

전도성 CNT 박막의 온도에 따른 저항 변화도 연구

Temperature-dependent Resistance Change of Conductive CNT Thin-film

권민규¹, 홍용택^{1,a}

(Minkyu Kwon¹ and Yongtaek Hong^{1,a})

Abstract

This paper reports the resistance change of conductive carbon nanotube (CNT) thin-films according to the temperature variation. Resistance of conductive CNT thin-films intrinsically has good thermal sensitivity, but shows environmental dependency. In order to reduce environmental effects, we spin-coated polydimethylsiloxane (PDMS) on the conductive CNT thin-films. We observed that conductive CNT thin-films with a PDMS encapsulation layer showed little environmental dependency, but more linear and stable temperature dependencies. If proper encapsulation is provided, conductive CNT thin-films can be used for temperature sensor applications.

Key Words : CNT, PDMS, Encapsulation, Thermal sensitivity

1. 서론

1991년 발견된 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)는 전기, 기계, 물리, 화학적인 여러 특이한 성질들을 가지고 있는 물질이다[1,2]. 이러한 다양한 특성들을 이용하여 여러 분야에서 두루 연구되고 있는 물질이기도 하다. 구체적으로 살펴보면 압력 및 가스, 온도 센서로 널리 사용이 되고 있다[3-6]. 또한 CNT를 이용한 트랜지스터도 개발이 되었다[3,4]. CNT는 우수한 전기전도도로 인하여 ITO를 대체할 수 있는 투명전극으로도 연구되고 있다[7]. 앞에서 언급되었던 다양한 분야의 센서로 응용이 된다는 것은 CNT가 다른 외부적인 요인에 민감하게 반응하는 특성을 지닌 물질이라 할 수 있다[8]. 투명전극이나 트랜지스터와 같이 전도성의 특성을 사용하기 위해서는 이러한 외부 환경에 대한 반응성을 얼마나 줄이는 것이 안정적인 성능에 중요한 요소가 될 것이다. 또한 반대로 온도 센서에 있어서는 가스 센서로 사용되는 다른

기체 분자(O₂, NO₂ 등)[3]들과의 반응을 줄이는 것이 중요한 과제가 될 것이다.

본 논문에서는 여러 분야에 응용이 되는 CNT 박막이 PDMS 보호층을 지닌 경우와 그렇지 않은 경우를 비교하여 그 특성의 차이를 살펴보고자 하였다. 우선 온도에 따른 박막의 저항 변화를 관찰하고, 이 변화의 정도를 민감도와 선형성 등을 계산하여 그 특징들을 비교 분석하였다. 또한 일정한 온도에서 지속적인 열이 공급이 되었을 경우에 저항 변화를 통하여 열에 의한 박막의 안정성을 살펴보았다. 마지막으로 시간이 경과함에 따라 박막의 온도에 의한 특성이 어떻게 변화하는지 관찰을 하였다. 이를 통하여 CNT의 저항 변화를 활용하는 대표적인 응용 분야인 센서, 특히나 온도 센서의 응용에 있어서 적절한 보호층을 이용하여 CNT 박막의 특성을 개선하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험방법

CNT를 전극에 형성시키기 위해서는 여러 가지 방법들이 있다. 전극 위에 직접 형성 시키는 방법, 표면의 패터닝을 이용한 방법(surface patterning), AFM 조작방법, 그리고 전기영동법(DEP)이 있다

1. 서울대학교 전기컴퓨터공학부

(서울시 관악구 신림동 산 56-1)

