

## Pd 촉매금속의 표면형상 변형에 의한 고감도 MEMS 형 마이크로 수소가스 센서 제조공정

김정식<sup>†</sup> · 김범준  
서울시립대학교 신소재공학과

### Highly Sensitive MEMS-Type Micro Sensor for Hydrogen Gas Detection by Modifying the Surface Morphology of Pd Catalytic Metal

Jung-Sik Kim<sup>†</sup> and Bum-Joon Kim

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

(2014년 7월 7일 접수: 2014년 9월 9일 최종수정: 2014년 9월 11일 채택)

**Abstract** In this study, highly sensitive hydrogen micro gas sensors of the multi-layer and micro-heater type were designed and fabricated using the micro electro mechanical system (MEMS) process and palladium catalytic metal. The dimensions of the fabricated hydrogen gas sensor were about 5 mm × 4 mm and the sensing layer of palladium metal was deposited in the middle of the device. The sensing palladium films were modified to be nano-honeycomb and nano-hemisphere structures using an anodic aluminum oxide (AAO) template and nano-sized polystyrene beads, respectively. The sensitivities (Rs), which are the ratio of the relative resistance were significantly improved and reached levels of 0.783 % and 1.045 % with 2,000 ppm H<sub>2</sub> at 70 °C for nano-honeycomb and nano-hemisphere structured Pd films, respectively, on the other hand, the sensitivity was 0.638 % for the plain Pd thin film. The improvement of sensitivities for the nano-honeycomb and nano-hemisphere structured Pd films with respect to the plain Pd-thin film was thought to be due to the nanoporous surface topographies of AAO and nano-sized polystyrene beads.

**Key words** hydrogen sensor, palladium, MEMS, sensitivity, nanoporous film.

## 1. 서 론

인류 문명의 주 에너지원인 화석연료(석탄, 석유, 천연 가스 등)는 매장량 고갈이라는 문제와 지구온난화의 원인이 되는 온실가스 배출이라는 환경오염 문제를 지니고 있기 때문에 최근 세계 각국은 미래 친환경적인 에너지를 개발하기 위하여 치열한 경쟁을 가속화하고 있으며, 그 중에서 수소가 클린 에너지로서 가장 유망한 신재생 에너지 자원 중 하나로서 고려되고 있다. 그러나 이러한 미래 청정에너지로서 가장 주목받는 에너지이지만 수소는 화염속도가 가장 빨라서 공기 중에 소량이라도 누출되면 조그만 착화열에도 쉽게 폭발하는 치명적인 단점 때문에 화석연료와 같이 널리 이용되려면 수

소 누출사고에 대한 안전을 보장할 수 있는 수소센서의 사용이 필연적이다. 이미 선진국에서는 오래전부터 장차 다가올 수소에너지 시대에 대비하여 수소에너지의 생산 및 수송/저장, 수소연료자동차, 수소연료전지 등 다양한 분야의 수소이용 기술개발과 더불어 수소센서에 대한 연구개발이 함께 활발하게 진행되었다. 특히, 수소 연료 자동차의 상용화가 가속화 되면서 수소가스 폭발사고 위험을 방지하고 안전을 보장하기 위해서 필연적으로 사용되는 고감도 수소센서 개발에 대한 그 중요성이 더욱 커지고 있다.

수소센서는 수소가스를 검지하고 수소가스 농도에 비례하여 이에 상응하는 크기의 전기적 신호를 발생할 수 있는 트랜스듀서(transducer) 소자라고 할 수 있다. 지금

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [jskim@uos.ac.kr](mailto:jskim@uos.ac.kr) (J.-S. Kim, Univ. of Seoul)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

까지 많은 종류의 수소센서가 연구 개발되어 성공적으로 상용화되었다. 특히, MEMS와 같은 실리콘 공정기술이 적용됨으로써 획기적인 센서기술의 진척이 이루어졌고, 마이크로 크기의 초소형 센서 플랫폼 제작, 높은 가스 감도와 빠른 반응속도 및 센서소자의 소비전력을 크게 감소시키는 등 많은 장점을 가진 수소센서 제작이 가능하였다.<sup>1-3)</sup>

