

DC Bias가 인가된 ICPHFCVD를 이용한 탄소나노튜브의 수직 배향과 전계방출 특성

김광식 · 류호진[†] · 장건익*

한국화학연구원 화학소재연구부

*충북대학교 재료공학과

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 12월 26일 승인)^{††}

Vertical Growth of CNTs by Bias-assisted ICPHFCVD and their Field Emission Properties

Kwang-Sik Kim, Hojin Ryu[†] and Gun-Eik Jang*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Chungbuk National University, Chungju 361-763, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted December 26, 2001)^{††}

초 록

본 연구에서는 DC bias가 인가된 유도결합형 플라즈마 열선 화학기상증착법을 이용하여 580°C의 저온에서 탄소나노튜브를 수직 배향시켰다. 성장된 탄소나노튜브의 기판으로는 강화유리 위에 촉매층으로 Ni과 전도층으로 Cr을 300/200 Å(Ni/Cr) 증착된 것으로 R-F magnetron sputtering을 이용하여 제작하였다. 성장 시 RF power와 DC bias power는 150 W와 80 W이며 텅스텐 필라멘트 power는 7~8 A로 인가하였다. 성장된 탄소나노튜브는 속이 비어 있는 다중벽으로 이루어 졌으며 성장된 탄소나노튜브 끝단에는 금속 촉매로 보이는 Ni이 존재하는 것을 알 수 있었다. 탄소나노튜브는 흑연화도가 우수하며 그에 따라 탄소나노튜브의 전계 방출 특성도 우수하게 평가되었다. 성장된 탄소나노튜브의 구동 전압은 약 3 V/μm이었다.

ABSTRACT

In this study, the vertical aligned carbon nanotubes was synthesized by DC bias-assisted Inductively Coupled Plasma Hot-Filament Chemical Vapor Deposition (ICPHFCVD). The substrate used CNTs growth was Ni(300 Å)/Cr(200 Å)-deposited one on glass by RF magnetron sputtering. R-F, DC bias and filament power during the growth process were 150 W, 80 W, 7~8 A, respectively. The grown CNTs showed hollow structure and multi-wall CNTs. The top of grown CNT was found to Ni-tip that the CNT end showed to metal-tip. The graphitization and field emission properties of grown was better than grown CNTs by ICPCVD. The turn-on voltage of CNT grown by DC bias-assisted ICPHFCVD showed about 3 V/μm.

Key words : Carbon nanotubes, ICPHFCVD, FED(Field Emission Display), Vertical growth

1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년 일본 NEC의 Iijima가 arc-discharge를 사용하여 다중벽 탄소나노튜브를 보고한 이후로 pyrolysis, laser vaporization, Thermal Chemical Vapor Deposition(TCVD) 등의 다양한 방법을 이용하여 성장시키고 있다.¹⁻⁴⁾ 탄소는 여러 가지 다양한 형태로 존재하게 되는데 그 중에서 탄소나노튜브는 독특한 구조적 특성으로 인해, 물리적, 전기적, 화학적으로 다양하고 우수한 성질을 가지고 있어,⁵⁾ 그 응용에 다양한 연구가 기대되고 있다. 산업적 응용에서는 탄소나노튜브의 다양한 특성으로 인해 field

emission display emitter, 반도체 디바이스, electrochemical capacitor 그리고 수소저장 재료 등에서 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 사용되고 있는 FED의 emitter로써 물리브덴 tip이나 실리콘 tip의 안정성에 문제가 있어, 탄소나노튜브를 FED의 emitter로 적용해 낮은 전압에서도 높은 전류를 방출시킬 수 있고, 그 안정성이 뛰어나 FEA(Field Emitter Array) 소자로 각광을 받고 있다.³⁻¹¹⁾

이를 이용하여 FED의 emitter로의 탄소나노튜브를 응용하려는 시도가 있으나,¹²⁾ 아직 그 응용에서 많은 문제점들을 해결해야 하는 실정에 있다. 그것들은 튜브의 길이와 직경 조절, 그리고 기판 위에 수직으로 성장시키는 기술을 필요로 하고 있으며, 응용에 있어 상업성을 고려하여 유리 기판 위에 직접 성장시키는 것을 필요로 하기 때문에 저온에서 성장을 시켜야하는 문제점이 있다.

