

## 탄소나노튜브 합성 및 전기적 특성에 미치는 촉매의 메카노케미컬 처리효과

유형균 · 류호진<sup>†</sup> · Fumio Saito\* · 이병일\*\*

한국화학연구원 화학소재연구부

\*동북대학교(일본) 다원물질과학연구소

\*\*유니셈주식회사

(2001년 8월 27일 접수; 2001년 10월 26일 승인)

## The Effect of Mechanochemical Treatment of the Catalyst in the Preparation of Carbon Nanotubes and their Electrical Properties

Hyung Kyun Yu, Hojin Ryu<sup>†</sup>, Fumio Saito\* and Byungil Lee\*\*

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

\*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980, Japan

\*\*UNISEM Co., Ltd., Hwasung 445-810, Korea

(Received August 27, 2001; Accepted October 26, 2001)

### 초 록

열화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 합성할 때, 촉매전구체로 사용하는  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$  혼합물을 믹서밀을 이용하여 혼합분쇄한 후, 이 혼합물을 사용하여 합성에 미치는 메카노케미컬 효과를 조사하였다. SEM과 TEM 관찰 결과, 분쇄된 촉매 위에서 합성된 탄소생성물이 미분쇄 촉매위에서 성장한 생성물에 비해 훨씬 균일했으며, 대부분의 생성물이 탄소나노튜브로서 존재하였다. 또한, 전류-전압 측정을 통해서, 분쇄 촉매에서의 생성물의 전계 방출 특성이 미분쇄 촉매에서보다 우수함을 확인하였다.

### ABSTRACT

We report the mechanochemical effect of an  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$  sample as catalytic precursor mixed-ground by mixer mill on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition method. From SEM and TEM observations, carbon products grown on a ground catalyst were more uniform than those grown on an unground catalyst and most of them were identified as carbon nanotubes. Also, it was observed that field emission properties of products on ground catalyst were superior to those of unground catalyst.

**Key words :** Mechanochemical effect, Carbon nanotubes, Chemical vapor deposition

### 1. 서 론

1991년 Sumio Iijima 박사가 전자현미경 관찰에 의하여 발견한 탄소나노튜브<sup>1)</sup>는 독특한 전기적, 기계적 물성<sup>2,4)</sup>으로 인해, 현재 탄소 과학에서 가장 활발한 연구의 대상으로 각광받고 있다. 탄소나노튜브는 이론적인 물성 연구와 함께 고품위의 탄소나노튜브를 대량합성하고 응용하는 연구가 동시에 진행되고 있다. 초기에 탄소나노튜브는 전기방전(arc discharge)법과 레이저승화(laser ablation)법에 의하여 합성되고 있었지만, 이들 합성법은 균일한 고품위의 나노튜브를 얻고자 하는 경우에는 우수하지만, 제조 단가가 매우 높고, 대량생산이 어려운 단점을 가지고 있다.<sup>5,6)</sup> 따라서, 최근에 주

목하고 있는 합성법이 화학기상증착(CVD, Chemical Vapor Deposition)법이다.<sup>7)</sup> 화학기상증착법은 열이나 플라즈마에 의해 탄화수소가 분해되어 전이금속 촉매 위에 탄소나노튜브가 증착되는 원리를 이용한 방법이다. 여전히 입형이나 성장 제어의 문제가 있으나, 위 두가지 방법과 비교해 볼 때 낮은 온도에서 대량생산이 가능하고, 경제적인 측면을 고려하면 탄소나노튜브의 고품위 산업화 제조 공정의 적용을 충분히 생각할 수 있다. 이러한 화학기상증착법에서는 합성 조건에 따라 성장 양상이 매우 다양하며, 고려되는 성장 변수로는 반응온도, 반응시간, 촉매의 종류와 성질, 기체의 성질과 유량 등이 있다.<sup>8-10)</sup> 특히, 탄소나노튜브의 성장과정에서 전이금속 촉매의 역할에 관한 연구가 보고되고 있는데,<sup>10)</sup> 이 연구에 의하면 전이금속 촉매의 성질이나 입자 크기가 탄소나노튜브 성장에 매우 중요함을 보여준다.

