

이광자 흡수 광환원 공정을 이용한 마이크로 금속형상 제작의 정밀화에 관한 연구

손 용* · 임태우* · 양동열† · Prabhakaran Prem** · 이광섭**
(2008년 3월 3일 접수, 2008년 8월 19일 수정, 2008년 8월 19일 심사완료)

Improvement of Metallic Micro-Structure Precision Employing Two-photon Induced Photoreduction Process

Yong Son, Tae Woo Lim, Dong-Yol Yang, Prem Prabhakaran and Kwang-Sup Lee

Key Words : Two-photon Induced Photoreduction(이광자 흡수 광환원 현상), Femtosecond Laser(펨토초 레이저), Metallic Microstructures(금속 마이크로 구조물)

Abstract

A two-photon induced photoreduction process suggests a possibility for fabricating complicated metallic microstructures which can be applied to 3-D micro-circuits and optical devices, etc. The process employs the photoreduction of silver ions in a metallic solution which is composed of metallic salt ($AgNO_3$) and water-soluble polymer ((poly(4-styrenesulfonate acid) 18wt. % in H_2O , $(C_8H_8O_3S)_n$). In this process, the improvement of the resolution and the uniformity of fabricated metallic structures are important issues. To address these problems, continuous forming window (CFW) is obtained from a parametric study on the conditions of laser power and scanning velocity and the direct seed generation (DSG) method is proposed. Silver nano particles are uniformly generated in a metallic solution through the DSG method, which enables the decrease of a laser power to trigger the photoreduction of silver ions as well as the increase of metal contents in a metallic solution. So the two-photon induced photoreduction property of a metallic solution is improved. Through this work, precise silver patterns are fabricated with a minimum line width of 400 nm.

1. 서론

최근 나노/마이크로 제작기술의 발달로 기능성 부품이나 제품이 점차 소형화, 집적화 되어 그 활용 범위가 바이오 산업에서 항공우주 산업까지 다양하게 확대되고 있다. 이러한 기능성 마이크로 부품 제작에는 일반적으로 고분자 재료가 많이 쓰이고 있으며, 고강성 및 내화학 성질이 필요한 부

분에 대해서는 세라믹 재료가 주로 쓰이고 있다. 특히 금속은 우수한 전기전도성으로 전자회로를 구성하는 재료로 쓰일 뿐만 아니라 나노/마이크로 크기로 작아짐에 따라 고굴절률 및 표면 플라즈몬 공명 현상 등의 우수한 광학적 성질을 지니게 되어 고효율 광학소자 등을 제작할 수 있는 재료로 그 활용가능 범위가 매우 넓다.⁽¹⁻³⁾

물리적 증착방법(physical vapor deposition; PVD), 화학적 증착방법(chemical vapor deposition; CVD), 전기도금(electroplating)은 금속 미세 패터닝을 할 수 있는 대표적인 공정으로서 대면적 고정밀 패터닝에 매우 유리하다. 최근에는 고집적, 고효율 3차원 광/전자 소자 제작을 위하여 반복적인 패터닝 공정과 식각(etching) 공정이 주로 이용되고 있

† 책임저자, 한국과학기술원 기계항공시스템학부
E-mail : dyyang.kaist.ac.kr

TEL : (042)350-3214 FAX : (042)350-5214

* 한국과학기술원 기계항공시스템학부

** 한남대학교 생명정보신소재공학과

지만, 제작할 형상이 복잡해짐에 따라 많은 공정이 반복되어야 하며 완전한 3 차원 마이크로 금속형상을 제작하기에는 어려움이 있다. 이에 따라 금속재료를 이용하여 3 차원 마이크로 회로소자 및 고기능성 광학소자를 제작할 수 있는 신개념 공정의 필요성이 대두되고 있다.

최근 광원의 회절한계를 극복하여 100 nm 급 정밀도를 지니고 3 차원 마이크로 형상제작에 유리한 이광자 흡수 현상(two-photon absorption)을 이용한 3 차원 미세형상 제작에 관한 연구가 진행되고 있다. 하지만 이광자 흡수 현상을 이용하여 고분자⁽⁴⁻⁶⁾ 및 세라믹⁽⁷⁾ 재료를 이용한 3 차원 미세형상 제작에 관한 연구는 많이 이루어진 반면 금속 재료를 이용한 연구는 최근에 이루어져 아직 초기단계에 있다.⁽⁸⁻¹⁰⁾

