

탄소나노 튜브위에 성장된 Pd 및 Pt 나노 입자의 제조 및 특성

김형균 · 이임렬[†]

단국대학교 신소재공학과

Synthesis and Property of Carbon Nanotube-Supported Pd and Pt Nanoparticles

Hyung Kun Kim and Rhim Youl Lee[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(2008년 11월 27일 접수 : 2009년 1월 5일 최종수정 : 2009년 2월 23일 채택)

Abstract Carbon nanotubes (CNT) were used as a catalyst support where catalytically active Pd and Pt metal particles decorated the outside of the external CNT walls. In this study, Pd and Pt nanoparticles supported on HNO₃-treated CNT were prepared by microwave-assisted heating of the polyol process using PdCl₂ and H₂PtCl₆·6H₂O precursors, respectively, and were then characterized by SEM, TEM, and Raman. Raman spectroscopy showed that the acid treated CNT had a higher intensity ratio of I_D/I_G compared to that of non-treated CNT, indicating the formation of defects or functional groups on CNT after chemical oxidation. Microwave irradiation for total two minutes resulted in the formation of Pd and Pt nanoparticles on the acid treated CNT. The sizes of Pd and Pt nanoparticles were found to be less than 10 nm and 3 nm, respectively. Furthermore, the SnO₂ films doped with CNT decorated by Pd and Pt nanoparticles were prepared, and then the NO₂ gas response of these sensor films was evaluated under 1~5 ppm NO₂ concentration at 200°C. It was found that the sensing property of the SnO₂ film sensor on NO₂ gas was greatly improved by the addition of CNT-supported Pd and Pt nanoparticles.

Key words microwave, polyol, Pd and Pt nanoparticle, CNT, NO₂ sensor.

1. 서 론

탄소나노튜브는 그 자체의 독특한 특성 이외에도 나노 구조체를 형성하기 위한 기본 골격체인 형판(template)으로 활용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 또한 탄소나노튜브는 표면적이 크기 때문에 촉매 지지대(support)로 사용되고 있으며 탄소나노튜브위에 Ru, Pt 및 Rh 등의 나노금속 촉매분말을 성장시켜 화학반응에 대한 활성도와 선택성을 개선하고 있다.^{1,2)} 탄소나노튜브는 재래적으로 사용되고 있는 carbon black에 비하여 고전도성, 오염물질의 감소 및 금속/지지대의 상호 작용으로 인하여 근자에 지지대로의 사용이 증가되고 있으며, 또한 탄소나노튜브에 있는 오각형(pentagon)이나 칠각형(heptagon) 등의 결합 부위에서 산소환원 등의 화학반응이 유리하다고 알려지고 있다. 이와 관련 탄소나노튜브 위에 Pt를 성장시킨 Pt/CNT는 연료전지의 효율을 증가시키며³⁾ 선택적인 수소화⁴⁾ 촉진시키는 등 촉매작용이 우수하다고 보고되고

있다.⁵⁾ 귀금속 입자의 분산 및 금속분말의 크기가 촉매 활성도와 유용성에 상당한 영향을 주기 때문에 나노 크기의 금속 분말을 균일하게 분산시켜 CNT위에 성장하는 것은 매우 중요한 과제이다.

나노 금속입자의 제조로는 석출법(precipitation)⁶⁾, 이온교환법(ion-exchange)⁷⁾ 및 함침법(impregnation)⁸⁾ 등의 다양한 방법이 사용되고 있으나, polyol 법이 간단하고 또한 200 °C 이하의 저온 공정이기 때문에 귀금속, 천이금속 및 합금분말의 제조에 광범위하게 이용되고 있다. polyol법은 금속 전구체 염을 ethanol, ethylene glycol 등의 poly 용매로 환원시킨 후 PVP(polyvinyl pyrrolidone)와 같은 polymer 안정화제를 사용하여 콜로이드 상태의 Au, Pt, Pd, Ru 등의 금속분말을 제조하는데 유용한 기법이다.^{9,10)} 본 연구에서는 PVP 대신 탄소나노튜브를 지지대로 하여 Pd 과 Pt 나노 금속입자를 제조하고자 하였다. 또한 polyol 방법에서는 가열 방법이 통상적인 thermal heating 방식이기 때문에 온도가 불균일하여 입자 크기가 불균일하고 또한 열분해 반응에 요구되는 시간이 1~3시간으로 긴 단점이 있다.¹¹⁾ 그 반면 microwave 가열 방법은 재래식 가열과는 달리 선택적 가열, 균일가열