<sup>†</sup>Corresponding author : hjryu@pado.kriict.re.kr

본 연구에서는 촉매에서의 탄소나노튜브 성장 및 반응성 향상을 위해서 고에너지 분쇄 공정을 도입하였다. 고체 물질에 장시간의 분쇄과정을 거치면 입자의 크기가 작아지고 표면 자유 에너지가 증가한다. 이와 분쇄과정은 메카노케미컬 효과를 일으키고,<sup>11-14)</sup> 물질의 구조 변화가 생겨 다른 물질과의 반응성에 영향을 줄 수 있다. 기존에 성장된 탄소나노튜브를 분쇄공정을 도입하여 금속팁을 제거하고 튜브의 길이를 제어하는 연구가 보고되었으나,<sup>15-17)</sup> 합성과정에서 촉매 선구물질의 분쇄효과에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구의 목적은 고에너지 분쇄공정을 통한 촉매 처리가 열화학기상증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 고찰하고, 촉매의 특성 개선에 대한 정보를 제공하는 것이다. 또한, 탄소나노튜브의 응용 가능성을 볼 때, 전계 방출 디스플레이의 에미터와 같은 전자 소자가 가장 유망한 분야로 전망되고 있다. 따라서, 성장된 탄소나노튜브의 전기적 특성을 연구하여, 탄소생성물의 형태가 전계 방출에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 열화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브의 합성의 개략적인 공정도를 나타낸다. 먼저, 탄소나노튜브의 성장을 위해 철 담지촉매를 제조하였다. 출발물질로서  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (4 N)과  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (3 N)을 사용하였는데 제조 방법은 함침법(impregnation method)을 이용하였다. 6 mol의  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 200 ml의 에탄올에 용해시킨 후 1g의  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 침전시키고, 강한 교반을 통해 6시간 동안 분산시켰다. 그 후 분산용액을 24시간 동안 80°C에서 건조시키고, 얻어진 분말은 다음과 같은 2가지 방법에 의해 취급되었다. 한 방법은 분쇄를 수반하지 않는 단순혼합으로  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 결정구조가 파괴되지 않도록

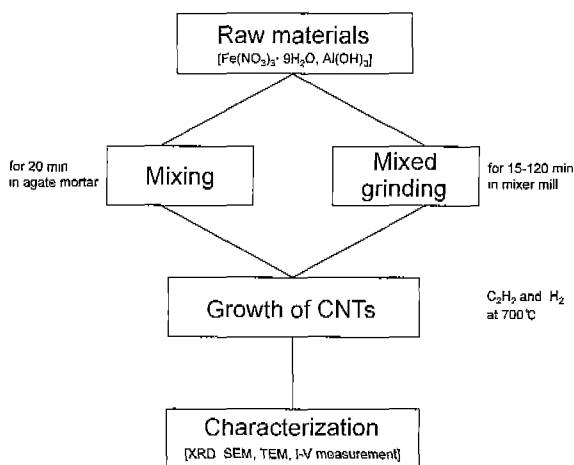


Fig. 1. Schematic diagram of the preparation of carbon nanotubes by thermal CVD.