팔라듐(Pd) 금속이 높은 수소 감응 특성을 가진다는 사실이 알려지면서 팔라듐을 수소 감응물질로 이용한 수소센서에 대한 연구가 활발하게 진행되었다.<sup>4,7)</sup> 팔라듐 금속 표면이 수소가스 분위기에 노출되면 수소분자는 팔라듐 표면의 촉매반응에 의해 수소원자로 해리되어 금속에 쉽게 고용되고 내부로 확산된다. 팔라듐 촉매금속의 비표면적이 클수록 수소가 흡착될 수 있는 사이트(sites)가 많아지고 이에 비례하여 수소감도가 향상된다. 이러한 촉매금속의 수소 반응시간은 수소gas와 Pd-H계(system) 간의 동적인 평형반응에 의해 결정된다. 따라서 고감도 및 빠른 반응속도의 수소센서를 설계제작하기 위해서 필요한 핵심요소로서 촉매금속의 표면에 의해 제한받는 수소gas-촉매금속의 상호반응 특성을 올바르게 이해하는 것이 필요하다.

팔라듐은 흡수된 수소농도가 증가되면서 상당한 크기의 부피변화를 수반하는  $\alpha$ -상(PdH,  $H \leq 0.03$ )에서  $\beta$ -상(PdH,  $H \leq 0.83$ )으로의 상전이가 일어난다.<sup>8,9)</sup> 반복적인 수소흡착/탈착에 따른 이와 같은 부피변화는 팔라듐 박막의 깨짐(cracking), 표면 기포(blistering), 박리(delamination) 등의 취성현상(embrittlement effect)을 일으킬 수 있어서 수소센서의 신뢰성을 떨어트린다. 이와 같은 문제를 해결하기 위한 여러 가지 방법들 중에서 Pd를 나노구조로 만들거나 다른 금속과 합금화하는 방법이 있다. Pd 감지물질을 나노크기로 만들면 비표면적이 크게 증가되어 수소gas의 감도(sensitivity)가 크게 증가되고 반응속도가 빠르며 매우 낮은 수소농도까지 감지할 수 있는 등의 센서성능을 크게 향상시킬 수 있다(나노기술의 발전으로 나

노구조의 가스센서 응용이 급속하게 증가되었다). 작은 크기의 나노구조의 감지물질은 매우 적은 양의 가스에도 충분한 전기적 변화를 일으킬 수 있기 때문에 극도로 낮은 수소농도 측정이 가능하도록 한다. 금속산화물(ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, etc.) 나노와이어(nanowires), 나노로드(nanorods), 나노튜브(nanotubes), 카본나노튜브(carbon nanotubes), 팔라듐 나노입자(nanoparticles) 등의 나노구조 감지물질들이 수소센서에 적용된 연구가 진행되었다.<sup>10-16)</sup> 텀플릿(HOPG 흑연, AAO)에 전해도금법(electrodeposition)으로 합성된 Pd 나노와이어를 사용하여 제작된 수소센서는 상온에서 낮은 수소농도에 대해 빠른 응답속도를 나타내었고, 반복적 흡탈착 시험으로 고농도 수소gas에서의 장시간 노출에도 불구하고 수소취성 문제가 발생하지 않고 기계적, 전기적 안정성을 유지하였다.<sup>17)</sup>

본 연구에서는 MEMS 공정을 이용하여 마이크로 구조의 센서 플랫폼을 제작하고, 감지물질로서 팔라듐 촉매금속을 AAO 텀플릿(template)과 나노 폴리스티렌 비드(polystyrene beads)를 이용하여 각각 나노벌집구조(honeycomb) 및 나노 반구형(hemispheric) 표면구조를 지닌 박막을 센서 멤브레인(membrane)에 증착함으로써 고감도, 저전력의 마이크로 수소센서를 제작하였다. 그리고, 제작된 센서에 대해서 수소gas의 감응도, 반응속도 및 회복속도 등을 측정 분석하였다.

