

WO₃ 박막을 이용한 NO_x 센서의 제조 및 가스감도 특성

유광수 · 김태송* · 정형진*

서울시립대학교 공과대학 재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1995년 8월 11일 접수)

Fabrication and Gas-Sensing Characteristics of NO_x Sensors using WO₃ Thin Films

Kwang Soo Yoo, Tae Song Kim* and Hyung Jin Jung*

Dept. of Mater Sci and Eng., Seoul City Univ

*Div. of Ceram, Korea Inst. of Sci. and Tech.

(Received August 11, 1995)

요 약

히터와 온도센서가 내장된 실용성 있는 WO₃ 박막을 이용한 NO_x 센서를 제조하였다. WO₃ 박막은 고진공, 저항가열식 evaporator를 이용하여 분위기온도에서 증착하였다. NO_x에 대한 WO₃ 박막 센서의 최대감도는 500°C에서 열처리하고, 300°C에서 측정하였을 때 얻을 수 있었다. 본 센서의 가스감도 특성은 매우 우수하였다, 즉 고감도(3 ppm의 NO₂에서 R_{gas}/R_{air}=53)와 빠른 응답속도(약 4초)를 가졌다.

ABSTRACT

The WO₃ thin-film NO_x sensor which is of practical use and includes the heater and the temperature sensor was fabricated. The WO₃ thin films as a gas-sensing layer was deposited at ambient temperature in a high-vacuum resistance heated evaporator. The highest sensitivity of the WO₃ thin-film sensor to NO_x was obtained under the condition of the annealing temperature of 500°C and the operating temperature of 300°C. The gas-sensing characteristics of this sensor was excellent, i.e. high sensitivity (R_{gas}/R_{air} in 3 ppm NO₂=53) and fast response time (4 seconds).

Key words: NO_x sensor, WO₃ thin film, Gas sensor

1. 서 론

센서는 인간의 감각기관을 대행하여 그 기능을 보완하는 것으로, 가정용, 산업용, 자동차용, 의료용, 환경용, 군사용 등 그 응용범위가 날로 확대되고 있다. 인간의 5감(초감각을 포함하여 6감이라고도 함)을 대신하는 센서 중에서도 가장 기본이 되는 센서가 바로 가스센서이다. 최근 LNG, LPG의 급격한 소비증가와 이에 따른 대형 폭발사고 등 재해예방을 위하여, 산업체와 자동차에서 배출되는 유해가스를 계속 감시하기 위하여, 또한 각종 뱃세의 감지 및 폐쇄환경 제어, HA(home automation)화 등을 위하여 고감도의 신뢰성 있는 가스센서의 개발에 대한 필요성이 크게 요구되고 있는 실정이다¹⁻³⁾.

최근 대도시 대기오염의 주범은 과거의 공장배연과 난방연료에서 자동차 배기가스로 바뀌었다. 자동차 배기가스의 주성분은 주로 미연소 탄화수소(CH_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 등의 유독가스와 이산화탄소(CO₂) 및 수증기로 되어 있는데, 그 중에서도 NO_x는 그 자체로도 인체에 매우 유독하며(안전기준 : NO₂ 3 ppm, NO 25 ppm 이하)⁴⁾, 광화학반응으로 오존을 생성시켜 여름철 스모그 현상, 지구의 온난화 및 산성비의 원인을 제공하기도 한다⁵⁾. 따라서, 환경오염을 방지하고, 자동차 배기가스중 NO_x의 농도를 줄이기 위해서는 기본적으로 NO_x의 농도를 수 ppm 또는 sub-ppm order의 낮은 농도에서 계속하여 제어해 할 수 있는 빠른 응답특성의 고감도 센서의 개발이 필히 요청된다.

