

엠보싱 TiO₂ 박막에서 링크 형상 제어에 따른 가스 감도 변화

문희규^{1,2}, 박형호², 윤석진^{1,a}, 장호원^{1,3,b}

¹ 한국과학기술연구원 전자재료연구센터

² 연세대학교 신소재공학과

³ 서울대학교 재료공학부

Dependence of Gas Sensing Properties of Embossed TiO₂ Thin Films on Links Between Hollow Hemispheres

Hi Gyu Moon^{1,2}, Hyung-Ho Park², Seok-Jin Yoon^{1,a}, and Ho Won Jang^{1,3,b}

¹ Electronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

³ Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received July 3, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted July 24, 2012)

Abstract: Embossed TiO₂ thin films with high surface areas are achieved using soft-templates composed of monolayer polystyrene beads. The form of links between the beads in the templates is controlled by varying the O₂ plasma etching time on the templates, resulting in various templates with close-linked, nano-linked, and isolated beads. Room-temperature deposition of TiO₂ on the plasma-treated templates and calcination at 550°C result in embossed films with tailored links between anatase TiO₂ hollow hemispheres. Although all the embossed films have similar surface areas, the sensitivity of films with nano-linked TiO₂ hollow hemispheres to 500 ppm CO and ethanol gases are much higher than that of films with close-linked and isolated hollow hemispheres, and the detection limits of them are as low as 0.6 ppm for CO and 0.1 ppm for ethanol. The strong correlation of sensitivity with the form of links between hollow hemispheres reveals the critical role of potential barriers formed at the links. The facile, large-scale, and on-chip fabrication of embossed TiO₂ films with nano-linked hollow hemispheres on Si substrate and the high sensitivity without the aid of additives give us a sustainable competitive advantage over various methods for the fabrication of highly sensitive TiO₂-based sensors.

Keywords: Embossed TiO₂ films, Hollow hemispheres, Nano-links, Gas sensors, Sensitivity

1. 서 론

산화물 박막 가스 센서는 그 동작 원리가 간편하고 동작전압이 낮으며 부피가 작은 장점 때문에 여러 가지 다른 방식의 가스 센서를 대체할 수 있을 것으로

큰 기대를 모으고 있으나 감지막의 박막화에 따른 감응도의 저하로 상용화에 걸림돌이 되어왔다 [1,2]. 이러한 산화물 박막 가스 센서의 센서 감응도를 높이기 위해서는 가스 분자의 접근성을 높일 수 있는 물질의 표면적이 증가해야 한다 [3-5]. 따라서 센서 물질인 산화물 박막 형상을 나노선, 나노막대, 나노튜브, 나노벨트, 나노시트, 그리고 나노섬유와 같은 나노구조

a. Corresponding author: sjyoon@kist.re.kr

b. Corresponding author: hwjang@snu.ac.kr

체 기반의 다공성 3차원 구조로 변화시키고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다 [6-19]. 하지만 이러한 3차원 나노구조체를 이용하여 세라믹 박막을 제조하는데 있어서 해결되어야 할 가장 큰 문제점은 기존의 실리콘 반도체 공정에 적용이 가능할만한 수준의 높은 신뢰성 공정이 개발되지 않았다는 것이다. 이를 대체하기 위해 최근 고분자 미세구형체 (microsphere)를 이용하여 3차원 구조의 공허 반구체 (hollow hemisphere) 형태를 가지는 산화물 박막을 제조하고 이를 가스 센서에 적용하여 감응도를 높이고자 하는 연구가 보고되고 있다 [17,23].

고분자 미세 구형체를 이용한 공허 반구체 형태의 3차원구조 산화물 박막 가스 센서는 기존의 평면 박막 가스 센서에 비해 2~4배 정도 높은 감응도를 나타낸다. 이렇게 2~4배 정도의 감응도 향상을 가지는 이유는 공허 반구체 형태의 3차원구조 산화물 박막에서 그 표면적이 평면 박막에 비해 2~4배 높기 때문이다. 다시 말해서 표면적 증가가 그에 상응하는 감응도 향상으로 나타나게 된 것이다 [20-23]. 하지만, 공허 반구체 형태의 산화물 박막 가스 센서가 고감도 유해공기차단 시스템이나 환경모니터링 시스템에 이용되기 위해서는 2~4배 보다 더 큰 감응도 향상이 필요한 실정이다. 가령 산화물 나노입자 구형체를 이용하면 평면 박막 가스 센서 대비 5배 이상의 감응도 향상을 가져올 수 있다.