[†]Corresponding author : hjryu@pado.kriict.re.kr

^{††}This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

1998년 Ren 교수는 Plasma-Enhanced Hot-Filament CVD (PEHFCVD)로 666°C 이하에서 유리 기판 위에 수직 배향된 탄소나노튜브를 성장시킨 것을 보고했다.³⁾ 또한 성장시킨 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상을 위해 PECVD를 이용하여 성장시킨 탄소나노튜브에서 탄소질 불순물들의 에칭 특성차이를 이용하여 탄소나노튜브 이외의 불순물 함량을 줄이고, 성장된 탄소나노튜브 위에 다시 탄소나노튜브를 성장시키는 방법으로 layer-by-layer 증착법이 소개되었다.¹³⁾

본 연구에서는 RF(Radio Frequency)를 가해진 고밀도 플라즈마 화학기상 증착 장치인 ICPHFCVD를 이용하여 DC bias와 텅스텐 필라멘트를 추가 장착하여 그에 따른 수직 성장 특성을 조사하기 위하여 DC bias가 인가된 유도결합형 플라즈마 화학기상증착법을 이용하였다. 본 연구에서 탄소나노튜브를 수직 성장시키기 위해 DC bias가 인가된 ICPHFCVD를 이용하였다. 이 장치는 유도결합형 플라즈마를 인가시키기 위해 챔버 상부에 큰 전기장을 인가할 수 있는 Pt가 코팅된 Cu 코일을 유전체 튜브 외부에 4회 감아 튜브 내부에 고밀도 플라즈마를 생성시킬 수 있고, RF generator의 power는 600 W까지 인가할 수 있고, self-bias 효과가 있는 것이 특징이다. 기판은 4 inch까지 증착이 가능하며, 촉매가스와 원료가스를 분리 주입시킬 수 있어 탄소나노튜브 성장부에서의 샘플과 플라즈마와의 거리 조절이 가능하고, 반응 가스들의 밀도를 최대화시킬 수 있어 탄소나노튜브의 고품질화에 있어서 효과적이다.

따라서 본 연구에서는 DC bias가 인가된 ICPHFCVD를 이용하여 강화 유리기판(Saint-Gobain Co. #CS77)의 변형 없이 580°C에서 탄소나노튜브를 다양한 성장 조건에서 수직으로 배향시켰으며, 성장된 탄소나노튜브의 특성화에는 SEM, TEM, Raman spectroscopy를 통해 실시하였고, FED tip에의 적용을 위하여 전계 방출 특성을 평가하였다.¹⁴⁾

2. 실험방법

본 연구에서는 탄소나노튜브를 성장시키기 위하여 기판을 강화 유리기판을 이용하였다. 기판의 준비는 다음과 같다. 기판으로 사용한 1 mm 두께에 1 inch 크기의 강화유리는, 먼저 $H_2SO_4/H_2O_2=1:1$ 의 혼합 용액에 충분한 시간 동안 담그어 상온에 방치한 후 D. I-water를 이용하여 세척한 후에 다시 HF로 세척하였다. 세척을 마친 유리 기판 위에 RF magnetron sputtering을 이용하여 촉매층으로 Ni를 100~700 Å 그리고 전도층으로 Cr을 200 Å의 두께로 증착시켜 기판을 제작하였다. 이렇게 제작된 기판을 Fig. 1에 보이는 것과 같이 가열 서셉터(히팅 블록) 상부에 위치시켜 탄소나노튜브를 수직으로 성장시켰다.

Fig. 1에서 본 연구에 사용된 장치의 특징은 성장부의 하부에서 인가된 DC bias이고, 다른 하나는 챔버 중앙에 위치되어 있는 텅스텐 필라멘트이다.

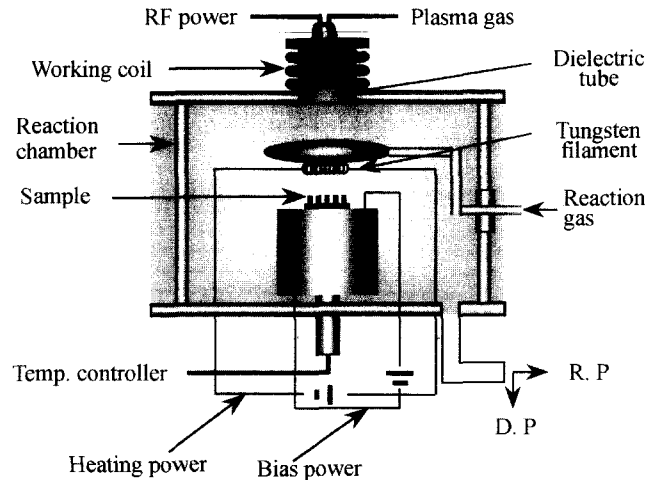


Fig. 1. Schematic diagram of DC bias assisted ICPHFCVD used to grow vertically aligned CNTs.

이들 공정은 성장 하부에서 DC bias를 인가하여 성장하는 탄소나노튜브를 수직적으로 성장시키는 것에 효과적인 DC bias를 최대 2 KW까지 인가할 수 있다는 장점이 있다. 또한 주입된 원료가스가 기판에 도달하기 전에 먼저 가열된 텅스텐 필라멘트로 원료가스를 열 분해 시킴으로써 탄소나노튜브를 기판 위에서 저온으로 성장시킬 수 있다. 그리고 더 효과적이라 할 수 있는 것은 텅스텐 필라멘트의 전류를 높일수록 열분해 온도를 높일 수 있어, 합성된 탄소나노튜브의 물리적, 화학적, 전기적인 특성의 향상이 기대되어진다.

