

탄소나노튜브의 저온성장을 위한 합성가스의 최적화 연구

Optimization of Growth Gases for the Low-temperature Synthesis of Carbon Nanotubes

김영래¹, 전홍준¹, 이한성¹,곽정춘¹, 황호수², 공병윤², 이내성^{1,a}

(Youngrae Kim¹, Hong Jun Jeon¹, Hansung Lee¹, Jeungchoon Goak¹, Hosoo Hwang², Byung Yun Kong², and Naesung Lee^{1,a})

Abstract

This study investigated the growth characteristics of carbon nanotubes (CNTs) by changing a period of annealing time and a C₂H₂/H₂ flow ratio at temperature as low as 450 °C with inductively coupled plasma chemical vapor deposition. The 1-nm-thick Fe-Ni-Co alloy thin film served as a catalyst layer for the growth of CNTs, which was thermally evaporated on the 15-nm-thick Al underlayer deposited on the 50-nm-thick Ti diffusion barrier. The annealing at low temperature of 450 °C brought about almost no granulation of the catalyst layer, and the CNT growth was not affected by a period of annealing time. A study of changing the flow rate of C₂H₂ and H₂ showed that as the ratio of the C₂H₂ flow rate to the H₂ flow rate was lowered, the CNTs were grown to be longer. With further decreasing the flow ratio, the length of CNTs reached the maximum and then became shorter. Under the optimized gas flow rates, we successfully synthesized CNTs with a uniform length over a 4-inch Si wafer at 450 °C.

Key Words : Carbon nanotubes, Low temperature synthesis, Plasma enhanced chemical vapor deposition, Growth gas

1. 서론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 합성법 및 합성조건에 따라 각기 다른 구조와 형태를 가지며 이에 따른 다양한 성질을 갖게 된다[1-3]. 따라서 응용하고자 하는 분야 및 CNT의 요구 특성에 따라 CNT의 합성법과 합성조건이 달라지게 된다. 지금까지의 많은 연구결과 고품질 CNT를 합성하기 위한 여러 가지 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)이 개발되어 CNT의 구조 제어 기술과 소자 응용에 대해 새로운 길을 마련하였다[4,5]. 앞으로는 CNT의 직경 및 길이 조절,

성장방향 및 밀도조절, 벽구조 및 결함조절 등과 같은 제어합성(controlled synthesis) 기술이 절실히 요구될 것이다. 현재 CNT 합성 분야에서 직면한 이슈로는 고품질 CNT의 저비용 대량합성 기술, 전기적 성질 제어를 위한 벽구조 선택적 합성 기술, 합성방향 제어기술, 대면적 저온합성 기술등을 들 수 있다[6-8]. 본 논문에서는 CNT를 저온에서 기판 위에 직접성장 하는 기술에 대해 연구하였다.

대부분의 경우 CNT는 600 °C 이상의 온도에서 합성되나 여기에서 일컫는 저온성장은 550 °C 미만에서의 CNT 합성을 말한다[9-11]. CNT를 박막 트랜지스터, 전계방출 소자, 플렉서블 디스플레이 및 인티코넥트 등에 응용하기 위해 Si 웨이퍼, 유리 및 플라스틱 기판 위에 저온에서 합성하는 연구가 진행되어 왔다[11-14]. 저온에서는 촉매의 활성도가 크게 떨어지고 합성가스의 분해가 어렵기 때문에 합성된 CNT의 길이가 짧고 비교적 많은 결함이 생성된다[15]. 저온 합성에서는 CNT 대신

1. 세종대학교 나노공학과
(서울시 광진구 군자동 98)
2. 세메스 주식회사
a. Corresponding Author : nslee@sejong.ac.kr
접수일자 : 2009. 2. 18
1차 심사 : 2009. 3. 16
심사완료 : 2009. 3. 24

carbon nanofiber나 비정질 탄소가 증착되는 경우도 많다[12]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 저온에서 탄화수소 가스를 쉽게 분해할 수 있는 플라즈마 기술이 CNT의 저온합성에 많이 이용되고 있다[10,12,15-17]. 저온성장을 위한 탄화수소 가스로는 저온에서 분해가 쉬운 C₂H₂를 주로 사용하였다[12,18]. 본 논문에서는 플라즈마 CVD를 이용하여 450 °C의 저온에서 어닐링 처리 및 성장가스인 C₂H₂와 H₂의 유량, 성장시간에 따른 CNT의 합성 특성을 연구하였다.

