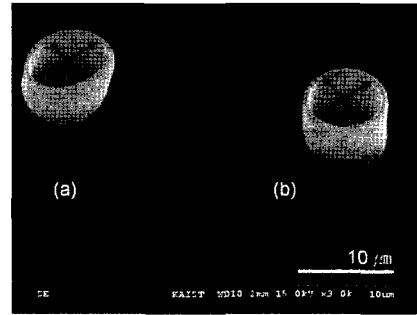


Figure 8. SEM image of microcup fabricated by (a) single contour scanning method and (b) double contour scanning method.

(4) 본 연구에서 개발된 공정을 이용하여 3차원 광 결정체 제작 등의 다양한 응용사례가 예상된다.

감사의 글 : 본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 나노 메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 관계자 분들께 감사드립니다. 또한 본 연구의 일원인 K.-S. Lee는 과학기술부 신기술융합사업단의 지원에 감사를 표합니다.

참고문헌

1. S. Maruo and S. Kawata, *J. Microelectromech. Syst.*, **7**, 411 (1998).
2. S. Kawata, H.B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, *Nature*, **412**, 697 (2001).
3. H. B. Sun, T. Takada, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3173 (2001).
4. H. B. Sun, T. Takada, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3673 (2002).
5. J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, and B.N. Chichkov, *Optics Lett.*, **28**, 301 (2003).
6. K. Kaneko, H. B. Sun, X. M. Duan, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2091 (2003).
7. H. B. Sun, M. Maeda, T. Takada, J. W. M. Chon, M. Gu, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 819 (2003).
8. S. H. Park, T. W. Lim, D. Y. Yang, S. W. Yi, and H. J. Kong, *The KSPE Autumn Meeting*, 424 (2003).
9. S. W. Yi, S. K. Lee, H. J. Kong, S. H. Park, C. G. Jeong, T. W. Lim, and D.Y. Yang, *Optical Society of Korea Summer Meeting*, 64 (2003).
10. D. E. Kim, I. H. Sung, W. S. Chang, and B. S. Shin, *Proc. of Korea-Japan Joint Symposium*, 27 (2003).
11. D. Richard, Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661 (1999).
12. E. Y. Pan, N. W. Pu, Y. P. Tong, and H. F. Yau, *Appl. Phys. B*, **77**, 485 (2003).
13. S. W. Yi, S. K. Lee, H. J. Kong, S. H. Park, T. W. Lim, D. Y. Yang, R. H. Kim, and K. S. Lee, *Proc. SPIE*, **5342**, 137 (2004).
14. S. H. Park, T. W. Lim, D. Y. Yang, H. J. Kong, and K.-S. Lee, *Polymer (Korea)*, **28**, 305 (2004).
15. S. H. Park, T. W. Lim, D.-Y. Yang, H. J. Kong, R.-H. Kim, and K.-S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, 1119 (2004).
16. S. H. Park, T. W. Lim, D. Y. Yang, and H. J. Kong, *J. KSPE*, **21**, 153 (2004).
17. S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, *Optics Lett.*, **22**, 132 (1997).
18. H.-B. Sun, T. Takada, M.-S. Kim, K.-S. Lee, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1104 (2003).
19. H. A. Dieck and R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1133 (1974).