금속의 경우 이광자 흡수 광환원 현상(two-photon induced photoreduction)을 이용하여 원하는 위치에 금속이온을 환원시켜 3 차원 마이크로 금속형상을 제작할 수 있다. 기존의 이광자 흡수 광환원 현상을 이용한 3 차원 마이크로 금속형상 제작 방법으로는 크게 수용액 상태에서 금속이온을 환원시키는 방법^(11,12)과 금속이온 배열 향상을 위한 기능성 고분자를 이용하여 금속이온을 광환원시키는 두 가지 방법^(13,14)이 이용되고 있다. 수용액 상태에서 금속이온을 환원시키는 방법은 환원제의 역할과 열 발생에 대한 안정화 역할을 하는 물(H₂O)을 이용하며, 금속이온 수용액에 다른 물질이 포함되지 않아 순수한 금속만의 형상을 얻을 수 있다. 하지만 환원된 금속이 레이저에 의해 가열됨에 따라 금속이온 수용액 내부에 기포가 발생하기 쉬워 국부적인 광환원 결핍 현상이 일어나며 이에 따라 균일한 금속형상 제작이 어려운 단점이 있다. 금속이온 수용액에 기능성 고분자를 이용하는 방법은 금속이온을 금속 수용액 내에 균일하게 배열할 수 있으며 고상 상태에서 공정이 진행함에 따른 열 발생을 줄여 제작의 안정성을 높여 정밀한 마이크로 금속형상 제작에 유리하다. 하지만 미세한 열 발생에 의한 형상 왜곡 및 형상 정밀화에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 금속이온을 균일하게 배열시켜 주는 기능성 고분자를 포함한 금속이온 수용액을 이용한 이광자 흡수 광환원 공정의 정밀화를 위한 연구를 수행하였다. 이를 위해 레이저 출력, 스캐닝 속도 등 주요 공정변수에 대하여 균일한 금속형상을 제작할 수 있는 균일 제작조건(continuous fabrication window; CFW)을 도출 하였고 이광자 흡수 광환원 효율을 높이기 위한 금속이온 수용액의 초음파 가진을 통한 금속나노입자 생성방법(direct seed generation method; DSG)을 제안하여 마이크로 금속형상 제작에 대한 정밀도 개선을 수행하였다.

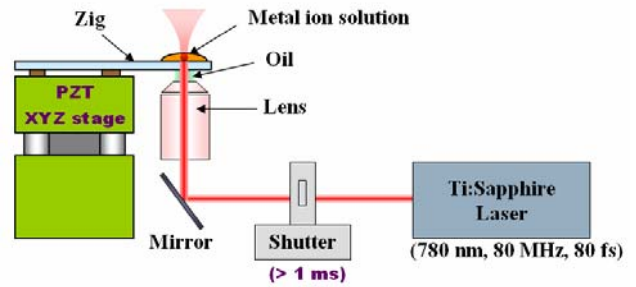


Fig. 1 Schematic diagram of the developed two-photon induced photoreduction system

2. 이광자 흡수 광환원 공정

2.1 이광자 흡수 광환원 공정 시스템

이광자 흡수 광환원 공정 시스템은 Fig. 1 과 같이 이광자 흡수 현상을 발생시키기 위해 광원으로 작동 주파수 80 MHz, 펄스 폭(pulse width) 80 fs 인 펨토초 레이저(femtosecond laser)를 사용하였고 옵티컬 셔터를 레이저 경로에 위치시켜 레이저의 on/off 를 제어 하였다. 레이저 빔의 위치는 고정시키고 시편의 3 축 위치 제어를 하기 위해 0.1 nm 의 정밀도(resolution)를 갖는 피에조 스테이지 (piezo stage) 를 사용 하였다. 정밀한 형상 제작을 위해 개구수 (numerical aperture)가 1.4 인 옵티컬 렌즈를 사용하여 레이저 빔의 초점 크기를 작게 만들었다. 시편은 150 μm 두께의 커버 글라스(cover glass) 위에 금속이온 수용액을 스핀코팅(spin coating)하여 만들었으며, 스핀코팅 되는 과정에서 일부 수분 증발과 함께 첨가된 고분자가 고상화 되어 금속 이온이 균일하게 배열된 시편을 만들 수 있다.