2. 실험

p-Si(100) 웨이퍼 위에 2×10⁻⁶ Torr의 압력에서 50 nm 두께의 Ti를 증착하여 실리사이드(silicide) 형성을 막기 위한 확산방지막(diffusion barrier)으로 사용하였다. 그 위에 촉매의 나노 입자화를 촉진시키기 위한 촉매의 하부층으로 Al을 15 nm 증착하고[19], 촉매로 Invar 합금(52 % Fe, 42 % Ni, 6 % Co)을 1 nm 증착하였다. Ti, Al, Invar는 열 증발 장치로 연속해서 증착되었으며, 증착속도는 대략 1 Å/min으로 제어되었다. 1×1 cm² 크기의 기판에 유도결합 플라즈마 화학기상증착법(inductively coupled plasma chemical vapor deposition, ICP-CVD)을 이용하여 CNT를 합성하였다. 장비는 합성공정이 이루어지는 process module(PM)과 기판을 장입하는 transfer module(TM)로 구성되어 있다. 촉매층의 나노 크기 입자화를 위해 H₂를 150 sccm 흘려주며 0.7 Torr, 450 °C에서 어닐링을 실시한 후, H₂와 C₂H₂를 주입하여 0.7 Torr, 450 °C에서 15분 동안 CNT를 합성하였다. 본 연구에서는 어닐링 시간과 성장가스인 H₂와 C₂H₂의 조성비를 변화시켜 이들이 CNT 합성에 미치는 영향을 조사하였다. 성장된 CNT의 표면형상 및 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FESEM, S-4700, Hitachi)과 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM, H-9000NA, Hitachi)을 사용하였다. 또한 합성된 CNT의 결정성을 확인하기 위해 514 nm 파장의 Ar 이온 레이저를 장착한 micro-Raman 분광기(Renishaw System 3000, Renishaw)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

열증발 장치로 증착된 촉매 금속층을 일정 온도에서 어닐링하였다. 어닐링 온도 및 시간, 분위기

가스 압력 및 종류, 플라즈마 사용 여부 등의 방법에 따라서 형성되는 촉매 입자의 크기나 모양이 변하며, 이에 따라 합성되는 CNT의 직경, 길이, 밀도 등이 달라지게 되는 것으로 알려져 있다[20-22]. 본 연구에서는 450 °C에서 0.7 Torr의 H₂ 분위기에서 시간을 1, 3, 5, 7, 10분으로 변화시켜 가며 촉매층을 어닐링한 후, C₂H₂를 주입하여 15분간 CNT를 합성하였다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 성장된 CNT의 길이는 어닐링 시간에 따라 거의 변화를 보이지 않고 있다. 어닐링 시간에 따른 촉매층의 변화를 알아보기 위해 원자힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)으로 촉매층의 표면 거칠기를 측정하였다. 시간을 0, 1, 5, 10분으로 변화시켜 가며 어닐링한 촉매층의 AFM 사진 및 표면 거칠기를 각각 그림 2 및 표 1에 나타내었다.

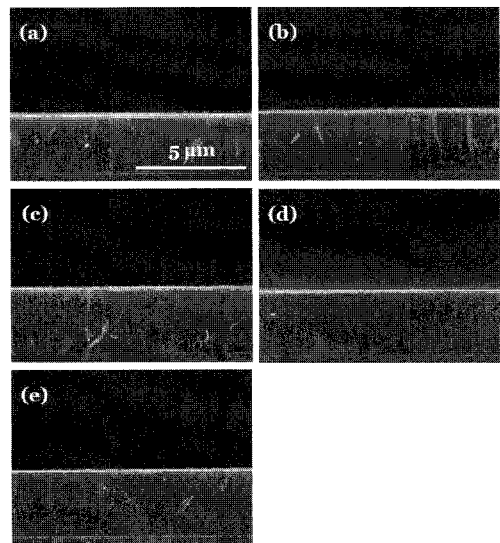


그림 1. 450 °C에서 각각 (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7 및 (e) 10 분간 어닐링하여 합성한 CNT의 SEM 단면 사진.