## 2. 실험 방법

마이크로 수소센서 플랫폼은 실리콘 기판에 MEMS 공정을 이용하여 제작하였다. Fig. 1은 마이크로 수소센서의 플랫폼 구조를 나타낸 개략도이다. 소비전력을 낮추기 위하여 센서 플랫폼의 크기를 5.0 mm × 4.0 mm로 소형화하였고, 센서 내부의 감지전극과 마이크로 히터가 있는 멤브레인(membrane) 영역은 2.1 mm × 1.5 mm 로 설계하였다. 감지전극 및 마이크로 히터는 같은 Pt 박막 층으로 이루어진 동일평면 구조(co-planar structure)로 설계

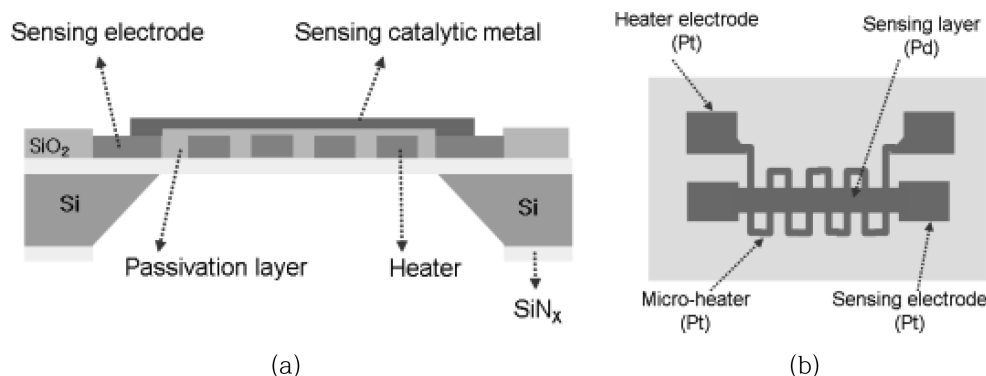


Fig. 1. Schematic diagram of the micro hydrogen sensor platform: (a) cross-section, and (b) planar section.

되어 노광(photo-lithography) 공정 및 마스크 패터닝(mask patterning) 횟수를 최소화시키고 보호막 증착 및 식각 공정 등 제작공정의 단순화가 가능하도록 하였다.

SiN<sub>x</sub> 절연층은 멤브레인의 제조 및 이방성 식각에 대한 etch stop을 위하여 필요하며, 저응력(low stress) LPCVD (low pressure chemical vapor deposition)를 이용하여 2 μm 정도의 두께로 증착하였다. 마이크로 히터 및 전극 패턴은 발열체로 사용하기에 적합한 고저항체 귀금속인 Pt를 sputter 장비를 사용하여 증착하였으며, Pt를 SiN<sub>x</sub>에 직접 증착할 경우 접착이 좋지 않기 때문에 TaO<sub>x</sub>를 접착층으로서 먼저 증착하였다. 이렇게 증착된 Pt 박막 층은 photolithography 공정에 의해서 히터 및 감지전극으로 사용되도록 패터닝 되었다. 마이크로 히터의 소비 전력을 줄이기 위해 KOH 용액을 사용하여 실리콘 벌크 마이크로머시닝(Si bulk micromachining) 기술로 실리콘 기판 후면을 식각하였다. 실리콘 웨이퍼 레벨로 제작된 센서 플랫폼(platform)은 다이아몬드 절단기(diamond cutter)를 이용하여 단위소자(셀)의 형태로 분리하였다. 분리된 단위소자 센서 플랫폼은 외부전원 및 측정 단자 연결을 위해 PCB 형태의 기판에 고정(die bonding)시키고, 이후 Al wire bonding을 실시하였다. Fig. 2는 제작된 수소센서가 장착된 측정용 PCB 보드를 나타낸 것이다.