본 연구개발에서는 탄화수소계열의 환원성 가스뿐만 아니라 산화성 가스에서도 우수한 특성을 갖는 TiO_2 물질을 이용하고 간단한 플라즈마 처리를 이용하여 공허 반구체 TiO_2 박막의 나노구조 형상 제어를 통해 가스 센서 박막의 감응도를 획기적으로 향상시키는 것이 목적이다 [24,25].

2. 실험 방법

2.1 엠보싱 박막 합성 및 분석

본 실험에서 미세구형체 코팅에 쓰인 콜로이드 용액은 1 μm 크기의 polystyrene구형체가 2.6 wt%의 함유율로 존재하는 수용액이다. 고분자 미세구형체를 300 nm 두께의 SiO_2 가 절연층으로 코팅된 Si 기판 위에 코팅하기 전에, 기판 표면에 플라즈마 처리를 하여 기판 표면을 친수성으로 만들었다. 이 때 표면 친수성을 극대화하기 위해서는 고출력 (150 W)의 산

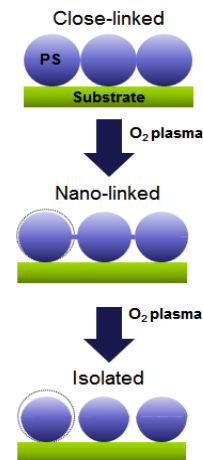


Fig. 1. A Schematic drawing for the change of links between polystyrene beads with O_2 plasma etching.

소 플라즈마를 400 mTorr에서 3분 동안 사용하였다. 플라즈마 표면 처리 직후에 고충진 단일층 미세구형체 템플릿을 얻기 위해 1,000 rpm에서 2초 동안 스핀 코팅을 하였다. 이때 콜로이드 용액이 담긴 용기를 초음파 세척기에 넣어 3시간 동안 초음파 진동을 통해 용액 내 미세구형체를 충분히 분산시킨 후 스핀 코팅에 사용하였다. 드라이 박스에서 1시간 동안 건조하여 얻어진 고충진 단일층 미세구형체에 또 다시 산소 플라즈마를 처리하여 고분자 미세구형체를 형상을 제어하였다. 이때 되도록 낮은 출력 (90W)에서 산소 플라즈마 처리 시간을 1분에서 5분까지 조절하여 미세구형체들 사이에 나노링크 (nanolink)를 공유하는 나노구조 미세구형체 네트워크와 완전히 분리된 미세구형체를 형성하였다. 제조된 나노구조 미세구형체 템플릿 위에 상온에서 rf 스퍼터링을 2×10^{-6} mTorr, 10 mTorr, 150 W, 30 sccm(Ar) 분위기에서 150 nm TiO_2 박막을 증착한 후 550°C에서 1시간 열처리를 통해 고분자 미세구형체를 제거하여 공허 반구체 형태의 산화물 박막을 얻었다.

그림 1은 위에서 설명한 산소 플라즈마에 의한 nanolink의 형성을 나타낸 모식도이다. 이러한 방법으로 Pt IDE (interdigitated electrode) 전극 패턴이 형성된 SiO_2/Si 기판 위에 공허 반구체 형태의 TiO_2 박막을 형성하여 3차원 형상 TiO_2 박막 가스 센서를 제조하였다. 제조된 TiO_2 박막의 형상은 SEM으로 확인하였고, TEM과 XRD 분석을 통해 물질의 결정성과 상을 확인하였다. BET (brunauer-emmett-teller) 분

석을 통해 TiO₂의 박막대비 나노구조체의 표면적이 상대적으로 증가한 것을 확인하였다.

2.2 가스 센서 특성 평가

제조된 close-linked, nano-linked 그리고 isolated bead의 나노구조체 가스 센서의 동작 특성을 평가하기 위해 1-500 ppm 농도의 CO 가스에 대하여 센서의 저항 변화를 250도에서 관찰하였다. 이 때 나노구조 3차원 형상의 TiO₂ 박막 센서의 우수성을 확인하기 위하여 평면 형상의 TiO₂ 박막 센서와 나노구조를 형성하지 않은 3차원 형상의 TiO₂ 박막 센서도 함께 제작하여 그 특성을 비교하였다.