[†]Corresponding author
E-Mail: rhimlee@dankook.ac.kr (R. Y. Lee)

및 신속한 가열 등이 가능하여 에너지의 절약 및 공정을 단축할 수 있는 장점을 보유하고 있다. Microwave 가열은 열적 및 비열적 효과로 인하여 반응 속도가 증가되며 또한 균일한 크기의 나노 금속입자의 합성에 유리하다.¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 microwave를 이용한 polyol 방법으로 탄소나노튜브위에 성장된 Pd 과 Pt의 나노 분말을 제조하고 평가하여 탄소나노튜브의 응용성을 증대하고자 하였다.

2. 실험 방법

금속 전구체로는 고순도의 PdCl₂, hydrogen hexachloroplatinate hydrate (H₂PtCl₆ · 6H₂O)을 사용하였으며, polyol 용매로는 시약급의 ethylene glycol을 사용하였다. 탄소나노튜브는 다중벽 나노튜브(multiwalled CNT)를 구입하여 사용하였다. 탄소나노튜브는 불활성의 흑연 층으로 구성되어 있기 때문에 매우 큰 소수성의 특성과 화학적으로 안정하여 나노 금속분말이 쉽게 CNT 표면에 성장하기가 어렵다. 따라서 나노금속분의 흡착과 성장이 용이하도록 CNT를 농축 질산용액(HNO₃, 70%)에 넣고 140 °C에서 4시간 동안 환류시켜 CNT를 산화시켰으며¹³⁾, 그 후 filtering, 세척 및 건조(120 °C, 30분)하여 사용하였다. 세척, 건조된 CNT를 25 ml의 poly 용매에 넣고 초음파 균질기(ultrasonic homogenizer)로 3분 동안 CNT를 균일하게 분산시킨 후 금속염을 첨가하여 가정용 microwave oven의 중앙에 위치시켜 microwave 가열과 함께 환류(refluxing) 하도록 하였다. 탄소나노튜브와 금속염이 포함된 ethylene glycol poly 용매를 microwave oven에서 30초 동안 가열(power on)한 후 3분 동안 정지하는 (power off) 과정을 4번 수행하여, 즉 총 2분 동안 microwave 가열을 하였다. Poly 법으로 CNT 위에 Pd 과 Pt의 나노 금속 입자가 형성된 부유물을 filtering 한 후 acetone으로 세척하였으며, 그 후 건조(120 °C, 30분)하여 사용하였다. 산세 처리한 탄소나노튜브 및 CNT 위에 형성된 나노금속 분말은 각각 Raman 분광기와 FESEM (field emission SEM) 및 TEM (transmission electron microscopy)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄소나노튜브의 산화처리

탄소나노튜브는 규칙적인 배열과 화학적 안정성 때문에 CNT를 지지대로 한 나노 금속입자의 성장이 어렵다. 문헌에 의하면 CNT를 사전처리 하지 않고 금속염과의 고상반응법으로 Ag, Pt, Cu등의 나노 분말을 CNT 표면에 형성할 수는 있지만 흡착력(adhesion)이 약해 쉽게 CNT로부터 분리되고 있는 단점이 있다.¹⁴⁾ CNT의 규

칙적인 구조를 파괴하는 데는 여러 가지의 방법들이 제안되고 있지만 본 연구에서는 공기 중에서 가열하는 열산화 방법과 질산 용액 하에서 화학적으로 산화시키는 방법을 사용하여 나노 금속 분말의 성장이 용이하도록 사전처리 하였다. Fig. 1은 공기 속에서 온도에 따른 탄소나노튜브의 질량변화, 즉 열 분석기 TGA (thermal gravity analyzer)로 분석한 결과이다. 보는 바와 같이 본 실험에 사용한 탄소나노튜브는 500 °C 이하의 온도에서는 질량변화가 없는 것으로 보아 비정질 탄소분동이 없는 흑연화가 잘 진행된 CNT임을 알 수 있다. 그러나 500 °C 이상의 온도에서는 산화반응으로 CNT의 질량이 급하게 감소되고 있다. 본 연구에서는 CNT를 비교적 저온인 450 °C에서 30분간 공기 속에서 가열하여 열 산화 하였다.