본 연구에서 사용된 기판은, 강화유리 기판으로 650°C에서 열화가 일어나는 단점이 있다. 탄소나노튜브의 성장은 대부분 650°C 이상에서 이루어지고 있는데, 본 연구에서는 FED의 emitter로 응용하기 위해 580°C의 저온에서 탄소나노튜브를 유리의 열화가 없이 수직 배향하여 합성하였다.

본 연구에서는 탄소나노튜브를 성장시키기 위해서 Ni 촉매층의 에칭을 실시하였다. 기판을 챔버의 중앙에 위치시킨 후 챔버 내부의 진공을 10^{-6} torr로 유지시켜 반응부의 온도를 580°C로 유지시킨다. 그 후에 NH_3 가스를 100~150 sccm으로 흘려주어 1 ton에서 1~10 min 동안 Ni 촉매층을 에칭 시킨다. 이때 RF 플라즈마를 이용하여 150~200 W의 power를 인가하였다. 에칭 공정을 마친 후 C_2H_2 를 30~80 sccm과 NH_3 를 100~200 sccm의 혼합 가스로 챔버 내부에 흘려주어 580°C에서 5~30 min 동안 성장시켰다. 이때 RF와 DC bias 그리고 텅스텐 필라멘트의 power는 각각 150 W, 80~90 W 그리고 7~8 A로 인가하였다. 성장 시 진공도는 1~10 torr에서 실시하였다.

성장된 탄소나노튜브는 SEM(JEOL JSM-840A)과 TEM(EM 912 Omega) 관찰을 통해 탄소나노튜브의 형태학적 조사를 실시하였고, Raman spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 분광학적 특성을 조사하였고, 전계 방출 특성

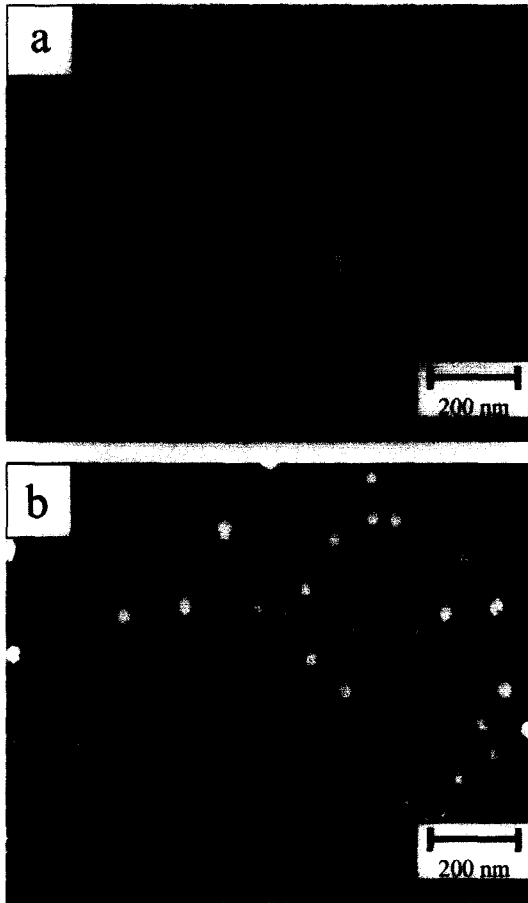


Fig. 2. SEM images of Ni deposited on glass. (a) Ni layer of 300 Å thickness was deposited by RF magnetron sputtering, (b) Ni layer was etched for 2 min at 580°C. RF power and NH_3 flow rate was 150 W and 120 sccm, respectively (Ni/Cr = 300/200 Å).

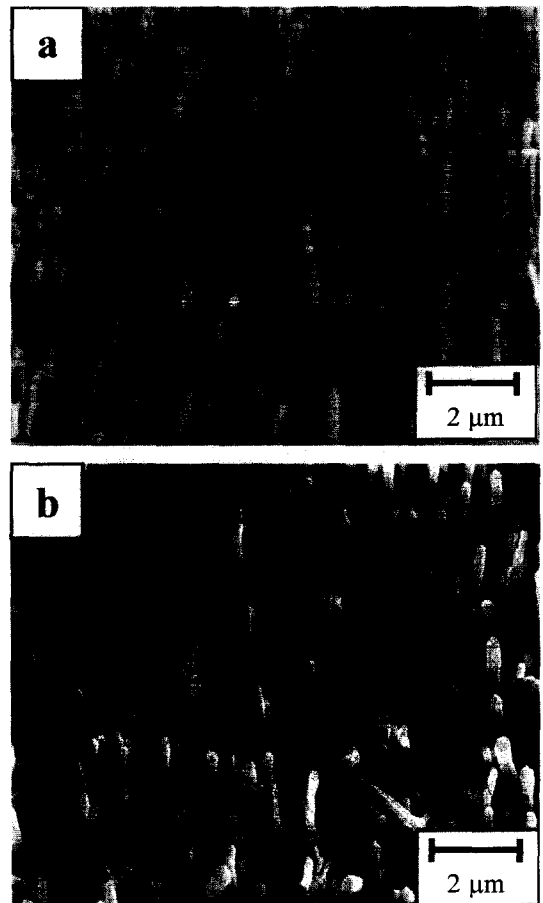


Fig. 3. SEM images of grown CNTs during 10 min with mixture gas of C_2H_2 (20 sccm) and NH_3 (120 sccm) at 580°C by DC bias-assisted ICPHFCVD: (a) Ni layer of 300 Å-thickness was etched for 2 min, (b) Ni layer of 300 Å-thickness was etched for 3 min.

