

기상중합법을 이용한 고분자 나노소재의 합성 및 응용

김진열

1. 서론

기상중합(gas-phase polymerization)은 유기 및 유기금속의 기상상태 단량체들이 반응축매 또는 산화제들과 접촉되면서 활성화되고 결합되면서 중합이 일어나는 합성과정이며 필름이나 나노입자 또는 분말의 형태로 합성되는 것을 말한다. 기체상태의 단량체가 활성화되면서 자기조립(self-assembly) 과정을 통해 고분자로 성장하는 메커니즘을 따르고 있어 용제 및 복잡한 정제공정을 거치지 않는다는 특징을 가진다. 일반적으로는, 기상중합법은 에틸렌과 같은 올레핀 중합의 필름공정에서 많이 이용되고 있다.¹ 최근, UCC에서 메탈로센 촉매조건에서 기상중합으로 폴리에틸렌을 상용화하였으며, 생산성과 가격 등에서 많은 주목을 받고 있다. 기상중합법은 프로세스상 용매를 사용하지 않기 때문에 용매의 회수 및 정제공정이 불필요하고, 용액중합법이나 슬러리중합법에 비해 비용적인 이점이 큰 특징을 가진다. 또한, 고분자 박막형태의 필름상 또는 다양한 형태의 기능성 나노 구조물을 제조하기에 유용하기 때문에 특히 최근 정보산업의 급격한 발전과 더불어 플라스틱 일렉트로닉스(plastic electronics) 소재에 대한 요구가 커지면서 많은 관심의 대상으로 떠오르고 있다. 기상중합의 조건은 일반적으로 저온의 대기압조건에서 반응축매와 함께 진행되는 것이 보통이지만 경우에 따라 고온 또는 플라즈마 방전 상태에서 활성화시켜 이루어지는 경우도 많다.

1974년 Shirakawa는 Ziegler-Natta 촉매에 아세틸렌 가스를 주입하여 필름상태의 전도성 폴리아세틸렌 중합에² 성공하였고, 그 밖에 다양한 구조의 열분해고분자(pyro 고분자 또는 polymer carbons)와 저차원 graphite 고분자 합성에서도 응용되었다. 특히, 단량체 기체를 열 분해하여 얻어지는 pyro 고분자는 고결정성 또는 고전도성을 나타내는 것이 특징이며, 대표적인 기상성장 탄소화합물로 알려져 있다.³ 2000년 이후, 기상중합을 이용하는 합성법은 대기압 저온조건에서 나노필름, 나노튜브, 나노화이버, 나노입자, 나노결정 등 다양한 형태의 기상성장 탄소화합물이 발표되어 왔으며,⁴⁻⁶ 이들은 저가의 제조비용과 간단한 공정, 가공의 용이성 등의 장점으로 많은 관심을 끌게 되었다. 특히, 주로 산화중합에 의해 제조되는 공역계 고분자의 경우, 산화제와 기상의 단량체만으로 99.9% 이상 고순도의 고분자를 필름 또는 화이버, 튜브 등의 형태로 바로 얻을 수 있어 기존의 용액상에서 중합 후 정제와 도핑 등 복잡한 과정을 거쳐야 하는 문제를

간단한 공정으로 해결할 수 있다. 따라서, 필름형성 또는 구조물형성에 필요한 별도의 매트릭스 고분자를 필요로 하지 않아 공역계 고분자 자체만의 성능을 구현할 수 있는 특징을 가진다. 기상중합의 중합 메커니즘은 플라즈마 조건에서도 실현되어 왔으며 플라즈마 중합은 수십 여년 전부터 합성의 중요한 부분이 되어 왔다. 플라즈마 상태에서 유기 및 유기금속 단량체 기체들이 활성화되고 자기조립되는 방법으로 중합체가 형성되는 것으로 가교밀도가 높은 망상구조의 고밀도의 고분자 박막, 고강도의 표면구조를 갖는 고분자 중합체, 우수한 전기 광학적, 및 우수한 생체 친화 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다.

따라서, 본 특집에서는 기상중합공법에 대한 소개 및 기상중합에 의해 합성되는 전자 소재용 고분자 나노재료들에 대한 연구결과들에 대한 소개 및 응용성 등에 대해 소개하고자 한다.