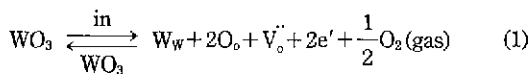
지금까지 NO_x 센서에 대한 연구는 최근 2~3년 사이에 SnO₂, WO₃, ZnO 등을 이용한 산화물 반도체 센서⁶⁻⁸, 고체 전해질을 이용한 전기화학 센서⁹, YBa₂Cu₃O_{7-δ} 박막을 이용한 초전도체 센서¹⁰, 프탈로시아닌(phthalocyanine)을 이용한 유기물 반도체 센서¹¹ 등이 발표된 바 있다. 그 중에서도 WO₃를 모물질로 하여 여러 불순물을 첨가한 벌크(bulk)형 NO_x 센서⁶가 높은 감도를 가지는 것으로 보고되었다. 한편, WO₃ 박막은 색의 변화현상을 이용하여 H₂S 및 H₂ 센서의 감지막으로 연구¹²가 되었으며, 표시소자용 소재로도 응용이 가능한 것¹³으로 알려졌다.

본 연구에서는 벌크형 소결체에서 NO_x 가스에 높은 감도를 가지는 WO₃를 감지막으로 하는 박막형 NO_x 센서를 제조하고, 실용성 있는 센서의 최적조건을 조사하는데 주 목적을 두었다. WO₃ 박막은 저항가열식 진공 증착법을 이용하여 제조하였고, 열처리 효과에 의한 WO₃ 박막의 결정성 및 가스감도특성을 조사하여 최적 제조조건을 구하였다. 가스감지원리는 WO₃ 박막 표면에서의 가스 흡·탈착에 의한 것이 지배적이지만 벌크에서의 결합에 의한 전기전도도도 영향을 미치기 때문에, 결합 화학식을 이용하여 WO₃ 벌크에서의 산소분압과 전기전도도의 관계를 고찰하였다.

2. WO₃ 벌크에서의 전기전도도

금속산화물에는 금속이온과 산소이온의 조성이 화학양론조성에서 비화학양론적 화합물(Nonstoichiometric Compound)을 이루는데 수반되는 격자결함이 donor나 acceptor로서 작용하게 된다. 대표적인 가스센서재료인 SnO₂와 ZnO는 금속이온에 비하여 산소이온이 부족한 상태로 존재하여 각각 SnO_{2-x}와 ZnO_{1-x}로 되어있거나, 혹은 산소이온에 비하여 금속이온이 과잉으로 존재하는 Sn_{1+x}O₂와 Zn_{1+x}O로 되어있다^{14,15}.

WO₃ 역시, donor로서 주결함이 산소공공(空孔), 즉 O ion vacancy 또는 격자간 텅스텐, 즉 W ion interstitial에 의하여 반도체성이 나타난다. 주결함이 O ion vacancy라고 가정하면, Kröger-Vink notation¹⁶에 따라 WO_{3-x}의 결함구조(defect structure)를 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서, W_W는 W 격자에 W이 존재한다는 것을 나타내고, V_o[·]는 O 격자에 vacancy가 형성되었다는 것을 의미하며, e'는 전자이다. Eqn. (1)에 대한 전기적 중성 조건

(electrical neutrality condition)은

$$[e'] = 2[V_o^{\cdot}] \quad (2)$$

이되며, 여기에 해당하는 평형상수(equilibrium constant)는

$$K = [V_o^{\cdot}][e']^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (3)$$

이다. 여기서 []는 각 성분의 농도를 나타내며, P_{O₂}는 산소의 분압이다. Eqns. (2)와 (3)에 의하여 다음 관계가 성립한다.

$$[e'] \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad (4)$$

한편, WO_{3-x}의 전기전도도(σ)는

$$\sigma = [e']qu \quad (5)$$

로 표시되며, q는 electronic charge, 그리고 m는 mobility이다. 따라서, WO_{3-x}의 전기전도도는 산소분압의 -1/6승(乘)에 비례한다, 즉 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$ 관계식에 의존하고 있다. 이러한 관계식들을 log scale의 그래프로 그려보면, 산소분압의 증가에 따라 전기전도도는 직선적으로 감소한다. Eqn. (1)에 의한 전기전도도 mechanism은 반도체 벌크에서의 산소분압 변화에 의한 것이다. 그러나, 산화물 반도체 박막 센서에서의 가스감지원리는 표면에서의 가스 흡·탈착 현상에 의한 것이 지배적이며, 평형상태에 도달한 벌크에서의 전도도변화에 의한 기여는 작은 편이다¹⁷.

