

## 알루미나 형틀을 이용한 서로 다른 직경을 갖는 모양을 가진 탄소나노튜브의 합성

임완순 · 조유석 · 최규석 · 김도진<sup>†</sup>  
충남대학교 재료공학과 나노재료응용실험실

### Synthesis of Stepped Carbon Nanotubes in Anodic Aluminum Oxide Templates

Wan-soon Im, You-suk Cho, Gyu seok Choi and Dojin Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Science & Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 Korea

(2004년 5월 28일 받음, 2004년 9월 8일 최종수정본 받음)

**Abstract** Anodic aluminum oxide (AAO) with pores of various diameter, density, and thickness values was obtained through control of the anodization parameters including voltage, temperature, pore widening time, anodization time, etc. The pore diameter was controlled by a pore widening in an etchant, and alumina templates having stepped nano-channels were fabricated by repetition of anodization and pore widening processes. Stepped carbon nanotubes (CNTs) were then grown on the stepped AAO templates by pyrolysis of acetylene without using the catalyst. High-resolution transmission electron microscopy images revealed that CNTs have a multi-wall structure made of graphite flakes of several nm sizes. The current-voltage characteristic of the stepped and linear CNTs were also examined.

**Key words** anodic aluminum oxide, template, carbon nanotube.

### 1. 서 론

탄소 나노튜브는 나노 소자로서의 잠재적인 응용가능성과 우수한 특성 때문에 많은 연구가 수행되고 있다. 탄소 나노튜브는 우수한 물리적, 화학적 안정성, 높은 열, 전기 전도도 그리고 일차원적인 양자 도선의 특성 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 탄소 나노튜브의 모양, 밀도, 길이, 직경 등의 특성 제어 방법에 관한 연구 결과는 매우 미비하며, 탄소 나노튜브의 물성 제어 방법도 아직은 명확하게 밝혀지지 않은 상태이다. 이를 해결하기 위한 많은 연구가 진행 중에 있으며, 최근 들어 나노 크기의 세공을 가지는 알루미나 형틀을 이용한 탄소 나노튜브를 합성하는 방법이 개발되어 특성을 제어할 수 있는 방법으로 널리 연구 되고 있다.<sup>1,2)</sup>

알루미나를 이용한 양극산화법은 나노 크기의 세공들이 육각형의 벌집 구조로 균일하게 배열된 형틀을 쉽게 제작할 수 있는 방법으로, 이러한 제작된 형틀을 이용하면 세공을 모양을 따라서 탄소 나노튜브<sup>3)</sup>나 나노 와이어<sup>4,5)</sup>가 형성되기 때문에 알루미나 형틀의 특성을 조절함으로써 그들의 직경, 길이, 밀도 등을 쉽게 제어할 수

있다. 알루미나를 이용한 양극산화법은 반응전압, 온도, 시간, 세공의 식각 등을 조절함으로써 세공의 크기, 밀도, 두께를 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.<sup>6-10)</sup> 양극산화시에 알루미나 형틀의 모양 형성에 영향을 주는 여러가지 변수를 제어함으로써 독특한 모양을 가진 알루미나 형틀을 제작할 수 있는데, 본 연구에서는 양극산화공정과 세공의 식각공정을 반복함으로써 직경이 다른 두께 혹은 세개의 채널이 연결된 형태의 알루미나 형틀을 제작하였다.

알루미나 형틀의 탄소 나노튜브 합성을 위한 형틀 제공에 대한 실험적 결과는 보고 되었으며,<sup>11)</sup> 이를 이용하여 균일한 배열을 가진 고밀도의 탄소 나노튜브를 합성하고 있다. 알루미나 형틀에서 합성된 튜브들은 균일한 직경을 가지고 개개의 튜브들이 서로 독립적으로 떨어져 있는 특성을 나타낸다.<sup>12-14)</sup> 본 연구에서는 서로 다른 직경을 갖는 세공들로 이루어진 알루미나 형틀을 제작하고, 이를 이용하여 서로 다른 직경을 가진 두께 또는 그상의 튜브들이 단차를 두고 연결되어 있는 형태의 탄소 나노튜브를 합성하였다. 다중벽, 단일벽 구조를 가진 탄소 나노튜브의 전기적 특성에 대한 연구는 활발히 진행되고 있으며, 직경, 결합 등에 의한 전기적 특성 변화에 대한 결과들이 보고 되고 있다.<sup>15-17)</sup> 그러나 탄소 나