하며, 보다 효과적인 혼합을 위해서, 마노유발을 이용해서 혼합하였다(여기서는 단순히 혼합처리만을 행하였기 때문에 이하는 미분쇄 촉매(unground catalyst)라고 명명한다). 다른 방법은 혼합분쇄로 믹서밀(mixer mill, MM 200)을 사용하여  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 결정구조에 변화가 일어나도록 분쇄하면서 혼합하였다. 제조된 두가지 촉매의 구조적 특성은 X선 분말 회절분석기(XRD, Rigaku DMAX-33)를 이용해 조사하였고, 촉매의 표면 형상은 주사전자현미경(SEM, Phillips XL 30S FEG)에 의해 관찰하였다. 이 후, 두가지 방법으로 제조된 각각의 촉매를 이용하여 열화학기상증착법에 의해 탄소나노튜브를 성장시켰다. 성장 반응은 길이가 100 cm이고, 직경이 5 cm인 석영관에서 700°C, 상압의 조건으로 수행되었다. 토가 반응온도에 도달했을 때 50 sccm의 수소를 10분간 흘려주어 촉매를 환원시킨 후, 반응에 사용되는 탄소공급원으로서 10 sccm의 아세틸렌을 1시간동안 함께 흘려주었다. 반응 전후에는 아르곤을 주입하여 석영관을 불활성 분위기로 유지시켰다. 성장된 생성물의 표면 형상과 미세구조는 SEM과 투과전자현미경(TEM, EM 912 Omega)을 이용해 관찰되었다. 또한, 생성물의 전계방출특성을 조사하기 위해 전류-전압 측정장치로서 Keithley 248과 multimeter 2000이 이용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 X선 회절 패턴으로서  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3$  혼합물의 분쇄 시간에 따른 피크의 변화를 보여주고 있다. 분쇄는 120분까지 진행되었고, 이 때  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 무질서한 상태(disordered state)로 변화하였으며, 회절 패턴이 나타나지 않았다. 또한, SEM을 통해서 표면 형상을 관찰하였는데,

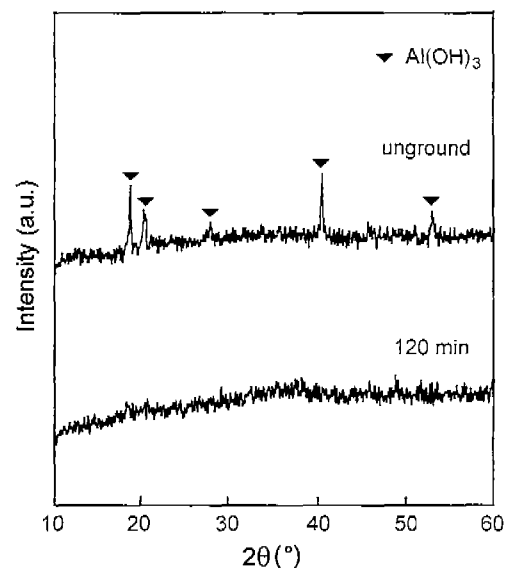


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3$  sample for unground and 120 min ground catalyst.

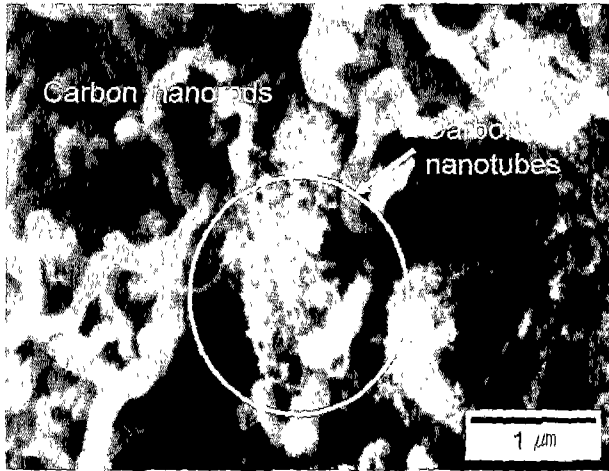


Fig. 3. SEM image of products grown on unground catalyst at 700°C with  $C_2H_2$  gas.

