

긴 레이저 조사방식에 의한 저밀도 이광자 광중합 영역을 이용한 Sub-100 nm 정밀도의 엠보싱 패턴제작

박상후*, 임태우*, 양동열#

Fabrication of Sub-100 nm Embossing Patterns using Weakly-Polymerized Region via Long-Exposure Technique (LET) in Two-Photon Polymerization

Sang Hu Park*, Tae Woo Lim* and Dong-Yol Yang#

ABSTRACT

A long-exposing technique (LET) has been conducted to create nanoscale patterns applicable to diverse micro-devices using two-photon polymerization (TPP). By the weakly-polymerized region via the LET, double-layered embossing patterns can be fabricated simply in a single step. The LET makes possible a voxel and its surrounding to be fully grown into more than 500 nm in lateral size and weakly-polymerized region (WPR), respectively. In the WPR, interconnecting ribs between voxels are generated, and they lead to the creation of double-layered dot patterns. Moreover, by controlling the distance between voxels, various shapes of interconnecting rib can be fabricated when the LET is applied. Various embossing patterns were fabricated to evaluate the usefulness of the proposed technique as a novel nanopatterning technique in TPP.

Key Words : Weakly-Polymerized Region (저밀도 광중합 영역), Two-Photon Absorbed Polymerization (이광자 흡수 고화), Femtosecond Laser (펨토초 레이저), Long-Exposure Technique (긴 조사방식)

1. 서론

최근 의료/바이오, 디스플레이, 정보저장장치 등의 다양한 분야에서 나노/마이크로 단위의 제작기술을 이용한 미세 구조물 제작에 대한 수요가 증가하고 있다. 이러한 극미세 형상은 주로 다양한 빔을 이용한 리소그래피 기반 공정으로 제작되고 있다. 또한 저비용 대량생산에 적합하도록 나노 임프린트 리소그래피 (nano-imprint lithography),¹ 소프트 리소그래피 (soft

lithography)² 공정이 개발되어 포토마스크 (photo-mask)나 고가의 빔을 사용하지 않고 나노급 정밀도를 가진 형상을 제작할 수도 있다.

현재까지 개발된 대부분의 나노/마이크로 형상제작 공정들은 100 nm 이하의 높은 정밀도를 갖는 패턴을 제작할 수 있지만 관련 장비와 몰드제작이 고가인 문제점이 있다. 또한, 3 차원의 복잡한 형상을 제작하기에는 어려운 문제점이 있다. 이광자 흡수 광중합 (two-photon polymerization) 현상을 이용한 나노 스테레오

☞ 접수일 2006년 6월 8일, 게재승인일 2006년 11월 2일

* 한국과학기술원 기계공학과 대학원

교신저자: 한국과학기술원 기계공학과

Email : dyyang@kaist.ac.kr, Tel. (042)869-3214

리소그래피 (nano-stereolithography) 공정은 빛의 회절한계 이하의 정밀도를 가지는 3 차원 형상을 적층방식으로 제작할 수 있는 유일한 공정으로 평가를 받고 있으며 최근 몇 년간 집중적으로 많은 연구가 진행되어 왔다.³⁻¹³ 따라서 차세대 극소형 바이오 유체소자 (bio-fluidic devices), 3 차원 광 부품 (photonic devices), 3 차원 광결정체 (photonic crystals) 등의 제작에 응용될 수 있다.