a. Corresponding Author : yongtaek@snu.ac.kr

접수일자 : 2008. 12. 29

1차 심사 : 2009. 1. 16

심사완료 : 2009. 1. 23

[3]. 본 논문에서는 CNT 잉크를 이용한 스펀코팅 방법을 이용하여 CNT 박막을 형성하였다. 본 방법은 가장 간단하게 박막을 형성하는 방법 중 하나이고, 또한 Rpm과 회전시간을 조절하여 CNT 박막의 두께를 원하는 대로 조절을 할 수 있는 장점이 있다. CNT 잉크에 사용된 Solvent는 친수성이면서 휘발성이 있는 에탄올을 사용하여 유리기판과의 접촉이 잘 이루어지게 하였다. 이를 한 번 더 확인하기 위하여 120 °C 의 Furnace에서 20 분 정도의 Annealing 과정을 수행하였다. 또한 PDMS 를 이용하여 보호층을 형성하기 위해서 PDMS를 박막 표면에 형성하고 이 PDMS에 약 100 °C 정도의 열로 10 분 정도 가열하여 PDMS 액체 성분이 응고 되도록 하였다. 물론 상온에서도 PDMS의 응고가 일어나나 그 반응 시간을 줄이기 위하여 100 °C 정도에서 약 10 분 정도 가열하였다. 또한 이 가열 시간이 다른 오차의 원인을 발생할 수 있을지 모르기 때문에 PDMS 보호층이 없는 샘플의 경우에도 함께 동일한 온도와 시간에서 가열을 하였다. CNT 박막의 저항을 측정하기 위해서 2 개의 ITO 선이 패턴 된 유리기판위에 CNT 잉크를 이용하여 스펀코팅을 하여 샘플을 제작하였다.

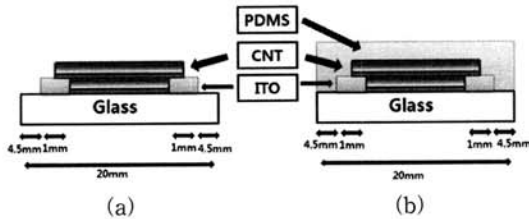


그림 1. 샘플의 구조.
Fig. 1. Sample structure.

그림 1은 제작된 샘플의 구조를 나타내고 있다. 그림 1(a)는 PDMS 보호층이 없는 CNT 박막을 나타낸 것이고, (b)는 PDMS 보호층이 있는 CNT 박막을 나타낸 것이다. 그림 1에서 보는바와 같이 CNT 박막의 저항을 측정하기 위해 2 개의 ITO 전극을 활용하여 2 포인트로 I-V 특성을 측정하였다. 일반적으로 박막의 저항을 측정할 때는 4 포인트로 표면저항을 측정할 수 있으나 2 포인트 방법을 사용한 이유는 온도에 따른 저항의 측정 시 CNT 박막에 손상이 발생하여 이로 인한 저항의 변화를 최소화하기 위함이다.

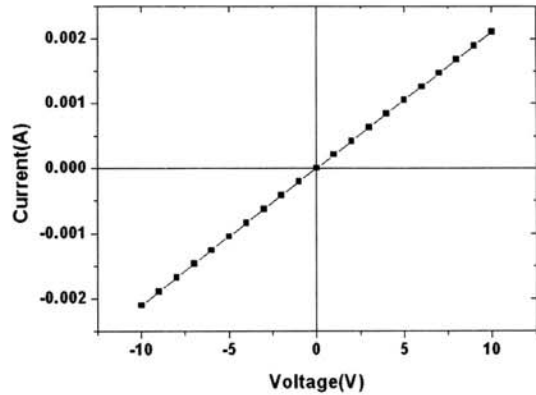


그림 2. CNT박막소자의 I-V 특성.
Fig. 2. CNT thin-films I-V characteristic.

그림 2는 Agilent 4155C 를 이용하여 프로브 스테이션 내부의 핫 칩을 이용하여 온도를 변화시키면서 프로브 스테이션에서 I-V 특성을 측정된 결과 중에서 30 °C 온도에 대해 측정된 예를 보여주고 있다. 그림 2에서 보는 것과 같이 샘플의 CNT 박막의 전기적인 I-V 특성은 옴의 법칙을 따르는 선형성을 보이고 있고, 이는 ITO 전극의 저항이나 CNT 박막과 ITO 전극의 접촉 저항이 CNT 박막의 저항에 비해 충분히 작아서 CNT 박막의 저항 변화 특성을 측정하는데 2 포인트 방법을 활용할 수 있음을 보여준다. 위의 I-V 특성을 바탕으로 저항 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 저항 변화