2. 기상중합법에 의한 공역계 고분자 나노소재 및 응용

공역계 고분자는 공액 이중결합을 갖는 대표적인 전기 전도성 고분자로서 금속의 전기적, 자기적, 광학적 성질을 갖는 동시에 종래 고분자의 가공성과 기계적 특성을 동시에 갖는 물질이다. 1977년 폴리아세틸렌에서 금속적 전도성이 발견된 이래 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 그 유도체 등 다양한 구조의 공역고분자의 합성방법이 개발되어 왔으며, 다이오드, 콘덴서, 2차 전지, 발광소자, 트랜지스터에서 바이오센서에 이르기 까지 다양한 용도에서 적용되어 왔다. 또한, 이러한 다양한 광전자소자 및 센서분야에서 응용되기 위해서는 필름, 튜브, 화이버, 입자, 고순도결정체 등 다양한 형태의 구조제어가 요구되고



김진열

1983 한양대학교 화학과(학사)
 1985 한양대학교 화학과(석사)
 1997 일본, 東京大 고분자화학(박사)
 1985~ 1996 제일합성 연구소, 선임연구원
 1998~ (주) 새한 연구소, 수석연구원
 2001 나노이닉스, 대표
 현재
 2004~ 국민대학교 신소재공학부(부교수)
 현재

Fabrication and Applications of Polymer Nanomaterials Using Gas-phase Polymerization

국민대학교 신소재공학부 (Jin-yeol Kim, School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, 861-1 Jeongneung-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-702, Korea) e-mail: jinyeol@kookmin.ac.kr

있고 성능향상을 위한 필요성이 요구되고 있다. 그러나, 용액중합에 의해 제조되는 기존의 벌크 형태의 중합체로는 성능향상에 많은 한계점을 가져왔으며, 이는 응용에 많은 제약요인이었다. 전도성 고분자 나노재료의 제조방법으로는 주형(template)을 이용하는 제조법,^{7,8} 계면중합법,⁹ 전기중합법^{10,11} 및 전기방사법¹² 등이 보고되고 있고, 최근 기상중합법을 이용하는 새로운 프로세스가⁴⁻⁶ 많은 주목을 받고 있다.

기상중합은 **그림 1**에서 정리한 바와 같이 기체상태의 단량체를 촉매 또는 산화제와 접촉시켜 중합을 유도하는 촉매/산화 중합, 기체상태의 단량체를 높은 온도에서 분해 활성화시켜 성장하도록 하는 열분해 중합, 그리고 기체상태의 단량체를 플라즈마 조건에서 활성화된 이온중과의 화학적 반응과정을 유도하여 중합체를 합성하는 플라즈

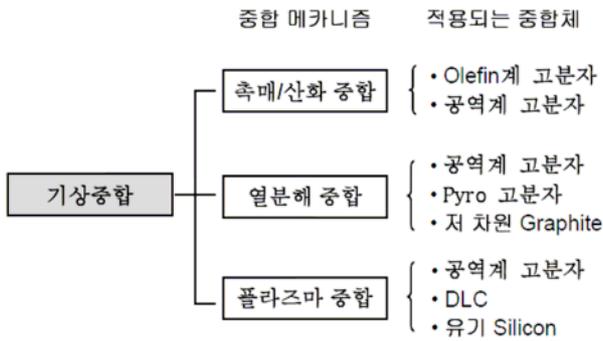


그림 1. 기상중합의 종류 및 적용되는 중합체.

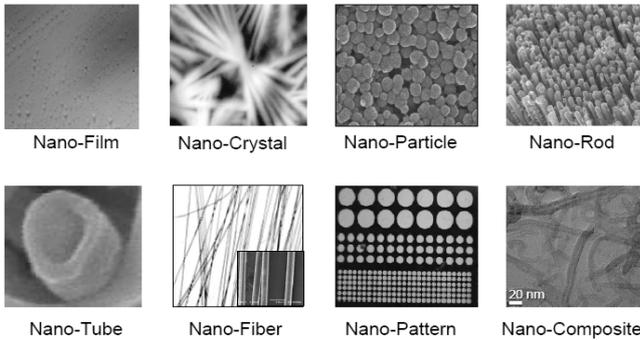


그림 2. 기상중합의 기구를 이용하여 제조된 나노소재의 합성 예.