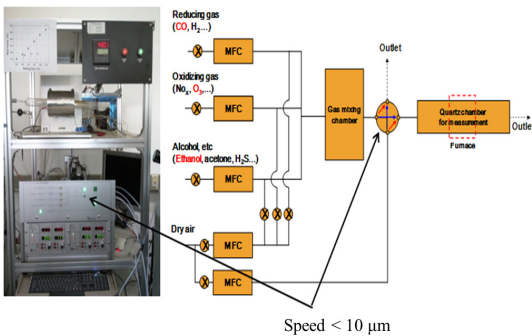


Fig. 2. Gas sensor measurement system.

그림 2는 본 실험에 이용된 가스 측정 장비의 모식도를 나타낸 것으로서, 대기/가스의 변환 속도가 10 μs 이하로 매우 빠르다는 장점이 있어 가스 센서의 동작 특성을 정확히 측정할 수 있는 시스템이다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 산소플라즈마 처리 전후로 미세구형체 템플릿의 형상이 바뀌는 것을 보여주는 평면 및 단면 주사전자현미경 사진이다. 산소 플라즈마 처리 후 미세구형체들이 너비 100 nm 이하의 나노브릿지로 연결된 네트워크 구조로 변화됨을 보여준다. 그림 3(a)에서 알 수 있듯이, SiO₂/Si 기판 (산소 플라즈마 처리를 이용하여 친수성이 된 표면) 위에 수용액상태로 분산된 미세구형체는 스핀 코팅법에 의해서 고충진 단일층이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 위 실험에서 구형체 결여, 다층형성 및 집괴 현상의 문제점이

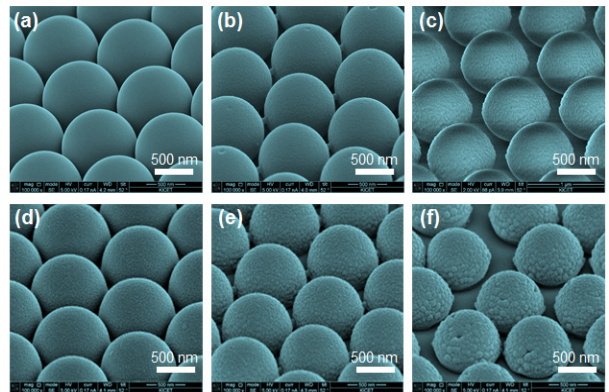


Fig. 3. Tilted-view (52°) SEM images of (a-c) polystyrene bead templates and (d-f) resultant embossed TiO₂ films: (a,d) without O₂ plasma etching or with O₂ plasma etching for (b,e) 2 min and (c,f) 4 min [25].

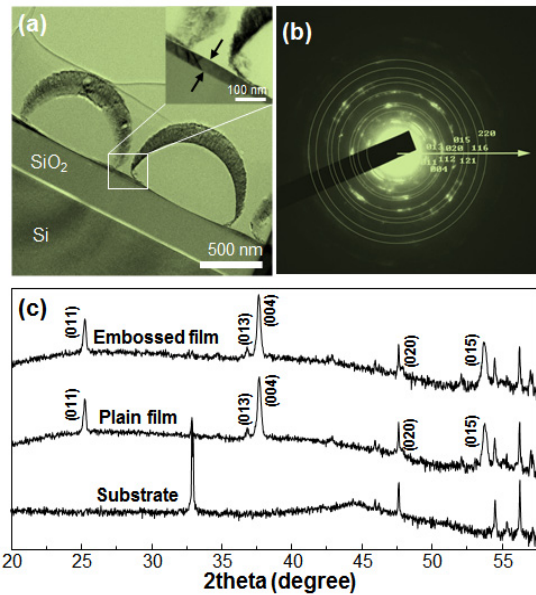


Fig. 4. (a) Cross-sectional TEM image of isolated TiO₂ hollow hemispheres, (b) SAED pattern indexed the pure anatase TiO₂, (c) glancing angle XRD patterns of a SiO₂/Si substrate, plain and embossed TiO₂ films on the substrates [25].