앞에서 언급된 방법으로 제작된 샘플들을 온도에 따른 저항의 변화를 관찰하였다. 위의 그림 3을 보면 PDMS 보호층이 없는 샘플의 경우에는 각기 온도마다 저항 값이 줄어들어 100 °C 에서는 저항 값이 30 °C 에서의 저항 값의 약 0.88 % ~ 0.82 % 를 나타내었고, PDMS 보호층이 있는 샘플의 경우에도 각기 온도마다 저항 값이 줄어들어 100 °C 에서는 저항 값이 30 °C 에서의 저항 값의 약 0.90 % ~ 0.88 % 를 나타내었다. 위의 결과를 통해 PDMS 보호층이 없는 경우와 있는 경우 모두 온도에 따른 변화가 나타남을 확인할 수 있다. 온도에 따른 CNT 박막의 저항 변화는 온도가 상승함에 따라 저항이 감소되는 Negative Temperature

Coefficient (NTC)의 특성을 나타낸다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 CNT 박막 표면에 산소 분자들이 존재하기 때문이다. 온도가 상승함에 따라 표면에 존재하는 산소 분자들이 열에 의해 에너지가 증가하게 된다. 이렇게 에너지를 얻게 된 CNT 박막 위의 산소분자들은 표면에서 탈착현상을 보이게 된다[9,10]. 온도가 상승 할수록 더 많은 에너지를 얻게 된 산소 분자들의 탈착현상이 심화되어 점차 CNT 박막의 저항이 감소되는 현상이 나타나게 된다. 그림 3을 보면 PDMS 보호층이 있는 샘플이 온도에 따른 저항 변화도가 다소 작아짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 PDMS 보호층이 외부와의 접촉을 차단하고 CNT 박막 표면에 존재하는 산소 분자의 탈착현상을 어느 정도 막고 있기 때문이다. PDMS 보호층이 있음으로 인하여 온도에 대한 변화도는 감소를 하였지만, 30 ℃ ~ 100 ℃ 의 온도 변화에 대해 10 % 정도의 저항의 변화를 보이고 있다.

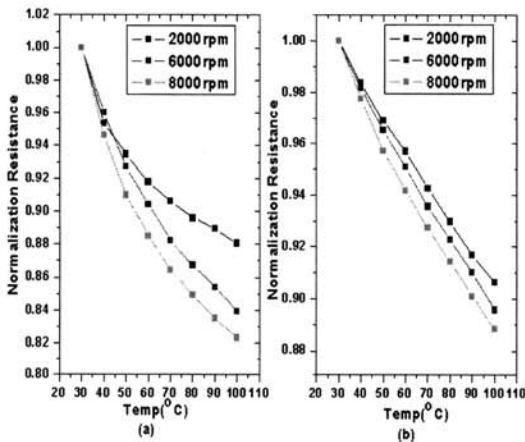


그림 3. 온도에 따른 CNT 박막의 저항변화.
(a) PDMS 보호층이 없는 샘플
(b) PDMS 보호층이 있는 샘플

Fig. 3. Resistance of CNT thin-film with temperature.

(a) Without PDMS encapsulation
(b) With PDMS encapsulation

3.2 민감도 및 선형성 결과

앞의 그림 3에 나타난 온도에 따른 저항 변화를 민감도와 선형성을 계산하여 비교하고자 한다.

표 1. 각 샘플들의 민감도 비교 결과.

Table 1. Result of sample's sensitivity.

Sensitivity(%/℃)		
Rpm	Sample A (Without PDMS Encapsulation)	Sample B (With PDMS Encapsulation)
2000	0.17	0.13
6000	0.23	0.15
8000	0.25	0.16

표 2. 각 샘플들의 선형성 비교 결과.

Table 2. Result of sample's linearity.

Linearity(%FS)		
Rpm	Sample A (Without PDMS Encapsulation)	Sample B (With PDMS Encapsulation)
2000	20.40	2.86
6000	11.48	3.42
8000	15.70	6.38

표 1과 2에 나타난 민감도와 선형성을 계산하기 위해서 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Sensitivity}(\%/^{\circ}\text{C}) = \left(\frac{R_{ref} - R_x}{R_{ref}} \times 100 \right) \times \frac{1}{(T_x - T_{ref})}$$

$$\text{Linearity}(\%FS) = \frac{\text{Max Deviation}}{FS(\text{FullScaleOutput})} \times 100(\%)$$