평가는 Keithley 248과 Multimeter 2000으로 구성된 시스템에서 측정하였다. 전계 방출 측정은 두께 200 μm의 spacer를 사용하여, $5\sim 7 \times 10^{-6}$ torr의 진공챔버 내에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 (b)는 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 Ni 촉매층을 에칭한 SEM 사진이다. Fig. 2(a)는 에칭하기 전 기판 모양이고, (b)는 2 min 동안 에칭을 실시한 기판의 모양이다. 사용된 기판은 유리 위에 Ni와 Cr이 각각 300 Å와 200 Å으로 증착된 것을 이용하였으며 RF 150 W에서 NH_3 를 120 sccm으로 에칭을 실시하였다. 에칭된 기판의 표면은 비교적 균일한 Ni 입자의 형태를 보이고 있는 것을 알 수 있다.

이러한 에칭된 Ni의 형태를 가진 기판을 이용하여 다양한 조건에서 탄소나노튜브를 성장시켰다. Fig. 3(a)와 (b)는

Fig. 2의 에칭 조건으로 Ni 촉매층을 2 min과 3 min동안 에칭 한 후에 각각 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 그림에서 보이는 것과 같이, 기판의 에칭이 증가할수록 Ni의 에칭이 증가하여 Ni 입자의 크기가 증가하고, 이에 따라 성장된 탄소나노튜브의 직경이 증가 한 것을 알 수 있다. 이때 성장된 탄소나노튜브의 직경은 (a)는 약 80~100 nm이고 (b)는 약 100~150 nm로 확인되어졌다.

Fig. 4는 탄소나노튜브 성장에 있어서 시간 의존성을 조사하기 위하여 같은 공정 조건에서 에칭을 2 min 실시하고 성장을 각각 10 min과 15 min 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 이 그림에서 에칭한 기판에 따라 시간이 증가할수록 탄소나노튜브의 길이가 증가 한 것을 알 수 있으며, 10 min 성장시킨 탄소나노튜브의 길이는 3~4 μm이고, 15 min 성장시킨 탄소나노튜브는 5~7 μm으로 확인되었다. 이와 같이 성장된 이유는, 탄소나노튜브의 성장된 길이는 시간에 의존하고 있는데, 본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 15 min 이상 성장을 진행시키면, 오히려 역효과가 발생해 더

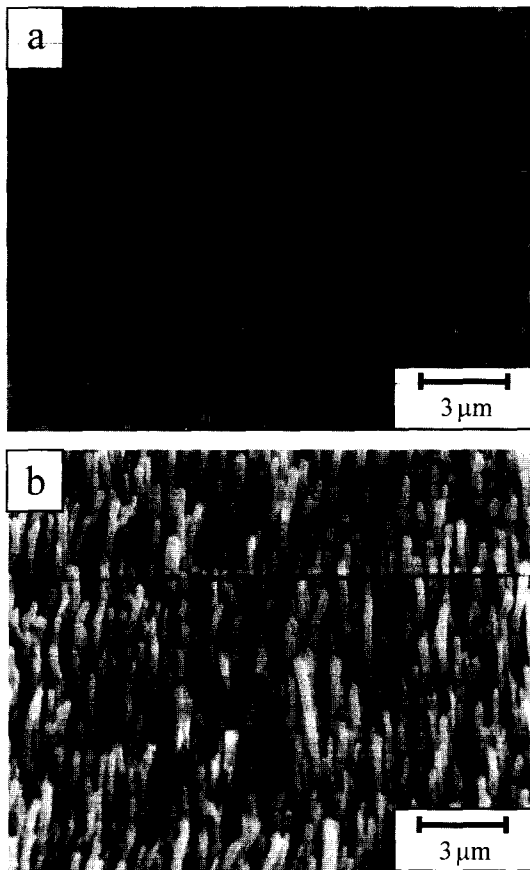


Fig. 4. SEM images of growth time dependence of grown CNTs with mixture gas of C_2H_2 (20 sccm) and NH_3 (120 sccm) at $580^\circ C$ by DC bias-assisted ICPHF CVD using etched substrate of Fig. 3(a) CNT was grown for 10 min. This time, hot-filament, DC bias and RF power during the growing CNTs was 7 A, 80~90 W, (b) CNT was grown for 15 min. This time, hot-filament, DC bias and RF power during the growing CNTs was 7 A, 80~90 W.

