

논문 15-8-10

유도결합형 플라즈마 화학기상증착법에서 탄소나노튜브의 수직성장과 전계방출 특성 향상 연구

Improvement Study on Vertical Growth of Carbon Nanotubes and their Field Emission Properties at ICPCVD

김광식*, 류호진†, 장건익**

(Kwang-Sik Kim*, Ho-Jin Ryu†, and Gun-Eik Jang**)

Abstract

In this study, the vertically well-aligned CNTs were synthesized by DC bias-assisted inductively coupled plasma hot-filament chemical vapor deposition (ICPHFCVD) using radio-frequency plasma of high density and that CNTs were vertically grown on Ni(300Å)/Cr(200Å)-deposited glass substrates at 580°C. This system(ICPHFCVD) added to tungsten filament in order to get thermal decomposed and DC bias in order to vertically grow to general Inductively Coupled Plasma CVD. The grown CNTs by ICPHFCVD were developed to higher graphitization and fewer field emission properties than those by general ICPCVD. In this system, DC bias was effect of vertical alignment to growing CNTs. The measured turn-on fields of field emission property by general ICPCVD and DC bias-assisted ICPHFCVD were 5 V/ μm and 3 V/ μm , respectively.

Key Words : Field emission(F-E), Carbon nanotubes(CNTs), Vertical growth,
Inductively coupled plasma hot-filament chemical vapor deposition(ICPHFCVD)

1. 서론

탄소나노튜브는 1991년 일본 전기회사(NEC)의 lijima 박사가 전기 방전법에 의해 최초로 발견된[1] 이후로 탄소나노튜브의 다양한 구조와 aspect ratio로 인해 물리적, 화학적으로 우수한 특성을 가지고 있어서 그 응용에 많은 연구가 진행되고 있다[2,3]. 현재까지 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브와 단

중벽 탄소나노튜브로 크게 나뉘어져 있고, 직경은 작게는 10 nm 정도이고 크게는 100 nm 이상으로 보고되어지고 있고, 10^3 nm 정도의 길이로 존재한다고 알려져 있다[4]. 탄소나노튜브는 여러 가지 다양한 방법으로 합성되고 있는데, arc(DC-AC) discharge[5], pyrolysis[6], 그리고 thermal chemical vapor deposition(TCVD)[7]과 플라즈마를 이용한 CVD[8] 등 다양한 방법이 소개되어지고 있으며, 특히 1997년 미국의 버클리 대학의 Ren 교수에 의해 플라즈마를 이용하여 플라즈마 열선 화학기상증착법(PEHFCVD)을 소개하였다[9].

탄소나노튜브의 등장 이후로 나노테크놀러지와 나노일렉트로닉스 혁명적인 새로운 재료로서 각광 받고 있으며, 그 적용성 또한 다양한 방면에서 연구

* : 한국화학연구원 화학소재연구부
(대전시 유성구 장동 100
Fax : 042-861-4245
E-mail : kskim1311@lycos.co.kr)

** : 충북대학교 공과대학 재료공학부
2001년 12월 10일 접수, 2002년 1월 28일 1차 심사완료,
2002년 5월 6일 최종 심사완료

되어지고있다. 산업의 적용은 field emission display (FED) emitter[10], electrochemical capacitor[11] 그리고 수소 저장 재료[12] 등이 있다. 그 중에서 탄소나노튜브를 FED의 emitter로 적용키 위해 경제적 이고, 직접도를 높이기 위해 600 ℃이하의 저온에서 유리 기판 위에 직접 성장시키는 연구가 활발히 이루어지고 있고, 현재 FED의 emitter로써는 몰리브덴 tip이나 실리콘 tip을 사용하고 있으나, emitter로 이용되기에 안정성에 문제가 있어, 탄소나노튜브를 FED의 emitter로 적용해 안정성이 뛰어나고, 낮은 전압에서도 높은 전류를 방출시킬 수 있어 FEA (field emitter array) 소자로 각광을 받고 있다[13].