AAO 템플릿은 알루미늄 박지(foil, 200 μm)를 두 단계(two step)의 양극산화(anodization) 공정으로 만들었다. 즉, 알루미늄 박지를 0.3 M C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(oxalic acid) 용액에 담그고 40 V 전압을 일정하게 30분 동안 걸어주어 1차 AAO를 생성하였다. 그다음, 60 °C의 배스(bath)에 담긴 1.8 %-크롬산/6 %-인산(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 용액에 1시간 이상 넣어 대부분의 초기 AAO 층을 제거시킨 다음 첫 번째 양극산화공정과 동일한 조건으로 다시 양극산화공정을 반복

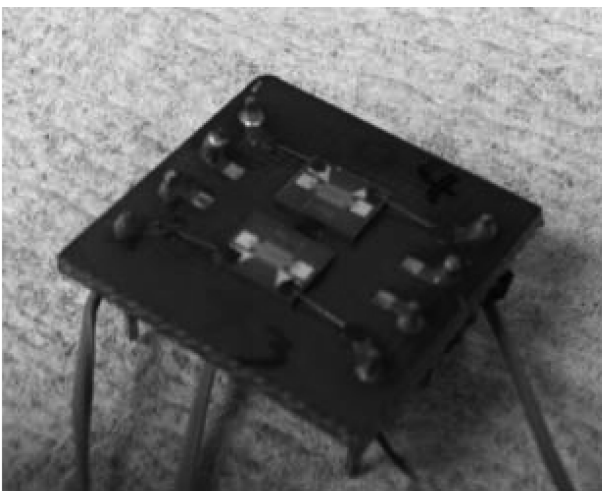


Fig. 2. PCB board installed with hydrogen sensors for the sensing measurement.

하여 균일한 패턴의 AAO 층을 생성시켰다. 마지막으로 30 °C의 0.1 M 인산용액에 담가 AAO의 pore 직경이 약 50 nm 정도가 되도록 만들었다. 이렇게 제조된 AAO 템플릿을 약 2,700 μm × 500 μm 크기로 절단하여 센서 플랫폼에 부착하고 RF magnetron sputter로 50 nm 정도 두께의 Pd 막을 AAO 위에 증착하였다.

나노 반구형(hemispheric)의 Pd 층은 100 nm 크기의 나노 폴리스티렌 비드 현탁액(Fluka Anal.)을 사용하여 제조하였다. 폴리스티렌 비드 현탁액을 센서 플랫폼에 스핀코팅(spin coating)시키고 건조기에서 완전히 건조시킨 다음 그 위에 RF magnetron sputter로 50 nm 정도 두께의 Pd 막을 증착하였다. 그리고 metal mask를 이용하여 약 2,700 μm × 500 μm 크기의 박막만 남기고 나머지 부분을 제거하였다. 그리고 폴리스티렌 비드는 약 550 °C로 60분 동안 열처리하여 연소(burn-out)시킴으로써 제거하였다.

센서의 수소가스 반응 특성은 디지털 멀티미터(Keithley 2100)를 사용하여 측정하였다. 진공이 가능한 반응용기 내에 수소센서 샘플을 중앙에 위치시키고 고순도의 수소가스와 질소가스를 각각의 MFC(mass flow controller)로 조절하여 적정 양을 흘려줌으로써 수소가스 농도를 제어하였다. 센서의 수소감도(sensitivity, R<sub>s</sub>)는 Eq. 1과 같이 수소가스가 주입되었을 때 전후 저항변화로 정의 하였다.

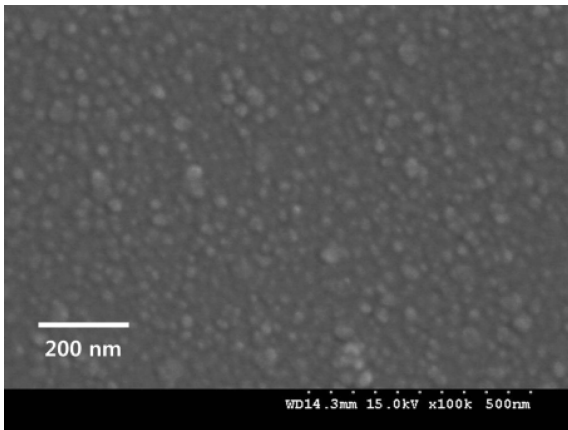
여기서, R<sub>a</sub>는 대기 중에서의 센서의 저항(혹은 질소가스 분위기에서의 저항)이고, R<sub>g</sub>는 수소가스가 주입된 직후 센서의 저항을 의미한다.