Fig. 1. Cross-sectional SEM images of CNTs grown at 450 °C with different periods of annealing time for (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, and (e) 10 min.

어닐링 시간에 따라 표면 거칠기가 변화하지 않아 450 °C에서는 촉매층의 입자화가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 사전 연구[23]에 의하면, 650 °C의 고온에서 CNT를 합성할 경우 약 5분 정도

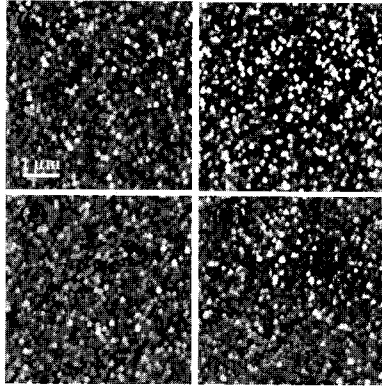


그림 2. 두께 1 nm의 Invar를 (a) 증착 후, 450 °C에서 (b) 1, (c) 5 및 (d) 10 분간 어닐링 한 후 관찰한 촉매층의 AFM 사진.

Fig. 2. AFM topographic images of the 1-nm-thick Invar catalyst layers annealed at 450 °C for (a) 0 (as-deposited), (b) 1, (c) 5, and (d) 10 min.

표 1. 어닐링 시간에 따른 촉매층의 표면거칠기 (제곱평균제곱근값, 접촉식 AFM 측정).

Table 1. Root-mean-square surface roughness of the catalyst layers annealed for different periods of time, measured with a contact-mode AFM.

Annealing time (min)	0	1	5	10
Roughness, R_{rms} (nm)	1.66	1.55	1.52	1.52

어닐링을 하였을 때 길이가 최대인 CNT를 합성할 수 있었다. 고온에서 어닐링이 진행됨에 따라 연속 필름(continuous film) 형태의 촉매층이 나노 크기로 입자화 되었으며, 어닐링 시간이 길어질수록 입자가 조대화 되었다. 합성되는 CNT는 어닐링에 의해 형성된 촉매 입자의 크기와 비슷한 직경을 가지고 있었다. 촉매 입자의 크기가 작을수록 직경이 작은 CNT가 합성되었으며 CNT의 길이는 증가하였다. 본 연구의 저온합성에서는 고온합성에서 관찰된 촉매층의 나노 입자화 없이 CNT가 합성된 것으로 생각된다.

저온에서의 CNT 합성을 위해서는 열 CVD의 경우 주로 열분해가 쉬운 C_2H_2 를 이용하며, 플라즈마 CVD의 경우에는 CH_4 나 C_2H_2 가스를 이용한다. 본 실험에서는 C_2H_2 와 H_2 를 사용하였다. C_2H_2 는

열분해되어 탄소수소 radical과 H 원자를, H_2 는 H 원자를 생성할 것이다. 탄소수소 radical은 CNT 성장을 위한 탄소 공급원으로 작용하는데 반해, H 원자는 탄소를 에칭시키거나[8] 탄소의 sp^3 결합을 유도[24]하는 것으로 알려져 있다. 따라서 H_2 , C_2H_2 가스의 공급량이 적절해야 양질의 CNT를 빠른 속도로 합성할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 H_2 , C_2H_2 가스의 양을 최적화하기 위해 먼저 합성 중에 주입하는 H_2 유량을 변화시켜 보았다. 0.7 Torr의 압력에서 C_2H_2 유량을 10 sccm으로 고정하고 H_2 유량을 50, 100, 150 및 200 sccm으로 변화시켜 15분간 합성하였다. 이렇게 합성된 CNT의 단면 SEM 사진 및 길이 분포를 그림 3과 4에 나타내었다. H_2 유량에 따라 CNT 길이가 증가하고 있으나 150 sccm 이상에서는 길이 변화를 보이지 않고 성장이 포화되었다. 두 번째로 C_2H_2 유량에 따른 CNT의 합성 경향을 살펴보았다. 어닐링을 한 후 H_2 유량을 150 sccm으로 유지한 상태에서 C_2H_2 의 유량을 3, 5, 7, 10, 15, 20 및 30 sccm으로 변화시켜 15분간 CNT를 합성하였다. C_2H_2 유량에 따라 합성된 CNT의 SEM 단면사진 및 길이 변화를 각각 그림 5와 6에 나타내었다. C_2H_2 의 유량이 감소함에 따라 합성된 CNT의 길이가 증가하다가 5 sccm에서 최대를 보이고 있으며 그 미만의 유량에서는 점차 길이가 감소할 것이다(유량계의 한계 때문에 3 sccm 미만에서는 실험할 수 없었다).