본 연구에서는 탄소나노튜브를 FED의 emitter로 적용키 위해 RF(Radio-Frequency)를 이용한 고밀도 플라즈마 화학기상 증착 장치인 ICPHFCVD를 이용하였으며, 이와 더불어 공정 조건에 따른 수직 성장 특성을 조사하기 위하여 직류 바이어스가 인가된 ICPHFCVD를 이용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 직류 바이어스가 인가된 ICPHFCVD장치는 유도결합형 플라즈마를 인가시키기 위해 챔버 상부에 큰 전기장을 인가 할 수 있는 Pt가 코팅된 Cu 코일을 유전체 튜브 외부에 4회 감아 사용하여, 내부의 자기장이 수직적으로 생성된 고밀도 플라즈마를 생성시킬 수 있어 self-bias 효과를 줄 수 있는 장점이 있다. RF generator의 power는 600W 까지 인가할 수 있는 것이 특징이다. 기판은 4 inch까지 증착이 가능하며, 촉매가스와 원료가스를 분리 주입시킬 수 있고, 성장부에서의 반응 가스의 밀도를 최대화시킬 수 있다. 또한 장치 상태로 탄소나노튜브 성장부에서의 샘플과 플라즈마와의 거리 조절이 가능하여, 탄소나노튜브의 고품질화와 수직 성장을 촉진시키는데 있어 효과적이다.

2. 실험 방법

그림 1에서는 본 연구에서 사용된 직류바이어스가 인가된 ICPHFCVD장치의 모식도를 나타내고 있다. 장치는 두 가지의 큰 공정 변수를 가지고 있다. 하나는 heating block의 상부에 인가된 직류 바이어스 이고, 다른 하나는 챔버 중앙에 위치되어 있는 텅스텐 필라멘트이다.

Heating block 상부에 인가되는 직류 바이어스는 2 KW 까지 인가할 수 있는 장점이 있고, 탄소나노

튜브 성장 시 직류 바이어스를 인가하여 성장하는 탄소나노튜브를 수직적으로 배향 시키는 데에 효과적이다. 또한 텅스텐 필라멘트의 장착으로 인해 탄소나노튜브를 수직 성장시키는 것에 대한 열적 기여로 원료 가스를 열분해시킬 수 있다. 이것으로 인해 유리 기판의 열화를 방지하기 위해 하부에서 가해주는 온도를 낮추고 기판 상부에서 필라멘트에 전류를 인가하여 온도를 상승시킨 후에 원료가스를 성장 반응이 일어나기 전에 열 분해 시킴으로써 높은 온도에서 열분해 되어 합성된 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있다.

이것으로 인해 탄소나노튜브를 저온에서 수직 배향시키는 것에 대한 필라멘트의 고온에서 열분해의 기여로 물리적, 화학적, 전기적인 특성의 향상이 기대 되어 진다.

본 연구에서 사용된 기판은 디스플레이 유리 기판 (Saint-Gobain Co, #CS77)으로써 620 ℃에서 열화가 일어나는 단점이 있다. 탄소나노튜브의 성장은 대부분 600 ℃ 이상에서 이루어지고 있는데, 공정의 이점과 유리의 열화 문제로 인해 저온, 즉 600 ℃ 이하에서 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는

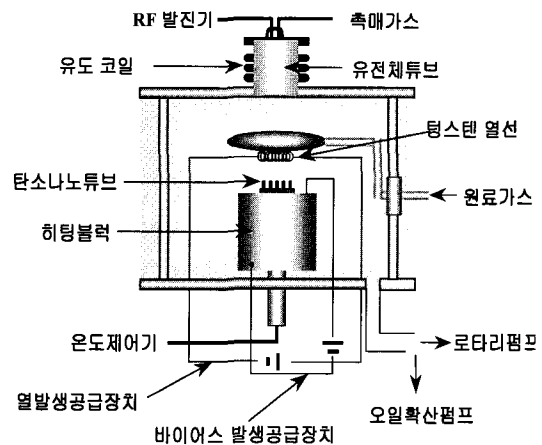


그림 1. 본 연구에서 탄소나노튜브를 수직 정렬시켜 합성하기 위한 직류 바이어스가 인가된 유도결합형 플라즈마 열선 화학기상증착 장치의 모식도.