3. 실험방법

3.1. 센서제조

본 연구에서 제조한 박막형 NO_x 센서의 구조는 Fig. 1(a)와 같다. 기판재료는 박막증착용 알루미늄(polished)를 사용하였으며, D.C. Sputter(VX-10A, RMC-Eiko Co.)로 챔버내 분위기온도(ambient temp.)에서 Pt 전극을 증착하였으며, 증착조건은 다음과 같다.

- Vacuum : 10⁻¹ torr
- Purged by Ar : 30 min.
- Current : 6.5~7 mA
- Sputtering Time : 60 min.

이 때 사용한 Pt는 순도 99.999%, 2" ϕ target이었으며, Pt 증착 후에는 막의 질을 균일화시키고 안정화시키기 위하여 튜브로를 이용하여 질소분위기에서 700°C에서 4시간으로 열처리하였다. 열처리 후에는 화학식각(Photo-

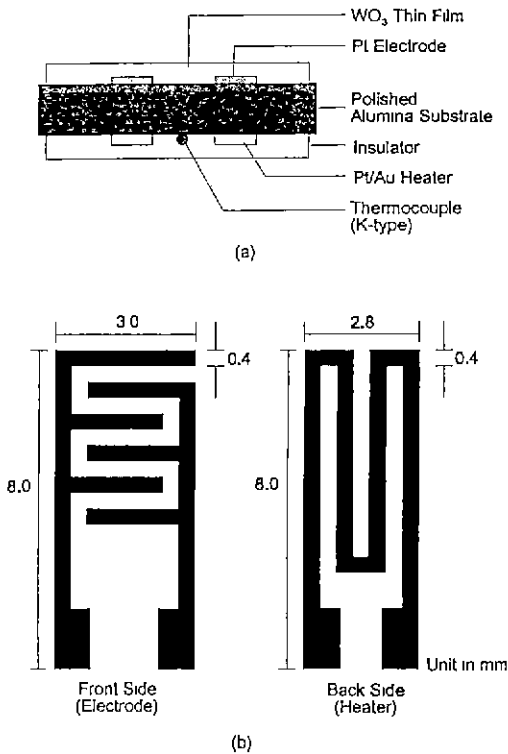


Fig. 1. The structure of thin-film NO_x sensors: (a) cross section, (b) patterns of electrode and heater.

lithography) 공정을 거쳐 Fig. 1(b)에 나타난 것과 같은 패턴을 만들었다. 이 때, 감광제(Photoresist, PR)는 양성감광제 AZ 1518을 사용하였으며, 현상액은 AZ 351을 사용하였다. 화학식각 공정은 스프인코팅, 소프트베이크, 노출, 현상, 하드베이크, 식각 등 6개 과정을 거쳐 수행하였으며, 제반 작업조건은 다음과 같다.

- PR Coating : 4000~4200 rpm, 30 sec.
- Soft Bake : 85°C, 15 min.
- Expose : 40 sec. (Source: He)
- Developing : (Developer:DI Water=1:4)
- Hard Bake : 110°C, 30 min.
- Etching : 400~500 Å/min.
(Etchant: 8H₂O + 7HCl + HNO₃¹⁸)

히터는 실크스크린 프린팅법으로 알루미늄 기판 뒷면에 Pt/Au 페이스트(Ferro Co.)를 이용하여 Fig. 1(b)와 같은 패턴의 후막을 형성한 다음 Pt 리드선을 연결한 후, 850°C에서 10분간 열처리하여 제조였다. Pt/Au 후막 위에는 방열 및 절연을 위하여 고온용 알루미늄 페

이스트로 코팅하였으며, 센서의 정확한 온도를 측정하기 위하여 K-type 열전대를 부착하였다.