마 중합 등으로 분류할 수 있다. 기상중합의 메커니즘은 촉매/산화제, 열, 또는 플라즈마 등과 같은 매개체에 의해 활성화된 단량체들 간의 화학결합에 의해 조립되고 성장하는 경로로 중합체가 완성되는 자기조립(self-assembly)의 과정을 거친다. 따라서, 중합체가 일련의 bottom-up 방식의 성장과정을 통해 조립되기 때문에 기판재료 또는 template 구조에 따라 다양한 형태의 구조물을 자유롭게 형성시킬 수 있다는 장점을 가진다. 이는 다양한 형태의 나노구조물을 요구하고 있는 최근의 디스플레이 및 반도체 등 전자소자의 소재기술에도 크게 주목되는 기술의 분야이다. **그림 2**는 기상중합에 의해 실현되는 여러가지 나노구조물에 대해 지금까지 보고된 연구 과정을 정리한 것으로, 요약하면 수십~수백 나노미터 두께의 나노필름, 나노결정, 나노입자, 나노막대, 나노튜브, 나노 선, 나노패턴, 나노컴포지트, 나노코팅 등 다양한 형태의 나노소재 합성 예를 표시하였다.

2.1 나노 구조물의 제조법

기상중합을 이용한 공역계고분자 나노필름, 나노막대, 나노튜브 등에 대한 연구가 보고되었다. 유기용체에 촉매 또는 산화제를 용해시킨 용액을 박막형태로 코팅 또는 template 구조물에 코팅한 후, 그 표면에서 단량체의 화학적 산화중합을 통해 전도성 고분자 나노재료를 제조한다(**그림 3**).^{5,6,13,14} 촉매의 종류 및 농도, 코팅물의 두께, 중합온도 및 시간 등의 합성변수 조절을 통해 나노재료의 크기 및 물성을 제어할 수 있으며 연속필름중합과 대량생산이 매우 용이하다는 장점이 있다. 특히, 다양한 종류의 유기 나노재료를 제조하기 위해 널리 사용되고 있는 template 주형물에 관한 연구는 이미 다양하게 연구되고 있는 분야로서 이들을 주형으로 사용, 수 나노미터에서 수십 나노미터 크기의 고분자 나노소재를 제조할 수 있다(**그림 4**).⁴

2.2 고순도 나노필름

진성 공역계 고분자는 높은 전기 전도도를 갖는 유기소재로 알려져 있으며, 특히 폴리아세틸렌의 경우는 이론적으로 10^6 S/cm 정도의 높은 전기적 특성을 갖는 것으로 보고되고 있다. 그 후, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 그 유도체 등 다양한 구조의 공역고분자의 합성 방법이 개발되어 왔고, 유기전자소재로의 응용을 위한 노력이 계속되어 왔으나, 지금까지 개발된 전도성 고분자 필름상에서의 전기 전도도는 10^2 S/cm 범위를 넘지 못하며 앞서 설명한 바와 같이 폴리아세틸렌 고분자를 제외하고는 진성 금속성질 구현에는 성공하지 못

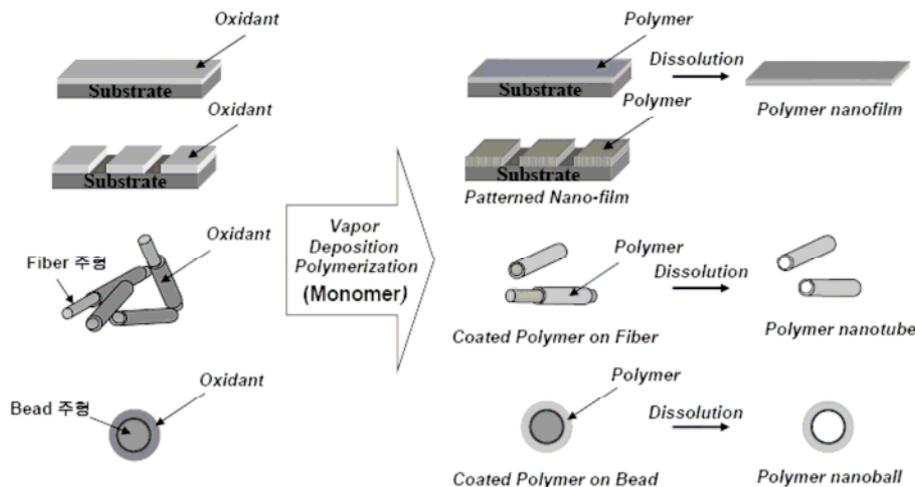


그림 3. 기판 또는 주형 위에 산화제를 코팅한 후 기상중합을 이용한 고분자 나노 구조물(나노필름, 나노 patterning, 나노튜브, 나노 fiber, 나노 볼) 개략도.^{5,6,13,14}