Fig. 1. Schematic diagram of DC bias assisted ICPHFCVD equipment used to grow vertically aligned CNTs.

FED의 emitter로 직접 응용키 위해서 580 °C에서 탄소나노튜브를 유리의 열화가 없이 수직적으로 배향시켜 합성하였다.

먼저 탄소나노튜브의 성장에 이용한 강화 유리기관은 다음의 과정을 통해서 제작하였다. 기관으로 사용한 1 mm 두께에 1 inch 넓이의 강화유리는 먼저 $H_2SO_4 : H_2O_2 = 1 : 1$ 의 혼합 용액에 충분한 시간 동안 담그어 상온에 방치한 후 D. I-water로 세척하고, 다시 HF로 세척하였다. 탄소나노튜브는 전처리 한 유리 기관 위에 RF magnetron sputtering으로 Ni층을 100 ~ 700 Å 그리고 Cr층을 200 Å의 두께로 증착시켜 기관을 제작하였다.

제작된 기관을 그림 1의 장치에 삽입하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 촉매층의 형성은 Ni층의 에칭 처리를 통해 실시하였다. 기관을 장치에 삽입한 후에 챔버의 진공을 10^{-6} torr의 초기진공 상에서 NH_3 가스를 주입하여 1 ~ 3 torr에서 1 ~ 7 min 동안 실시하였다. 기관의 촉매층 형성 이후에 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 C_2H_2 와 NH_3 의 혼합가스를 성장부에 동시에 흘려주어 5 ~ 10 torr에서 5 ~ 30 min 동안 성장시켰으며, 이때 텅스텐 필라멘트와 직류 바이어스의 power는 각각 7 ~ 8 A와 80 ~ 90 W였다. 그리고 RF power는 에칭과 성장 시에 동일하게 150 W로 인가하였다.

성장된 탄소나노튜브의 특성 평가를 위해 SEM(JEOL JSM-840A)과 TEM(EM 912 Omega) 관찰을 통해 성장시킨 탄소나노튜브의 형태학적 조사를 실시하였고, Raman spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 분광학적 특성을 조사하였다. F-E(전계 방출) 특성 평가는 Keithley 248과 Multimeter 2000으로 구성된 시스템에서 측정하였고, 측정 시 두께 200 μm 의 spacer를 사용하여, $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ torr의 진공 챔버 내에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적인 ICPCVD와 직류 바이어스가 인가된 ICPHFVCVD로 성장시킨 탄소나노튜브는 Ni 촉매에 의해 수직적으로 잘 배향되었으며, 불순물이 더 적은 고품질이며, 향상된 F-E 특성을 보이고 있다.

그림 2의 (a)는 일반적인 ICPCVD와 (b)직류 바이어스가 인가된 ICPHFVCVD로 성장시킨 탄소나노튜브

이다. 성장된 탄소나노튜브 580 °C에서 NH_3 120 sccm를 이용해 3 min 동안 에칭 처리되고, 10 min 동안 성장된 샘플의 SEM 사진이다. 그림 2(a)는 길이 길고, 직경이 균일하고, 비교적 수직 배향되었지만 불균일한 성장 특성을 보이고 있는 것이 특징이다.