Fig. 2는 산화처리에 따른 CNT 구조 변화를 Raman 분광기로 분석한 결과이다. 보는바와 같이 CNT에는 1320cm⁻¹ 부근에 보이는 D 피크와 1560cm⁻¹ 부근에서 G 피크가 관찰되고 있다. D 피크는 탄소나노튜브에 존

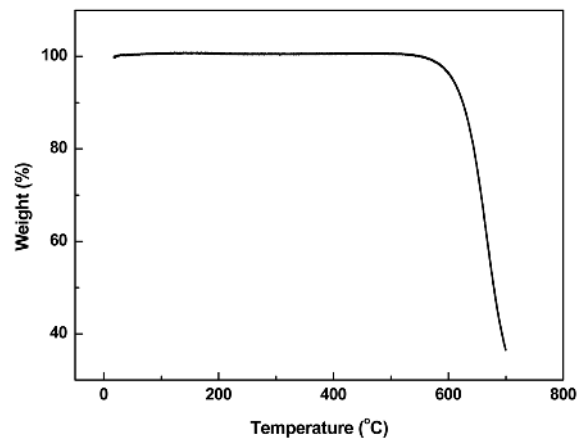


Fig. 1. The weight percent change of CNT analyzed by TGA.

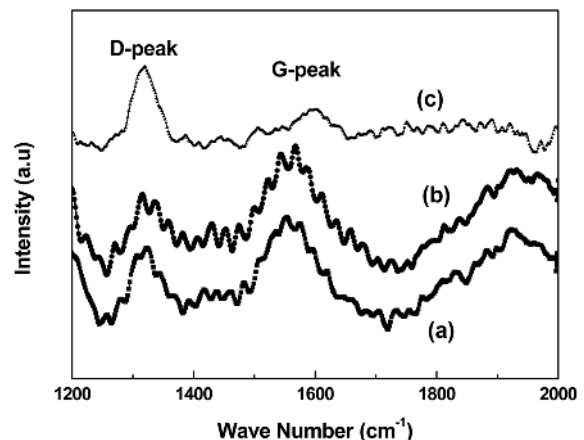


Fig. 2. Raman spectra for CNT : as received (a), 450 °C heat-treated (b) and acid-treated (c).

재하는 비정질 탄소나 결합들에 기인한 disordered structure 때문에 보이는 피크이며, 그 반면 G 피크는 흑연화에 따른 ordered structure 피크로서 이들의 강도비 I_D/I_G 는 CNT 구조 변화에 대한 정보를 제공하고 있다. Fig. 2(a)는 사전처리 하지 않은 탄소나노튜브 시편이며 Fig. 2(b)는 450 °C에서 30분간 공기 중에서 열 산화시킨 탄소나노튜브 시편이다. 열 산화시킨 시편의 강도 비 I_D/I_G 는 사전처리 하지 않은 시편의 강도비와 유사하다. 이로부터 450 °C의 열 산화 법으로는 산화온도가 낮아 CNT 구조에 큰 변화가 없음을 보여주고 있다. 이는 Fig. 1의 TGA 분석에서 보는바와 같이 450 °C 부근에서는 CNT의 질량 변화가 미미한 결과하고도 일치하고 있다. CNT를 산화시키는 데에는 통상 화학적 산화를 수행하고 있다. Fig. 2(c)는 CNT를 HNO₃ 용액 속에서 140 °C에서 4시간 화학적으로 산화시킨 시편의 Raman 스펙트럼이다. 보는바와 같이 산세 처리한 CNT의 I_D/I_G 강도 비는 처리전인 시편 Fig. 2(a)에 비하여 크게 증가하고 있다. 즉, CNT를 화학적으로 산화시키면 CNT의 규칙적인 구조가 일부 파괴되어 D 피크의 크기가 G 피크보다 크게 나타나고 있다. 탄소나노튜브를 질산으로 산세처리하면 탄소나노튜브의 닫힌 끝부분을 개구(open)하며 또한