$$R_s = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100(\%) \quad (1)$$

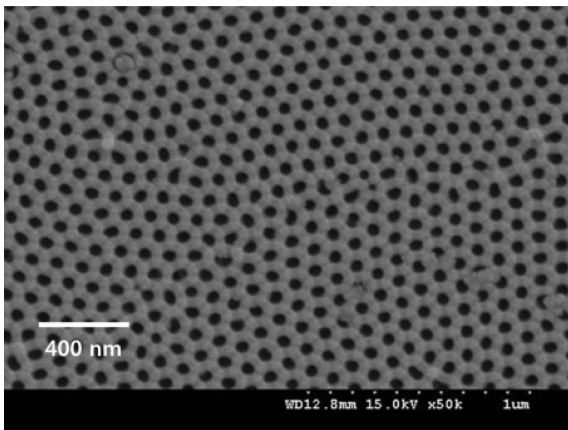
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Pd 박막의 미세구조 고찰

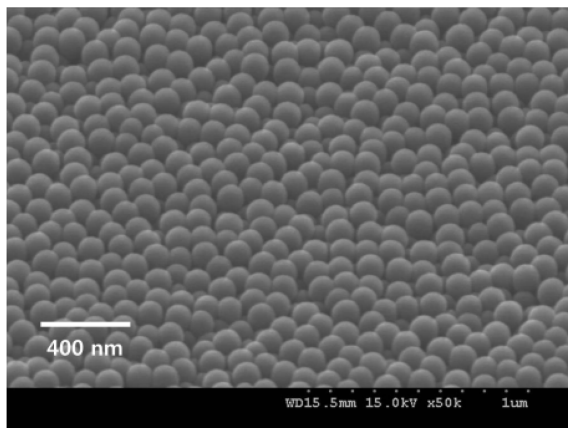
Fig. 3(a)는 센서 플랫폼의 표면과 동일한 Si/SiO<sub>2</sub> 표면에 바로 증착된 Pd 박막 층 표면을 관찰한 SEM 사진으로서, 스퍼터링에 의하여 증착된 일반적인 금속 박막 층의 표면과 같이 비교적 치밀한(dense) 표면 형상을 띄고 있다. Fig. 3(b)는 AAO 템플릿에 Pd 막을 증착한 시편 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. Pd 박막 층은 AAO 템플릿 형상과 동일하게 나노벌집구조(honeycomb) 모양의 나노다공성 표면 구조를 띄고 있다. Fig. 3(c)는 나노 폴리스티렌 비드를 이용하여 Pd 막을 증착한 시편을 SEM으로 관찰한 사진이다. Pd 박막 층은 폴리스티렌 비드들이 조밀하게 패킹(packaging)된 표면이 그대로 복사된 상태의 균일한 나노 반구형 요철로 이루어진 표면 구조를 지니고 있다. AAO 템플릿과 나노 폴리스티렌 비드를 이용하여 증착된 Pd 막의 표면은 SiO<sub>2</sub> 표면에 증



(a)



(b)



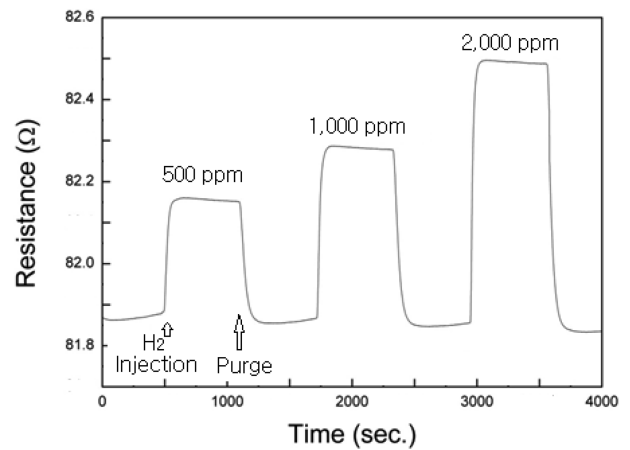
(c)

**Fig. 3.** SEM micrographs: (a) plain Pd thin film deposited on the Si/SiO<sub>2</sub>, (b) nanohoneycomb Pd thin film on the AAO, and (c) nanohemisphere Pd film on the close-packed nanopolystyrene beads.