관찰되지 않음은 산소 플라즈마의 의한 기판 표면을 친수성으로 변환하였을 때 콜로이달 수용액이 기판 상에서 쉽게 분산되고 고충진 단일층 형성을 위한 알맞은 스핀 코팅의 조건 때문이다. 산소 플라즈마 처리

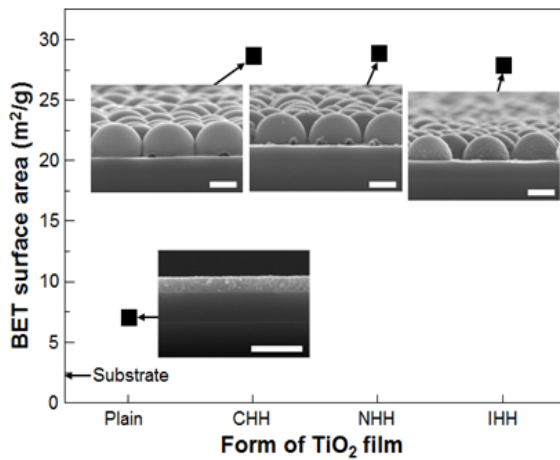


Fig. 5. BET surface area of a dense plain TiO₂ film and embossed TiO₂ films with CHH, NHH, and IHH.

는 close-linked 미세구형체 표면을 화학적으로 식각하기 위해 이용된다. 이는 다시 말해 미세구형체의 윗부분만 식각되고 아래 부분은 식각되지 않는 형성 때문에 nano-linked 미세구형체를 제조할 수 있었다. 결국, 그림 3(b)에서 볼 수 있듯이, 미세구형체 사이에 가늘고 긴 nano-link는 산소 플라즈마 (90 W)를 2분 동안 처리하여 형성시킬 수 있었다. 한편 산소 플라즈마를 4분 동안 처리된 미세구형체는 nano-link가 사라진다는 것을 그림 3(c)에서 확인할 수 있었다. 산소 플라즈마의 식각에 의한 미세구형체의 표면은 더욱 거칠어짐을 확인할 수 있는데, 이는 표면에서의 화학적 반응과 플라즈마 발생 시 생기는 열에 의한 형성으로 사료된다. 그림 3(d-f)에서 확인할 수 있듯이, 이러한 미세구형체 위에 상온에서 TiO₂를 증착한 후 550도에서 1시간 동안 열처리하여 TiO₂ 박막의 closed-linked 공허 반구체 (CHH), nanolinked 공허 반구체 (NHH), 그리고 isolated 공허 반구체 (IHH) 형성을 제조할 수 있었다. TiO₂박막의 미세구조와 결정도는 TEM과 XRD에 의해 분석되었다.

그림 4(a)는 isolated 공허 반구체의 TiO₂ 박막 단면적을 보여주는 TEM 사진이다. 이것은 공허한 반구형태로 단면은 초승달 모양이다. 확대한 그림은 반구의 아래쪽이 빈 안쪽공간으로 접혀있는 현상을 보여준다. 이는 아래쪽 속이 공허한 구조를 지탱하기에는 상당히 얇기 때문에 열처리 동안 안쪽으로 구부러지기 때문이다. 보다 확대된 TEM 사진에서 박막의 그레인 크기가 10-30 nm 정도인 다결정형태임을 알 수