위의 식에서 R_{ref} 와 T_{ref} 는 30 ℃ 에서의 저항과 온도를 의미한다. 앞에서 언급 하였듯이 CNT 박막의 저항이 온도에 따라서 변하는 것은 박막 표면에 존재하는 산소 분자들의 흡탈착여부와 관련되어 있다. PDMS 보호층이 없는 경우에 있어서는 CNT 박막 표면에 존재하는 산소 분자들이 온도가 상승하면서 에너지를 흡수하여 CNT 박막 표면에서 쉽게 탈착이 이루어진다. CNT 박막 표면에 존재하는 산소 분자들이 탈착이 되면서 CNT 박막의 저항은 감소하게 되는 것이다. 하지만 더 높은 온도에 이르게 되면 이미 낮은 온도변화에서 에너지를 흡수하여 CNT 박막 표면에서 탈착한 산소 분자들로 인하여 CNT 박막 표면에는 적은 양의 산소 분자들만 존재하게 되고, CNT 박막 내부에 존재하던 산소 분자들이 높은 에너지를 흡수하여 CNT 박막 표면으로 이동하고 여기서 다시 공기

중으로 탈착 현상을 보이기 때문에 고온에서는 상대적으로 저항의 변화가 적은 것을 확인할 수 있다. 이러한 이유로 PDMS 보호층이 없는 CNT 박막의 온도에 따른 저항의 변화는 낮은 온도에서는 상대적으로 크게 저항의 변화가 나타나게 되고, 고온에서는 상대적으로 저항의 변화가 작게 나타나게 되어 민감도의 경우에 있어서는 크게 측정이 되지만, 선형성에 있어서는 좋지 못한 결과가 나타나게 된다. 이에 반해서 PDMS 보호층을 지니고 있는 경우에 있어서는 PDMS 분자들이 CNT 박막을 감싸고 있기 때문에 온도가 상승하여 에너지를 얻은 산소 분자들이 쉽게 바로 CNT 박막 표면에서 탈착할 수 없게 된다. 이러한 이유로 PDMS 보호층이 없는 경우와는 달리 상대적으로 낮은 온도에서 저항의 변화와 상대적으로 고온에서의 저항 변화가 일정하게 유지될 수 있는 것이다. 그 결과 PDMS 보호층이 있는 경우와는 달리 온도에 따른 저항의 변화가 크지는 않지만 일정하게 유지되는 결과를 나타나게 된다. 이는 민감도에 대해서는 PDMS 보호층이 없는 경우보다 0.037 ~ 0.093 %/°C 작은 값을 나타냈지만, 선형성의 결과에 있어서는 2.5 ~ 7.1 배나 우수한 선형성을 나타낸다.

표 3. 각 샘플들의 두께.

Table 3. Sample's thickness.

Rpm	두께 (nm)
2000	250±50
6000	150±50
8000	100

위의 표 3을 보면 Rpm이 클수록 CNT 박막의 두께가 얇은 것을 확인할 수 있다. PDMS 보호층이 없는 경우와 PDMS 보호층이 있는 경우 모두 박막의 두께가 얇을수록 민감도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 박막의 두께가 얇으면 그 만큼의 랜덤하게 연결이 되는 CNT 박막에서 산소 분자가 탈착 현상을 보다 쉽게 보일 수 있기 때문이다. 또한 선형성에 있어서는 PDMS 보호층이 없는 경우에 있어서는 어떠한 경향성을 보이지 않았지만, PDMS 보호층이 있는 경우에 있어서는 박막의 두께가 얇아지면 선형성에 있어서는 성능이 저하되는 결과가 나타났다. 따라서 CNT 박막에 PDMS 보호층이 있게 되면 박막의 두께에 따른 민감도와 선형성사이에는 Trade Off의 관계가 존재하여, 만일 CNT 박막을 이용한 온도 센서를 설계 할 시에는 박막의 두께의 조절하여 민감도와

선형성에 적절한 값을 고려해야한다.

3.3 온도 별 시간에 따른 저항의 변화

앞의 그림 3에서 CNT 박막의 온도에 따른 저항 변화를 보이는 부분에 있어서 산소 분자의 탈착 현상이 주요한 이유로 생각된다. 다음 아래 그림 4는 30 °C, 60 °C, 90 °C 에서 60 분 동안 저항의 변화를 관찰한 그래프이다.