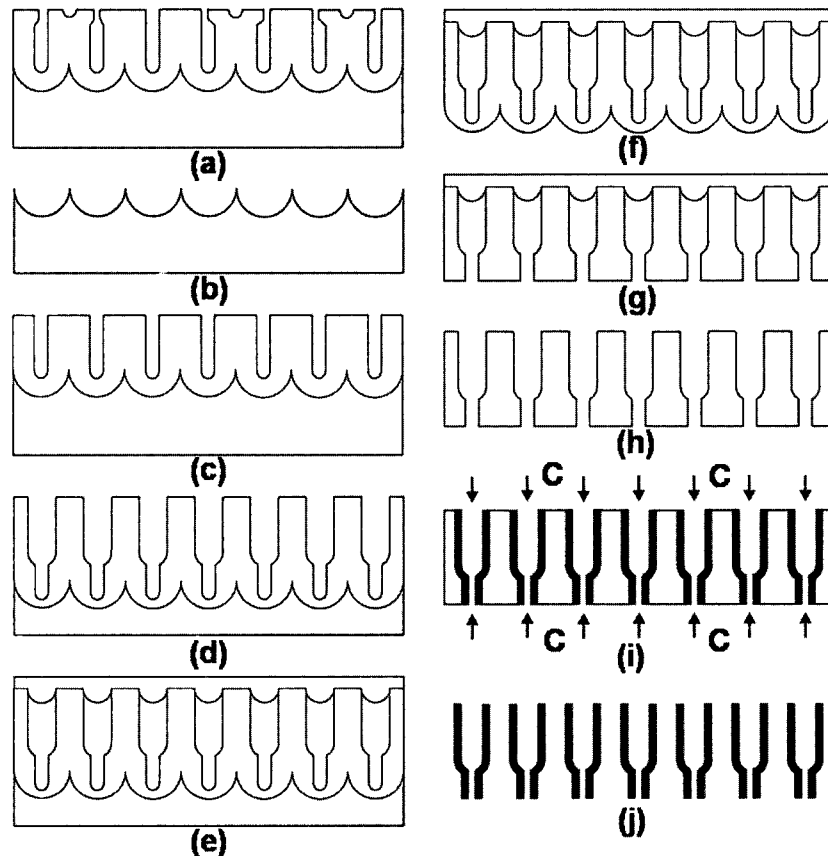
<sup>†</sup>E-Mail : Dojin@cnu.ac.kr

노튜브는 자기조립에 의해 형성되므로 합성시에 형상의 제어가 어려워서 직경이 다른 두개의 튜브가 연결되어 형성된 접합에 의한 전기적 특성 변화에 대한 연구는 아직 기초 단계의 수준에 머물러 있다. 알루미나 형틀을 이용하여 직경이 일정한 탄소 나노튜브와 직경이 다른 두개의 튜브의 접합을 가진 탄소 나노튜브를 성공적으로 합성하고, 두 종류의 탄소 나노튜브의 전기적 특성 분석를 통해서, 접합 부분에서 형성된 결합이 전기적 특성에 미치는 영향에 대한 고찰을 시도하였다. 탄소 나노튜브의 구조적 특성은 Raman, 고분해능 투과전자현미경 분석을 통하여 측정하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 양극산화와 세공 식각공정의 반복을 통해 서로 다른 크기의 직경을 갖는 세공으로 이루어진 알루미나 형틀을 제작하였으며, 촉매 금속없이 알루미나 형틀을 이용하여 열화학 기상 증착법으로 탄소 나노튜브를