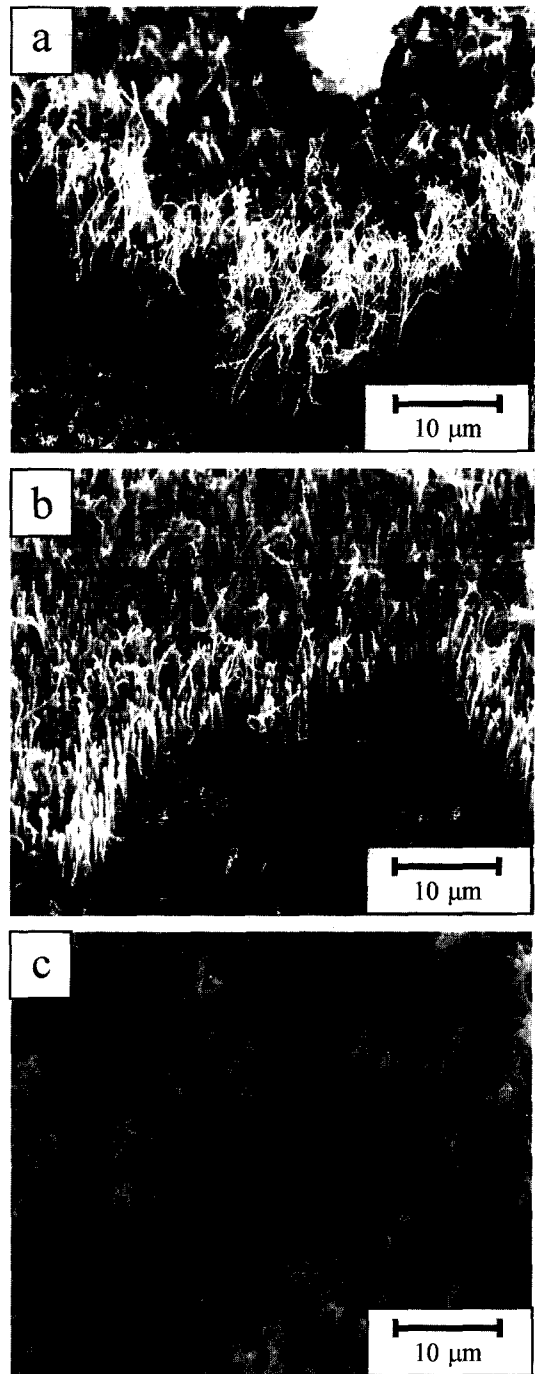


Fig. 5. SEM images of CNTs dependent on applied DC bias power: (a) 60 W, (b) 80~90 W, (c) upper 100 W.

이상 성장을 할 수 없이, 계속되는 에칭의 효과로 인해 수직 성장이 저지되는 것으로 고려되어진다.

그리고 탄소나노튜브의 수직 성장에 있어서 DC bias의 효과를 알기 위해서 다음과 같이 조사하였다. Fig. 5는 다양한 power의 인가 후에 성장된 탄소나노튜브의 수직 성장된 SEM 사진이다.

Fig. 5(a), (b), (c)는 Ni 촉매 금속막을 3 min 동안 에칭한 후에 DC bias를 60~100 W로 변화시키면서 10 min 동안 성장시킨 탄소나노튜브의 사진이다. Fig. 5(a)는 DC bias의 power를 60 W로, Fig. 5(b)는 80~90 W 그리고 Fig. 5(c)는 100 W 이상으로 DC bias를 인가하여 주었다. 그림에서 (a)와 (c)는 성장된 탄소나노튜브의 수직 성장률이 현저히 저하되었으며, 약 80~90 W로 DC bias를 인가하였을 때가 탄소나노튜브가 수직 성장할 수 있는 최적의 요건이라 고려되어진다.

Fig. 6은 탄소나노튜브의 수직 성장에 있어서 진공도의 영향을 조사한 것이다. 이 그림에서처럼 (a)의 성장 시 진공도는 5 torr이고, (b)는 10 torr이었다. 이 결과로 성장 진공도가 탄소나노튜브의 수직 배향에 영향을 미치는 것으로 확인되었으며, 본 연구에서 수직 배향에 있어 최적의 요건은 성장 진공도가 5 torr일 때 탄소나노튜브가 수직적으로 잘 배향 되는 것을 알 수 있었다. 이것은 탄소나노튜브의 성장시