위에서 기술한 바와 같이 준비된 기판 위에 NO_x 감지막으로 WO₃ 박막을 증착하였다. WO₃ 펠렛(pellet)은 WO_{2.999}(99.99%, Cerac Co.) 분말에 10 wt.% PVA 수용액을 0.6 wt.% 첨가하여 성형한 후, 바인더를 날려보내고 어느정도의 강도를 갖게 하기 위하여 800°C에서 10분간 소성하였다. 이와같은 WO₃ 펠렛을 source material로 사용하여 이미 전극이 형성된 알루미늄 기판위에 2.5×10⁻⁵ torr의 진공하에서 저장가열식 evaporator로 분위 기온도에서 WO₃ 박막을 증착하였다. 이 때, 전류는 200 A. 증착속도는 40~50 Å/sec, 두께는 실용화에 충분한 약 20,000 Å의 조건으로 하였다. WO₃ 박막 증착후에는 박막의 결정성을 향상시키고 안정화시키기 위하여 공기 중, 센서의 가스감도 측정(작동)온도(200~400°C) 이상인 500~800°C의 온도에서 각각 4시간동안 열처리하였다.

3.2. 특성측정

기본물성분석으로 WO₃ 박막의 결정성을 확인하기 위한 X선 회절분석, 박막표면의 미세구조 관찰을 하였다. X선 회절분석은 X-ray Diffractometer(Phyllips)로 Cu K_α 선(λ=1.542 Å)과 Ni 필터를 사용하여 2θ 값이 20°와 80° 사이에서 조사하였으며, 미세구조 관찰은 주사전자현미경(SEM, Akashi Co.)을 이용하였다.

가스감도측정으로, 피검가스의 감도(Gas Sensitivity)를 측정하기 위한 측정 시스템은 Fig. 2에 나타난 바와 같으며, test box는 외부와 완전히 차단하여 가스가 누출되지 않도록 밀폐하였으며, 그 크기는 235×180×210 mm³이었다. 가스는 주사기를 이용한 단속주입법으로 가스감도를 측정하였으며, 센서를 중앙에 위치시키고 가스가 test box 내부에서 균일하게 분산되도록 소형 fan을 부착하였다. Fig. 2에서 회로전압(V_L)은 d.c. 10V를 인가하였으며, 히터의 양단에도 d.c. 전압(V_H)을 인가하여 온도조절기를 이용하여 요구되는 센서의 작동온도가 정확하게 유지되도록 하였다. 이 때, 사용된 전원은 Regulated d.c. Power Supplier(Dynascan Co.)이었다. 이 측정 시스템은 만약의 경우 가스누출로 인한 사고를 방지하기 위하여 특별히 제작한 Fume Hood 내부에 설치하였다.

가스감도 측정시 사용된 감지방식은 전압검출법¹⁹⁾으로, 이 방법은 센서에 직렬로 연결된 부하저항(Load Resistance, R_L)을 사용하여, 센서의 저항이 변화하면 부하저항에 걸리는 전압이 변화하므로, 이 부하저항에 나타나는 전압변화(Output Voltage, V_{RL})를 읽는 것이다. 센서의 특성측정시 유의점은 첫째 측정분위기를 정확하게 설정

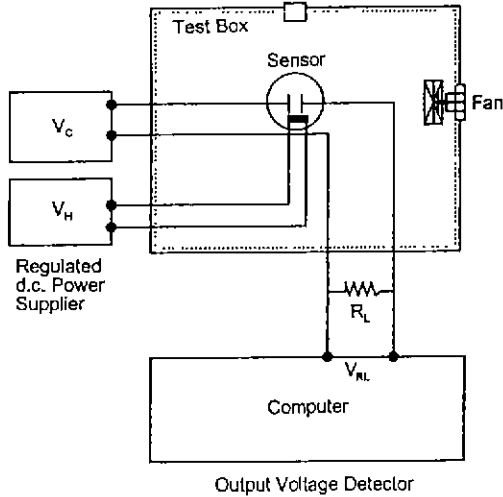


Fig. 2. Schematic diagram of the gas-sensing measurement system: VC: circuit voltage; VH: heater voltage; RL: load resistance; VRL: output voltage.

하는 것이며, 둘째, 센서의 작동온도 및 센서의 위치가 문제가 된다. 따라서, 본 실험에서는 Fig. 3에서와 같이 센서를 test box 중앙에 고정시켰으며, 각 센서에 온도 센서를 각각 부착하여 센서표면의 온도가 정확하게 측정되도록 하였다.