합성하였다. 우선 전처리 공정으로서 알루미늄 판 (99.6%, 0.2 mm thickness)을 trichloroethylene, 아세톤, 메탄올에서 세척 후에 500°C, H<sub>2</sub> 분위기에서 3시간 동안 열처리를 하였다. 그리고 깨끗한 표면을 얻기 위해 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):물(H<sub>2</sub>O) = 2:2:3의 용액에서 전해 연마를 실시하였다. 양극산화 공정의 실험조건은 0.3 M 옥살산(oxalic acid) 용액에서 일정한 전압 45 V를 가해 주었으며, 이때 용액의 온도는 10°C를 유지하면서 5시간 동안 실시하였다(Fig. 1(a)). 형성된 알루미나 층을 6 wt% 인산(phosphoric acid)과 1.8 wt% 크롬산(chromic acid) 혼합 용액에서 60°C를 유지하면서 20시간 동안 식각하였다(Fig. 1(b)). 1차 양극산화 공정을 통하여 형성된 알루미나를 제거하고 난 후, 알루미늄의 표면은 규칙적인 굴곡을 가지게 되며, 이러한 표면의 굴곡들은 2차 양극산화에서 알루미나 층의 형성에 있어서 seed 역할을 한다. 시편을 다시 2차 양극산화를 1차 양극산화와 동일한 조건에서 1시간 동안 수행하였을 때 형성된 알루미나 층은 규칙적으로 배열된 세공을 가지게 된다(Fig.



**Fig. 1.** Schematic diagrams of the process for the fabrication of the stepped-AAO template and CNTs : (a) formation of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer by the 1st anodization, (b) removal of the porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer, (c) formation of highly ordered porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the 2nd anodization, (d) fabrication of a stepped-AAO template by the 3rd anodization after pore widening process, (e) coating of a paraffin wax protection layer, (f) removal of the Al layer, (g) removal of the barrier layer, (h) removal of the protection layer, (i) synthesis of CNTs by the chemical vapor deposition method, and (j) dissolution of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer in an etchant.

1(c)). 형성된 알루미늄 층을 0.1 M 인산에서 40분간 식각 공정을 수행한 후 다시 2차 양극산화와 같은 조건에서 1시간 동안 양극산화를 수행한다(Fig. 1(d)). 이후 공정은 세공이 위 아래로 뚫려 있는 형태를 갖는 막을 형성하기 위한 공정으로, 먼저 알루미늄을 제거 후에 남겨지는 얇고 깨지기 쉬운 알루미늄 층을 보호하기 위하여 알루미늄 위에 paraffin wax를 입힌다(Fig. 1(e)). Paraffin wax는 내식성이 좋고, 코팅이 용이하며, 제거하기가 쉬워 알루미늄 층의 보호층으로서 효과적으로 작용하였다. 이 시편을  $\text{HgCl}_2$  용액에서 2시간 동안 알루미늄을 제거한다(Fig. 1(f)). 알루미늄이 완전히 제거되면 1M의 인산에서 40분간 알루미늄 바닥면의 알루미늄층인 장벽층을 제거한다(Fig. 1(g)). 마지막으로 paraffin wax를 제거하게 되면 위 아래가 모두 뚫리고, 직경이 다른 두개의 세공이 연결된 알루미늄 형틀이 만들어진다(Fig. 1(h)). 이렇게 만들어진 독특한 모양을 가진 알루미늄 형틀을 이용하여 탄소 나노튜브를 합성하였다.

탄소 나노튜브는 열기상 화학 증착법을 이용하여 합성하였다.<sup>18)</sup> 양극산화법에 의해 만들어진 알루미늄 형틀을 튜브 로에 삽입하고 질소 가스를 흘려준다. 질소 가스를 대기압까지 채우고 온도를 700°C, 900°C까지 로의 온도를 상승시킨다. 온도가 700°C, 900°C가 되면,  $\text{C}_2\text{H}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 를 각각 30 sccm, 60 sccm을 흘려주면서 1시간 동안 탄소 나노튜브를 성장 시킨다(Fig. 1(i)). 마지막으로 6 wt%

인산(phosphoric acid)과 1.8 wt% 크롬산(chromic acid) 용액에서 10시간 동안 알루미늄 형틀을 제거함으로써 위 아래가 모두 뚫리고 직경이 다른 튜브가 자연스럽게 연결된 모양을 가진 탄소 나노튜브를 얻었다(Fig. 1(j)).