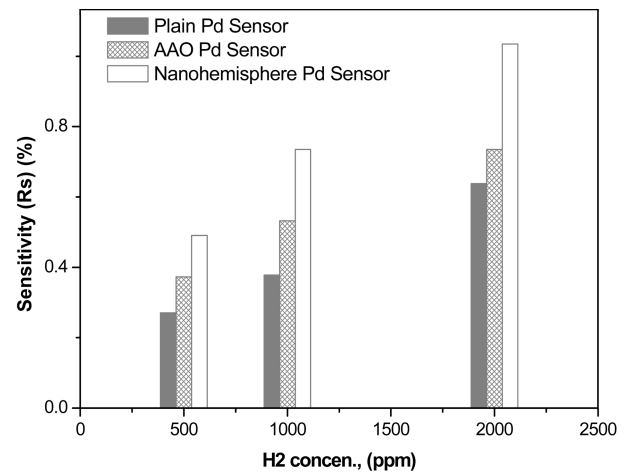
착된 평면형(plain) Pd 박막보다 비표면적이 크게 높아졌음을 알 수 있다.

### 3.2 수소 가스 감지 특성 고찰

Fig. 4는 AAO 템플릿-Pd 센서를 가스챔버에 설치하고 수소 가스 500 ppm, 1,000 ppm, 2,000 ppm을 챔버 내에



**Fig. 4.** The transient response as a resistance change for the AAO Pd sensor with the injection and purge of different hydrogen concentrations.



**Fig. 5.** The sensitivities( $R_s$ ) of 3 different sensors at various hydrogen concentrations. The operating temperature of hydrogen sensor was about 70 °C.

각각 주입(injection)시키고 10분 후 질소 가스로 다시 purge를 반복하였을 때, 시간변화에 따른 센서의 저항변화를 측정 한 그래프이다. 히터의 온도는 약 70 °C로 유지되었다. 수소 가스 주입 후 3초 이내에 센서 저항변화가 발생되었으며, 수소 가스의 반응시간(saturation resistance의 90%)은 약 40초 이내로 나타났다. 또한 질소 가스로 purge가 시작되었을 때 센서 저항이 급속히 감소하기 시작하여 수소 가스가 주입되기 전 초기저항값으로 60초 이내로 빠르게 회복되었다.

Fig. 5는 3가지 종류의 Pd 박막 층을 수소감지 금속으로 각각 사용한 수소센서들에 대하여 서로 다른 수소 가스 농도; 500 ppm, 1,000 ppm, 2,000 ppm에서 측정 한 감도(sensitivity,  $R_s$ ) 값을 나타낸 그래프이다. “Plain Pd Sensor”는 Si/SiO<sub>2</sub> 표면에 증착된 Pd 박막을 수소감지 금속으로 사용하였고, “AAO Pd Sensor”와 “Nano-hemi-

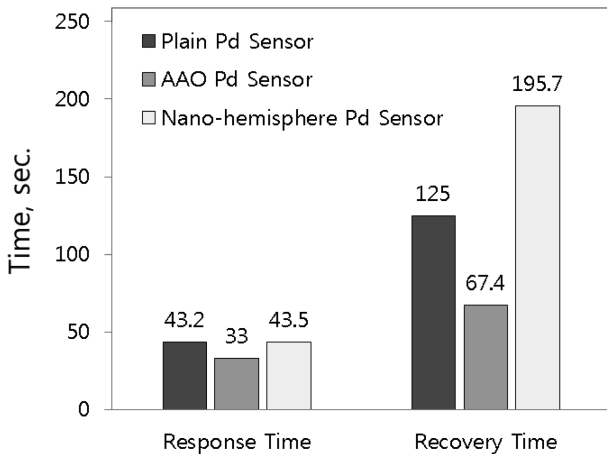


Fig. 6. The response and recovery times of 3 different sensors at 2,000 ppm hydrogen concentration. The operating temperature of hydrogen sensor was about 70 °C.