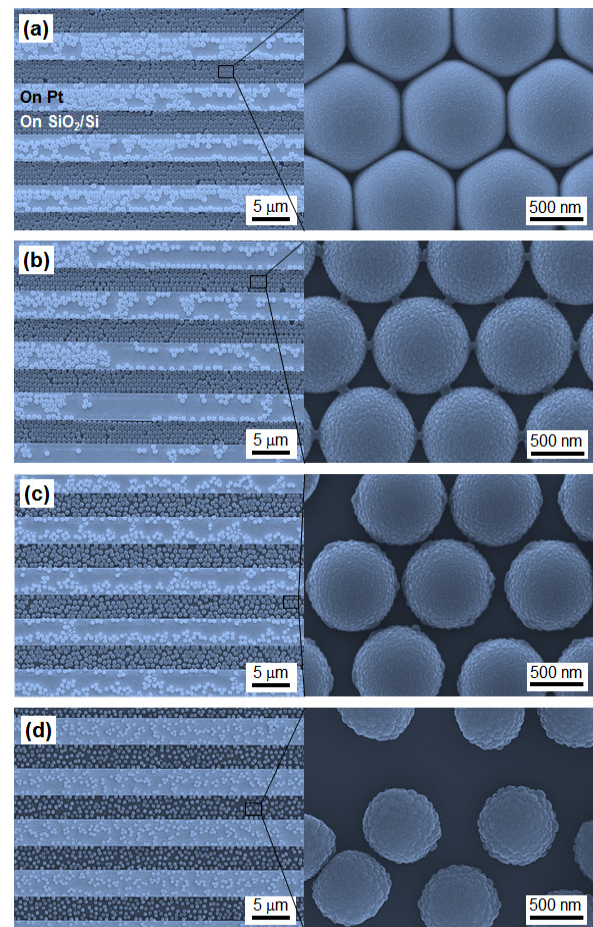


Fig. 6. SEM images of embossed TiO₂ films on Pt-IDE-patterned SiO₂/Si substrates; (a) without O₂ plasma etching on the bead template and with O₂ plasma etching for (b) 2 min, (c) 3 min, and (d) 5 min [25].

있었다. 그림 4(b)는 SAED (selected area electron diffraction) 패턴으로 TiO₂ 박막의 본래 다결정을 나타낸다. SAED 패턴은 격자 상수 $a = 3.7822 \text{ \AA}$ 와 $c = 9.5023 \text{ \AA}$ 를 갖는 TiO₂ 물질의 순수한 anatase 상임을 알려주는 지표가 된다. 고분해능의 TEM 사진으로 관찰한 결과 (011) 결정방향에 대해 0.351 nm의 interplanar spacing와 정방 정계의 구조를 가지는 TiO₂임을 확인할 수 있었다. SiO₂/Si 기판과 평평한 TiO₂ 박막 그리고 isolated 공허 반구체의 TiO₂ 필름의 glancing angle XRD pattern은 그림 4(c)에서 알 수 있다. 평평한 TiO₂ 박막과 isolated 공허 반구체의 TiO₂ 박막은 XRD 패턴에서 아무런 차이를 보이지 않는데, 이것은 미세구형체가 필름의 결정도에 아무런

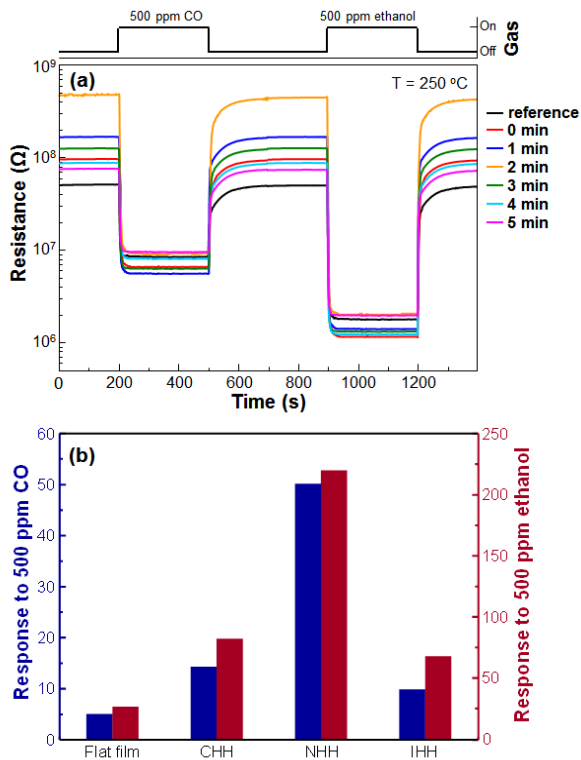


Fig. 7. (a) Response curves of a reference plain TiO₂ film and embossed TiO₂ films prepared with different O₂ plasma etching times [25], (b) responses of embossed TiO₂ films to 500 ppm CO or ethanol as a function of film morphology.