### 3. 결과 및 고찰

양극산화법을 이용한 알루미늄 형틀은 세공들의 상호 작용에 의해 고밀도의 나노 크기의 세공들이 일정한 배열을 이루며, 양극산화시에 공정 조건을 조절함으로써 나노 크기의 세공을 쉽게 제어할 수 있다. 양극산화 후에 세공은 약 10 nm의 직경을 가지게 되고, 공정후 식각액에 의한 세공의 식각으로 직경을 제어할 수 있다. 본 연구에서는 세공의 식각과 양극산화를 반복함으로써 다른 크기의 직경을 갖는 알루미늄 형틀을 제작하였다. Fig. 2.는 양극산화와 세공 식각공정에 의해 형성된 알루미늄 형틀을 보여준다. Fig. 2(a,b)는 하나의 채널을 갖는 알루미늄 형틀의 위, 아래 부분이며, 약 100 nm의 직경과  $\sim 10^8$  pores/cm<sup>2</sup>의 밀도를 가지는 세공들이 일정한 모양을 가지고 균일하게 배열되어 있음을 관찰할 수 있다. 일정한 배열을 이룬 부분들 사이의 영역은 결정립계에 의해 구분되고 이러한 영역에서는 세공의 형태가 완전한 구형을 이루지 못하고 있음이 관찰된다. 결정립계는 세공들의 일정한 배열을 방해하는 결함으로 작용하며, 열처

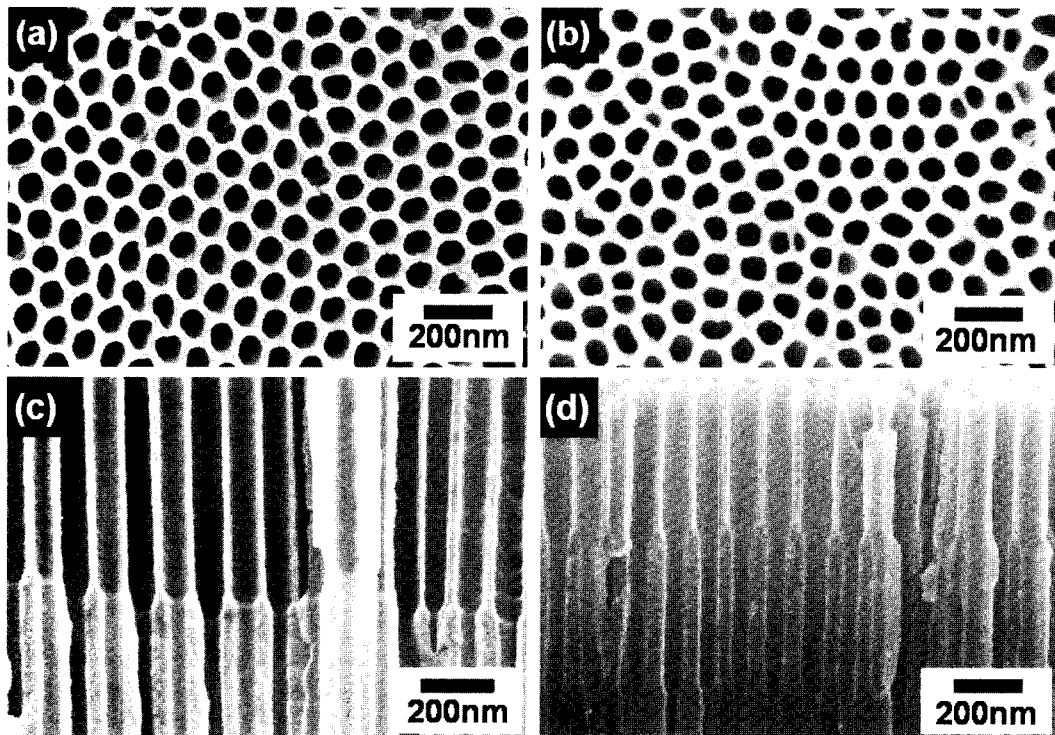


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of stepped AAO templates. (a) top, (b) bottom, (c) cross-sectional views of a one-step AAO template, and (d) a two-step AAO template.

리 같은 전처리 공정을 통해서 결정립의 크기를 조절하여 균일하게 배열된 영역을 확장시킬 수 있음을 확인하였다. Fig. 2(c,d)는 1개, 2개의 단을 가진 세공의 단면을 각각 보여주고 있다. 양극산화 후에 세공의 크기는 식각액에 의해 쉽게 그들의 직경을 제어 할 수 있으며 이를 이용하여 여러 개의 단을 가진 알루미늄 나노튜브를 제작할 수 있다. 1개의 단을 가진 알루미늄 나노튜브는 세공의 직경은 80 nm에서 30 nm로 변화 하였으며, 2개의 단을 가진 것은 100, 50, 20 nm의 직경을 가지고 세공들이 자연스럽게 연결되어 있음을 확인할 수 있다. 세공의 식각시간과 양극산화 공정을 적절하게 조절함으로써 다양한 직경의 세공이 연결된 나노튜브를 제작할 수 있다.