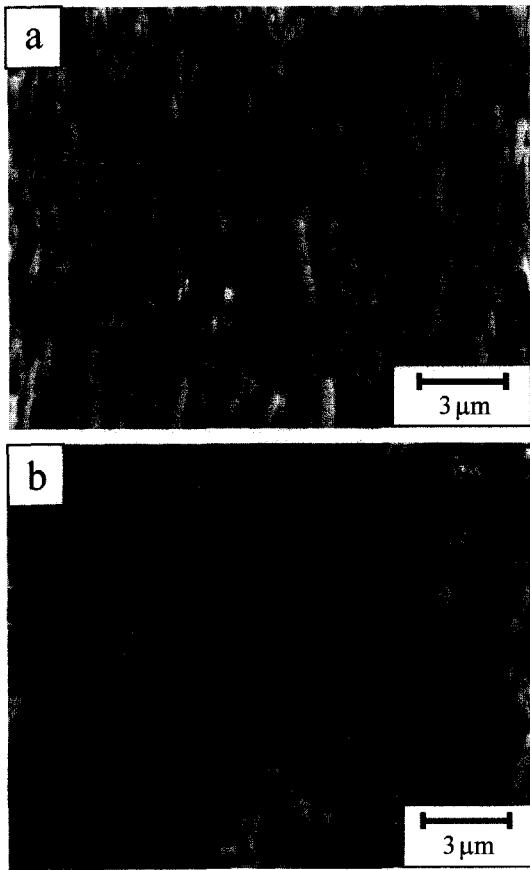


Fig. 6. SEM images of CNTs dependent on working pressure at growth CNTs: (a) 5 torr, (b) 10 torr.

성장진공도 차이에 따라 생성된 플라즈마의 상태도 변화하고, 흐르는 가스의 상태도 달라지게 되어 탄소나노튜브가 수직적으로 성장되는데 저해가 되는 요인으로 작용된 것으로 고려되어진다.

다음의 Fig. 7(a)와 (b)는 DC bias가 인가된 ICPHFCVD로 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 이 시료는 내부가 비어 있는 튜브로 다층으로 구성되어 있으며 튜브의 외경은 약 50 nm이고, 내경은 약 25 nm라는 것을 알 수 있다. Tip의 반경은 20 nm 정도로 확인되었다. 그리고 두 그림에서 성장된 튜브의 끝에 금속 촉매로 보이는 Ni-tip이 관찰 되어지고 있으며,^{6,7)} 이 tip의 형태가 거의 마름모 형태를 가지고 있는 것으로 확인이 되었으며, tip의 안쪽 끝단의 형태에 따라서 튜브의 직경이 서로 다르게 나타나고 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 본 연구를 통하여 수직 성장된 탄소나노튜브의 Raman spectroscopy 결과이다. 이 분석 결과는 삼중 라만 분광기로써 광원을 아르곤-이온 레이저(514 nm, 488 nm)를 이용하여 측정된 탄소나노튜브의 분광학적 특성을 나타낸 것이다. 각 시스템의 결과로 보면 두 스펙트럼 모두 1530 ~ 1640 cm^{-1} (G band)의 영역에서는 탄소나노튜브에 해당하

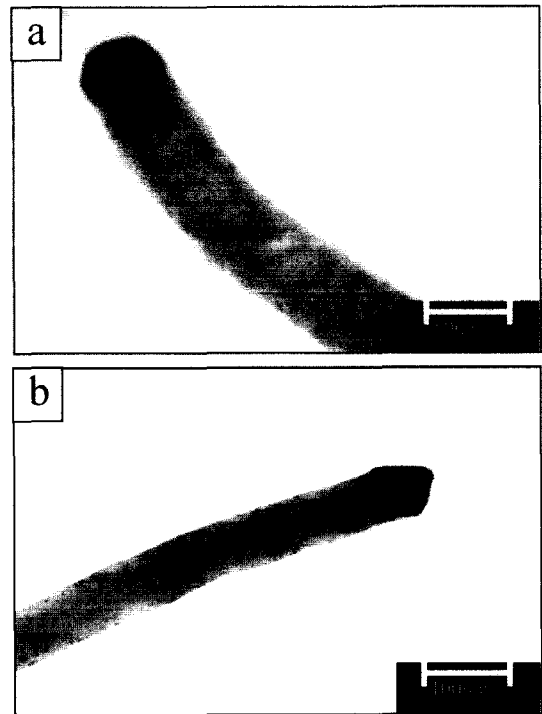


Fig. 7. TEM images of CNTs grown by DC bias-assisted ICPHFCVD.

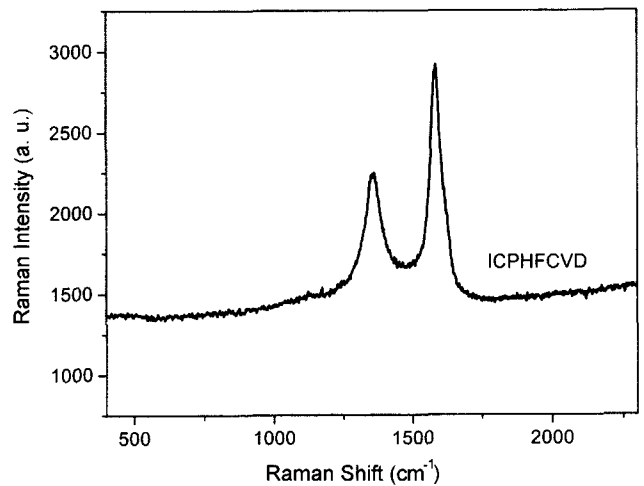


Fig. 8. Raman spectrum of CNTs grown by DC bias-assisted ICPHFCVD.