미분쇄 촉매의 대부분 입자 크기가  $1\mu m$  이상인 반면에 120분간 분쇄한 촉매의 경우는  $50\text{ nm}$  이하로서 입자가 잘게 부서진 양상을 볼 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 두 촉매를 이용한 열화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브의 성장 실험이 수행되었다. Fig. 3는 열화학기상증착법에 의해 촉매 위에서 성장한 생성물의 SEM 사진으로 미분쇄 촉매 위에서 생성물의 형태를 보여주고 있는데, 2가지 형태의 탄소섬유물질(carbon fibrous material)들이 공존하고 있다. 하나는 직경이  $100\text{--}200\text{ nm}$ 이고 길이가  $1\text{--}2\mu m$ 의 형태를 가진 탄소나노막대(carbon nanorod)이고, 다른 생성물은 직경이  $10\text{--}50\text{ nm}$ 이고 길이가  $1\text{--}10\mu m$ 의 형태를 가진 탄소나노튜브이다. 이 때 탄소나노튜브의 수율은 전체생성물의 20-30% 정도에 불과하였다. 반면에, 120분간 분쇄한 촉매에 생성된 탄소생성물은 대부분이 탄소나노튜브이고, 미분쇄 촉매 위에서와 비슷한 양상을 보였다. 두 경우 모두 탄소나노

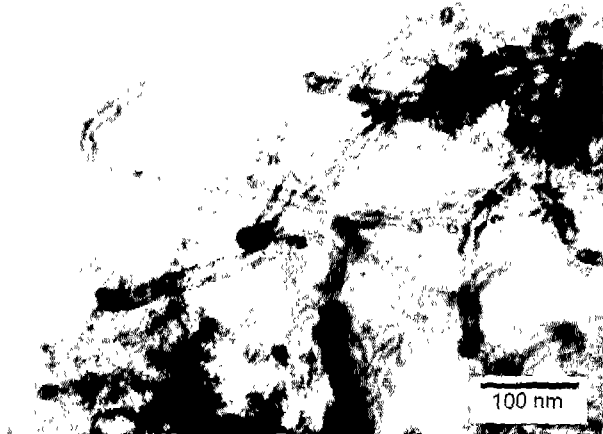


Fig. 4. TEM microstructure of carbon nanotubes grown on 120 min ground catalyst.

튜브의 곧게 뻗은 형태(straight type)와 실타래와 같이 얽혀 있는 형태(entangled type)가 공존하였다. Fig. 4은 120분간 분쇄된 촉매에서 성장한 생성물의 TEM 사진을 보여주고 있다. 내경이  $10\text{--}20\text{ nm}$ 의 다소 벽이 얇은 다중벽 나노튜브이며, 금속 입자들이 탄소나노튜브의 끝에 올라와 튜브성장의 형태를 보였다. 이 형태는 미분쇄 촉매 위에서도 발견되어 두 촉매 모두에서 탄소나노튜브가 생성되었음이 확인되었다. 성장된 탄소튜브의 직경은 촉매의 종류와 입자 크기에 따라 달라진다고 알려져 있다.<sup>18)</sup> 일단 전이금속 촉매와 담체의 종류가 결정되면 촉매 입자 크기의 제어는 매우 중요하다. 본 연구에서 이용한 함침법(impregnation method)에 의한 촉매의 제조는 촉매입자의 크기와 물성에 크게 영향을 줄 수 있다. 담체 위에 금속 촉매가 균일하게 분산되어야 고품위의 탄소나노튜브가 성장한다. 금속 촉매가 잘 분산되지 않은 경우는 반응이 일어나는 고온에서 촉매입자들이 군집되어 고품위 탄소나노튜브의 성장이 저해되고, 다른 탄소 생성물이 공존하게 된다. 그러나 최상의 담지 촉매를 합성하는 것은 쉬운 일이 아니다. 본 연구에서는 금속 촉매입자를 균일하게 분산시키고 탄소나노튜브의 성장을 촉진시킬 목적으로 메카노케미컬 처리를 제안하였다. 처음 함침법에 의해 제조된  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O\text{--}Al(OH)_3$  혼합물은 금속염(metal salt)의 상태로 존재한다. 기존의 연구 보고에 의하면,<sup>10)</sup> 금속염은 열처리를 통해 산화물 형태의 촉매로 전환된 후 성장 반응에 이용되는데, 이 실험에서는 열처리 공정 대신 믹서밀에 의한 분쇄 공정을 거쳤다. 반응에 사용한 120분간 분쇄된 촉매는 X선 회절패턴 분석 결과,  $Al(OH)_3$ 의 결정 구조가 무질서한 상태로 변형되어 상이 사라짐을 관찰할 수 있었다. 전자현미경을 통한 생성물의 관찰로부터, 분쇄된 촉매에서 성장한 탄소 생성물의 질이 미분쇄 촉매에서 성장한 생성물보다 더 우수하며, 분쇄된 촉매 위에서 성장이 탄소나노튜브가 성장하는데 더 적합한 조건이라는 것을 확인하였다. 미분쇄 촉매에서 담체로서 사용된  $Al(OH)_3$ 가 촉매 입자를 균일하게 분산지지시키지 못하므로 탄소나노튜브 성장에 유리한 역할을 하지 못했으나, 분쇄 시간이 증가함에 따라 촉매 입자들이 담체에 균일하게 분산되어 촉매 활성점이 증가하고 탄소나노튜브의 증착을 촉진시킨다. 따라서,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O\text{--}Al(OH)_3$ 의 메카노케미컬 효과는 열화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브 성장에 영향을 주는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 분쇄 공정에서의 온도 상승의 영향은 크게 고려하지 않았으나, 탄소나노튜브의 메카노케미컬 반응 효과를 규명하기 위해 앞으로 반드시 필요한 과제이다. 이러한 연구 과정을 종합할 때 분쇄에 의한 메카노케미컬 처리는 촉매를 제조하는 한 과정으로 사용될 수 있을 것으로 보인다.