CNT 표면에 carboxyl(-COOH), carbonyl(-C=O) 및 hydroxyl(-COH)등의 작용기(functional group)를 형성함으로써^{4,14)} 금속이온들이 흡착하고 성장할 수 있는 핵 형성자리(nucleation site)를 제공하는 것으로 알려지고 있다. 산세 처리하지 않은 CNT는 화학적으로 안정성이 커서 물 또는 ethylene glycol과는 소수성으로 용매위에 부상하고 있으나, 그 반면 산세처리 한 CNT는 용매 바닥에 침전되고 있다. 이는 산세 처리한 CNT 표면에 작용기의 형성으로 화학적 안정성이 증가되어 친수성이 증가된 때문으로 해석된다.

3.2 Pd/CNT 및 Pt/CNT의 제조

산세 처리한 CNT는 이미 언급한 바와 같이 결합이나 작용기가 생성되어 나노 금속입자의 핵형성 자리를 제공할 것이다. 산세 처리한 CNT에 Pd 및 Pt의 전구체와 ethylene glycol 환원제를 넣고 가정용 전자 오븐에서 30 초 power on과 3분 power off 과정을 4번 (즉, 총 2분 microwave 가열) 수행하여 CNT 위에 Pd 과 Pt 나노금속 입자를 제조하였다. Etylene glycol 용매는 큰 유전상수와 유전손실 값을 보유하고 있어 microwave 조사 (irradiation)에 의하여 50초 이내에 170~180 °C의 온도

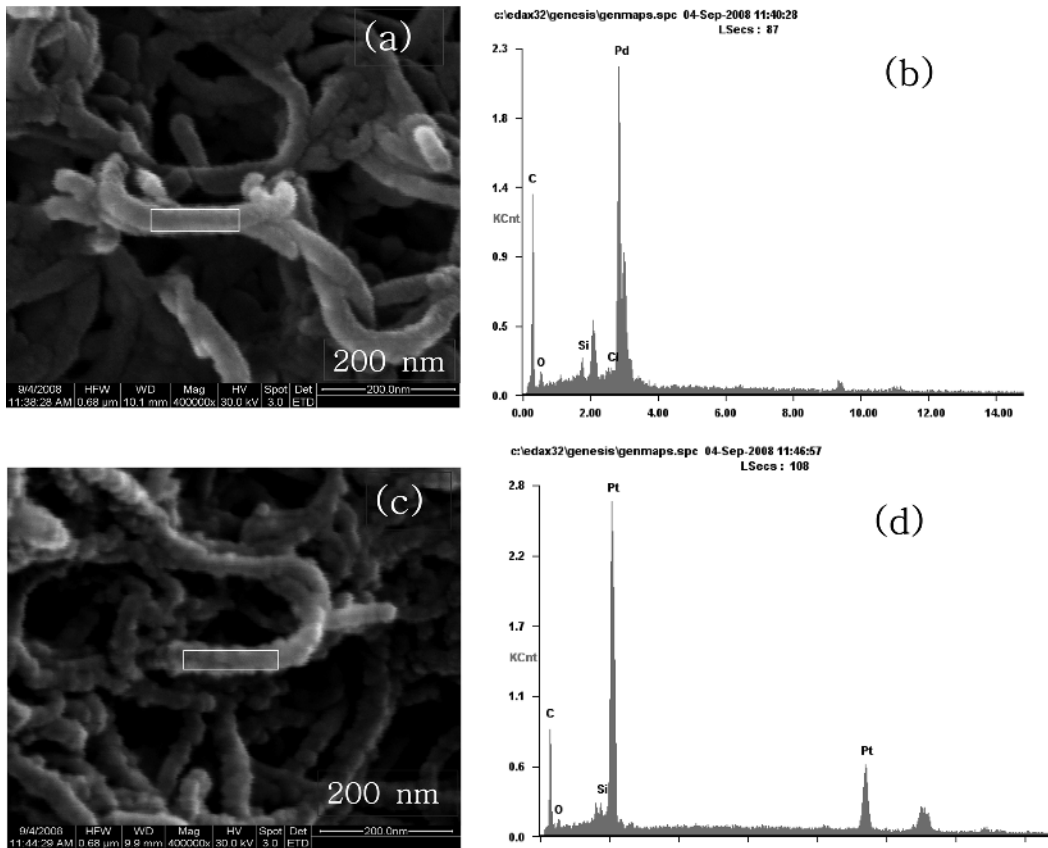


Fig. 3. Scanning electron microscopy for CNT-supported Pd (a) and Pt (c). And also the corresponding EDS spectra on Pd/CNT (b) and Pt/CNT (d).