이광자 광중합 관련 최근 연구동향은 정밀도를 100 nm 이하 수준으로 향상시키는 방법에 대한 연구가 집중되고 있다. Radical quencher 를 이용하여 선폭 100 nm 수준을 제작한 연구결과가 발표되었으며,¹⁴ 패터닝 후에 O₂-plasma Ashing 공정을 이용하여 제작된 패턴을 60 nm 수준으로 정밀도를 향상시킨 연구도 보고되었다.⁵ 본 연구에서는 지금까지의 방법과는 달리 긴 레이저 조사방식 (long-exposure technique; LET)에서 발생하는 저밀도 광중합 영역 (weakly-polymerized region; WPR)을 이용하여 100 nm 이하의 정밀도를 가지는 나노 패턴을 제작하는 방법에 대하여 연구해 보았다. 또한 제안된 방법을 이용하여 다양한 형태를 가진 나노 엠보싱 (embossing) 패턴 제작이 가능함을 보였다. 제작된 패턴은 다양한 목적으로 활용될 수 있으며, 마이크로 렌즈배열, 빔 확산기 (beam diffuser), 소프트 리소그래피 공정에 사용되는 몰드를 제작하기 위한 마스터 패턴 (master pattern) 등으로 활용될 수 있다.

2. 복셀 생성에 대한 기초연구

2.1 이광자 흡수 광중합에 의한 복셀 생성

이광자 흡수 광중합은 단일 광자흡수와 달리 높은 광 세기를 가지는 빔을 레진 (photocurable resin)에 조사할 때 두 개의 광자를 10⁻¹⁵ sec 이내에서 흡수하여 광중합 반응이 일어나는 과정이다. 일반적으로 이러한 다광자 흡수의 효율 향상을 위하여 이광자 흡수 색소 (photosensitizer)를 레진 속에 혼합하여 사용하며, 본 연구에서는 이광자 흡수 색소로 TP-Flu-TP2 를 사용하였다. 이것은 2,7-dibromo-9,9- diethylhexyl-9H-fluorene 과 diphenyl(4-vinylphenyl) amine 의 Heck 반응에 의하여 합성하였다.¹⁵ 사용된 이광자 광중합 레진은 일본합성 고무 (JSR)에서 개발한 SCR500 레진이며, 주요 구성 성분은 우레탄 아크릴계 단량체 (urethane acrylate

monomer), 올리고머 (oligomer), 그리고 광개시제 (initiator) (2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morphoino-phenyl)-butanal-1 and 1-hydroxy- chrohexylphenyl-ketone)이다.

이광자 흡수에 의한 광중합 과정을 개략적으로 알아보면 이광자 흡수 색소가 두 개의 광자를 흡수하여 다시 특정한 파장 (본 연구에서는 470 nm) 을 가진 빛을 방출하면 이 빛을 레진 속에 있는 광 개시제 (initiator)가 두 개의 라디칼 (radical)로 화학적 분해가 일어난 뒤 단량체 (monomer)와 결합을 하여 연쇄 사슬반응 (chain reaction)으로 고분자 (polymer)로 진행하게 된다. 따라서 레이저의 조사량이 다른 경우 라디칼의 분포와 밀도가 달라져서 복셀의 크기도 변하게 된다. 이러한 복셀의 전체 크기와 형상은 레이저의 출력과 조사시간에 모두 영향을 받지만 복셀의 생성 메커니즘은 레이저 출력에 의한 출력제어 방식 (P-scheme)과 레이저 조사시간에 영향을 받는 조사시간 제어 (T-scheme) 방식으로 구별된다.³

레이저의 출력 세기에 따라 복셀의 폭 변화 보다는 길이방향의 성장에 더 기여를 하기 때문에 복셀의 세장비에 직접적인 영향을 준다. 이것은 이광자 흡수 현상이 레이저 출력의 제공에 비례하기 때문에 비선형적으로 발생하는 현상으로도 볼 수 있다. 또한, 레이저의 출력이 일정한 상태에서 조사시간을 증가시키는 경우 복셀의 등방향으로 부피 성장이 나타난다. 이러한 복셀의 성장 메커니즘은 조사시간 동안 지속적으로 광자 에너지가 들어가게 됨으로써 임계 빔세기 (critical beam-intensity) 영역 주변에 라디칼이 확산되어 복셀의 부피성장이 되는 것으로 판단된다. 따라서 레이저