하고 있다. 이는 용액중합에 따른 복잡한 정제과정과 도핑과정을 거쳐야 하고, 박막형성을 위해 계면활성제나 매트릭스 물질을 첨가해야 하는 등의 과정이 필요하고 wet 공정에 따른 고분자 자체의 분자배열에 규칙성이 결여된다는 단점이 있다. 그러나, 기상중합은 vapor 상태의 dry 조건에서 이루어지며 복잡한 정제과정과 도핑과정을 거치지 않고, 박막형성을 위해 별도의 첨가물질을 필요로 하지 않는다. 또한, 단량체들 간의 자기조립 성장과정을 통해 이루어지기 때문에 규칙성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 고순도의 진성 전도성 고분자만의 박막을 얻을 수 있어 높은 전기 전도도를 구현할 수 있는 장점을 가진다. 최근, J. Y. Kim 등은¹³⁻¹⁵ roll to roll 연속공정에서 기상중합을 이용한 전도성 고분자 필름제조기술의 양산화에 성공하였다고 보고하였으며, 전기전도도 10^3 S/cm(면저항 100 ohm/square)의 투명전극을 제조 가능한 디스플레이(LCD, OLED)를 시현하였다(그림 5).

진술한 바와 같이 기상중합법으로 제조되는 공역계 고분자 필름은 진성 전도성 고분자의 특성을 구현할 수 있어 높은 전기적 특성을 구현할 수 있음을 주목할 필요가 있다. 특히, ITO전극에 비거기는 10^3 S/cm(면저항 100 ohm/square) 정도의 전도도와 80% 이상의 투과도를 갖는 투명한 박막을 제조할 수 있어 ITO를 대체할 수 있는 가능성을 열었다. 그림 5에서 보는 바와 같이 300 nm 두께에서는 25 ohm/square(6,000 S/cm)의 전기 전도도를 얻을 수 있어 진성 전도성 고분자에서 금속성의 특성을 얻을 수 있음을 보여주었다. 지금까지, 대표적으로 사용되고 있는 ITO를 대체할 수 있는 유기재료로는 SWCNT와 전도성 고분자가 대표적인 대체재로서 주목 받고 있으나, 현재 기술로는 많은 기술적 한계를 극복하지 못하고 있다. 이는 기존의 CNT와 용액중합 전도성 고분자에 있어서는 분산기술, 도핑기술 및 가공성 등 많은 문제들이 수반되기 때문에 진성 고분자로서의 물성을 구현하기까지 어려움이 많았으며, 이를 해결하려는 연구 활동이 다각적으로 진행되고 있다.

2.3 나노 가공 및 응용

기상중합을 이용한 공역계 고분자는 나노필름 이외에도, 나노막대, 나노튜브, 나노화이버, 나노패턴 등에 대한 연구결과가 보고되었다.

앞에서 서술한 바와 같이 template 구조물을 이용 그 표면 또는 내면에서 단량체의 화학적 산화중합 메커니즘을 통해 전도성 고분자 나노구조물을 제조한다. 특히, 전기적 특성이 우수한 나노튜브 또는 나노입자 등은 디스플레이 등의 광전자 분야뿐만 아니라 센서, 에너지관련 재료 등에서 매우 유용하게 사용될 수 있는 신소재로 알려져 있다. 이는 전도성 고분자는 다양한 구조의 분자를 설계할 수 있고, 가공성이 좋으며, 유연한 특성을 가지는 등의 장점을 갖기 때문이며, 최근들어 화학, 바이오센서용 트랜스듀서 또는 유기반도체 및 유기태양전지 등에 적용되어 왔다.