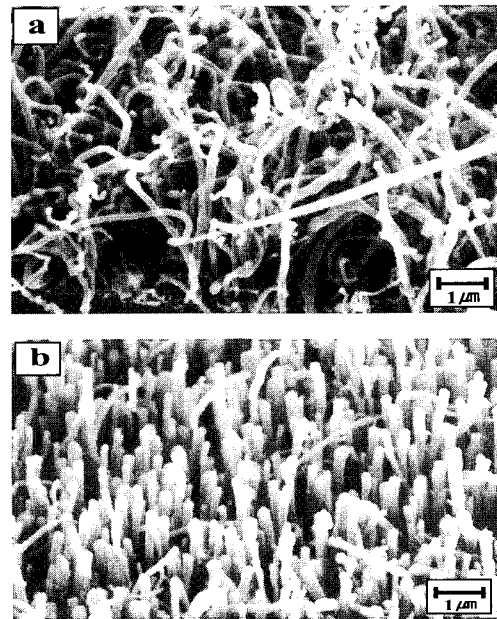


그림 2. a) 일반적인 유도결합형 화학기상증착법으로 580 °C에서 아세틸렌과 암모니아 혼합가스로 10 min 합성한 탄소나노튜브의 SEM 사진
b) 에칭은 동일하며 필라멘트 전류 7 A와 Bias power 80~90 W 그리고 가스의 혼합비를 C_2H_2 (20 sccm)과 NH_3 (120 sccm)로 흘려주고 직류 바이어스가 인가된 ICPHFVCVD으로 10 min 동안 성장시킨 탄소나노튜브의 사진.

Fig. 2. (a) SEM image of grown CNTs during 10 min at 580 °C by ICPCVD.
(b) SEM image of grown CNTs during 10 min with mixture gas of C_2H_2 (20 sccm) and NH_3 (120 sccm) at 580 °C by DC bias-assisted ICPHFVCVD. Hot-filament, DC bias and RF power was 7 A, 80 ~ 90 W and 150 W, respectively.

그림 2(b)는 에칭 공정은 (a)와 동일하며 성장 시 직류 바이어스와 필라멘트에 power를 인가함에 따라서 길이와 직경이 균일하게 성장되었으며, 수직적으로 잘 배향 되어진 것을 알 수 있다. 성장 공정에서 개선된 heating block 상부에서의 직류 바이어스의 역할로 바이어스를 가하지 않고 성장된 그림 2(a)의 보다는 그림 2(b)의 그림이 더 잘 배향 된 것을 알 수 있다. 직류 바이어스는 탄소나노튜브를 수직 성장시키기에 적절한 power를 인가하여야만 하며, 본 장치를 통한 80 ~ 90 W 보다 작거나 크게 power가 인가되면 수직 성장의 역효과를 일으킬 수 있는 단점이 있다.

다음의 그림 3은 위에서 설명한 바와 같이 직류 바이어스가 탄소나노튜브의 수직 성장에 미치는 영향을 조사하기 위해서 실험을 한 결과이다. 그림 3(a), (b), (c)는 탄소나노튜브의 성장 시에 탄소나노튜브가 수직 성장하는데 본 장치의 직류 바이어스의 효과를 나타낸 SEM 사진이다.

그림에서 알 수 있듯이, 본 장치에서의 80 ~ 90 W에서 탄소나노튜브가 수직적으로 더 잘 배향 되는데 가장 효과적인 power라는 것을 알 수 있다. 직류 바이어스가 (b)보다 낮거나 높으면 탄소나노튜브가 수직적으로 배향되는데 오히려 역효과가 발생하는 것이 확인되었다. 그것은 인가된 power가 증가나 감소 할 때, 성장 부에서의 플라즈마에 인한 생성되는 전자나 이온들의 이동과 관련이 있는 것으로 고려되어 지고, 그로 인해서 탄소나노튜브가 성장 될 때 적절한 바이어스 power를 인가하면 탄소나노튜브가 성장하면서 결합되어질 때 수직적으로 일정하게 배향을 할 수 있게 되는 것으로 고려되어진다.

탄소나노튜브의 수직 성장 요소 중에서 직류 바이어스는, 본 시스템에서 효과적이고 탄소나노튜브를 수직적으로 배향 시키는데 최적의 요소로 작용하고 있는 것으로 평가되어지고 있다.