위에서 합성된 두가지 종류의 탄소 생성물의 전기적 특성을 고찰하기 위해 전계방출 특성을 조사하였다. 전계방출(F-E) 측정은  $1\text{--}5 \times 10^{-6}\text{ torr}$ 의 진공 상태에서 수행되었다.

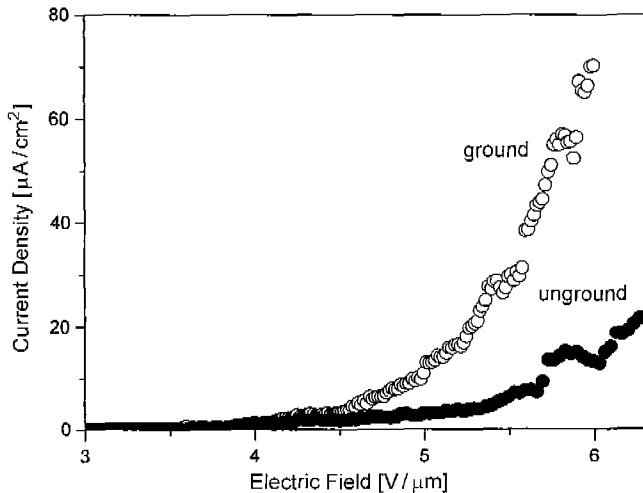


Fig. 5. Measured emission current as a function of the applied voltage for the products prepared on unground catalyst and 120 min ground one.

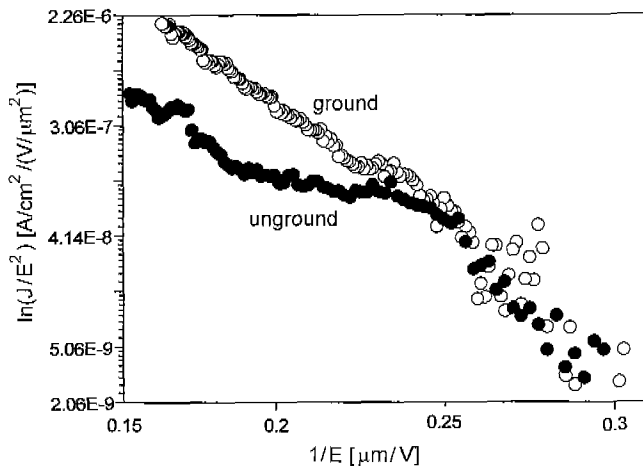


Fig. 6. Fowler-Nordheim plot of the products prepared on unground catalyst and 120 min ground one.