에 도달하고 있다.¹²⁾ 따라서 2분 동안 microwave로 가열하면 ethylene glycol은 분해되어 CH_3CHO 환원제를 형성하게 되며, 동 생성물은 금속염을 환원시켜 금속입자를 형성하게 된다. 빠른 microwave 가열은 금속이온의 환원반응과 금속입자의 핵(nuclei) 형성을 촉진시켜 나노크기의 금속입자 형성이 가능하다. Fig. 3은 탄소나노 튜브의 질량과 전구체 금속성분의 무게 비가 1:1이 되도록 하여 제조한 시편의 전자현미경 사진이다. Fig. 3(a)는 Pd이 도포된 CNT의 모양으로 CNT 표면외각에 나노크기의 금속입자가 형성되고 있으나 FESEM 으로는 나노 분말의 크기나 형상이 명확히 보이지 않고 있다. Fig. 3(a)의 하얀 박스로 표시된 탄소나노 튜브 부분에 대한 EDS 성분 분석을 Fig. 3(b)에 보였다. 보는바와 같이 Fig. 3(b)에는 microwave 가열 후 CNT의 성분인 탄소 이외에 polyol 반응에 의한 Pd 입자의 형성으로 Pd의 피크가 크게 나타나고 있다. 또한 산세처리에 따른 작용기의 형성으로 산소(O) 피크가 보이고 있으며, PdCl_2 전구체로부터 도입된 염소(Cl) 피크가 또한 관찰되고 있다. 그 이외에도 EDS 검출기에 기인된 Si 피크가 나타나고 있다. Pt 전구체를 사용한 CNT 시편의 사진은 Fig. 3(c)에 표시하였다. 여기에서도 FESEM으로 크기와 형태가 명확히 보이지는 않으나 나노크기의 입자 분말이 연속적으로 CNT위에 흡착 및 성장되어 있음을 알 수 있다. Fig. 3(d)는 Fig. 3(c) 한 개의 CNT 일부분(하얀 박스)에 대한 EDS 성분분석 결과로 CNT의 주성분인 탄소(C) 이외에 백금 분말의 형성으로 인하여 Pt의 피크가 강하게 보이고 있다. 또한 Pd의 경우와 같이 미약한 크기의 산소(O)와 Si 피크가 동일한 이유로 관찰되고 있다. 즉 2분간의 단시간 microwave 가열에 의한 polyol 법으로 CNT위에 Pd 과 Pt 나노입자가 형성되고 있음을 Fig. 3은 보여주고 있다.

나노크기의 탄소나노튜브 및 Pd과 Pt 입자를 관찰하기 위하여는 투과전자 현미경이 요구되고 있는 바 Fig. 4에 TEM 사진을 보였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 나노입자가 상호 밀집되어 있지 않도록 하기 위하여 전구체 금속성분과 탄소나노튜브의 무게비가 1:10이 되도록 전구체와 CNT 량을 조절하여 사용하였다. 또한 CNT는 HNO_3 용액 속에서 140°C 에서 4시간 동안 처리하여 용이하게 금속 입자가 흡착 및 성장할 수 있도록 사전 처리 하였으며, microwave 가열시간도 2분으로 동일하게 유지하여 polyol 법으로 나노 금속입자가 CNT를 지지대로 하여 성장하도록 하였다. Microwave 가열과 polyol 법으로 형성된 금속이온은 산세처리 후 CNT 표면에 형성된 작용기와 상호작용 및 흡착하게 되며, 또한 poly 용매 속에 있는 CNT는 금속 입자간의 응집화를 억제하여 CNT를 지지대로 하여 나노 크기의 입자가 분산되어 형성될 것이다. Fig. 4(a)는 CNT위에 Pd을 성장시킨 시편