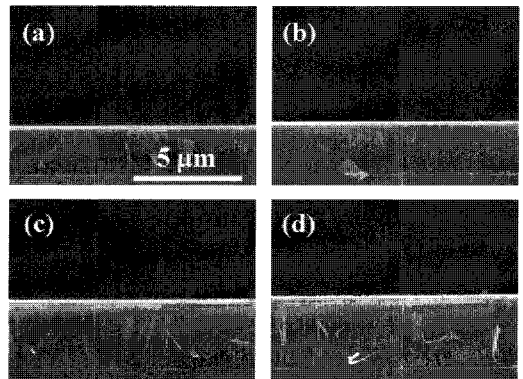


그림 3. C_2H_2 유량 10 sccm에서 H_2 유량을 (a) 50, (b) 100, (c) 150 및 (d) 200 sccm으로 변화시켜 합성한 CNT의 SEM 단면 사진.

Fig. 3. Cross-sectional SEM images of CNTs grown with different H_2 flow rates of (a) 50, (b) 100, (c) 150, and (d) 200 sccm for the constant C_2H_2 flow rate of 10 sccm.

그림 4와 6의 H₂ 및 C₂H₂ 유량에 따른 CNT의 길이 변화를 C₂H₂/H₂의 유량 비율에 따른 길이 변화로 표시하여 그림 7에 나타내었다. H₂ 및 C₂H₂ 유량을 각각 변화시킨 두 경우 모두 C₂H₂/H₂ 비율에 따른 CNT 길이 변화가 비슷한 경향을 보이고 있다. C₂H₂, H₂ 가스 각각의 유량을 변화시키더라도 가스 유량에 따른 CNT 길이 변화는 C₂H₂/H₂ 비율에 의해 결정된다고 볼 수 있다. C₂H₂/H₂ 비가 감소함에 따라 CNT의 길이가 증가하다가 C₂H₂/H₂ 비가 더 감소하게 되면 CNT 길이는 다시 감소하는 경향을 보일 것이다. 즉 최대의 CNT 길이를 얻기 위한 최적 C₂H₂/H₂ 비가 존재한다는 것이다. CNT 합성을 위해 H₂, C₂H₂ 가스를 고온에서 열분해시키면 H₂는 분해하여 H 원자를 생성하고 C₂H₂는 탄화수소 radical과 H 원자를 공급한다. H 원자는 H₂와 C₂H₂ 모두에서 생성된다. H₂의 H-H 결합 에너지는 104.3 kcal/mol이며, C₂H₂에서의 C-H 및 C≡C 결합에너지는 각각 85.1, 230.6 kcal/mol이다 [25,26]. 따라서 H 원자는 H₂보다는 C₂H₂의 분해에 의해서 더 쉽게 생긴다. 450 °C의 온도에서 촉매가 내부에 고용된 탄소를 CNT의 형태로 석출하는 속도는 탄소의 고용속도에 의해 정해질 것이다[27]. 이 석출속도보다 더 많은 양의 탄소가 촉매에 공급되면 촉매 주위에 비정질 탄소가 증착되어 CNT의 성장이 멈추게 될 것이고, 이 속도보다 적은 양의 탄소가 공급되면 CNT의 성장속도는 느려지게 될 것이다. 따라서 주어진 성장온도 및 촉매의 조건에 알맞은 적당한 속도로 탄소가 공급되어야 최적의 CNT 성장속도를 얻을 수 있을 것이다[28].