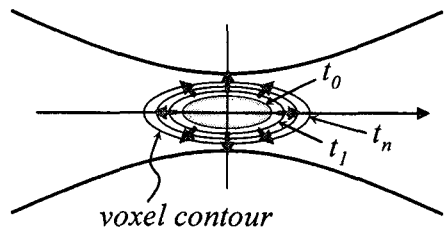


Fig. 1 Schematic illustration of the mechanism of beam growth depending on exposure time, t . ($t_0 < t_1 < \dots < t_n$)

조사시간을 길게 할 경우에 일정크기 내에서 복

셀의 단면 직경과 높이를 동시에 증가시킬 수 있다. Fig. 1 에는 빔 초점부근에서 조사시간의 증가에 따른 복셀의 부피 성장 메커니즘 (T-scheme)을 나타낸 것이다. 복셀의 직경과 높이는 식(1)과 (2)에 나타낸 것처럼 레이저 출력에 더 많은 영향을 받게 된다. 그러므로 레이저의 출력보다 조사시간을 정밀하게 조절함으로써 다양한 형태의 복셀을 만들 수 있다.

$$d(P, t) \propto [\ln(4P^2 \cdot t)]^{1/2} \quad (1)$$

$$l(P, t) \propto [(4P^2 \cdot t)^{1/2} - 1]^{1/2} \quad (2)$$

여기서 d 는 복셀의 직경 (광축 수직방향), l 은 복셀의 길이 (광축 방향), P 는 레이저 출력, t 는 조사시간을 나타낸 것이다. 복셀이 광중합에 의하여 생성될 때 Fig. 2 에 나타낸 것처럼 3 가지의 영역이 존재하게 된다; (i) 완전하게 고분자로 생성되는 부분, (ii) 저밀도 광중합이 생성된 영역, (iii) 광중합이 전혀 발생하지 않은 영역.³

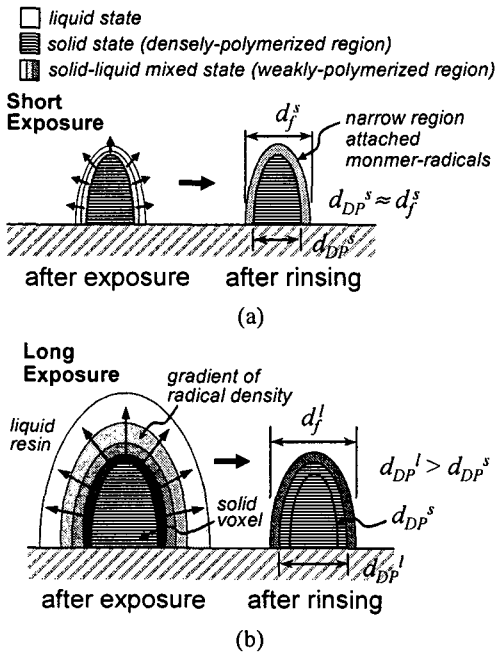


Fig. 2 Schematic illustration of voxel generation between (a) short-exposure and (b) long-exposure. Three different regions exist: fully (densely)-polymerized region, weakly-polymerized region, liquid state

조사시간이 짧은 경우 (Fig. 2(a)), 저밀도 광중합 영역 (WPR)이 작아지며, 이러한 영역은 단일 복셀의 경우 현상공정에서 제거가 되어 최종적인 복셀의 직경 (d_f^s)과 초기 생성된 복셀의 직경 (d_{DP}^s)이 거의 같게 된다. 하지만 조사시간이 길어지게 되면 라디칼의 확산에 의하여 고밀도 광중합 영역 (densely-polymerized region)과 저밀도 광중합 영역이 확대된다 (Fig. 2(b) 참조). 그러므로 제작되는 복셀의 크기가 조사시간에 따라 점차로 증가하게 되어 짧은 조사방식에 비하여 복셀의 직경이 커지게 된다 ($d_{DP}^s < d_{DP}^l$). 이때 저밀도 광중합 영역을 잘 이용하게 되면 다양한 엠보싱 패턴을 제작할 수 있다.