탄소 나노튜브는 열화학 기상증착법을 이용하여 700°C, N<sub>2</sub> 분위기에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (30 sccm) 과 NH<sub>3</sub> (60 sccm) 혼합 가스를 1시간동안 흘리면서 합성하였다. Fig. 3(a)는 알루미늄 나노튜브에서 합성된 탄소 나노튜브를 인산(phosphoric acid)과 크롬산(chromic acid)의 혼합 용액에서 식각한 후 관찰한 SEM 결과이다. 탄소 나노튜브들이 AAO 나노튜브안에서 형성되어 있는 모습이 관찰된다. Fig. 3(b,c)는 두개, 세개의 튜브들이 자연스럽게 연결되어 있는 탄소 나노튜브를 보여준다. 두개의 튜브들이 연결된 탄소 나노튜브는 큰 것이 100 nm, 작은 것이 50 nm의 직경을 갖으며, 세개의 튜브들이 연결된 것은 100, 80, 60

nm의 직경을 가지고 연결되어 있다. 알루미늄 나노튜브에서 촉매 금속없이 합성되는 탄소 나노튜브는 내부의 세공의 모양을 따라서 형성되며, 알루미늄 나노튜브는 자라지 않는다. 직경이 다른 두개의 튜브의 연결부위는 일정한 모양을 가지며 자연스럽게 연결되어 있음이 확인된다. 이들 탄소 나노튜브의 형상은 합성전의 알루미늄 나노튜브에 의해 결정되며 알루미늄 나노튜브의 직경을 제어함으로써 합성되는 탄소 나노튜브의 직경도 조절할 수 있었다. Fig. 3(d)는 알루미늄 나노튜브에서 합성된 탄소 나노튜브의 Raman spectrum을 보여준다. 결합에 의한 D-band peak은 1357 cm<sup>-1</sup>에서 관측되었고, graphite에 의한 G-band peak은 1594 cm<sup>-1</sup>에서 관측되었다. 측정된 값은 전형적인 탄소 나노튜브의 Raman 측정값과 유사하지만, 일반적인 열화학 기상 증착법에 의해 합성된 다중벽 탄소 나노튜브에 비해 peak이 완만하다. 이를 통해 AAO에서 무촉매 성장 방법으로 합성된 탄소 나노튜브는 상대적으로 결정화가 잘 되어 있지 않음을 알 수 있다.

Fig. 4(a)는 700°C에서 합성된 탄소 나노튜브의 고분해능 투과전자현미경 분석 결과를 보여준다. 합성된 탄소 나노튜브는 직경 ~100 nm, 벽 두께 ~10 nm이며, 많은 나노크기의 탄소 조각들로 이루어진 다중벽 탄소 나노튜브임을 알 수 있다. 계산된 탄소 조각들 사이의 거리는 ~0.41 nm로 결정화된 탄소 나노튜브의 벽간 거리