미세패턴 가공은 전자 디스플레이 및 여러 광 소자 응용에서 필수적으로 요구되는 공정이다. 그러나, 일반적으로 전도성 고분자 물질은 유기용제에 불용이며 상용성이 좋지 않은 문제로 가공성에 많은 어려움이 있어 이를 해결하려는 수많은 연구결과가¹⁶ 보고되고 있으나 기대한 만큼의 물성이 나타나지 않았다. 그림 6은 상기에서 서술된 기상공정에서 용이하게 구현되는 전도성 고분자의 미세패턴구조이며 최소 100 nm L/S 형상구현이 가능한 것으로 보고하고 있다.¹⁵ 나노섬유에 대한 연구 역시 다양한 방법으로 접근하고 있는 가공기술 중에 하나이다. 그중, R. B. Kaner 등은⁹ 계면중합을 이용해 전도성 나노섬유를 제조할 수 있다는 것을 보고하였으나 적용되는 소재가 제한적이었으며, 대량생산에서 많은 검증이 필요한 수준이다. 코넬대학의 Craighead 등은¹² 또한 전기방사법을 이용 배향성이 좋은 고분자 나노섬유를 코팅할 수 있다는 보고를 하였으며, 이를 센서기판제조에 이용할 수 있다고 하였다. 그림 6은 상기에서 서술된 기상공정에서 용이하게 구현되는 전도성 고분자의 나노섬유에 대한 연구 결과로서 PET, CNT 등과 같은 fabric 구조의 기재위에 고전도성 고분자 화합물을 소재 제한 없이 집적 코팅가공할 수 있다. 이는 전기방사법을 이용한 나노섬유는 코팅기술에 비해 공정이 간단하고 양산성이 용이한 장점을 가진다. 또한, 센서 트랜스듀서 소재로서 전도성 고분자 나노재료의 사용은 매우 다양하게 연구되고 있는 분야이다. 센서로 사용되는 나노섬유 또는 나노튜브는 표면적이 넓으며 균일한 주형구조를 갖는 것이 중요하며, 이들이 성능을 결정하는 주요 요인이기도 하다.¹² 그림 6

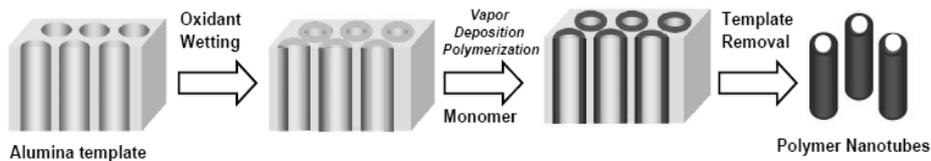


그림 4. 알루미늄 주형 내에 산화제를 코팅한 후 기상중합에 의한 고분자 나노튜브 제조개략도.⁴

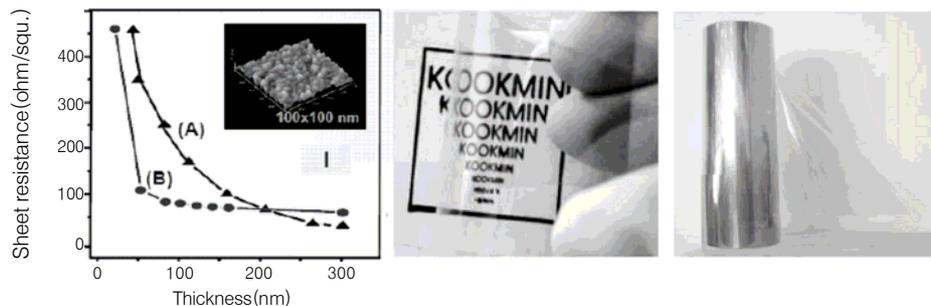


그림 5. 기상중합법을 이용한 전도성 고분자 필름의 전기전도도 특성 및 roll to roll 연속공정에서 제조된 필름샘플. (A) 기상중합법으로 제조된 전도성 고분자 필름의 전도도 특성 and (B) 기존의 ITO 필름의 전도도 특성.¹³⁻¹⁵

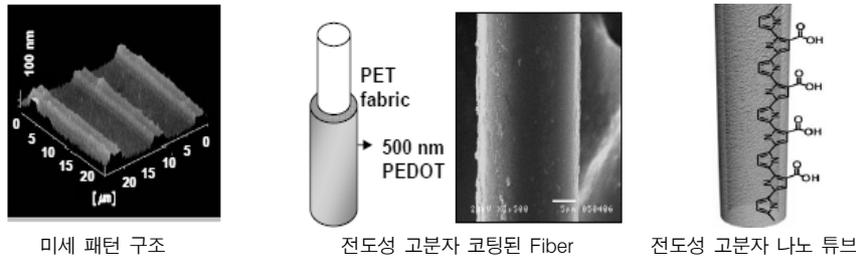


그림 6. 기상중합법을 이용한 고분자소재의 가공 예.