2.2 레이저 조사량에 따른 복셀의 단면변화

이광자 광중합을 이용한 패턴제작을 위하여 나노스테레오리소그래피 장치를 개발하였다. 사용된 레이저는 80 fs의 펄스 폭을 갖는 티타늄-사파이어 레이저이며, 작동주파수는 80 MHz, 파장은 780 nm 이었다. 레이저 빔의 x, y 축 제어는 1.2 nm 분해능을 갖는 갈바노 (Galvano) 스캐너를 이용하였으며, z 축 방향에 대한 정밀한 빔 제어를 위하여 압전 소자 스테이지 (piezoelectric stage)를 사용하였다. 또한 레이저 빔의 조사시간은 갈바노 셔터를 이용하여 1 ms 수준까지 제어가 가능하도록 하였다. 개발된 시스템으로 엠보싱 패턴을 제작하는 방법은 레이저를 단속적으로 on/off 시켜서 복셀을 생성시켜서 제작하도록 하였다 (pin-points scanning method). 따라서 복셀 개개의 형상을 제어할 수 있기 때문에 다양한 엠보싱 패턴제작이 가능하다.

Fig. 3 는 레이저 출력이 60~150 mW 일 때 조사시간에 따른 복셀의 직경변화를 나타낸 것이다. 조사시간이 매우 짧은 경우 복셀의 크기변화가 급격하게 변화하지만 조사시간이 1 sec 이상이 되는 경우 복셀의 단면증가가 매우 완만하게 일어나며 이것은 특정 레이저 세기 분포에서 광중합에 의한 복셀성장이 충분히 일어났다는 것을 의미한다. 즉, 특정 레이저 출력의 세기에서 레이저의 조사시간을 계속 증가한다 하더라도 광중합이 어느 수준 이상으로 더 진행하지 않고 수렴이 된다는 것이다. 레이저 출력이 60 ~ 150 mW 인 경우 복셀의 직경변화가 조사시간에 따라 370 ~ 870 nm 까지 다양하게 나타남을 알 수 있다. 또한, 이러한 완전 성장된 복셀을 이용하여 엠보싱 형상을 제작할 경우

안정된 패턴구현이 가능하다.

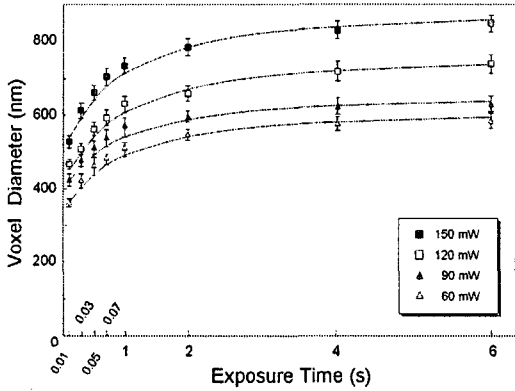


Fig. 3 Experimental results on the variation of voxel diameter depending on laser power and exposure time

이광자 광중합으로 패턴을 제작할 경우에 중요한 또 하나의 과제는 높은 정밀도를 확보하는 것이다. 그런데 Radical quencher 나 후속공정 없이 현재의 레진에서 집광성을 올리기 위하여 높은 개구수 (high numerical aperture)를 가지는 집광렌즈를 사용하고 레이저 출력과 조사시간을 정밀하게 조절하여도 선풍 100 nm 이하의 정밀도 확보는 상당히 어렵다. 따라서 본 연구에서는 이러한 정밀도의 문제점을 극복하기 위하여 저밀도 광중합 영역을 이용하여 100 nm 이하의 정밀도를 가지는 광중합된 패턴을 제작하는 방법을 제안하였으며, 그 유용성을 평가해 보았다.