영향을 주지 않았음을 가리킨다. 결국, 순수한 anatase phase임을 알려주는 TiO₂ 박막의 XRD peaks는 SAED 패턴의 결과와 일치한다. 왜냐하면 열처리 온도 (550°C)는 rutile phase 형성을 위한 온도 (> 800°C)보다 매우 낮기 때문에 필름은 anatase phase만으로 구성될 수 있다.

TiO₂ 평면 박막과 3차원 형상을 갖는 close-linked (CHH), nano-linked (NHH) 그리고 isolated bead (IHH)의 TiO₂ 박막의 비표면적 분석은 그림 5에 나타내었다. 이런 분석은 기관의 영향 때문에 완벽하게 측정할 수는 없지만 평면 박막 보다 3차원 나노구조체 박막이 더 큰 비표면적을 갖는 명백한 경향성을 보이고 있다. 또한 3개의 나노구조체 박막의 비표면적은 거의 유사한 값을 가진다. 이러한 결과를 비취볼 때, 3개의 나노구조체 가스센서의 감응도는 평면 박막 가스 센서 보다 높은 감응도를 보일 것을 예상

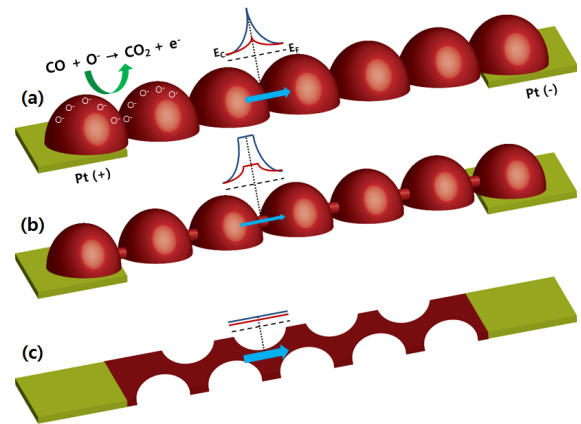


Fig. 8. Schematic drawings of the major current path between Pt electrodes for embossed TiO₂ films with (a) CHH, (b) NHH, and (c) IHH [25].

할 수 있었다.

그림 6은 5 μm 간격의 Pt IDE 패턴 위에 공허 반구체 형태의 TiO₂ 박막을 형성하여 제조된 실제의 TiO₂ 박막 가스 센서를 보여주는 평면 사진이다. 산소 플라즈마 식각이 없는 공허 반구체 박막은 SiO₂/Si 기판위에 고충진 단일층이 균일하게 형성된 반면에 Pt 전극위에는 상대적으로 그렇지 않음을 보여 준다 (그림 6(a)). 이는 Pt 전극위에 TiO₂ 박막은 가스 감응도에는 영향을 주진 않지만, 전극 사이의 SiO₂/Si 표면에 있는 박막 형성에 영향을 끼칠 것이라고 사료된다. 그림 6(a)에서 알 수 있듯이, closed-linked 공허 반구체 사이의 link 폭은 300-400 nm이고 link 길이는 10 nm 미만인 것을 확인할 수 있었다. 더욱이 산소 플라즈마의 식각 시간이 길어짐에 따라 link 폭은 얇아지고, link 길이는 길어짐을 알 수 있었다 (그림 6(b)). 그러나 산소 플라즈마를 3분 동안 식각한 것은 미세구형체 사이에 link가 사라지며 50-400 nm의 폭을 갖는 isolated bead의 박막형태 (IHH)가 만들어 진다 (그림 6(c)). 또한 산소플라즈마를 4-5분 동안 식각한 것은 van der Waals의 상호작용에 의해 미세구형체의 박막이 불균일하게 형성됨을 확인할 수 있었다 (그림 6(d)).

그림 7은 공허 반구체인 TiO₂ 박막의 가스 감응특성을 보여 준다. 그림 7(a)는 산소플라즈마의 시간에 따른 공허 반구체 TiO₂ 박막의 전형적인 가스 (CO-500 ppm, 에탄올-500 ppm)에 대한 저항 변화 그래프를 보여주고 있다. 각각의 공허 반구체 박막은

공기 중의 저항 (R_a)이 다르게 나타내고 있으며, 이중에 산소플라즈마를 2분 동안 식각한 박막이 공기 중에서 가장 높은 저항을 나타낸다.