Fig. 5는 인가 전압(applied voltage)의 함수로서 미분쇄 촉매와 120분간 분쇄된 촉매로 제조된 생성물에 대한 측정된 방출 전류를 나타낸다. 이 그림은, 음극과 양극 상에 인가된 전기장  $E=V/d$ 에 대해서 탄소나노튜브 음극에서 방출되는 전형적인 전류값의 형태를 보여준다. 이 때  $V$ 는 탄소나노튜브에 인가된 전압이고,  $d$ 는 탄소나노튜브 음극과 양극 사이의 거리를 나타낸다. 전류는  $3 \text{ V}/\mu\text{m}$  근처에서 시작하여 전기장이 증가하면서 지수적으로 증가한다. 120분간 분쇄한 촉매에서 합성된 생성물의 구동 전압은  $3.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 로서 미분쇄 촉매에서의  $3.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 보다 조금 낮은 값을 갖는다. 반면에, 생성물의 임계전류 밀도는 120분간 분쇄한 촉매에서  $5.9 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서  $70.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 미분쇄 촉매에서의  $6.3 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서  $21.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에 비해 높은 값을 갖는다. Fig. 6는 합성

된 생성물들의 Fowler-Nordheim(F-N) plot을 나타낸다. 이 그림에서 알 수 있듯이, Fowler-Nordheim 식<sup>19,20</sup>에 잘 부합하는 고전압 영역에서의 직선을 관찰할 수 있었다. 이러한 전계 방출 특성의 결과로부터, 전류-전압 곡선이 탄소나노튜브가 갖고 있는 음의 저항에 대응하는 음의 거동을 취한다는 것을 나타내고 있으며, 이러한 데이터들은 실험에 사용된 샘플에서 얻어진 전계 방출 전류가 음의 효과<sup>21</sup>에 의해 제약을 받는다는 것을 보여준다. 이러한 현상은 120분 분쇄 촉매에서 합성된 생성물 중 탄소나노튜브의 함량이 미분쇄 촉매에 비해 훨씬 많이 존재하는 것에 기인한다. 담지 촉매의 메카노케미컬 처리를 통해서 열화학기상증착법에 의해 합성된 탄소나노튜브는 아크 방전법이나 레이저 승화법에서 합성된 탄소나노튜브와 거의 비슷한 전계 방출 특성을 가진다.<sup>22</sup> 본 연구 결과로부터 열화학기상증착 공정에 의해 합성된 탄소나노튜브가 전계방출 디스플레이의 에미터 팁의 소재로 응용될 수 있다는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 금속염의 형태로 존재하는  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3$  혼합물을 단순혼합 및 고에너지의 믹서 밀을 사용한 혼합분쇄에 의해 촉매를 제조했으며, 이때 탄소나노튜브의 생성 과정에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고에너지의 유성밀을 사용함에 따라  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3$  혼합물은 분쇄시간이 120분에 도달하였을 때  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 무질서한 상태로 변화하였으며 회절 패턴이 관찰되지 않았다.
2. 열화학증착법에 의한 탄소나노튜브 합성시에 120분간 분쇄한 촉매에서의 생성물이 미분쇄 촉매에서의 생성물에 비해 균일한 양상을 보였으며, 대부분 탄소나노튜브로 확인되었다.
3. 두 촉매 위에서 성장한 생성물의 전계방출 특성을 측정한 결과, 분쇄 촉매 위에서 더 우수한 것으로 나타났으며 전자 소자로서 가능성이 확인되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원에 의하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**, 56-57 (1991).
2. S. Roche, "Carbon Nanotubes: Exceptional Mechanical and Electronic Properties," *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **25(7)**, 529-532