의 TEM 사진으로, CNT의 다중벽 구조와 크기가 10 nm 이내인 Pd 나노입자가 CNT를 지지대로 하여 CNT 위에 형성되어 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 동일 무게비 하에서 고상 환원법으로 제조한 Pd 입자 크기가 15 nm인 것과 비교할시¹³⁾ 보다 미세한 크기의 나노입자가 형성되고 있음을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 CNT 위에 형성되고 있는 Pt 나노입자의 TEM 사진으로 Pt 입자 크기가 3 nm 정도로 미세하다. 이와 같이 microwave 가열에 의한 polyol 법으로 3 nm 크기의 Pt 입자가 형성되고 있는 것은 문헌상에 보고되고 있는 평균 크기 3.1 nm인 것과 일치하고 있으나,⁹⁾ 통상의 화학적 방법으로 제조한 8 nm 크기보다 미세하다.¹³⁾

3.3 이산화질소(NO_2) 기체의 감지 특성

최근 CNT가 그 특성상 기체가 흡착할 수 있는 표면적이 크고 또한 기체 흡착에 따른 전기적 성질이 변화하기 때문에 기체 센서로의 연구가 진행되고 있다.^{15,16)}

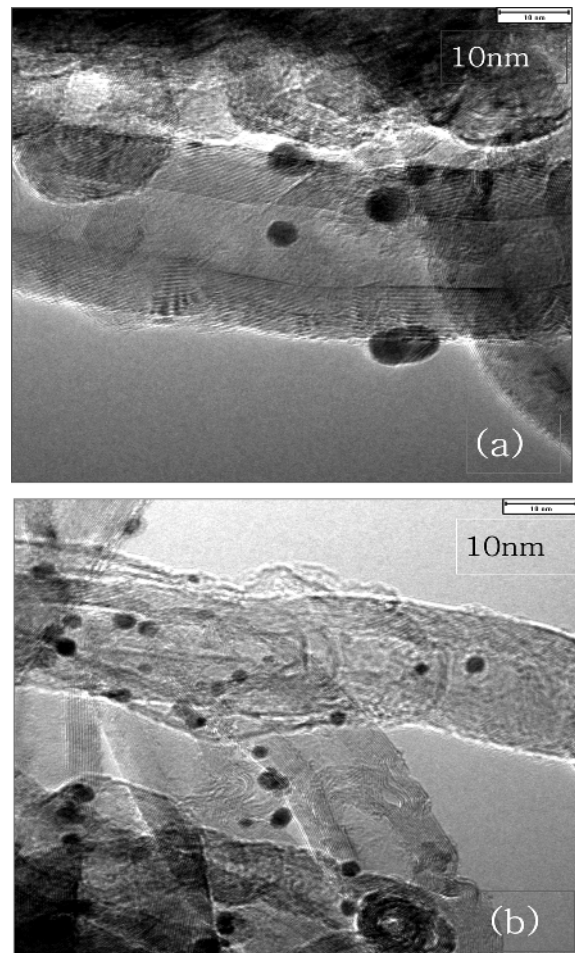


Fig. 4. TEM micrographs illustrating the decoration of CNT with Pd (a) and Pt (b) nanoparticles synthesized by microwave-heated polyol process.

본 연구에서는 SnO₂ 모체에 CNT를 지지대로 하여 Pt 과 Pd 나노 분말이 성장된 Pt/CNT 과 Pd/CNT를 첨가한 박막 센서시편을 spin coating 법으로 제조하여 이산화질소 기체의 감지 특성을 평가하였다. 박막 센서의 제법 및 이산화질소의 감지 특성평가는 다른 논문에서 자세히 소개한 바 있어¹⁷⁾ 이곳에서는 그 결과만 언급하고자 한다. Fig. 5는 SnO₂ 모체에 Pt/CNT를 첨가한 시편의 이산화질소에 대한 센서의 전기저항 변화이다. 이산화질소의 흡착에 따라 센서의 전기저항은 증가하고 있으며 12~13분경과 후에는 저항값의 변화가 미미한 어떤 일정한 포화값으로 접근하고 있다. 또한 이산화질소 농도에 따라 센서의 전기저항은 증가하고 있으며, 이산화질소를 차단하면 전기저항은 초기의 낮은 저항값으로 감