그림 4에 나타난 것은 직류 바이어스가 인가된 ICPHFCVD로 수직 성장된 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 그림에서 보이는 것과 같이 성장된 탄소나노튜브는 속이 비어있는 다중벽으로 되어 있는 튜브이며, 성장된 끝 부분에 금속 tip이 확인되는 것으로 보아 Ni-tip이 존재하는 것을 알 수 있다[8,14].

에칭 공정과 성장 공정은 그림 2와 동일한 조건에서 성장된 탄소나노튜브이다. 탄소나노튜브의 성장의 수직 배향에 대해 최적의 조건은 직류 바이어스를 인가함에 의해 평가하였지만, 저온에서 고품질의

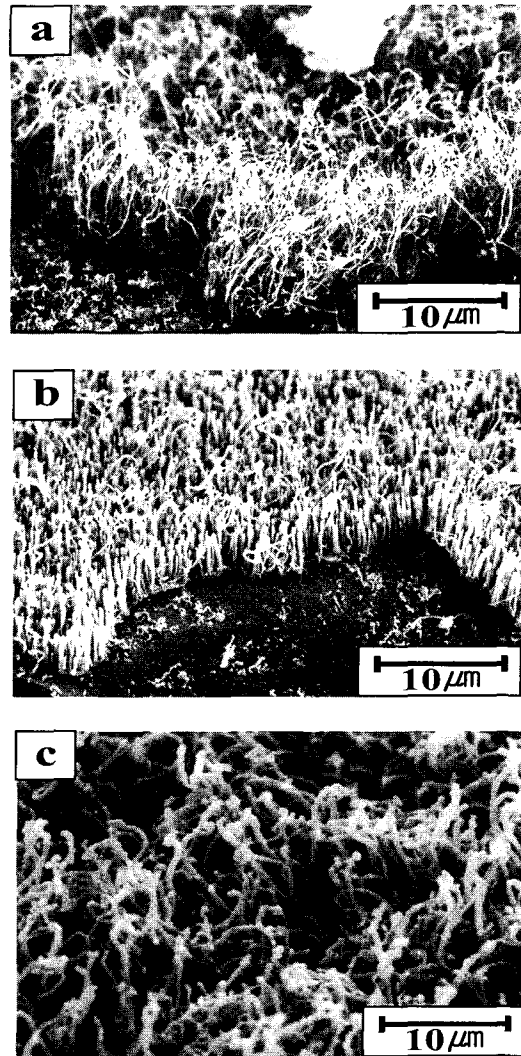


그림 3. ICPHFCVD에서의 탄소나노튜브 성장 시 직류 바이어스의 효과 a) 60 W 이하, b) 80~90 W, C) 100 W 이상.

Fig. 3. SEM images of grown CNTs of various applied DC bias power at ICPHFCVD : a) below 60 W, b) 80~90 W, C) upper 100 W.

탄소나노튜브를 합성하는데 있어서는 텅스텐 필라멘트를 이용하여 열분해 효과를 주어, 같은 온도에서 일반적인 ICPCVD보다는 고품질의 탄소나노튜브를 합성 할 수 있었다.

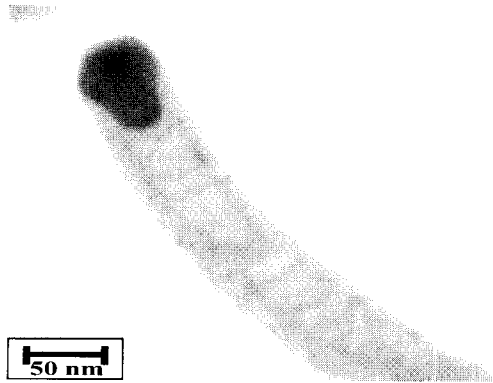


그림 4. 직류 바이어스가 인가된 유도결합형 플라즈마 열선 화학기상증착법으로 성장된 탄소나노튜브의 TEM 사진.