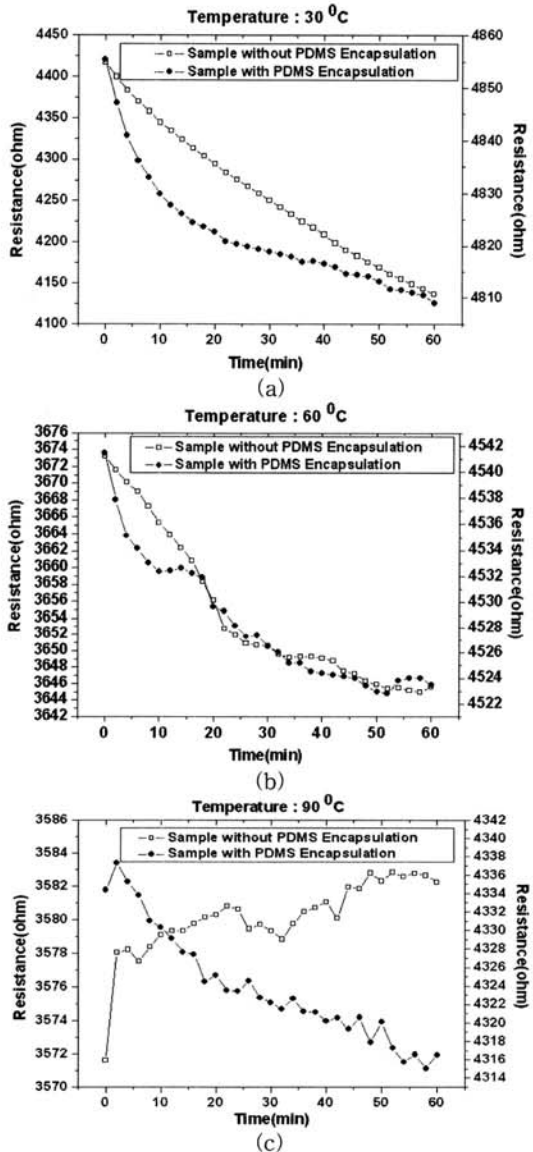


그림 4. 60분 동안 저항변화(30 °C, 60 °C, 90 °C).
Fig. 4. Resistance change during 60 minutes at 30 °C, 60 °C, 90 °C.

위의 그림 4를 보게 되면 여기에서도 마찬가지로 일정한 온도를 유지하기 위해서 계속 가해지는 열로 인하여 동일한 온도를 유지하고 있어도 CNT 박막 표면에 존재하는 산소 분자들이 계속 CNT 박막에서 탈착현상을 보이게 되어 저항의 변화는 지속적으로 발생을 하게 되는 것이다. 더욱이 앞에서 온도에 따른 저항의 변화가 있는 것과 마찬가지로 온도가 상승 할수록 저항 변화의 정도가 계속 감소하는 것을 볼 수 있으며, 전체적으로 동일 온도에서 시간에 대한 저항의 변화는 모든 경우에 있어서 7 % 이내로 변화가 됨을 알 수 있는데, 이는 다음의 그림 5에 잘 나타나 있다. 아래 그림 5는 각 온도에서 저항 변화를 나타낸 결과이다. PDMS 보호층이 없는 경우에 있어서는 30 ℃에서 60 분 동안 저항의 변화가 가장 크게 나타났다. 점차 온도가 상승 할수록 60 분 동안 저항의 변화가 급격하게 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해서 PDMS 보호층이 있는 경우에 있어서는 온도가 상승할수록 저항의 변화가 줄어드는 경향을 보이기는 하지만, 약 1 % 미만의 저항 변화를 보이고 있음을 확인할 수 있다. 이는 PDMS 보호층을 사용하게 되면 PDMS 보호층이 CNT 박막 표면에 존재하는 산소 분자들의 급격한 탈착 현상을 방지하여 계속된 열의 공급에 있어서의 저항의 변화를 줄이는 효과를 보이게 된다. 이는 PDMS 보호층을 사용함으로써 인하여 지속적인 열의 공급에 의한 저항 변화를 줄여 보다 안정적인 저항 변화를 나타나게 하는 효과를 지닌다고 할 수 있다.