모든 구조체 박막은 CO, 에탄올 가스에 높은 반응성을 가지며, 특히 에탄올은 더 높은 감도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한 반응 속도도 모든 박막이 10초 이내로 상당히 빠른 것을 확인할 수 있었다. 이는 좁은 $5 \mu\text{m}$ 간격을 갖는 Pt IDE 구조의 영향이 있는 것으로 예상된다. 500 ppm의 CO와 에탄올의 감응도 ($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$)는 그림 7(b)에 나타내었다. 평평한 TiO_2 박막의 감응도와 비교해 볼 때, 모든 공허 반구체의 TiO_2 박막은 CO와 에탄올에 더 높은 감응도를 나타냈다. 또한 산소 플라즈마의 식각 시간에 따라 다양하게 감응도가 변화하는 것을 확인하였다. 이런 결과는 또 다른 중요한 요소가 공허 반구체 TiO_2 박막의 감응도를 결정한다는 것을 알려준다. CO와 에탄올의 가장 큰 감응도를 나타내는 것은 2분 동안 산소 플라즈마 처리에 의해 제조된 nano-linked 공허 반구체 TiO_2 박막이다. 위의 nano-linked 공허 반구체 TiO_2 박막을 CO와 에탄올의 가스 농도에 따라 변화하는 감응도를 확인하기 위해 CO와 에탄올 각각 1-500 ppm의 범위에 걸쳐 감응도를 측정하였다. 각각의 농도에 따라 CO의 경우 1.33, 3.39, 11.0, 그리고 50.9, 에탄올의 경우 4.0, 17.5, 71, 그리고 219의 감응도 크기를 확인할 수 있었다. 이런 감응도는 TiO_2 의 나노입자, 나노튜브, 나노섬유의 형태 보다 더 높은 감응도를 갖는 결과이다. 더욱이 nano-linked 공허 반구체 TiO_2 박막의 검출 한계는 CO, 에탄올 각각 0.6 ppm과 0.05 ppm으로 낮은 가스 농도에서도 반응할 것이라는 것을 확인하였다. 나노구조체인 TiO_2 박막 감응도의 높은 의존성은 산소 플라즈마의 식각 시간에 따라 변화하는 공허 반구체 사이의 link 구조에서 갖는다.

그림 3과 6에서 보이는 바와 같이, 제조된 박막의 형태는 closed-linked 공허 반구체로 부터, nanolinked 공허 반구체, 그리고 isolated 공허 반구체까지 산소 플라즈마 식각 시간이 증가함에 따라 변한다. Closed-linked 공허 반구체에서 전류는 반구를 따라 흐른다.

그림 9(a)에서 보이는 것과 같이, closed-linked 공허 반구체사이의 연결은 산소분자들의 흡착이 전류의 흐름에 대해 potential barriers를 높이기 때문에 전류의 흐름을 방해한다. Potential barriers의 높이는 CO에 노출됨으로써 줄어들고 이는 저항을 줄어든다. 그러므로 potential barriers의 변화는 closed-linked 공허 반구체 박막의 감응도를 결정한다. Nano-linked 공

허 반구체 박막의 link는 얇고 길다. 그때의 nanolinked 공허 반구체의 potential barriers는 그림 8(b)와 같은 모양을 갖는다. 공핍층 지역에서 flat-top potential barriers를 통한 전류의 흐름은 closed-linked 공허 반구체에서의 potential barriers를 통과했을 때 보다 줄어들고, 이는 그림 7(a)에서와 같이 공기 중에서 높은 저항을 가진다. Nanolinked 공허 반구체 박막을 CO에 노출시킴으로써, closed-linked 공허 반구체 박막에서와 같이 potential barriers는 줄어든다. 또한, nanolink에 의한 NHH 필름의 반응은 CHH 필름에 비해 높은 좀 더 변화가 큰 potential barriers 형성에 기여한다.