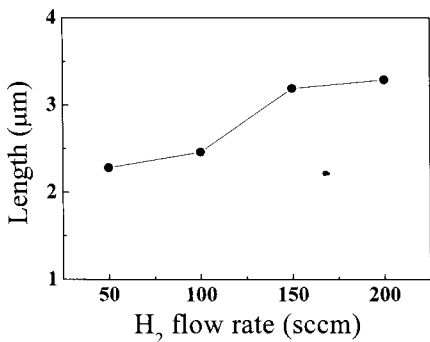


그림 4. C₂H₂ 10 sccm에서 H₂ 유량 변화에 따라 합성된 CNT의 길이 변화.
 Fig. 4. Length of CNTs as a function of H₂ flow rates for the constant C₂H₂ flow rate of 10 sccm.

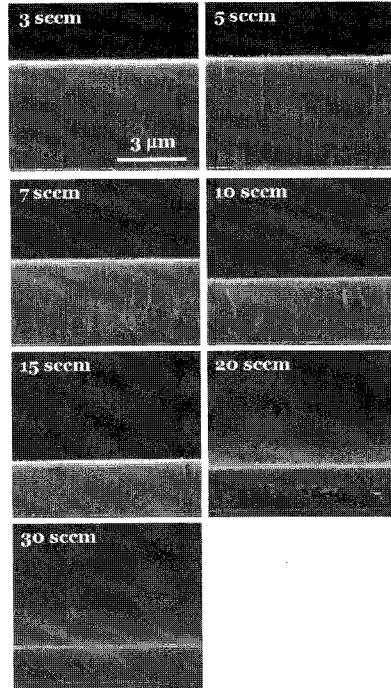


그림 5. H₂ 150 sccm에서 C₂H₂ 유량을 3, 5, 7, 10, 15, 20 및 30 sccm으로 변화시켜 합성한 CNT의 SEM 단면 사진.
 Fig. 5. Cross-sectional SEM images of CNTs grown with different C₂H₂ flow rates of 3, 5, 7, 10, 15, 20, and 30 sccm for the constant H₂ flow rate of 150 sccm.

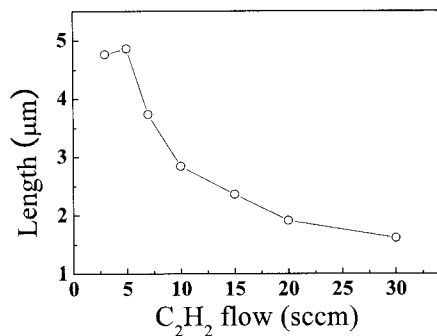


그림 6. H₂ 유량 150 sccm에서 C₂H₂ 유량변화에 따라 합성한 CNT의 길이 변화.
 Fig. 6. Length of CNTs as a function of C₂H₂ flow rates for the constant H₂ flow rate of 150 sccm.

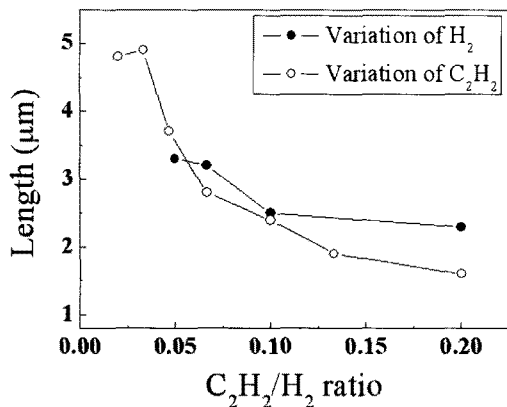


그림 7. H₂와 C₂H₂ 유량을 변화시킬 때의 C₂H₂/H₂ 비에 따른 CNT의 길이 변화.

Fig. 7. CNT length as a function of C₂H₂/H₂ ratio for the variation of either H₂ or C₂H₂.

만약 촉매 주위에 비정질 탄소가 증착하게 되면 H 원자가 이를 에칭시켜 제거할 수 있다. 적당량의 H 원자는 CNT 합성 중에 촉매 주위에 발생할 수 있는 비정질 탄소를 에칭함으로써 촉매의 활성도 및 수명을 향상시켜 CNT의 합성을 촉진시킬 수 있다[29]. 하지만 너무 많은 양의 H 원자가 존재할 때에는 CNT 자체를 에칭하거나 sp³ 구조의 탄소 결합을 형성하여 CNT의 성장을 저해할 수도 있을 것이다. 따라서 CNT의 최적 성장을 위해서는 합성온도 및 촉매 조건에 맞는 적절한 양의 탄화수소 radical과 H 원자가 공급되어야 할 것이며, 본 연구에서는 450 °C에서의 최적 C₂H₂/H₂ 비가 약 0.03인 것으로 나타났다.