sphere Pd Sensor”는 AAO 템플릿에 Pd 막을 증착한 Pd 박막과 나노 폴리스티렌 비드를 이용하여 Pd 막을 증착한 박막을 각각 수소감지 금속으로 사용한 센서들이다. 3가지 센서들 모두 수소가스 농도가 증가되면 가스 감도도 비례하여 증가되었다. 가스감도가 높은 순서는 Nano-hemisphere Pd Sensor > AAO Pd Sensor > Plain Pd Sensor 순으로 Nano-hemisphere Pd Sensor가 가장 높은 수소가스 감도를 나타내고 있다. 이는 Fig. 3에서 설명되었듯이 AAO 템플릿에 Pd 막을 증착한 Pd 박막과 나노 폴리스티렌 비드를 이용하여 Pd 막을 증착한 박막이 Plain Pd 박막보다 비표면적이 더 크기 때문에 수소가스를 흡착할 수 있는 표면반응 점(sites)이 많아지고 이와 비례하여 수소와의 반응이 더 활발하게 일어날 수 있다.

Fig. 6은 2,000 ppm 수소농도에서 3가지 종류의 Pd 박막 층을 수소감지 금속으로 각각 사용한 수소센서들의 반응시간 및 회복시간을 측정된 값들이다. 반응시간은 수소가스가 주입되기 시작한 후 센서의 전기저항 변화가 최대값의 90%에 도달할 때까지 걸리는 시간으로 정의하였다. 또한, 회복시간은 수소가스를 배출하기(purging) 시작한 후 센서의 전기저항 변화가 배출전 값의 10% 수준으로 감소할 때까지 걸리는 시간으로 정의하였다. 그림에서 알 수 있듯이 Plain Pd Sensor와 Nano-hemisphere Pd Sensor의 수소가스에 대한 반응시간은 서로 유사하였고, AAO Pd Sensor의 반응시간은 다른 센서에 비해 가장 짧았으나, 그 차이는 10초 안팎으로서 크지는 않았다. 반면에 회복시간은 Nano-hemisphere Pd Sensor > Plain Pd Sensor > AAO Pd Sensor 순으로 Nano-hemisphere Pd Sensor가 가장 느리게 회복되었고, Nano-hemisphere Pd Sensor의 회복시간은 AAO Pd Sensor보다 3배 가까이 느리게 회복되었다. 이는 Pd 감지금속

의 표면 형상(morphology) 특성 때문인 것으로 생각된다. 즉, 앞에서 기술되었던 Fig. 3의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 폴리스티렌 비드를 이용하여 증착된 nano-hemisphere Pd 박막은 수소가스가 반구 내부로 스며들어갔을 경우, purging 시에 바로 쉽게 밖으로 빠져나오기가 어려운 구조이다. 따라서, Nano-hemisphere Pd Sensor는 반응시간은 반구 밖의 표면과 반응하는 수소가스에 의해서 결정되기 때문에 다른 센서와 유사한 값을 나타내지만, 회복시간은 수소배출 시에도 반구 내부에 존재할 수 있는 잔류 수소가스의 영향 때문에 매우 느리게 나타난다.