2.2 이광자 흡수 광환원 공정 재료

금속이온 수용액은 금속이온의 배열을 균일하게 해주며 자체 광경화 성질이 없는 고분자인 PSS ((poly(4-styrenesulfonique acid) 18wt. % in H₂O, (C₈H₈O₃S)_n))에 질산은 (AgNO₃)을 녹여 만든다. Fig. 2 는 이광자 흡수 광환원 공정에 의해 금속이온이 환원되어 마이크로 금속형상이 제작되는 과정을 나타낸 그림이다. 금속이온 수용액은 Fig. 2(a)와 같이 물에 녹아 음전하를 갖는 PSS 고분자와 양전하를 갖는 금속이온간의 정전기적 인력으로 금속이온이 균일하게 배열된 상태로 만들어 진다. 이러한 금속이온 수용액은 커버 글라스 위에 스핀코팅 되어 고상화 되며 레이저 조사에 따른 이광자 흡수 현상에 의해 Fig. 2(b)와 같이 물 분자가 전자 (electron)를 쉽게 내어줄 수 있는 라디칼(radical) 상태로 들뜨게(excited stat) 된다. 이렇게 물로부터 생성된 전자를 주변의 금속이온이 받아 금속입자

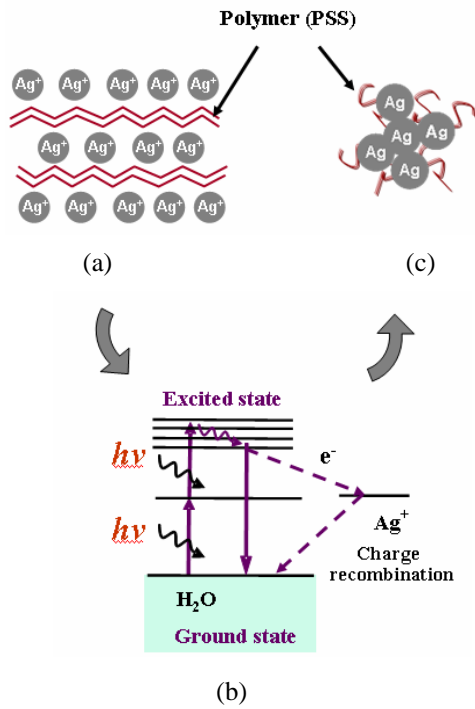
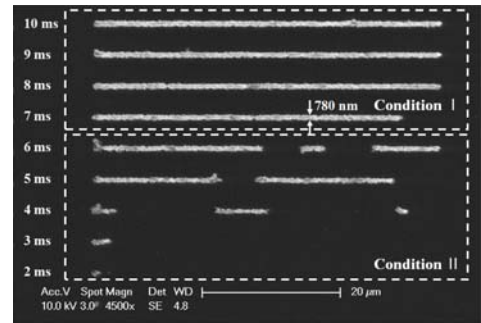


Fig. 2 Schematic illustration of a two-photon induced photoreduction process. (a) A metallic solution, (b) two-photon induced photoreduction process, electron transfer from the excited water to Ag^+ (c) generation and growth of silver particles with a polymer

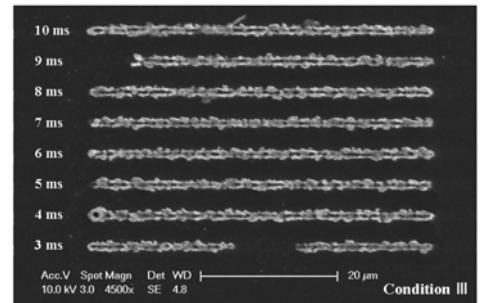
로 환원되며, 환원된 금속입자들은 서로 엉겨 붙어 Fig. 2(c)와 같이 금속형상을 이루게 된다. 이때 일부 PSS 고분자가 레이저 조사에 따른 열에 의해 경화되어 환원된 금속들 사이에 포함될 수 있다. 그러므로 제작된 금속형상의 금속함유량을 높이기 위해서는 금속이온 수용액 내의 금속이온 비율을 높일수록 유리하다. 하지만 금속이온 수용액 내에 일정 이상의 금속이온이 함유될 경우 시편제작 중 PSS의 고상화 과정에서 PSS와 결합하지 못하고 물에 녹아있는 금속 이온이 저절로 질산으로 석출되는 현상이 발생하여 이광자 흡수 현상이 발생하지 않으므로 본 연구에서는 금속이온 수용액이 질산은을 최대한 균일하게 혼합할 수 있는 1.5 M 농도의 금속이온 수용액을 사용하였다.