은 J. Jang 등이⁴ 보고한 것으로, CNT 주형에 카르복실기를 기능기로 함유하고 있는 폴리피롤을 기상중합에 의해 박막 코팅 가공한 전도성 고분자 나노튜브를 표시한 것이다. 전도성 고분자를 이용하는 센서는 지금까지 전극기판 위에 고분자 물질을 코팅하는 공정이 큰 문제였으며, 지금까지는 대부분 전기중합을 통해 이루어지는 것이 대부분이었다.

3. 고온/플라즈마 조건에서의 기상중합

3.1 고온 기상중합

지금까지는 대기압 저온조건에서 일어나는 기상 산화중합에 대한 소개였다. 기체상에서의 고분자 중합은 200 °C 이상의 높은 온도 조건에서 단량체 분자의 분해에 의해 활성화되면서 중합체를 만들 수 있으며, 일반적으로는 pyro 고분자로 알려져 있는 저차원 탄소유도체의 합성에서 많이 응용되고 있다.³ 본 장에서는 고온조건에서 이루어지는 기상중합의 예를 소개하고자 한다.

Pyro 고분자는 유기 단량체를 고온에서 열분해시켜 재결합하는 과정에서 만들어지는 탄소재료이다. 출발물질의 형태와 성질에 따라 입자, 필름, 화이버 등의 형상을 얻을 수 있으며, 지금까지의 연구결과로는 사다리형 고분자(폴리페닐렌, 폴리아센, 폴리벤조티오펜 등) 중합에서 많이 이용되어 왔다. 이들은 대부분 고리형 또는 방향족 계열의 공역계 고분자로서 앞 장에서의 공역계 고분자계에 비해 내열성, 강도, 전도성 등이 우수한 것으로 알려져 있다. I. C. Weiss은¹⁷ AlCl₃ 촉매조건에서 벤젠 또는 나프탈렌 단량체를 기체상 350 °C 온도에서 중합, 폴리파라페닐렌을 형성시키고 1 S/cm의 전도도를 얻었으며, 그 후 다양한 구조의 헥테로 환형 고분자의 합성에 응용되어 왔다. 특히, 고온 기상중합을 이용하는 연구는 기상성장 탄소섬유¹⁸ 필드로 고기능성 고분자 신소재의 중요한 공정으로 발전하여, 벤젠을 기체상 1,100 °C 온도에서 철과 함께 열분해 반응시켜 1.4×10⁴ S/cm의 Graphite 섬유상을 얻기에 이르렀다. 고온 기상중합은 축합반응의 경우에도 적용되는 예가 많다. 기상공정이 가능한 축합계의 내열성 고분자들로¹⁹ 폴리아미드, 폴리비사이미다졸, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리옥사디아졸 등이 알려져 있다.

3.2 플라즈마 기상중합

플라즈마 중합(plasma polymerization)은 가스상태의 단량체 들이 플라즈마 방전상태에서 기체표면에서 일어나는 중합방법이다. 플라즈마 방전상태에서 주입되는 단량체 분자는 플라즈마 에너지에 의해 촉매 없이도 활성화되며 이들은 서로 자가결합(self-assembly)되면서 중합체를 만드는 메커니즘을 거친다. 기상 촉매/산화중합과는 달리 선택적인 중합위치를 제어하기 어려운 중합체의 형태를 다양하게 제조하기 어려운 단점을 가진다. 중합체 물질의 구조 및 성질은 압력, 가스투입량,

가스의 종류, 전압 등의 플라즈마 공정인자에 의해 조절될 수 있으며, 대부분의 경우 가교화된 불규칙적인 구조를 갖는 고분자박막 형태를 얻는 것이 또한 단점이지만 가교밀도가 매우 높아 고밀도 박막재료에서 매우 유익한 것으로 알려져 있다. 플라즈마 중합에 의해 형성된 박막들은 통상적으로 수백~수천 nm 두께의 필름상을 형성하며, 특히 유리나 금속기재와의 접착력이 매우 좋아 표면 개질 또는 전처리 고분자 코팅공정에서 많이 활용하고 있다. 또한, 플라즈마 기상중합 공정에 의해 생성된 필름/박막의 경우 편향 등에 의한 결함이 없고 가교밀도가 매우 높으며 탄성률이 높은 특징을 가진다. 따라서, 메탄, 에탄 아세틸렌, 벤젠 등의 탄화수소를 단량체로 사용할 경우 생성되는 플라즈마 고분자는 고경도, 고굴절, 고내마모 특성 등을 갖는 박막필름 제조에 많이 활용되고 있다. 반면에, 불소치환 단량체를 이용한 플라즈마 고분자로부터는 소수성이 부가된 특성의 박막공정에서 활용되고 있다. 최근 들어, 우수한 열적, 화학적, 전기적, 광학적, 생체 친화적 성질을 요구하는 유기 실리콘계의 중합체를 플라즈마 기상중합으로 하는 생체재료연구가 활발히 진행되고 있다.