그림 8에 성장시간에 따른 CNT의 길이변화를 나타내었다. 여기서는 CNT의 길이가 최대값을 보인 H₂ 150 sccm, C₂H₂ 5 sccm 조건과 이보다 C₂H₂ 양이 2배로 증가된 H₂ 150 sccm, C₂H₂ 10 sccm 조건에서 합성시간을 5~40분으로 변화시키 가며 CNT를 성장시켰다. C₂H₂ 5 sccm에서는 시간에 따라 성장속도(시간에 대한 길이의 변화율)가 느려지지만 30~40분까지 CNT가 계속 성장하고 있다. 반면 C₂H₂ 10 sccm에서는 성장속도가 5 sccm에서보다 느리고 약 15~20분 정도에서 성장이 멈추었다. 이것은 C₂H₂의 양을 증가시키에 따라 탄화수소 radical의 양이 증가하여 촉매 주위에 비정질 탄소가 합성됨으로써 CNT의 성장을 저해하기 때문일 수 있다. 또 하나의 가능성은 C₂H₂ 양의

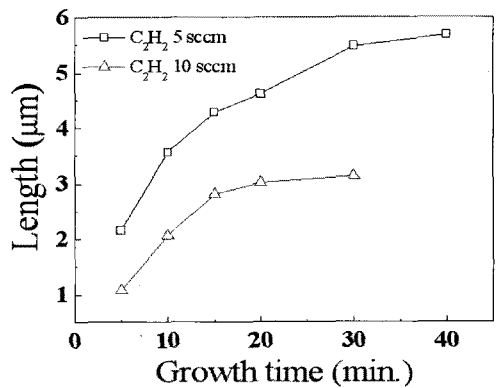


그림 8. C₂H₂ 유량 5와 10 sccm에서 합성시간에 따른 CNT의 길이 변화.

Fig. 8. Length of CNTs as a function of a period of growth time for the C₂H₂ flow rates of 5 and 10 sccm.

증가로 공급이 늘어난 H 원자가 CNT를 더 활발히 에칭하여 성장을 느리게 하기 때문일 수도 있다. 현재로서는 어느 것이 더 타당한지 확인할 수는 없지만 빠른 CNT 합성을 위해서는 H₂ 및 C₂H₂의 유량이 적절하게 제어되어야 한다는 것이다. H₂ 150 sccm, C₂H₂ 5 sccm의 조건에서 합성된 CNT의 TEM 사진 및 벽구조, 직경분포를 그림 9에 보였다. 합성된 CNT는 모두 다중벽 CNT이었으며, 직경은 4~15 nm의 분포를 갖고 있었고 평균 직경은 8.4 nm이었다. 본 연구에서 최적화된 가스 유량 조건인 H₂ 150 sccm, C₂H₂ 5 sccm을 이용하여 450 °C의 저온에서 4 인치의 Si 웨이퍼 위에 CNT를 합성하여 그림 10에 나타내었다. 이때 합성된 CNT들은 웨이퍼 위치에 관계없이 약 5.7 μm의 균일한 길이를 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 ICP-CVD를 이용하여 450 °C 이하의 저온에서 다중벽 CNT를 성공적으로 합성하였다. 저온에서 이루어지는 합성 공정이기 때문에 600 °C 이상의 고온에서 나타나는 합성 특성과는 다른 결과가 도출되었다. 450 °C의 저온에서는 어닐링에 따른 촉매의 나노입자화가 거의 일어나지 않았으며, 따라서 증착된 촉매의 나노입자화 없이 CNT가 성장된 것으로 생각된다. H₂ 및 C₂H₂ 유량을 변화시킨 실험에서 CNT의 성장 길이는 각각의

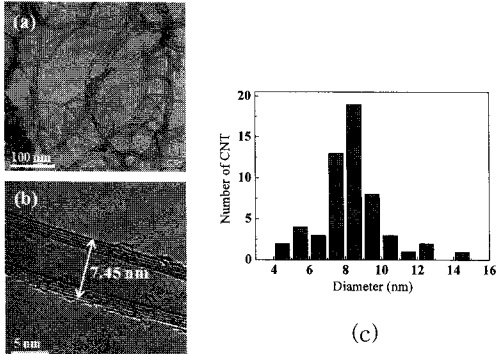


그림 9. H₂ 150 sccm과 C₂H₂ 5 sccm에서 15분간 합성한 CNT의 (a) TEM 사진과 (b) 벽 구조 및 (c) 직경 분포.