3. 이광자 흡수 광환원 공정변수 분석 및 균일 제작조건 도출

이광자 흡수 광환원 공정변수로는 레이저 출력과 레이저 스캐닝 속도를 들 수 있다. 여기서



(a)



(b)

Fig. 3 SEM images of lines fabricated using two-photon induced photoreduction process with various scanning velocity and variation of laser power (a) 80 mW, (condition I: fabrication condition of continuous lines, condition II: discontinuous lines), (b) 200 mW using the 1.5 M metallic solution (condition III: double lines)

스캐닝 속도는 안정적인 피에조 스테이지의 제어를 위해 단위 조사간격을 40 nm로 고정하고 단위 조사시간을 변화시켜 제어 하였다. 이러한 공정변수의 변화가 실제 이광자 흡수 광환원 공정을 이용한 마이크로 금속형상 제작에 어떠한 영향을 미치는지 실험을 통하여 알아보았다. Fig. 3은 1.5 M 금속이온 수용액을 이용하여 레이저 스캐닝 속도 (40 nm/1 ms ~ 40 nm/10 ms) 및 출력(80 mW, 200 mW)의 변화에 따라 제작된 금속 선형상을 나타낸 사진으로 Fig. 3(a)는 80 mW, Fig. 3(b)는 200 mW 출력에서 제작된 결과이다. 이와 같은 결과를 통해 레이저 조사조건이 적절한 condition I에서는 균일한 단일선이 제작되었으며 레이저 조사량이 불충분한 condition II에서는 일부만이 제작되었고 레이저 조사량이 과도한 condition III에 대해서는 이중선이 제작됨을 알 수 있다.

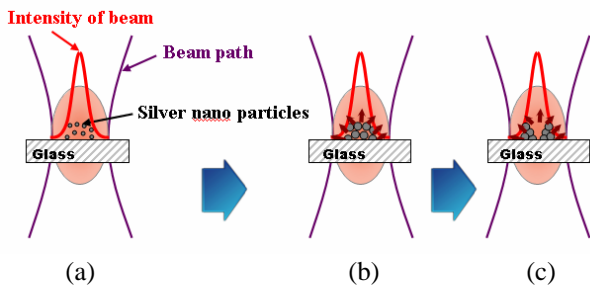


Fig. 4 Schematic illustration of the formation procedure of the double line. Metal particles were pushed out by thermal effects due to light absorption. (a) the formation of metal particles, (b) the thermal effect due to light absorption by metal particles, (c) the formation of the double line

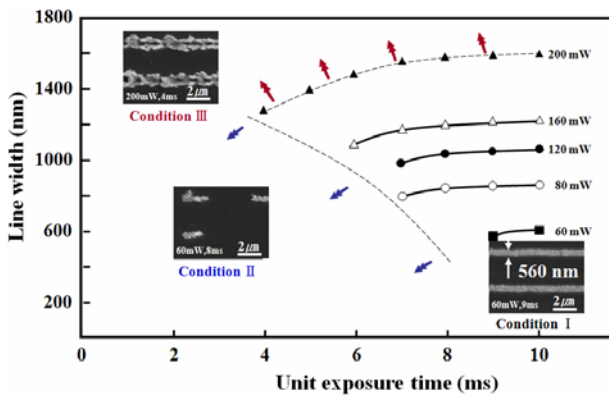


Fig. 5 Experimental results on the variation of line width depending on exposure time and laser power using the 1.5 M metallic solution

Fig. 4 는 이광자 흡수 광환원 과정 중 열 발생에 의해 금속 형상이 이중선으로 제작되는 과정을 나타낸 그림으로 Fig. 4(a)와 조사된 레이저에 의한 이광자 흡수 광환원 현상에 의해 금속 입자들이 환원되며, 이러한 금속입자들은 Fig. 4(b)와 같이 가우시안 빔(gaussian beam) 형태로 조사되는 레이저 빔을 흡수하여 빔 중앙부에 높은 열을 발생시킨다. 이러한 국부적인 열 발생은 물을 기화시키거나 금속이온 수용액에 포함되어 있는 PSS 를 분해하여 미세 기포를 생성하기 때문에 Fig. 4(c)와 같이 환원된 금속입자들이 레이저 초점 중심 양쪽으로 밀려나 이중선 형태로 형상이 제작되는 것이다. 그러므로 이광자 흡수 광환원 현상을 일으키면서 열발생을 최소화하기 위한 적절한 레이저 조

사 조건을 찾는 것이 중요하다.