는 강한 피크가 나타나고, 1320~1400 cm^{-1} (D band)의 영역에서는 탄소나노튜브 이외의 탄소질 불순물이나 그래파이트의 구조적 결함에 의한 피크가 나타났다.^{15,16)} 본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 흑연화도가 우수하게 평가되었으며, 이것은 일반적인 ICPCVD를 이용하여 성장된 탄소나노튜브 보다 우수하게 나타났다.¹⁷⁾ 이러한 결과는 장치 내부에 텅스텐 필라멘트를 장착하여 원료가스인 C_2H_2 를 플라즈마 된 상태에서 열분해 함으로 탄소나노튜브를 더 높은 온

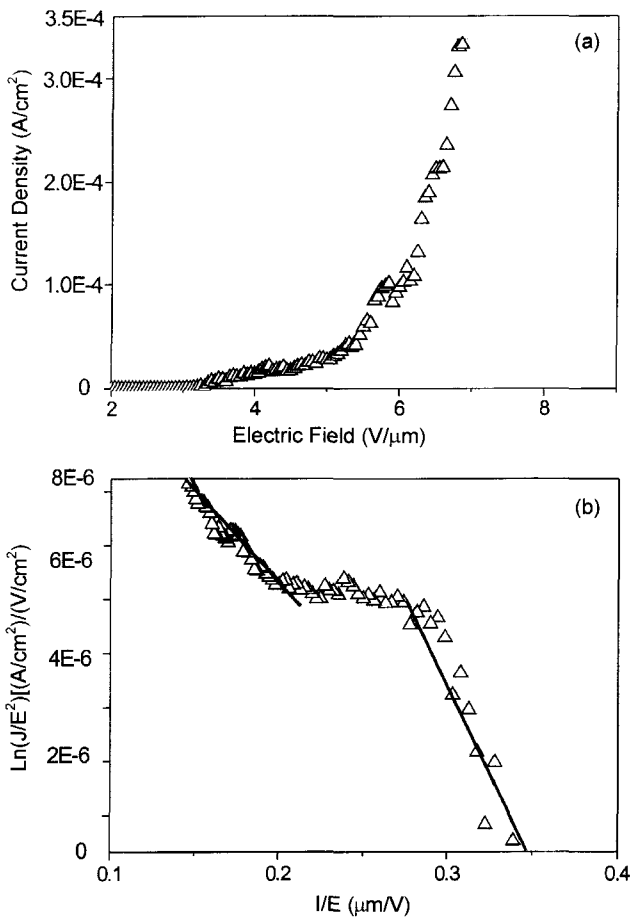


Fig. 9. Field emission properties of grown CNTs at DC bias-assisted ICPHFCVD: (a) characteristic curve of Field Emission, (b) Fowler-Nordheim Plot.

도에서 튜브가 성장되기 전에 열분해를 할 수 있었기 때문에 얻어진 결과로 고려된다. 성장된 탄소나노튜브는 Raman spectroscopy의 피크의 강도와 폭으로 볼 때 D band의 피크의 강도가 약한 것은 성장된 탄소나노튜브에 불순물로 비정질 탄소화합물이나 다른 탄소 입자들이 적은 것으로 확인되었고, 두 피크의 폭의 차이가 D band 피크의 폭 보다 G band의 피크의 폭이 작게 나타나 구조적 결함이 적은 탄소나노튜브인 것을 알 수 있었다.

다음의 그림은 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성을 측정된 전류-전압 곡선과 Fowler - Nordheim plot을 조사한 것이다. Fig. 9(a)는 성장된 탄소나노튜브의 전류-전압 특성 곡선이고, Fig. 9(b)는 전계방출 특성 곡선으로 Fowler - Nordheim plot을 나타낸 그림이다. 탄소나노튜브의 전계방출의 특성을 조사하기 위해 200 μm spacer를 이용하여 측정을 하였다. 측정된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 구동 전압과 구동시의 전류밀도 그리고 임계 전류밀도 등으로 나타내었다. 그리고 각각 합성된 탄소나노튜브의 구동 전압은 약 3 V/μm으로 측정이 되었고, 그 대역의 전류밀도는 3.7

$\times 10^{-7}$ A/cm² 정도로 평가되었다. 임계 전압-전류 밀도는 7.8 V/μm에서 6.8×10^{-4} A/cm²로 평가되었다.