Fig. 9. (a) TEM image, (b) wall structure, (c) diameter distribution of CNTs grown with H₂ 150 sccm and C₂H₂ 5 sccm for 15 min.

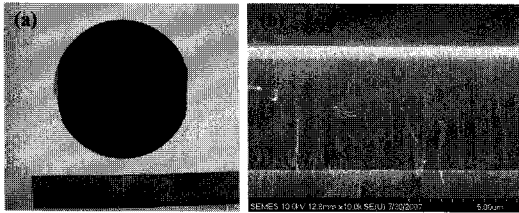


그림 10. (a) H₂ (150 sccm) 과 C₂H₂ (5 sccm)을 이용하여 450 °C에서 4 인치 Si 웨이퍼 위에 합성한 CNT 사진과 (b) 합성된 탄소나노튜브의 SEM 단면 사진.

Fig. 10. (a) A photograph and (b) a SEM image of CNTs grown on the 4-inch Si wafer with H₂ (150 sccm) and C₂H₂ (5 sccm) at 450 °C.

가스 유량보다는 C₂H₂/H₂ 비율에 따라 결정되며, 이 비율이 약 0.03일 때 CNT가 최대의 길이로 성장하였다. 시간에 따른 CNT 합성으로부터 최적의 가스 유량인 H₂ 150 sccm, C₂H₂ 5 sccm에서는 CNT의 성장속도가 빠르고 촉매의 수명이 긴 반면, 이로부터 벗어난 조건(H₂ 150 sccm, C₂H₂ 10 sccm)에서는 CNT의 성장길이가 감소하고 빠른 시간안에 성장이 멈추었다. 본 연구에서는 최적화된 가스 유량 조건을 설정하여 450 °C의 저온에서

4 인치의 대면적 Si 웨이퍼에 길이가 균일한 CNT를 합성하였다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의한 논문임.

참고 문헌

- [1] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, Vol. 363, p. 605, 1993.
- [2] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 260, p. 471, 1996.
- [3] M. Paradise and T. Goswami, "Carbon nanotubes - production and industrial applications", *Mater. Design*, Vol. 28, p. 1477, 2007.
- [4] H. Dai, J. Kong, C. Zhou, N. Franklin, T. Tombler, A. Cassell, S. Fan, and M. Chapline, "Controlled chemical routes to nanotube architectures, physics, and devices", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 103, p. 11246, 1999.
- [5] Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J. F. Gibbons, Y. Nishi, and H. Dai, "Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method", *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 2, p. 317, 2004.
- [6] T. Hiraoka, T. Yamada, K. Hata, D. N. Futaba, H. Kurachi, S. Uemura, M. Yumura, and S. Iijima, "Synthesis of single- and double-walled carbon nanotube forests on conducting metal foils", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, p. 13338, 2006.
- [7] H. Dai, "Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties", *Acc. Chem. Res.* Vol. 35, p. 1035, 2002.