Fig. 5 는 1.5 M 금속이온 수용액을 이용하여 레이저 스캐닝 속도(40 nm/1 ms ~ 40 nm/10 ms) 및 출력(60 mW ~ 200 mW)의 변화에 따라 제작된 마이크로 금속형상의 특성 및 선폭을 나타낸 그래프이다. 결과와 같이 균일한 금속 형상을 제작할 수 있는 조건인 condition I의 영역을 1.5 M 금속이온 수용액을 이용한 이광자 흡수 광환원 공정에 대한 CFW 로 도출 할 수 있으며, 이 영역에서의 최소 에너지 조건인 레이저 출력 60 mW, 단위 조사시간 9 ms 을 이용하여 최소 선폭 560 nm 인 균일한 금속선을 제작 할 수 있다.

4. 초음파 가진을 이용한 금속나노입자 생성을 통한 금속형상 제작 정밀화

이광자 흡수 광환원 공정을 이용한 마이크로 금속형상 제작의 정밀도를 향상시키기 위해 금속 나노입자를 금속이온 수용액에 포함시켜 이광자 흡수 광환원 효율을 높이는 것에 대한 연구가 이루어졌다.⁽¹⁵⁾ 이 경우 금속이온 수용액 내부에 금속입자를 고르게 분산시키기 위해 금속입자 표면을 고분자로 코팅 시키기 위한 분산제의 개발 및 이에 따른 금속이온의 함유량 향상에 대한 어려움이 있어 이에 대한 연구가 더 필요한 상태이다. 한편, 금속나노입자 생성 방법들 중 초음파 가진(ultrasonic sound waves radiation)을 이용하여 수용액 상태의 금속 이온을 환원시켜 간단하게 금속 나노입자를 생성하는 방법에 관한 연구가 있다.^(16,17)

이에 본 연구에서는 이광자 흡수 광환원 공정을 이용한 마이크로 금속형상제작 정밀화를 위하여 초음파 가진을 이용하여 금속이온 수용액 내부에 직접적으로 금속나노입자를 생성시키는(direct seed generation; DSG) 방법을 제안하였다. 이 방법을 이용하게 되면 인위적으로 분산제를 통해 금속 나노입자를 첨가할 필요 없이 금속이온 수용액 내부에 금속나노입자를 생성시킬 수 있으며 이렇게 생성된 금속나노입자는 이광자 흡수 광환원 효율을 높여 낮은 레이저 조사 조건에서 이광자 흡수 광환원을 가능하게 해주어 정밀한 마이크로 금속형상 제작에 유리하다. 금속이온 수용액 내부에 금속나노입자가 생성되는 원리는 초음파가진에 따른 공동현상(cavitation)의 발생으로 수용액 내부에 국부적인 마이크로 기포가 발생하며, 일정 크기 이상이 된 마이크로 기포는 파열(implosion)하여 최대

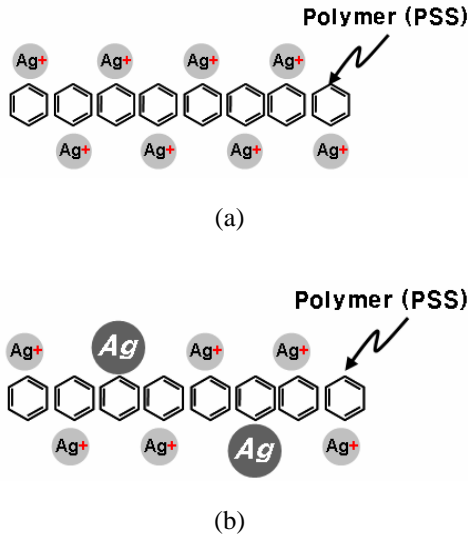


Fig. 6 Preparing the metallic solution with metal nanoparticles by sonication. (a) a metallic solution and (b) a metallic solution with ultrasonic sound treatment

5000 °C, 2000 atm 의 에너지를 발생한다. 이러한 에너지는 물 분자를 라디칼 상태로 분해하여 전자를 쉽게 내줄 수 있게 해주며 이렇게 생성된 전자에 의해 금속 이온이 국부적으로 환원되어 금속나노입자를 생성 하게 된다.

Fig. 6 은 초음파 가진을 통해 금속이온 수용액 내부에 금속나노입자가 생성되는 것을 나타낸 것으로 Fig. 6(a)는 PSS 에 의해 금속이온이 균일하게 배열된 금속이온 수용액의 상태를 나타내며 Fig. 6(b)는 DSG 방법에 의해 일부의 금속이온들이 환원되어 금속이온과 금속 나노입자가 같이 배열되어 있는 금속이온 수용액의 상태를 나타낸다. 이렇게 DSG 방법을 이용하면 금속이온 수용액 내부에 수 나노크기의 금속입자를 균일하게 생성할 수 있다. 또한 금속이온 수용액이 금속이온과 금속나노입자를 함께 함유하기 때문에 금속이온 수용액 내부에 포함되는 금속의 함유량을 증가시켜 2.0 M 농도의 금속이온 수용액을 사용할 수 있게 되어 제작된 금속 형상의 금속 함유량을 증가시킬 수 있다.