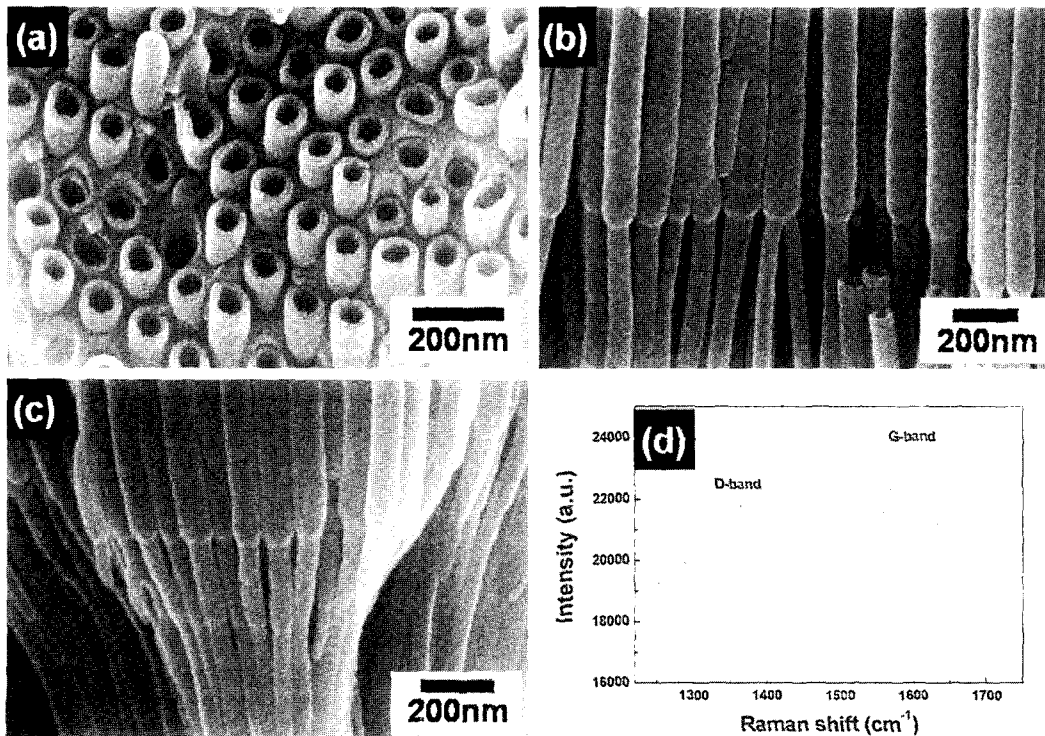


Fig. 3. (a) Scanning electron microscopy (SEM) image of the CNT in AAO template after slightly etching by phosphoric and chromic acid, (b) one-step CNTs, and (c) two-step CNTs. (d) Raman spectrum of the carbon nanotubes.

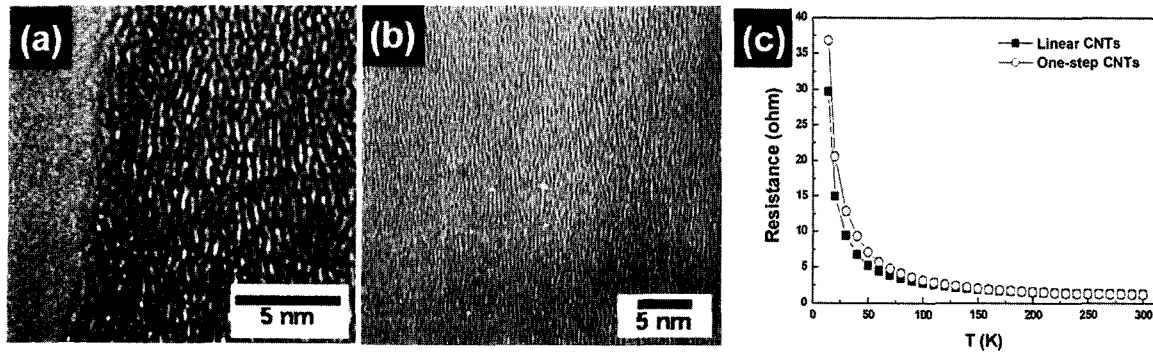


Fig. 4. An high-resolution TEM image of a synthesized CNT wall. (a) 700°C, (b) 900°C, (c) Temperature dependent current-voltage characteristics of the linear and stepped CNTs synthesized at 700°C.

인  $\sim 0.335$  nm에 비해 큼을 알 수 있으며, 이것은 탄소 나노튜브의 결정화가 잘 이루어지지 않았음을 보여주는 것으로 앞의 Raman 측정결과와도 일치하는 것이다. 탄소 나노튜브의 합성시에 성장 온도를 조절함으로써 결정화를 향상시킬 수 있으며, Fig. 4(b)는 900°C에서 합성된 탄소 나노튜브로, 벽간 거리가  $\sim 0.346$  nm로 고온에서의 합성을 통해 결정성이 저온 성장에 비해 우수하였으며,<sup>2)</sup> 고온에서의 탄소의 활발한 분해로 인하여 두께가 약  $\sim 38$  nm로 두꺼워짐을 알 수 있었다.