3. 엠보싱 패턴 제작방법

3.1 엠보싱 패턴제작 메커니즘

나노 스테레오리소그래피 장치를 이용하여 엠보싱 패턴을 제작하는 과정을 Fig. 4 에 나타내었다. 공정변수로는 레이저 출력과 조사시간, 유리면 (substrate) 아래에서 광중합 반응이 일어나지 못한 복셀의 길이 (truncation amount) (Fig. 4 의 h 참조), 그리고 복셀간의 간격 등이 있다. 레이저 출력과 조사시간은 생성되는 복셀의 길이 방향과 폭 방향의 성장에 영향을 주며, 빔 초점의 위치에 따라 복셀의 높이를 조절할 수 있어 다양한 높이 방향의 크기를 가지는 복셀제작이 가능하다. 또한 복셀의 간격의 조절로 제작하는 엠보싱 패턴의 모양

을 변경할 수 있다 (Fig. 4 의 d_1, d_2).

패턴을 제작하기 위해서는 150 μm 두께를 가진 얇은 유리판 (cover glass) 면에 광경화 레진을 방울 형태로 떨어뜨린 다음 집광렌즈에 올려서 점조사 방식으로 제작하게 된다. 이때, 개구수 (numerical aperture) 향상과 굴절률 변화를 줄이기 위해서 위하여 렌즈와 유리판 사이에 이멀전 오일 (immersion oil, refractive index=1.51)을 넣어서 제작한다. 패턴생성이 완료되면 에탄올을 이용하여 광중합이 일어나지 않은 액상의 잔여 레진을 제거하여 패턴제작을 완성한다.

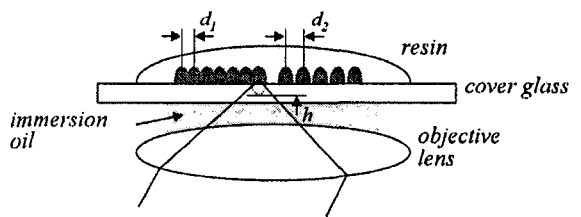


Fig. 4 Schematic diagram of the fabrication of embossing patterns on glass plate using a nano-stereolithography process. d_1 and d_2 are distances between voxels ($d_1 < d_2$), which affect the shape of embossing patterns. h is a truncation amount of a voxel under the glass plate

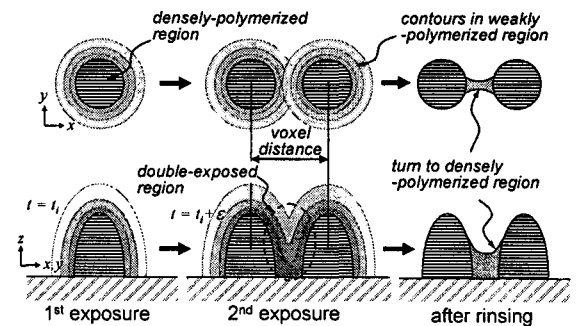


Fig. 5 Illustration of the creation of sub-100 nm nano patterns between two neighboring voxels. In the doubly exposed region turns to densely-polymerized region from weakly-polymerized region. This leads to the generation of sub-100 nm nano patterns

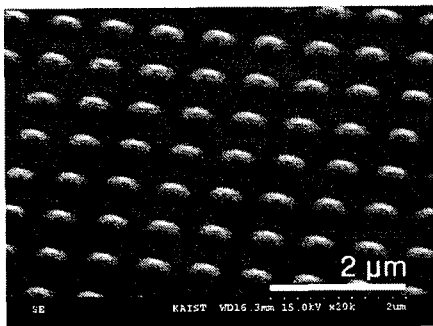
3.2 Sub-100 nm 패턴 생성 메커니즘

긴 레이저 조사방식의 이광자 광증합 공정에서 복셀의 주변에 존재하는 저밀도 광증합 영역을 이용하면 sub-100 nm 이하의 정밀도를 확보할 수 있다. 저밀도 광증합 영역은 초점부의 레이저 세기가 저밀도 영역에서 발생하므로 짧은 고분자 체인 길이를 가지는 형태로 되어 있다. 따라서 이 영역에 추가로 레이저를 조사하게 되면 긴 체인길이를 가지는 고분자로 변하게 되어 현상공정에서도 제거되지 않아 남아있게 되어 sub-100 nm 정밀도를 가지는 패턴이 생성 된다 (Fig. 5 참조).