금속이온 수용액을 초음파 가진 하기 위해 물중탕 법을 이용하였으며 실험에 사용된 초음파 가진 장치는 Fisher. Scientific 사의 FS20H 모델로 사용된 주파수는 42 kHz 이다. 초음파 가진에 의한 금속나노입자 생성을 측정하기 위해 입도 분석을 하였다.

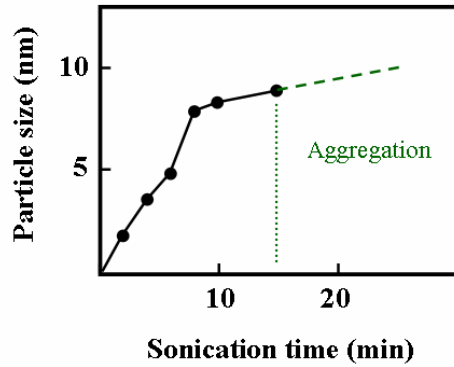


Fig. 7 Experimental results on the variation of particle size depending on ultrasonic sound waves radiation time for the 2.0 M metallic solution

입도 분석 실험 장치로는 Malvern Instruments 사의 Zetasizer Nano ZS 모델을 사용 하였으며 0.6 nm ~ 6 μm 크기의 입자를 측정할 수 있다. 입도 분석 실험은 초음파 가진을 통하여 최대 금속이온을 함유할 수 있는 2.0 M 금속이온 수용액을 갖고 수행 하였으며 초음파 가진 시간 변화(0 ~ 15 min)에 따른 금속 입자 생성 여부와 그 크기를 측정 하였다. Fig. 7 은 2.0 M 금속이온 수용액의 초음파 가진 시간에 따라 생성된 금속 입자의 크기를 측정한 결과이다. 초음파 가진에 의해 금속 나노입자가 생성 됨을 알 수 있으며 그 크기는 시간이 지남에 따라 조금씩 커짐을 알 수 있다. 초음파 가진 시간이 약 15 분 정도 되었을 때 환원된 금속 나노입자의 크기는 약 8 nm 까지 생성 됨을 알 수 있고 시간에 따라 생성된 금속 입자의 크기는 균일 함을 알 수 있다. 또한 15 분 이상의 시간에 대해서는 생성된 금속 입자들간 엉겨 붙음 (aggregation)이 일어나기 시작 하였으므로 금속이온 수용액 내부에 금속 나노입자를 균일하게 생성하는 조건은 초음파 가진 10 분을 가하여 약 8 nm 크기의 금속 입자를 생성 하도록 하였다.

이와 같이 DSG 방법을 이용한 금속 나노입자 생성 방법은 금속이온 수용액 내에 나노 크기의 금속 입자를 균일하게 생성할 수 있는 유리한 방법임을 확인 하였고, 이에 따른 이광자 흡수 광환원 공정을 이용한 금속형상 제작 실험을 수행하였다. Fig. 8 은 10 분 동안 초음파 가진을 가해 금속 나노입자를 생성시킨 2.0 M 금속이온 수용액을 이용하여 레이저 스캐닝 속도(40 nm / 1 ms ~ 40 nm / 10 ms) 및 레이저 출력(60 mW ~ 200 mW) 변화에 따라 제작된 금속형상의 제작특성 및 선폭을 나타낸 그래프이다. Fig. 5 의 결과와 비교하면 200 mW

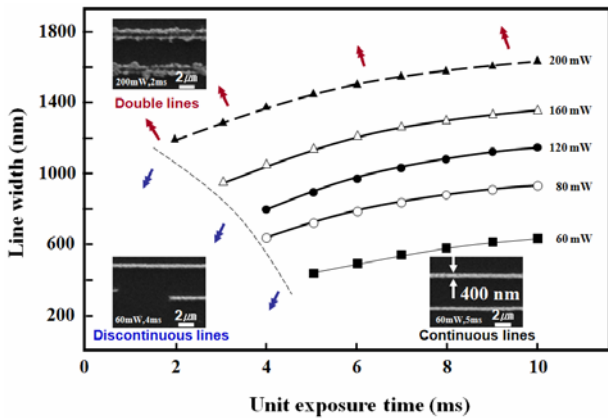


Fig. 8 Experimental results on the variation of line width depending on exposure time and laser power using the 2.0 M metallic solution with 10 min sonication