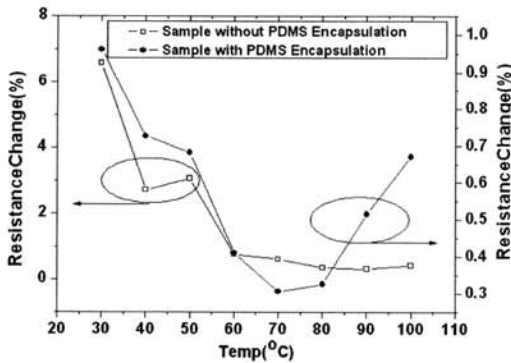


그림 5. 각 온도에서 60분 동안 저항의 변화.
Fig. 5. Resistance change during 60 minutes at each temperature.

3.4 Air storage CNT 박막의 온도 특성

그림 6은 동일한 샘플을 여러 날에 걸쳐서

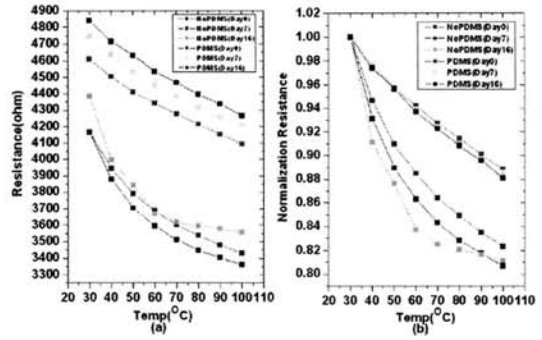


그림 6. 날짜에 따른 온도에 대한 저항 변화.
(a)저항 값 (b)정규화된 저항 값
Fig. 6. Resistance change of CNT films stored in air for some days.
(a)Resistance (b)Normalization Resistance

측정한 결과이다. 그림 6의 (a)를 보면 PDMS 보호층이 없는 경우 여러 날이 지나도 여전히 온도에 대한 저항의 변화를 나타내고 있다. PDMS 보호층이 없는 경우에 있어서는 CNT 박막 표면에 존재하는 산소 분자들의 영향을 직접적으로 받는 관계로 주어진 상황에 따른 저항의 변화가 랜덤한 현상을 보이고 있다. 하지만 CNT 박막 표면에 존재하는 산소 분자들이 온도가 상승함에 따라 에너지를 얻고 CNT 박막 표면에서 탈착현상이 일어나서 온도에 따른 저항의 변화가 시간이 지나도 여전히 나타남을 확인할 수 있다. 측정된 저항 값을 정규화하면 PDMS 보호층이 없는 경우에 있어서는 온도에 따른 저항의 변화는 나타나지만 시간의 경과에 대한 경향성이 나타나지는 않는 것을 확인하였다. PDMS 보호층이 있는 경우에는 시간이 경과함에 따라서 저항의 값은 증가를 하지만, 온도에 따른 저항의 감소는 일정한 비율을 유지하는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 PDMS 보호층이 없는 경우와는 달리 CNT 박막 표면에 존재하는 산소 분자들이 바로 CNT 박막 표면에서 탈착현상이 이루어지는 반면에 PDMS 보호층이 있는 경우에는 외부의 다른 기체들과의 반응도 차단하면서 산소 분자들이 CNT 박막 위에서 탈착하는 현상을 일정하게 유지하는 역할을 하게 한다. 온도에 따른 저항의 변화를 정규화 하였을 경우에 보면 PDMS 보호층이 있는 경우에는 시간이 경과하여도 거의 일정한 저항의 감소를 유지하는 것을 알 수 있다. 따라서 PDMS 보호층이 있는 경우에는 시간이 경과함에 따라 저항 값은 증가하는 현상을 보이지만, 온도에 따른 저항 감소비율은 일정하게 유지하는 것을 볼 수 있다.

표 4. 시간 경과에 따른 민감도와 선형성.

Table 4. Sensitivity and linearity during some days.