Fig. 4. TEM image of the bamboo-shaped CNTs grown at 580°C by DC bias-assisted ICPHF-CVD.

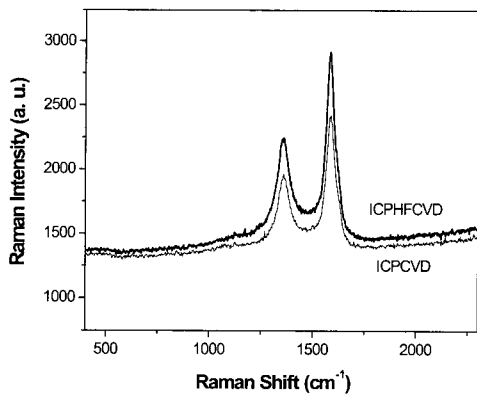


그림 5. 각 시스템에서 성장된 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼

Fig. 5. Raman spectra of samples grown by two different processing techniques.

그림 5는 일반적인 ICPCVD와 직류 바이어스가 인가된 ICPHF-CVD에서 성장된 탄소나노튜브의 Raman spectroscopy 분석 결과를 나타내었다. 본 결과는 삼중 라만 분광기로써 광원을 아르곤-이온 레이저(514 nm, 488 nm)를 이용하여 같은 방법으로 측정된 서로 다른 공정으로 생성된 탄소나노튜브의 분광학적 특성을 나타낸 것이다.

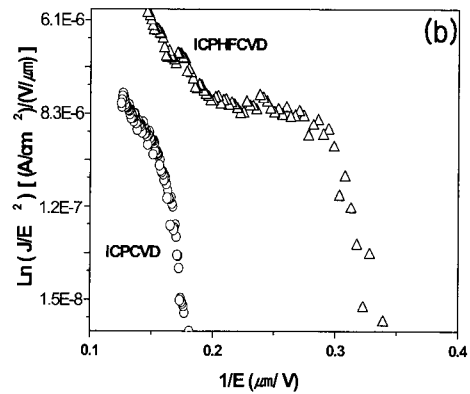
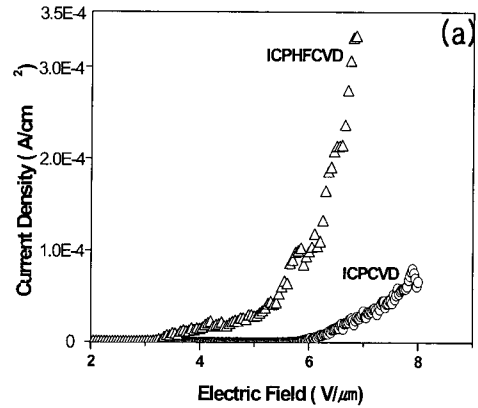


그림 6. 각 시스템에서 성장된 탄소나노튜브의 F-N plots와 전류전압 특성 곡선 : (a) 탄소나노튜브의 전계방출 특성, (b) Fowler-Nordheim plots.

Fig. 6. I-V characteristic curves and F-N plots of CNTs grown by two different processing systems: (a) I-V curves and (b) Fowler-Nordheim plots.

각 시스템의 결과로 보면 두 스펙트럼 모두 1530 ~ 1640 cm⁻¹(G band)의 영역에서는 탄소나노튜브에 해당하는 강한 피크가 나타나고, 1320 ~ 1400 cm⁻¹(D band)의 영역에서는 탄소나노튜브 이외의 탄소질 불순물들에 해당하는 구조적 결함이 있는 피크가 나타나게 되었다. 이것은 두 시스템에서 성장된 탄소나노튜브는 비교적 불순물을 적게 포함하고 있기 때문

에 D band의 피크가 약하게 나타나게 된 것으로 고려되어진다[16,17].