의 레이저 출력인 경우 모든 스캐닝 속도에 대해 이중 선으로 제작되는 것은 동일하지만 60 mW 출력에 대해서는 단위조사 시간이 7 ms 에서 5 ms 로 감소하여도 균일하게 제작됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 금속이온 수용액이 금속나노입자를 포함함에 따라 이광자 흡수 광환원 효율이 증가하여 더욱 낮은 레이저 에너지 조건에서도 균일한 금속 형상이 제작 가능함을 알려준다. 이 경우 최소 레이저 조사조건인 레이저 출력 60 mW, 단위 조사 시간 5 ms 에 대하여 최소 선폭 400 nm 인 균일한 금속선을 제작할 수 있다.

5. 금속형상 제작 예제

본 연구에서 도출한 이광자 흡수 광환원 공정 조건을 이용하여 정밀한 2 차원 마이크로 금속형상을 제작 하였다. Fig. 9는 세종어제훈민정음(世宗御製訓民正音)의 일부분을 이광자 흡수 광환원 공정을 이용하여 제작한 것으로 2.0 M 금속이온 수용액에 대하여 레이저 출력 60 mW, 스캐닝 속도 40 nm / 5 ms 조건을 이용하여 제작 하였다. 제작된 금속 형상의 전체 크기는 65 μm × 140 μm 로 약 6 μm 크기의 단어들로 구성되어 있다. 결과와 같이 정밀 마이크로 금속 형상 제작이 가능함을 알 수 있다.

6. 결론

본 연구에서는 이광자 흡수 광환원 공정을 이용한 마이크로 금속형상 제작공정에 있어 그 형상

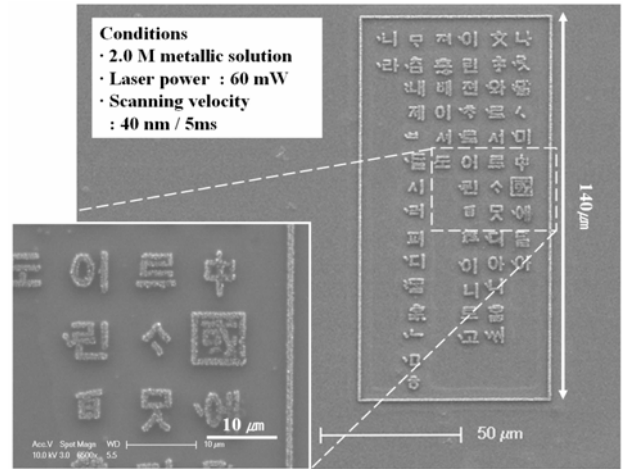


Fig. 9 SEM image of the micro Korean script fabricated by two-photon induced photoreduction process: laser power 60 mW, unit exposure time 5 ms, 2.0 M metallic solution

정밀도를 개선하기 위하여 균일하게 연결된 금속선을 제작할 수 있는 균일 제작영역(CFW)을 도출하였다. 또한 초음파 가진을 통한 금속이온 수용액 내부에 직접적으로 금속나노입자를 균일하게 생성시키는 DSG(direct seed generation) 방법을 제안하였다. 제안된 방법을 이용하여 이광자 흡수 광환원 효율 증가에 따른 최소 레이저 조사조건인 레이저 출력 60 mW, 단위 조사시간 5 ms 에 대하여 최소 선폭 400 nm 의 균일한 금속선을 제작 하였고 나노급 정밀도를 갖는 복잡한 2 차원 패턴을 제작할 수 있었다. 향후 본 공정을 응용한 다양한 2-D/3-D 형상 제작을 통하여 다양한 응용사례가 예상된다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 나노원천기술개발사업 (과제번호 M10503000217-05M0300-21700)의 과제 결과이며, 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다

참고문헌

- (1) Genack, A.Z., Garcia, N., 1991, "Observation of Photon Localization in a Three-Dimensional Disordered System," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 66, No. 16, pp. 2064~2067.
- (2) Sigalas, M.M., Chan, C.T., Ho, K.M., Soukoulis, C. M., 1995, "Metallic Photonic Band-Gap Materials," *Phys.*