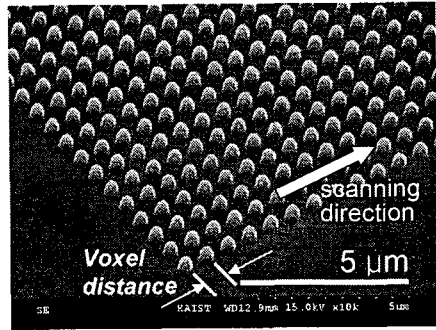
본 연구에서는 이러한 특성을 이용하여 긴 조사 방식에서 복셀 간격을 조절하여 저밀도 광증합 영역이 서로 중첩되는 량이 달라지는 것을 이용하여 다양한 형태의 패턴제작법을 제안하였다.

4. 다양한 엠보싱 패턴제작

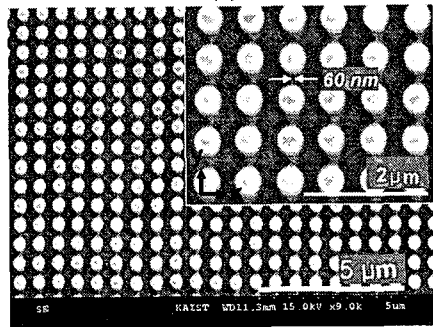
Fig. 6(a)~6(d)에는 제작된 엠보싱 패턴의 형상을 나타내었다. 제작조건에 따라 직경변화가 430 nm 에서 580 nm 까지 다양하게 나타났다. Fig. 6(a)의 경우 각각 레이저 출력 120 mW /조사시간 500 ms 으로 제작한 것이다. 이경우 패턴의 높이를 줄이기 위하여 레이저의 초점을 유리면 아래에 두어서 Fig. 4 의 h 값을 약 600 nm 로 두어 타원회전체인 복셀의 상부만 형성되도록 하여 제작한 것으로 직경이 약 510 nm 정도이며, 극미세 렌즈 배열 (micro-lens array)로도 활용이 가능하다. Fig. 6(b)~6(d)의 경우에는 각각 레이저 출력 90 mW /조사시간 60 ms 으로 제작한 것이며, 패턴 사이의 간격을 조절하여 연속적인 형태를 가지는 엠보싱 패턴을 제작한 사례이다.



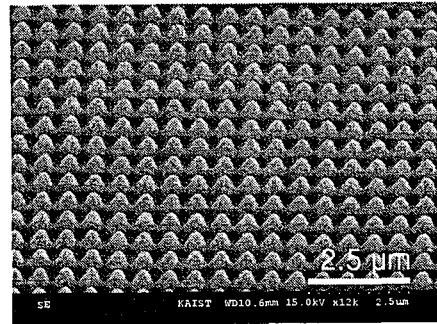
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6 (a-d) SEM images of various embossing patterns with various fabrication conditions; the distances between voxels from (b) to (d) are 750, 670, 600 nm, respectively. Insert in (c) is a magnified partial image of (c). The width of thin lines between voxels is about 60 nm

Fig. 6(b)는 복셀의 간격이 750 nm 인 경우이며, 복셀 주변에 생성된 저밀도 광증합 영역이 현상공정에서 모두 제거되어 각각의 복셀이 단독으로 생성된 것을 나타낸 것이다. 또한, Fig. 6(c)의 경우에는 제작되는 레이저 출력과 조사시간은 동일하지만 복셀의 간격을 670 nm 로 줄여서 제작한 사례