그리고 각 시스템에서의 결과를 비교하면 피크의 강도가 ICPCVD에서보다는 직류 바이어스가 인가된 ICPHFCVD로 성장된 탄소나노튜브가 구조적 결합의 밀도가 적고 결합력이 강하게 나타난 것으로, 피크의 강도가 더 높게 평가되어 흑연화도가 향상되어진 것으로 고려되어진다. 그림 3에서 탄소나노튜브의 수직 성장의 최적의 요소로 직류 바이어스로 고려된 것 같이 라만 분석 결과는 탄소나노튜브의 흑연화도를 알 수 있었는데, 텅스텐 필라멘트에 의한 온도 효과로써 필라멘트의 사용 여부에 따라 흑연화도 피크의 강도가 현격히 차이가 나고 있음을 알 수 있다. 흑연화도의 차이는 탄소나노튜브의 물리적, 화학적 특성에도 관련이 있으며, 다음의 그림에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브의 F-E 특성에서 차이를 보이고 있는 것을 확인 할 수 있다.

그림 6은 두 시스템에서 성장된 탄소나노튜브의 F-E 특성을 나타낸 그림이다. 그림 6(a)와 그림 6(b)는 성장된 탄소나노튜브의 전류-전압 특성곡선이고, F-E 특성 곡선으로 Fowler-Nordheim plot을 나타낸 그림이다. 탄소나노튜브의 전계방출의 특성을 조사하기 위해 200 μm 의 spacer를 이용하여 측정을 하였다. 그림에서 보면 일반적인 ICPCVD와 직류 바이어스가 인가된 ICPHFCVD에서 성장된 탄소나노튜브들의 turn-on field는 약 5 V/ μm 이고, 약 3 V/ μm 으로 측정이 되었고, 그 대역에서의 전류밀도는 1×10^{-6} A/cm², 3.7×10^{-7} A/cm² 정도로 평가되었다. 그리고 각각 합성된 탄소나노튜브의 임계 전압-전류 밀도는 일반적인 ICPCVD와 직류 바이어스가 인가된 ICPHFCVD에서 7.8 V/ μm 에서 7.7×10^{-5} A/cm²이고, 6.8×10^{-4} A/cm²로 평가되었다.

그리고 전계방출 특성평가로 저항이 있는 재료들이 가지고 있는 ohmic 효과에 대한 본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 저항이 있는 물질들에서 갖는 ohmic 저항성에 반대하는 ohmic 거동을 하고 있으며[18], 전계방출 이론에 따르면 높은 전압과 전류의 대역에서 Fowler-Nordheim plot의 곡선의 형태는 직선의 형태를 나타나게 되는데, 이 결과로 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 직선에서 약간 벗어난 형태이나, 형태상 직진성을 띠고 있는 것을 알 수 있다[19]. 따라서 성장된 탄소나노튜브는 Fowler-Nordheim의 전계방출 이론을 따르고 있으며, 전계방출에 적합한 재료라 고려되고, 직류 바이어스가 인

가된 ICPHFCVD에서의 탄소나노튜브가 그 구조나 성장된 형태, 그리고 전계방출 특성으로 보아 FED의 emitter용 소재로의 적용이 보다 가능성이 있다 [20].