- Rev. B*, Vol. 52, No. 16, pp. 11744~11751.
- (3) Pendry, J.B., 2000, "Negative Refraction Makes a Perfect Lens," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, No. 18, pp. 3966~3969.
- (4) Kawata, S., Sun, H.B., Tanaka, T., and Takada, K., 2001, "Finer Features for Functional Microdevices," *Nature*, Vol. 412, No. 16, pp. 697~698.
- (5) Serbin, J., Egbert, A., Ostendorf, A., and Chichkov, B.N., 2003, "Femtosecond Laser-Induced Two-Photon Polymerization of Inorganic Organic Hybrid Materials for Applications in Photonics," *Opt. Lett.*, Vol. 28, No. 5, pp. 301~303.
- (6) Yang, D.Y., Park, S.H., Lim, T.W., Kong, H.J., Yi, S.W., Yang, H.K., Lee, K.S., 2007, "Ultraprecise Micro-Reproduction of a Three-Dimensional Artistic Sculpture by Multipath Scanning Method in Two-photon Photopolymerization," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, No. 1, pp. 013113.
- (7) Pham, A.T., Kim, D.P., Lim, T.W., Park, S.H., Yang, D.Y., and Lee, K.S., 2006, "Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures via Nano-Stereolithography of Inorganic Polymer Photoresists," *Adv. Func. Mater.* Vol. 16, No. 9, pp. 1235~1241.
- (8) Wu, P.W., Cheng, W., Martini, I.B., Dunn, B., Schwartz, B.J., Yablonovitch, E., 2000, "Two-Photon Photographic Production of Three Dimensional Metallic Structures Within a Dielectric Matrix," *Adv. Mater.*, Vol. 12, No. 19, pp. 1438~1441.
- (9) Kaneko, K., Sun, H.B., Duan, X.M., Kawata, S., 2003, "Two-Photon Photoreduction of Metallic Nanoparticle Gratings in a Polymer Matrix," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 7, pp. 1426~1428.
- (10) Baldacchini, T., Pons, A.C., Pons, J., LaFratta, C., Fourkas, J., Sun, Y., Naughton, M., 2005, "Multiphoton Laser Direct Writing of Two-Dimensional Silver Structures," *Optics Express*, Vol. 13, No. 4, pp. 1275~1280.
- (11) Tanaka, T., Ishikawa, A., Kawata, S., 2006, "Two-Photon-Induced Reduction of Metal Ions for Fabricating Three-Dimensional Electrically Conductive Metallic Microstructure," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, No. 8, pp. 081107-1~081107-3.
- (12) Ishikawa, A., Tanaka, T., Kawata, S., 2006, "Improvement in the Reduction of Silver Ions in Aqueous Solution Using Two-Photon Sensitive Dye," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, No. 11, pp. 113102-1~113102-3.
- (13) Tosa, N., Bosson, J., Pierre, M., Rambaud, C., Bouriau, M., Vitrant, G., Stéphane, O., Astilean, S., Baldeck, P.L., 2006, "Optical Properties of Metallic Nanostructures Fabricated by Two-Photon Induced Photoreduction," *Proc. of SPIE*, Vol. 6195, pp. 619501-1~619501-8.
- (14) Vitrant, G., Bosson, J., Tosa, N., Rosenzweig, T., Stéphane, O., Astilean, S., Baldeck, P.L., 2007, "Observation of Optical Dispersion Effects in Metallic Nanostructures Fabricated by Laser Illumination of an Organic Polymer Matrix Doped with Metallic Salts," *Proc. of SPIE*, Vol. 6470, pp. 647000-1~647000-9.
- (15) Stellacci, F., Bauer, C.A., Friedrichsen, T.M., Wenseleers, W., Alain, V., Kuebler, S.M., Pond, S.J.K., Zhang, Y., Marder, S.R., Perry, J.W., 2002, "Laser and Electron-Beam Induced Growth of Nanoparticles for 2D and 3D Metal Patterning," *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 3, pp. 194-198.
- (16) Salkar, R.A., Jeevanandam, P., Aruna, S.T., Koltypin, Y., Gedanken, A., 1999, "The Sonochemical Preparation of Amorphous Silver Nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, Vol. 9, No. 6, pp. 1333~1335.
- (17) Yin, Y., Li, Z.Y., Zhong, Z., Gates, B., Xia, Y., Venkateswaran, S., 2002, "Synthesis and Characterization of Stable Aqueous Dispersions of Silver Nanoparticles Through the Tollens Process," *J. Mater. Chem.*, Vol. 12, No. 3, pp. 522~527.