Pd 금속내로 수소 원자의 침투는 여러 단계의 과정을 걸쳐서 이루어진다. 즉, Pd 표면이 수소가스에 노출되면 수소분자(H<sub>2</sub>)는 수소원자(H)로 분해된다. Pd 표면에서 분해된 수소원자는 Pd lattice의 interstitial sites에 흡착되고, Pd 결정내의 interstitial sites로 확산 침투한다. Pd 결정내로 수소원자가 확산침투하면 전자의 운동을 방해하는 결함이 되기 때문에 저항이 증가하게 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MEMS 공정을 이용하여 마이크로 가스센서 플랫폼을 설계 제작하고, 감지물질은 Pd 촉매금속을 AAO 템플릿과 나노 폴리스티렌 비드를 사용하여 각각 나노별집형과 나노반구형의 표면구조의 박막으로 센서 플랫폼에 증착함으로써 수소가스 센서를 제작하였다. 제작된 센서는 수소가스 농도가 증가되면 가스감도(R<sub>s</sub>)도 비례하여 증가되었다. 나노별집형과 나노반구형의 표면구조의 Pd 박막은 단순한 평면형 Pd 박막보다 수소가스에 대해서 감도가 크게 향상되었다. 2,000 ppm H<sub>2</sub>, 센서 작동온도 70 °C에서 측정된 가스감도는 나노반구형, 나노별집형, 평면형 Pd 박막 센서 순으로 각각 1.045 %, 0.783 %, 0.638 % 이었다. 센서의 회복시간(수소가스 분위기로부터 질소 가스 분위기로 변경하였을 때, 수소가스 주입 직전의 저항 값으로 90%까지 돌아오는데 걸리는 시간)은 나노별집형, 평면형, 나노반구형 Pd 박막 센서 순으로 빨랐고, 나노반구형 Pd 박막 센서가 가장 느리게 회복되는 원인은 수소가스가 반구 내에 잔류될 수 있는 표면형상 특성 때문이다. 수소가스에 대한 센서의 반응시간(수소가스가 주입되기 시작한 후 저항 변화가 최대값의 90%에 도달할 때까지 걸리는 시간)은 나노반구형, 나노별집형, 평면형 Pd 박막 센서들 모두 비슷하였으나, 2,000 ppm H<sub>2</sub>, 센서 작동온도 70 °C에서 나노별집형 Pd 박막 센서가 32.6 sec로서 가장 빨랐다. 따라서, Pd 촉매금속을 감지물질로 사용한 수소센서는 고감도 특성을 얻기 위해서는 나노반구형과 같은 비표면

적이 매우 높은 표면형상이 유리하나, 센서의 반응속도를 빠르게 하기 위해서는 나노벌집형과 같이 수소가스의 퍼징(purging out)시 간히지 않고 쉽게 방출(wash away)될 수 있는 표면구조를 지녀야 된다.

## 감사의 글

이 논문은 2013년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

1. F. DiMeo Jr., I. -S. Chen, P. Chen, J. Neuner, A. Roerhl and J. Welch, *Sens. Actuators B*, **117**, 10 (2006).
2. J. -H. Yoon and J. -S. Kim, *Solid State Ionics*, **192**(1), 668 (2011).
3. B. -J. Kim and J. -S. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, **138**(1), 366 (2013).
4. J. -H. Yoon, B. -J. Kim and J. -S. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, **133**, 987 (2012).
5. F. Wu and J. E. Morris, *Thin Solid Films*, **246**, 17 (1994).
6. F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter and R. M. Penner, *Science*, **293**, 2227 (2001).
7. S. C. Vitae, N. K. Vitae, J. F. Vitae and C. H. Chung, *Sens. Actuators B*, **136**, 388 (2009).
8. F. A. Lewis, *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**(7), 587 (1995).
9. L. L. Jewell and B. H. Davis, *Appl. Catalysis A*, **310**, 1 (2006).
10. A. Qurashi, N. Tabet, M. Faiz and T. Yamzaki, *Nanoscale Res. Lett.*, **4**, 948 (2009).
11. E. Sennik, Z. Colak, N. Kilinc and Z. Z. Ozturk, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 4420 (2010).
12. J. M. Baik, M. H. Kim, C. Larson, C. T. Yavuz, G. D. Stucky, A. M. Wodtke and M. Moskovits, *Nano Lett.*, **9**(12), 3980 (2009).
13. Q. Cao and J. A. Rogers, *Adv. Mater.*, **21**, 29 (2009).
14. J. Kong, M. G. Chapline and H. Dai, *Adv. Mater.*, **13**, 1384 (2001).
15. Y. Sun and H. H. Wang, *Adv. Mater.*, **19**, 2818 (2007).
16. S. Y. Jo, J. Y. Kim and S. S. Kim, *Kor. Mater. Res.*, **23**(5), 281 (2013).
17. M. Kocanda, L. Potluri, M. Haji-Sheikh, D. S. Ballantine and A. Bose, in *Proc. 8th IEEE Sens. Conf. (Christchurch, New Zealand, 2009)* p. 308.