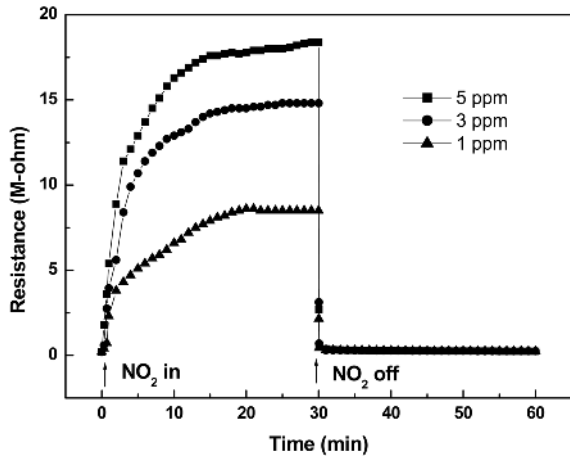


Fig. 5. The change of NO₂ gas sensing property of Pt/CNT doped SnO₂ thin film sensor for various NO₂ concentration at operating temperature of 200 °C.

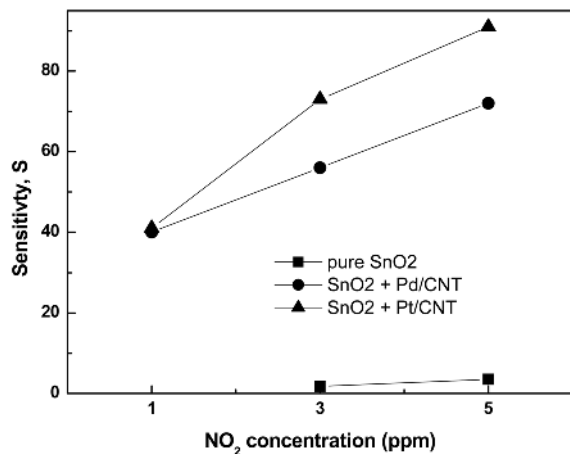


Fig. 6. Sensitivity with NO₂ gas concentration for Pt/CNT and Pd/CNT doped SnO₂ thin film sensor. The data of pure SnO₂ sensor was included for comparison. Tests were conducted at 200 °C operating temperature.

소하는 센서의 특성을 보여주고 있다. 센서의 감도 (sensitivity)는 이산화질소 노출 전후의 센서 저항값의 비로 표현된다. 여기서는 이산화질소 하에서 30분간 유지시킨 시편의 저항 값 R_{gas}와 노출전의 저항값 R_{air}의 비인 R_{gas}/R_{air}를 센서의 감도로 하였다. Fig. 5로부터 이산화질소 농도가 1ppm, 3ppm 및 5ppm 에서 구한 센서의 감도는 각각 41, 73 및 91 이었다. SnO₂ 모체에 Pd/CNT를 첨가한 시편의 이산화질소에 대한 감지특성도 Fig. 5의 Pt/CNT를 첨가한 시편과 유사한 특성을 보여주었다. 분석 결과 이산화질소 농도가 1ppm, 3ppm 및 5ppm 에서 구한 센서의 감도는 각각 40, 56 및 72 임을 알 수 있었다.

Fig. 6에 SnO₂ 모체에 Pt/CNT 나 Pd/CNT를 첨가하지 않은 시편과 첨가된 시편의 이산화질소에 대한 감지 특성을 상호 비교하였다. 측정조건은 5ppm의 이산화질소 농도와 200 °C의 작동 온도로 모두 동일하였다. SnO₂ 모체에 CNT가 첨가되지 않은 순수한 SnO₂ 센서의 감도는 3.5인것과 비교하면 Pt/CNT 나 Pd/CNT를 첨가함으로써 센서의 감도는 크게 증가하였으며, 또한 Pt/CNT를 첨가한 경우가 Pd/CNT 보다도 이산화질소 감지특성이 향상됨을 알 수 있다. Pt/CNT 과 Pd/CNT를 첨가한 센서시편의 감도가 증가된 것은 표면적이 큰 탄소나노튜브로 인하여 이산화 질소기체가 흡착할 수 있는 자리수의 증가 및 CNT위에 성장된 Pt 과 Pd 금속분배에 의한 촉매작용으로 해석된다.