이다. 이러한 경우 빔의 진행방향에 따라 두 복셀 주변에 생성된 저밀도 광중합 영역이 겹쳐서 고밀도 광중합 영역으로 변환되어 약 60 nm 선폭의 패턴이 생성된 것을 나타낸 것이다. Fig. 6(d)의 경우 복셀의 간격을 600 nm 로 하여 제작한 것인데 중첩된 저밀도 광중합 영역의 증가로 복셀 사이가 서로 이어짐을 알 수 있다. 따라서 복셀의 간격을 조절하여 다양한 형태의 엠보싱 패턴을 제작할 수 있으며 sub-100 nm 의 정밀도 확보가 가능하다. 결과적으로 긴 조사방식에 의한 저밀도 광중합 영역과 복셀 간격을 조절하여 다양한 형태의 패턴제작이 가능함을 보였다.

된 패턴의 AFM 측정결과 복셀의 높이는 약 500 nm 이며, 중첩된 저밀도 광중합 영역에서 생성된 패턴은 높이가 약 200 nm 수준임을 알 수 있다. 따라서 긴 레이저 조사방식에 의한 저밀도 광중합 영역을 이용할 때 단일 공정으로 이중 높이를 가지는 패턴제작이 가능함을 보였다.

5. 결론

본 연구를 통하여 얻은 결과를 다음과 같이 정리하였다.

- (1) 이광자 광중합에 의하여 복셀을 제작할 경우 고밀도 광중합된 복셀 주변에 저밀도 광중합 영역이 존재하게 되고 조사시간을 길게 할 경우 라디칼의 확산에 의하여 이 영역이 증가하게 된다.
- (2) 저밀도 광중합 영역은 현상공정에서 에탄올에 녹아 제거되지만, 이웃한 복셀 주변에 있는 저밀도 광중합 영역과 중첩될 경우 고밀도 광중합 영역으로 전환되어 현상공정에서 제거되지 않고 패턴을 생성하게 된다.
- (3) 긴 레이저 조사방식을 이용할 경우 저밀도 광중합 영역을 이용하여 sub-100 nm 선폭의 패턴 정밀도를 얻을 수 있다.
- (4) 개발된 공정과 제안된 방법을 통하여 다양한 형태의 나노 엠보싱 패턴을 제작할 수 있으며, 빔 확산기, 마이크로 렌즈배열, 소수성 표면제작 등으로 활용 가능할 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 과학기술부 지원 나노원천기술개발 과제 (M10503000217-05M0300-21700)에 의하여 수행되었으며 관계자 분들께 감사드립니다.

참고문헌

1. Chou, S. Y., Keimel, C. and Gu, J., "Ultrafast and Direct Imprint of Nanostructures in Silicon," Nature, Vol. 417, No. 20, pp. 835-837, 2002.
2. Xia, Y. and Whitesides, G. M., "Soft lithography," Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 37, pp. 550-575, 1998.
3. Sun, H. B., Takada, K. and Kawata, S., "Scaling Laws of Voxels in Two-photon Photopolymerization

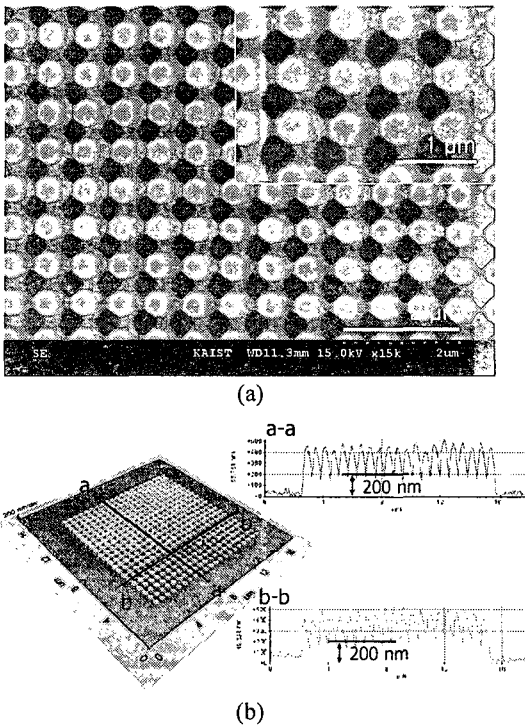


Fig. 7 (a) SEM image of a fabricated pattern under laser power of 100 mW and exposure time of 60 ms, and its magnified image (insert). (b) AFM image of (a)