플라즈마 기상중합체의 응용분야는 금속 또는 무기물 표면의 보호코팅이나 passivation 코팅, 고분자의 표면개질, 생체재료, 투과막 등 다양하게 전개되고 있다.

4. 결론

기상중합은 고분자중합의 한 분야로서 오래 전부터 알려진 합성과정의 일환이다. 다른 중합법과 반응 메커니즘은 같지만 용매없이 기체상 상태에서 반응이 진행된다는 것이 특징이다. 프로세스상 용매를 사용하지 않기 때문에 용매의 회수 및 복잡한 정제공정이 필요 없어 친환경적 화학중합의 일환으로 많은 관심의 대상으로 떠오르고 있다. 본 논고에서는 산화중합의 대표적인 예로서 공역계 고분자의 경우를 중심으로 거론하였으나, 최근 비상한 관심의 대상이 되고 있는 탄소 나노 구조물은 물론 페릴렌, DLC합성, 또는 생체재료 등에 이르기 까지 다양한 소재에서 적용되고 있다. 특히, 기상중합공법의 합성방법으로 합성되는 고분자박막 필름 또는 다양한 형태의 기능성 나노 구조물들은 불순물이 전혀 포함되지 않은 고순도의 진성 고분자만으로 제조되기 때문에 용액중합이나 다른 공법에 의해 합성되는 고분자에서의 한계점을 극복할 수 있다. 정보산업의 급격한 발전과 더불어 고기능의 고분자 소재를 필요로 하고 있는 차세대 플라스틱 일렉트로닉스(plastic electronics) 분야에서 유용하게 응용될 것으로 생각된다.

참고문헌

1. D.Y. Chiu, G. E. Ealer, F. H. Moy, and J. O. Bühler-Vidal, *J. Plat. Film Sheeting*, **15**, 153 (1999).
2. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
3. D. E. Weiss and B. A Bolto, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Interscience, Vol. II, p.67 (1965).
4. J. Jang, S. Ko, and Y. Kim, *Adv. Fun. Met.*, **16**, 754 (2006).
5. J. Y. Kim, M. H. Kwon, Y. K. Min, S. J. Kwon, and D. W. Ihm, *Adv. Mater.*, **19**, 3501 (2007).
6. J. Y. Kim, M. H. Kwon, J. T. Kim, S. J. Kwon, and D. W. Ihm, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11252 (2007).
7. H. Yoon, M. Chang, and J. Jang, *Adv. Fun. Met.*, **17**, 431 (2007).
8. C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 61 (1995).
9. J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, and R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 314 (2003).
10. K. Ramanathan, M. A. Banger, M. Yun, W. Chen, A. Mulchandani, and N. V. Myung, *Nano Lett.*, **4**, 1237 (2004).
11. E. S. Forzani, H. Zhang, L. A. Nagahara, I. Amlani, R. Tsui, and N. Tao, *Nano Lett.*, **4**, 1785 (2004).
12. H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, and H. G. Craighead, *Nano Lett.*, **4**, 671 (2004).
13. J. Y. Kim, H. Y. Woo, J. W. Baek, T. W. Kim, E. A. Song, S. C. Park, and D. W. Ihm, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 183301 (2008).
14. J. Y. Kim, C. R. Hwang, J. W. Baek, H. Y. Woo, E. A. Song, S. J. Kwon, and S. H. Joo, *SID 09 Digest*, 1540 (2009).
15. J.-Y. Kim, T.-W. Kim, J.-H. Lee, S.-J. Kwon, and W.-G. Jung, *JJAP*, in press (2009).
16. H. J. Salavagione, M. C. Miras, and C. babero, *JACS*, **125**, 5290 (2003).
17. I. C. Weiss, *Carbon*, **18**, 191 (1980).
18. T. Koyama, *Carbon*, **10**, 757 (1972).
19. H. B. Brom, *Solid State Commun.*, **35**, 135 (1980).