4. 결 론

본 연구에서는 ICPCVD를 이용하여 탄소나노튜브의 성장에서의 공정 효과를 알고자 일반적인 ICPCVD와 텅스텐 필라멘트와 직류 바이어스가 인가된 ICPHFCVD를 이용하여 탄소나노튜브를 수직 성장 시키는 최적의 요건을 알 수 있었다. 사용된 장치의 특징은 두 가지의 큰 공정 변수를 가지고 있는데 하나는 성장부의 하부에서 인가된 바이어스이고, 다른 하나는 챔버 중앙에 위치되어 있는 텅스텐 필라멘트이다. 본 연구에서 사용된 직류 바이어스가 인가된 ICPHFCVD로 성장된 탄소나노튜브는 일반적인 ICPCVD보다 흑연화도와 전계방출 특성의 우수함을 보였으며, 성장된 탄소나노튜브의 우수한 수직 배향성을 알게 되었다. 따라서 수직적으로 잘 배향된 탄소나노튜브는 FED의 emitter로 기대가 되고 있으며, 장치의 특성 또한 앞으로의 탄소나노튜브의 성장과 특성 개발에 많은 기대가 된다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] 김용현, 심홍선, 김용성, 장기주, "탄소나노튜브의 전자구조", 전기전자재료학회지, 13권, 5호, p. 13, 2000.
- [3] 김동호, "탄소나노튜브의 전자적물성", 전기전자재료학회지, 13권, 5호, p. 29, 2000.
- [4] K. Tanaka, T. Yamabe, and K. Fukui, "The Science and Technology of Carbon Nanotubes", Elsevier, Japan, p. 2. 1999.
- [5] Y. Saito and S. Uemura, "Field emission from carbon nanotubes and its application to electron source", Carbon, Vol. 38, p. 169, 2000.
- [6] T. E. Müller, D. G. Reid, W. K. Hsu, J. P. Hare, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton,

- "Synthesis of nanotubes via catalytic pyrolysis of acetylene: A SEM study", *Carbon*, Vol. 7, p. 951, 1997.
- [7] C. J. Lee, J. H. Park, S. W. Han, and J. S. Ihm, "Growth and field emission of carbon nanotubes on sodalime glass at 550°C using thermal chemical vapor deposition", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 337, p. 398, 2001.
- [8] J. H. Han, B. S. Moon, W. S. Young, J. B. Yoo, and C. Y. Park, "Growth characteristics of carbon nanotubes by plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition", *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 131, p. 93, 2000.
- [9] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass", *Science*, 282, p. 1105, 1998.
- [10] S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo, and Y. Saito, "Carbon nanotube FED element", *SID' 98 Digest*, p. 1052, 1998.
- [11] E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon*, Vol. 39, p. 937, 2001.
- [12] S. M. Lee, K. S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. Bok, D. J. Bae, K. S. Nahm, Y. G. Choi, S. C. Yu, N. G. Kim, T. Frauenheim, and Y. H. Lee, "Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes", *Synthetic Metals*, Vol. 113, p. 209, 2000.
- [13] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stokli, W. A. Heer, L. Forro, and A. Chatelain, "Field emission from single wall carbon nanotube films", *Appl. Phys. Lett.*, 73, p. 918, 1998.
- [14] Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, B. Gan, Rusli, and M. B. Yu, "Carbon films with high density nanotubes produced using microwave plasma assisted CVD", *J. Phys. Chem. Solids*, p. 1179, 2000.
- [15] L. Alvarez, T. Guillard, J. L. Sauvajol, G. Flamant, and D. Laplaze, "Solar production of single-wall carbon nanotubes: growth mechanisms studied by electron microscopy and Raman spectroscopy", *Appl. Phys. Lett. A: Materials Science and Processing*, Vol. 70, Issue 2, p. 169, 2000.
- [16] M. Lamy De La Chapelle, C. Stephan, T. P. Nguyen, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, L. Alvarez, D. Laplaze, E. Munoz, A. Benito, W. K. Maser, M. T. Martinez, G. F. De La Fuente, T. Guillard, and G. Flamant, "Raman characterization of single walled carbon nanotubes and PMMA-nanotubes composites", *Synthetic Metals*, Vol. 103, Issues 1-3, p. 2510, 1999.
- [17] R. Schetesser, R. Cilazo, C. Bower, O. Zhou, and Z. Sitar, "Energy distribution of field emitted electrons from carbon nanotubes", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 9, p. 1201, 2000.
- [18] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, and S. Jin, "Large current density from carbon nanotube field emitters", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 873, 1999.
- [19] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구", *전기전자재료학회지*, 14권, 10호, p. 850, 2001.