저밀도 광중합 영역과 복셀 간격을 조절할 경우 Fig. 7 (a)와 7(b)에 나타낸 바와 같이 사각형 셀 구조물도 제작이 가능하다. 제작된 패턴은 레이저 출력 100 mW, 조사시간 60 ms 조건에서 복셀 간의 간격이 580 nm 인 경우에 만들어진 것이다. 제작

- Nanofabrication,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 6, pp. 1104-1106, 2003.
4. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y. and Kong, H. J., “Directly Nano-precision Feature Patterning on Thin metal Layer using Top-down Building Approach in nRP Process,” *J. of KSPE*, Vol. 21, No. 6, pp. 153-159, 2004.
 5. Park, S. H., Jeong, J. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Kim, K. D., Lee, K. S. and Kong, H. J., “Effective Fabrication of Three-dimensional Nano/microstructures in a Single Step,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, Paper No. 203105, 2006.
 6. Lim, T. W., Park, S. H., Yang, D. Y., Kong, H. J. and Lee, K. S., “Direct Single-layered Fabrication of 3D Concavo-convex Patterns in Nano-stereolithography,” *Appl. Phys. A*, Vol. 84, pp. 379-383, 2006.
 7. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Kong, H. J. and Lee, K. S., “Direct Laser Patterning on Opaque Substrate in Two-photon Polymerization,” *Macromol. Res.*, Vol. 14, No. 2, pp. 245-250, 2006.
 8. Park, S. H., Lee, S. H., Yang, D. Y., Kong, H. J. and Lee, K. S., “Subregional Slicing Method to Increase 3D Nanofabrication Efficiency in Two-photon Polymerization,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, Paper No. 154108, 2005.
 9. Lee, K. S., Yang, D. Y., Park, S. H., Kim, R. H., “Recent Developments in Two-photon Polymerization for 2D and 3D Microfabrications,” *Polym. Advan. Technol.*, Vol. 17, pp. 72-82, 2006.
 10. Pham, A. T., Lim, T. W., Park, S. H., Yang, D. Y., Lee, K. S. and Kim, D. P., “Three-dimensional SiCN Ceramic Structures Via Nano-stereolithography of Inorganic Polymer Photoresist,” *Adv. Func. Mater.*, Vol. 16, pp. 1235-1241, 2006.
 11. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Yi, S. W. and Kong, H. J., “Direct Fabrication of Micro-Patterns and Three-dimensional Structures using Nano Replication Printing (nRP) Process,” *Sensor. Mater.*, Vol. 17, No. 2, pp. 65-75, 2005.
 12. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Kong, H. J., Kim, K. S. and Lee, K. S., “Fabrication of Nano-precision PDMS Replica using Two-photon Photopolymerization and Vacuum Pressure Difference Technique,” *B. Korean Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 8, pp. 1119-1120, 2004.
 13. Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Yi, S. W., Kong, H. J. and Lee, K. S., “Direct Nano-patterning Methods Using Nonlinear Absorption in Photopolymerization Induced by a Femtosecond Laser,” *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, Vol. 14, No. 3, pp. 331-340, 2005.
 14. Takada, K., Sun, H. B. and Kawata, S., “Improved Spatial Resolution and Surface Roughness in Photopolymerization-based Laser Nanowriting,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, Paper No. 071122, 2005.
 15. Dieck, H. A. and Heck, R. F., “Organophosphine-Palladium Complexes as Catalysts for Vinylic Hydrogen Substitution Reactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 96, pp. 1133-1136, 1974.