	Sample A (Without PDMS Encapsulation)		Sample B (With PDMS Encapsulation)	
	민감도 (%/°C)	선형성 (%FS)	민감도 (%/°C)	선형성 (%FS)
Day0	0.25	15.71	0.16	6.38
Day7	0.28	20.16	0.16	6.58
Day16	0.27	29.38	0.17	6.55

위의 표 4를 보면 시간의 경과에 따른 민감도와 선형성을 그림 6의 결과로 계산하였다. 앞에서 언급되었듯이 PDMS 보호층이 없는 경우에 있어서 민감도는 PDMS 보호층이 있는 경우보다 큰 특징을 시간이 경과하여도 나타내고 있지만, 선형성의 경우에 있어서는 PDMS 보호층이 있는 경우보다 시간의 경과에 따라서 선형성이 매우 크게 변하고 있다. 그에 반해서 PDMS 보호층이 있는 CNT 박막의 경우에 있어서는 시간의 경과에 따른 민감도가 약간의 증가가 있지만, 거의 시간의 경과에 대한 민감도는 일정한 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 선형성의 경우에 있어서는 PDMS 보호층이 있는 경우에는 시간이 경과하여도 일정한 값을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 위의 결과들을 토대로 CNT 박막을 온도 센서로 사용하기 위해서는 PDMS 보호층을 적용하면 시간의 경과에 따른 온도에 따른 저항 변화의 정도를 줄일 수 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 CNT 박막의 온도에 의한 저항의 특성 변화를 살펴보았다. 그 결과 PDMS 보호층이 있는 경우와 없는 경우 모두 CNT 박막의 저항은 정도의 차이는 있지만 온도에 대한 의존성이 있음을 확인하였다. 또한 CNT 박막의 두께가 얇을수록 온도에 의한 민감도가 증가하는 현상을 보이고 있다. PDMS 보호층이 있는 CNT 박막의 경우에 있어서는 PDMS 보호층이 없는 CNT 박막에 비해서 우수한 선형성과 공기 중에 여러 날 보관

하여도 온도에 따른 정규화된 저항의 변화가 일정한 민감도와 선형성을 유지하는 것을 확인하였다. 위와 같은 CNT 박막의 온도에 따른 특성을 살펴본 결과 CNT 박막을 온도 센서에 응용을 하기 위해서는 앞선 결과를 통해서 안정적이고 보다 우수한 선형성을 유지하기 위해서는 PDMS 보호층이 필요하다. 또한 스핀 코팅 방법으로 간단하게 박막의 두께를 조절을 할 수 있고, 박막의 두께와 민감도 및 선형성이 Trade Off의 관계를 지니기 때문에 온도 센서를 설계할 시에는 위의 사항들을 고려하여야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 지식경제부의 21세기 프론티어기술개발사업인 차세대정보디스플레이기술개발사업단의 연구비(F0004022-2008-31)지원으로 수행되었습니다. CNT ink제공에 관해서는 ㈜클라스타 인스트루먼트사에, Spin Coater사용에 관해서는 서울대학교 전기공학부 이창희 교수님 연구실에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubes of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] 김용현, 심홍선, 김용성, 장기주, "탄소나노튜브의 전자구조", 전기전자재료, 13권, 5호, p. 13, 2000.
- [3] B. Mahar, C. Laslau, R. Yip, and Y. Sun, "Development of carbon nanotube based sensors-A review", IEEE Sensors Journal, Vol. 7, p. 266, 2007.
- [4] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris, "Single and multi wall carbon nanotube field effect transistors", Appl. Phys. Lett., Vol. 73, p. 2447, 1998.
- [5] 조우성, 문승일, 김영조, 이윤희, 주병권, "이산화질소 감지용 다중벽 탄소나노튜브 가스센서의 제작 및 감응 특성", 전기전자재료학회 논문지, 17권, 3호, p. 294, 2004.
- [6] C. K. M. Fung and W. J. Li, "Ultra low power Polymer Thin Film Encapsulated Carbon nanotube Thermal Sensor", Proc. IEEE nanotechnology, p. 158, 2004.

- [7] D. Zhang, K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Tompson, and C. Zhou, "Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light emitting diodes", *Nanoletters*, Vol. 6, p. 1880, 2006.
- [8] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, "Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes", *Science*, Vol. 287, p. 1801, 2000.
- [9] M. Dimaki, P. Bøggild, and W. Svendsen, "Temperature response of carbon nanotube networks", *Journal of Physics Conf. Series*, p. 247, 2007.
- [10] L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, S. Santucci, and J. M. Kenny, "Interaction of methane with carbon nanotube thin films : role of defects and oxygen adsorption", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 24, p. 527, 2004.