- (2000).
3. M. S. Kim, W. J. Woo, H. S. Song, Y. S. Lee and J. C. Lee, "Characterization of Nanostructure and Electronic Properties of Catalytically Grown Carbon Nanofiber," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(4), 345-353 (2000).
  4. S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang and L. Sun, "Mechanical and Physical Properties on Carbon Nanotube," *J. Phys. Chem. Solids*, **61**(7), 1153-1158 (2000).
  5. M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi and S. Iijima, "Single-wall Carbon Nanotube Formation by Laser Ablation using Double-targets of Carbon and Metal," *Chem. Phys. Lett.*, **278**(1-3), 102-106 (1997).
  6. J. M. Lambert, P. Bernier and P. M. Ajayan, "Synthesis of Single and Multi-shell Carbon Nanotubes," *Synth. Met.*, **70**(1-3), 1475-1476 (1995).
  7. C. J. Lee, J. Park, J. M. Kim, Y. Huh, J. Y. Lee and K. S. No, "Low-temperature Growth of Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition using Pd, Cr and Pt as Co-catalyst," *Chem. Phys. Lett.*, **327**(5-6), 277-283 (2000).
  8. A. M. Bonnot, M. Deldom, E. Beaugnon, T. Fournier, M. C. Schouler and M. Mermoux, "Carbon Nanostructures and Diamond Growth by HFCVD: Role of the Substrate Preparation and Synthesis Conditions," *Diam. Relat. Mater.*, **8**(2-5), 631-635 (1999).
  9. T. Kyotani, "Control of Pore Structure in Carbon," *Carbon*, **38**(2), 269-286 (2000).
  10. A. K. M. F. Kibria, Y. H. Mo, M. H. Yun, M. J. Kim and K. S. Nahm, "Effects of Bimetallic Catalyst Composition and Growth Parameters on the Growth Density and Diameter of Carbon Nanotubes," *Kor. J. Chem. Eng.*, **18**(2), 208-214 (2001).
  11. E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce, F. Charot, C. Gras, G. L. Caer, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, "Some Recent Developments in Mechanical Activation and Mechano-synthesis," *J. Mater. Chem.*, **9**, 305-313 (1999).
  12. C. Suryanaryana, "Mechanical Alloying and Milling," *Prog. Mater. Sci.*, **46**(1-2), 1-184 (2001).
  13. H. Ryu, "Mixed Grinding Effect on Kaolinite-aluminum Trihydroxide Mixture and Its Influence on Mullite Formation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(2), 195-201 (1997).
  14. 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).
  15. N. Pierard, A. Fonseca, Z. Kona, I. Willems, G. V. Tendeloo and J. B. Nagy, "Production of Short Carbon Nanotubes with Open Tips by Ball Milling," *Chem. Phys. Lett.*, **335**(1-2), 1-8 (2001).
  16. Y. B. Li, B. Q. Wei, J. Liang, Q. Yu and D. H. Wu, "Transformation of Carbon Nanotubes to Nanoparticles by Ball Milling Process," *Carbon*, **37**(3), 493-497 (1999).
  17. B. Gao, C. Bower, J. D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X. P. Tang, L. E. M. Neil, Y. Wu and O. Zhou, "Enhanced Saturation Lithium Composition in Ball-milled Single-walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, **327**(1-2), 69-75 (2000).
  18. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala and A. A. Lucas, "Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes using Zeolite Support," *Zeolites*, **17**(5-6), 416-423 (1996).
  19. W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochansk and S. Jin, "Large Current Density from Carbon Nanotube Field Emitters," *Appl. Phys. Lett.*, **75**(6), 873-875 (1999).
  20. Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang and A. R. Kranss, "Field Emission from Nanotube Bundle Emitters at Low Field," *Appl. Phys. Lett.*, **70**(24), 3308-3310 (1997).
  21. R. Schlessler, R. Collazo, C. Bower, O. Zhou and Z. Sitar, "Energy Distribution of Field Emitted Electrons from Carbon Nanotubes," *Diam. Relat. Mater.*, **9**(3-6), 1201-1204 (2000).
  22. C. Lee, J. Park, S. Han and J. Ihm, "Growth and Field Emission of Carbon Nanotubes on Sodalime Glass at 550°C Using Thermal Chemical Vapor Deposition," *Chem. Phys. Lett.*, **337**(4-6), 398-402 (2001).