알루미나 형틀이 탄소 나노튜브의 합성에서 탄소 분해의 촉매 역할을 한다는 결과가 보고되고 있으나, 아직 명확한 메커니즘은 밝혀지지 않았다.<sup>11,13,19)</sup> 알루미나의 형틀로서의 역할에 대한 증거는 충분히 알려져 있으나, 촉매로서의 역할에 대한 견해에서는 아직은 주의 깊은 연구가 수행 되어야 한다. 본 연구에서는 알루미나 형틀에서의 탄소 나노튜브의 합성에 대해 촉매로서의 역할이 아닌 열화학 기상증착법을 이용한 박막 증착의 경우처럼 기판 위에서의 탄소의 열분해에 의한 것이라고 생각된다. 단결정 알루미나는 에피택시 성장을 위한 기판으로 널리 연구되고 있으며, 비록 알루미나의 양극산화에 의해 형성된 알루미나 형틀이 완벽한 결정질이 아니라 하더라도 단결정의 알루미나처럼 에피택시 공정이나 박막 증착을 위한 기판으로서 충분한 가능성을 가지고 있다고 생각되기 때문이다. 수 많은 탄소 조각들이 알루미나 형틀 표면에 평행하게 배열되어 있는 것이 마치 탄소 조각들이 표면에 차곡차곡 적층된 것처럼 보이는 것에서 유추할 수 있다. 만약 알루미나 형틀이 촉매로서의 역할을 한다면, 성장 초기에 알루미나 형틀이 탄소층으로 완전히 덮혀진 이후에 성장된 탄소 조각들의 성장 메커니즘의 설명이 필요하다. 탄소 소오스와 알루미나 형틀의 직접적인 접촉이 없는 상태에서도 알루미나 형틀이 촉매로서 역할을 할 것이란 예상하기 어렵다. 알루미나 형틀의 촉매로서의 역할에 대한 결론은 많은 실험과 연구 수행 후에 내릴 수 있을 것이다.

일정한 직경을 갖는 튜브와 직경이 다른 두개의 튜브가 연결된 튜브의 온도에 따른 저항의 변화를 Fig. 4(c)에서 보여준다. 두 경우 모두에서 온도가 내려감에 따라 저항이 증가하는 반도체적 특성을 보이고 있다. 탄소 나노튜브의 직경은 전자는 100 nm의 일정한 크기를 가지고 있었으며, 후자는 큰 튜브가 100 nm, 작은 튜브가 50 nm이고, 길이는 두 경우 모두 약  $10 \mu\text{m}$ 였다. AAO 형틀의 측정 면적은  $\sim 0.04 \text{ cm}^2$ 이고, 내부의 탄소나노튜브는  $\sim 4 \times 10^6$ 개이다. 튜브 한개의 저항을 계산해본 결과 약  $6 \text{ M}\Omega$ 이었으며, 다른 그룹들에서 보고되고 있는 AAO에서 형성된 튜브의 전기저항과 유사한 결과를 보였다.<sup>12)</sup> 이러한 결과는 촉매 금속을 이용하여 열화학 기상증착법으로 합성된 탄소 나노튜브의 전기 저항인 수백  $\text{K}\Omega$ 에<sup>15-17)</sup> 비하여 10배 이상 큰 값이며, 높은 전기 저항은 탄소 나노튜브의 결정성에 의한 결과로 생각된다. 결정성이 우수한 단일벽 탄소 나노튜브의 경우에는 변형에 의한 결함이 전기적 특성에 큰 영향을 주었지만,<sup>20)</sup> 본 실험에서 측정된 두 탄소나노튜브의 경우에는 모양의 차이가 크고 단차가 형성된 연결부위에 결함이 존재할 것이지만 전기 저항에 큰 차이가 없었다. 고분해능 투과전자 현미경 분석을 통해 알루미나 형틀에서 촉매금속 없이 합성된 탄소 나노튜브의 경우에는 끊어진 많은 판상의 탄소 조각들로 이루어진 다중벽 구조를 형성하고 있음이 관찰된다. 이러한 탄소 나노튜브의 구조적 결함에 의한 높은 전기 저항이 우세하게 작용하여, 극부적인 스텝부분에서 형성되는 결함에 의한 전기저항 변화가 전체 탄소 나노튜브의 저항에 눈에 띄는 영향을 주지 못하는 것으로 생각된다. 고온에서의 탄소나노튜브의 합성을 통해 결정성이 향상됨을 관찰하였으나, 많은 탄소 조각들로 이루어진 구조로서, 열화학 기상증착법, arc 등의 방법으로 합성된 탄소 나노튜브에 비해 여전히 결정성이 미치지 못함을 알 수 있다. 현재까지의 결과는 비록 아직 기초 단계이지만, 앞으로 이루어질 연구들을 위한 기초를 마련하였다고 생각되며, 많은 실험과 측정을 통해 알루미나