그리고 전계방출 특성 평가로 본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 저항이 있는 물질들에서 갖는 ohmic 저항성에 반대하는 ohmic 거동을 하고 있으며,¹⁸⁾ Fowler-Nordheim의 전계방출 이론에 따르면 높은 전압과 전류의 대역에서 그래프의 곡선의 형태는 한개의 직선 형태를 나타내게 되는데,¹⁹⁾ 본 측정의 결과로 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 하나의 직선에서 약간 벗어난 형태로 두개의 직선이 나타난 것을 알 수 있다. 이것은 성장된 탄소나노튜브가 전계를 받아 전류를 방출할 때 길이의 균일성이 좋지 않아 짧은 튜브에서 먼저 방출이 되고 난 후, 좀 더 긴 튜브에서 재 방출이 일어나 발생된 것으로 고려된다. 따라서 DC bias가 인가된 ICPHFCVD로 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 Fowler-Nordheim의 전계방출 이론을 따르고 있으며, 그 구조나 성장된 형태, 그리고 전계방출 특성으로 보아 전계방출 소자의 emitter용 소재로의 적용이 더 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 DC bias가 인가된 ICPHFCVD로서 탄소나노튜브를 580°C에서 수직적으로 잘 배향 시켰다. 탄소나노튜브의 성장은 본 시스템의 공정조건 및 기판의 전처리 조건에 영향을 받고 DC bias를 80~90 W 정도로 인가했을 때와, 그리고 5 torr의 진공도에서 성장을 시키는 것이 탄소나노튜브가 수직적으로 잘 배향되는데 가장 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 본 시스템에서 성장된 탄소나노튜브는 가운데가 비어있는 hollow 구조를 이루고 있으며, 나층을 이루고 있는 것으로 확인되었고, 촉매 금속의 Ni-tip이 존재하는 것이 확인되었다. 성장된 탄소나노튜브는 구조적 결함의 밀도가 적고 결합력이 강하게 나타나 결정 결합력이 우수한 것으로 고려되어지고 비교적 불순물이 적은 고품질의 탄소나노튜브라는 것을 알 수 있었다. 그에 따른 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 Fowler-Nordheim의 전계방출 이론을 따르고 있으며, 전계방출에 적합한 재료라 고려되어진다.

본 연구에서 수직적으로 잘 배향된 탄소나노튜브는 전계방출 소자의 emitter로 기대가 되고 있으며, 장치의 특성 또한 앞으로의 탄소나노튜브의 성장과 특성 개발에 많은 기대가 된다.

REFERENCES

1. S. Iijima, "Helical Microtubes of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**, 56-57 (1991).
2. T. Baird, J. R. Frayer and B. Grant, "Structure of Fibrous Carbon," *Nature*, **233**, 329-330 (1971).
3. 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**, 1105-1107 (1998).
4. S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo and Y. Saito, "Carbon Nanotube FED Element," *SID' 98 Digest*, 1052-1055 (1998).
 5. Y. H. Kim, S. H. Sim, Y. S. Kim and J. K. Jang, "Electron Structure of Carbon Nanotubes," *J. KIEEME*, **13**(5), 13-21 (2000).
 6. 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.*, **131**, 93-97 (2000).
 7. Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, B. Gan, Rusli and M. B. Yu, "Carbon Films with High Density Nanotubes Produced Using Microwave Plasma Assited CVD," *J. Phys. Chem. Solids*, 1179-1183 (2000).
 8. E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors," *Carbon*, **39**(6), 937-950 (2001).
 9. 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*, **113**(3), 209-216 (2000).
 10. H. K. Yu, W-K. Choi, H. Ryu and B. Lee, "Preparation of Carbon Nanomaterials by Thermal CVD and their Hydrogen Storage Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(10), 867-870 (2001).
 11. 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**, 918-920 (1998).
 12. J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee and J. E. Jung, "Field Emission from Carbon Nanotubes for Displays," *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 1184-1189 (2000).
 13. S. J. Chung, S. H. Lim and J. Jang, "Field Emission from Carbon Nanotubes Grown by Layer-by-layer Deposition Method Using Plasma Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films.*, **383**, 73-77 (2001).
 14. J-M. Bonard, H. Kind, T. S. Ckli and L-O. Nilsson, "Field Emission from Carbon Nanotubes: The First Five Years," *Solid State Electronics.*, **45**, 893-914 (2001).
 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*, **70**(2), 169-173 (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*, **103**(1-3), 2510-2512 (1999).
 17. K. S. Kim, H. Ryu and G-E. Jang, "A Study on The Growth of Carbon Nanotubes Using ICPCVD and their Field Emission Properties," *J. KIEEME*, **14**(10), 850-854 (2001).
 18. R. Schetesser, R. Clazo, C. Bower, O. Zhou and Z. Sitar, "Energy Distribution of Field Emitted Electrons from Carbon Nanotubes," *Diam. Relat Mater.*, **9**, 1201-1204 (2000).
 19. W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski and S. Jin, "Large Current Density from Carbon Nanotube Field Emitters," *Appl. Phys. Lett.*, **75**(6), 873-875 (1999).