4. 결론

본 연구개발에서는 간단한 플라즈마 처리를 이용하여 공허 반구체 산화물 박막의 나노구조 형상을 제어하고 이를 통해 가스 센서 박막의 감응도를 획기적으로 향상시켰다. 이러한 고감도 산화물 박막 가스 센서 제조법은 제작 공정이 용이하고 실리콘 반도체 공정에 적용이 가능하기 때문에, 가스 센서의 성능이나 가격 경쟁력 향상 면에서 상용화 가능성이 매우 큰 기술이다. 특히 본 발명에서 제안하는 가스 센서는 CO 가스에 대한 세계 최고 수준의 감응도와 빠른 반응/응답 속도를 가지기 때문에 자동차용 유해공기차단시스템에 적용 가능성이 매우 크다. 한편 본 발명에서 개발된 나노구조 공허 반구체 박막 제조법은 가스 센서 이외에도 염료감응 태양전지, 수질정화기, 리튬 이차전지, 에너지 하베스터, 반도체 태양전지 등의 전극 또는 표면 코팅 분야에도 매우 용이하게 쓰일 수 있다.

REFERENCES

- [1] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, and R. P. Gupta, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **29**, 111 (2004).
- [2] B. J. Morgan and G. W. Watson, *J. Phys. Chem.*, **C114**, 2321 (2010).
- [3] G. Korotcenkov, *Sens. Actuat.*, **B107**, 209 (2005).
- [4] N. Yamazoe and K. Shimano, *Sens. Actuat.*, **B138**, 100 (2009).
- [5] N. Barsan, D. Koziej, and U. Weimar, *Sens. Actuat.*, **B121**, 18 (2007).

- [6] T. Waitz, T. Wagner, T. Sauerwald, C. D. Koh, and M. Tiemann, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 653 (2009).
- [7] J. H. Lee, *Sens. Actuat.*, **B140**, 319 (2009).
- [8] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, J. R. Morante, and N. Yamazoe, *Sens. Actuat.*, **B103**, 312 (2005).
- [9] C. S. Rout, G. U. Kulkarni, and C. N. R. Rao, *J. Phys.*, **D40**, 2777 (2007).
- [10] K. D. Benkstein and S. Semancik, *Sens. Actuat.*, **B113**, 445 (2006).
- [11] L. Francioso, A. M. Taurino, A. Forleo, and P. Siciliano, *Sens. Actuat.*, **B130**, 70 (2008).
- [12] O. K. Varghese, D. W. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, and C. A. Grimes, *Sens. Actuat.*, **B93**, 338 (2003).
- [13] G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, and C. A. Grimes, *J. Mater. Res.*, **19**, 628 (2004).
- [14] H. F. Lu, F. Li, G. Liu, Z. G. Chen, D. W. Wang, H. T. Fang, G. Q. Lu, Z. H. Jiang, and H. M. Cheng, *Nanotechnology*, **19**, 405504 (2008).
- [15] M. H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J. S. Huh, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, *Sens. Actuat.*, **B137**, 513 (2009).
- [16] Y. Wang, G. Du, H. Liu, D. Liu, S. Qin, N. Wang, C. G. Hu, X. Tao, J. Jiao, J. Wang, and Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1131 (2008).
- [17] I. D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, and H. L. Tuller, *Nano Lett.*, **6**, 2009 (2006).
- [18] Z. Y. Li, H. N. Zhang, W. Zheng, W. Wang, H. M. Huang, C. Wang, A. G. MacDiarmid, and Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5036 (2008).
- [19] J. Moon, J. A. Park, S. J. Lee, T. Zyung, and I. D. Kim, *Sens. Actuat.*, **B149**, 301 (2010).
- [20] X. W. Lou, L. A. Archer, and Z. C. Yang, *Adv. Mater.*, **20**, 3987 (2008).
- [21] Y. Wan and D. Y. Zhao, *Chem. Rev.*, **107**, 2821 (2007).
- [22] F. Q. Sun, W. P. Cai, Y. Li, L. C. Jia, and F. Lu, *Adv. Mater.*, **17**, 2872 (2005).
- [23] I. D. Kim, A. Rothschild, D. J. Yang, and H. L. Tuller, *Sens. Actuat.*, **B130**, 9 (2008).
- [24] H. G. Moon, H. W. Jang, J. S. Kim, H. H. Park, and S. J. Yoon, *Electron. Mater. Lett.*, **6**, 31 (2010).
- [25] H. G. Moon, Y. S. Shim, D. Su, H. H. Park, S. J. Yoon, and H. W. Jang, *J. Phys. Chem.*, **C115**, 9993 (2011).