- [8] G. Zhang, P. Qi, X. Wang, Y. Lu, X. Li, R. Tu, S. Bangsaruntip, D. Mann, L. Zhang, and H. Dai, "Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction", *Science*, Vol. 314, p. 974, 2006.
- [9] M. Chen, C. M. Chen, S. C. Shi, and C. F. Chen, "Low-temperature synthesis of multiwalled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition using $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ gas mixture", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. 614, 2003.
- [10] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, and B. Kleinsorge, "Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 1, p. 135, 2003.
- [11] E. J. Bae, Y. S. Min, U. J. Kim, and W. Park, "Thin film transistors of single-walled carbon nanotubes grown directly on glass substrates", *Nanotechnology*, Vol. 18, p. 495203, 2007.
- [12] S. Hofmann, C. Ducati, B. Kleinsorge, and J. Robertson, "Direct growth of aligned carbon nanotube field emitter arrays onto plastic substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 22, p. 4661, 2003.
- [13] Y. S. Min, E. J. Bae, B. S. Oh, D. Kang, and W. Park, "Low-temperature growth of single-walled carbon nanotubes by water plasma chemical vapor deposition", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, p. 12498, 2005.
- [14] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A. C. Ferrari, A. M. Blackburn, K. Y. Wang, and J. Robertson, "Catalytic chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes at low temperatures", *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 6, p. 1107, 2006.
- [15] E. J. Bae, Y. S. Min, D. Kang, J. H. Ko, and W. Park, "Low-temperature growth of single-walled carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Chem. Mater.*, Vol. 17, p. 5141, 2005.
- [16] D. Yokoyama, T. Iwasaki, T. Yoshida, H. Kawarada, S. Sato, T. Hyakushima, M. Nihei, and Y. Awano, "Low temperature grown carbon nanotube interconnects using inner shells by chemical mechanical polishing", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, p. 263101, 2007.
- [17] J. Han, W. S. Yang, J. B. Yoo, and C. Y. Park, "Growth and emission characteristics of vertically well-aligned carbon nanotubes grown on glass substrate by hot filament plasma-enhanced chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, No. 12, p. 7363, 2000.
- [18] G. Eres, A. A. Kinkhabwala, H. Cui, D. B. Geohegan, A. A. Puzos, and D. H. Lowndes, "Molecular beam-controlled nucleation and growth of vertically aligned single-wall carbon nanotube arrays", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, p. 16684, 2005.
- [19] R. Y. Zhang, I. Amlani, J. Baker, J. Tresek, and R. K. Tsui, "Chemical vapor deposition of single-walled carbon nanotubes using ultrathin Ni/Al film as catalyst", *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 6, p. 731, 2003.
- [20] C. D. Kim, J. T. Kang, H. W. Ryu, I. S. Lee, J. H. Park, C. S. Lee, E. W. Lee, and H. R. Lee, "Wall-controlled growth of carbon nanotubes using temperature treatment", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 6, p. 4803, 2008.
- [21] S. Pisana, M. Cantoro, A. Parvez, S. Hofmann, A. C. Ferrari, and J. Robertson, "The role of precursor gases on the surface restructuring of catalyst films during carbon nanotube growth", *Physica E*, Vol. 37, p. 1, 2007.
- [22] W. S. Choi, S. H. Choi, B. Hong, D. G. Lim, K. J. Yang, and J. H. Lee, "Effect of hydrogen plasma pretreatment on growth of carbon nanotubes by MPECVD", *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 26, p. 1211, 2006.
- [23] H. J. Cho, N. S. Lee, I. G. Jang, H. S. Uh, and J. P. Hong, "Field emission from carbon nanotubes etched by a dc plasma", *J. Kor. Phys. Soc.*, Vol. 50, No. 6, p. 1848, 2007.
- [24] C. Kanai, K. Watanabe, and Takakuwa, "Ab initio calculations on etching of graphite

- and diamond surfaces by atomic hydrogen", *Phys. Rev. B*, Vol. 63, p. 235311, 2001.
- [25] K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harrison, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger, and G. B. Ellison, "Bond strengths of ethylene and acetylene", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 112, p. 5750, 1990.
- [26] Y. P. Zhang, C. H. Cheng, J. T. Kim, J. Stanojevic, and E. E. Eyler, "Dissociation energies of molecular hydrogen and the hydrogen molecular ion", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 92, No. 20, p. 203003, 2004.
- [27] R. F. Wood, S. Pannala, J. C. Wells, A. A. Puretzky, and D. B. Geohegan, "Simple model of the interrelation between single- and multiwall carbon nanotube growth rates for the CVD process", *Phys. Rev. B*, Vol. 75, p. 235446, 2007.
- [28] C. P. Deck and K. Vecchio, "Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams", *Carbon*, Vol. 44, p. 267, 2006.
- [29] S. Honda, M. Katayama, K. Y. Lee, T. Ikuno, S. Ohkura, K. Oura, H. Furuta, and T. Hirao, "Low temperature synthesis of aligned carbon nanotubes by inductively coupled plasma chemical vapor deposition using pure methane", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. L441, 2003.