4. 결 론

Microwave 가열에 의한 polyol 법으로 Pd과 Pt의 나노 금속입자를 HNO₃ 용액에 넣고 140 °C에서 4시간 동안 사전 처리한 탄소나노튜브 위에 형성하였다. Raman 분석결과 산세처리하면 탄소나노튜브의 D 피크가 G 피크보다 크게 나타나고 있는 바, 산세처리에 따라 탄소나노튜브의 disordered structure 구조가 증가함을 알 수 있다. 산세 처리한 CNT를 PdCl₂나 H₂PtCl₆·6H₂O의 전구체 및 ethylene glycol 용매에 균일 혼합시킨 후 가정용 전자 oven에서 총 2분 동안 microwave로 가열하면 나노 크기의 Pd 과 Pt 금속입자가 CNT를 지지대로 하여 성장하였다. 탄소나노튜브의 질량과 전구체 금속성분의 무게비가 10:1인 조건에서는 microwave 가열에 의한 polyol 법으로 10 nm 이내의 Pd 입자와 3 nm 정도 크기의 Pt 금속 입자들이 CNT위에 형성됨을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서는 CNT를 지지대로 하여 Pt 및 Pd의 나노 금속입자가 성장된 Pt/CNT 나 Pd/CNT를 SnO₂ 모체에 넣고 이산화질소에 대한 감지 특성을 평가한 바, Pt/CNT 및 Pd/CNT의 첨가로 센서의 감도는 크게 향상됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. X. Li and I. M. Hsing, *Electrochimica Acta*, **51**, 5250 (2006).
2. W. Chen, J. Zhao, J. Y. Lee and Z. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, **91**, 124 (2005).
3. W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qui, Z. Zhou, G. Sun and Q. Xin, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6292 (2003).
4. V. Lordi N. Yao and J. Wei, *Chem. Mater.*, **13**, 733 (2001).
5. Z. Q. Tian, S. P. Jiang, Y. M. Liang and P. K. Shen, *J. Phys. Chem., B*, **110**, 5343 (2006).
6. Z. L. Liu, X. H. Lin, J. Y. Lee, W. Zhang, M. Han and L. M. Gan, *Langmuir*, **18**, 4054 (2002).
7. R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K. L. Tan, S. C. Ng, H. S. O. Chan, G. O. Xu and T. S. A. Hor, *Chem. Mater.*, **10**, 718 (1998).
8. B. Rajesh, K. R. Tampi, J. M. Bonard, N. Xanthopolus, H. J. Mathieu and B. Viswannathan, *J. Phys. Chem., B* **107**, 2701 (2003).
9. S. Ayyappen, R. S. Gopalan, G. N. Subbanna and C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, **12**(2), 398 (1997).
10. L. K. Kurihara, G. M. Chow and P. E. Schoen, *Nanostructured Mater.*, **5**(6), 607 (1995).
11. F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. H. Urbina, P. Y. Silvert and K. T. Elhsissen, *Nanostructured Mater.*, **11** (8), 1277 (1999).
12. W. X. Chen, J. Y. Lee and Z. Liu, *Mater. Lett.*, **58**, 3166 (2004).
13. B. Xue, P. Chen, Q. Hang, J. Y. Lin and K. L. Tan, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2378 (2001).
14. R. Q. Yu, L. W. Chen, Q. P. Liu, J. Y. Lin, K. L. Tan, S. C. Ng, H. Chan, G. O. Xu and T. S. Andyhor, *Chem. Mater.*, **10**, 718 (1998).
15. R. Y. Lee, *J. Microelectron. Packag.*, **12**(3), 227 (2005).
16. O. K. Varghese, P. D. Kichamber, D. Cong, K. G. Ong and E. A. Grines, *Sens. Actuators*, **81**, 32 (2001).
17. H. K. Kim and R. Y. Lee, *J. Microelectron. Packag.*, **15**(4), 101 (2008).