형틀에서 합성된 탄소 나노튜브의 명확한 메커니즘과 구조적, 전기적에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

양극산화에 의해 형성된 알루미나 형틀이 식각액에 의해 세공의 직경을 제어할 수 있음을 이용하여 양극산화와 세공의 식각공정을 반복함으로써 독특한 모양을 가진 알루미나 형틀을 제조하였다. 탄소 나노튜브는 열화학 기상 증착법으로  $C_2H_2$ 의 열분해에 의해 알루미나 형틀에서 합성되었으며, 많은 탄소 조각들이 쌓여진 다중벽 구조를 가지고 있다. 탄소 나노튜브는 알루미나 형틀의 모양을 따라 형성되며, 독특한 모양을 가진 형틀을 이용하여 두개 혹은 그 이상의 튜브들이 자연스럽게 연결되어 있는 탄소 나노튜브를 합성하였다. 합성된 탄소 나노튜브들은 온도 변화에 따라 반도체적 특성을 보였으며, 많은 탄소 조각들로 이루어진 구조적 특성이 결합으로 작용하여 직경이 다른 두개의 튜브의 접합이 그들의 전기적 특성에 큰 영향을 주지 못했다.

#### 감사의 글

본 연구는 나노소재사업단, KRF(Grant 2001-0050E00 042), BK21의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Li, C. Papadopoulos and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **75**(3), 367 (1999)
2. H. Gao, C. Mu, F. Wang, D. Xu, K. Wu and Y. Xie, *J. Appl. Phys.*, **93**(9), 5602 (2003)
3. Y. C. Sui, J. A. Gonzalez-Leon, A. Bermudez and J. M. Saniger, *Carbon*, **39**, 1709 (2001)
4. K. Nielsch, F. Muller, A. Li and U. Gosele, *Adv. Mater.*, **12**(8), 582 (2000)
5. A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(7), 1039 (2001)
6. R. C. Furneaux, W. R. Rigby and A. P. Davidson, *Nature*, **337**, 147 (1989)
7. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995)
8. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh and H. Asoh, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(19), 2770 (1997)
9. A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gosele, *J. Appl. Phys.*, **84**(11), 6023 (1998)
10. O. Jessensky, J. Muller and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(10), 1173 (1998)
11. Y. C. Sui, D. R. Acosta, J. A. G. Leon, A. Bermudez, J. Feuchtwanger, B. Z. Cui, J. O. Flores and J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1523 (2001)
12. D. N. Davydov, J. Li, K. B. Shelimov, T. L. Haslett and M. Moskovits, *J. Appl. Phys.*, **88**(15), 7205 (2000)
13. J. S. Jee, G. H. Gu, H. Kim, K. S. Jeong, J. W. Bea and J. S. Suh, *Chem. Mater.*, **13**, 2387 (2001)
14. X. Y. Zhang, L. D. Zhang, M. J. Zheng, G. H. Li and L. X. Zhao, *J. Crystal Growth*, **223**, 306 (2001)
15. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea and T. Hertel, *Ph. Avouris*, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(17), 2447 (1998)
16. C. Zhou, J. Kong and H. Dai, *Appl. Phys. Lett.*, **76**(12), 1597 (2000)
17. J. Li, R. Stevens, L. Delzeit, H. T. Ng, A. Cassell and J. Han, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **81**(5), 910 (2002)
18. G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son and D. J. Kim, *J. Appl. Phys.*, **91**(6), 3847 (2002)
19. G. L. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fischer and R. S. Ruoff, *Chem. Mater.*, **10**, 260 (1998)
20. P. J. de Pablo, C. G. Navarro, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **80**(8), 1462 (2002)