센서의 감도특성은 여러가지 방법으로 평가²⁰⁻²²⁾할 수 있겠으나, 본 연구에서는 대기중에서의 저항값(R_{air})을 기준으로 하여 가스 존재하에서의 저항값(R_{gas})의 비율(R_{gas}/R_{air})로 가스감도를 나타내었다. 이 때, 센서의 저항값은 Fig 2의 가스감도 측정시스템에서 측정된 V_{RL} 의 변화량을 다음 식에 대입하여 구하였다.

$$R_S = R_L \left(\frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \right) \quad (6)$$

여기서, R_S =Sensor Resistance
 R_L =Load Resistance
 V_C =Circuit Voltage
 V_{RL} =Output Voltage

가스감도 측정시 사용된 NO_x 가스는 2.57% NO in Ar, 5% NO_2 in Ar이었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 기본물성분석

WO_3 는 n형 산소결핍 산화물 반도체(n-type oxygen-

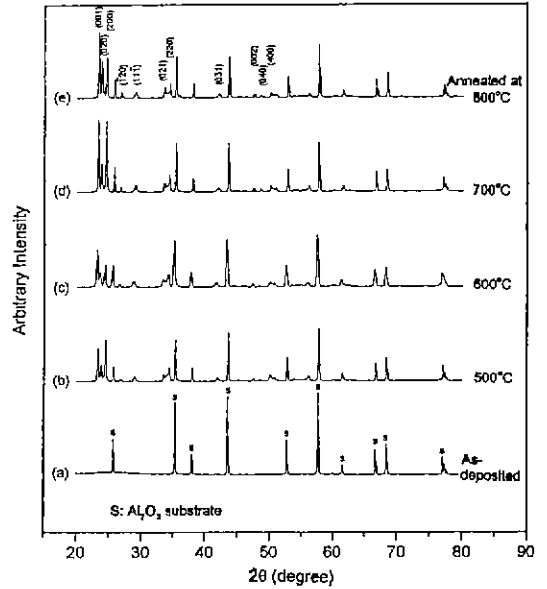


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of WO_3 thin films deposited by a high-vacuum resistance heated evaporator and annealed at various temperatures.

deficiency oxide semiconductor)²³⁾이다. Fig. 3은 고진공에서 저항가열식 evaporator를 이용하여 증착시킨 WO_3 박막의 열처리 전·후의 X선 회절도이다. 텅스텐산화물에는 orthorhombic phase의 WO_3 , monoclinic phase의 WO_3 , triclinic phase의 W_2O_5 등이 존재하는 것으로 알려졌다²⁴⁾. As-deposited WO_3 박막에서는 알루미늄이 기관의 peak만 나타났으며, 박막 증착후 500°C 이상에서 열처리함에 따라 orthorhombic phase의 WO_3 peak가 나타났다. Fig. 3으로부터 열처리 온도를 증가시키에 따라 X선 회절 peak의 intensity는 증가하여 WO_3 의 결정성이 향상되었음을 알 수 있으며, 이 peak는 JCPDS No. 20-1324의 WO_3 data와 일치하였다.

Fig. 1(b)의 패턴으로 Pt 전극이 형성된 기판위에 WO_3 박막을 증착시켰을 때, WO_3 박막의 SEM 표면사진은 Fig. 4와 같다. As-deposited WO_3 박막의 표면은 porous하여 가스의 출입이 용이하게 되어 있으며, 고온, 고진공하에서 증발된 WO_3 분자 또는 입자가 기판위에 증착, 서로 뭉쳐서 약 0.5 μm 전·후의 입자들로 이루어졌음을 알 수 있다. 열처리후의 WO_3 표면 역시 Fig. 4와 비슷하였으며, 약간의 입성장과 crack이 발생하였다.

4.2. NO_x 가스감도특성



Fig. 4. Scanning electron micrograph of the as-deposited WO₃ thin film (×5000).

NO_x는 H₂, CO, C₂H₆ 등의 환원성가스와 달리 산화성 가스, 즉 전자 수용성 가스로서 흡착할 경우에는 입체에서의 carrier 밀도가 감소하여 전기전도도가 감소하고 저항값이 증가한다¹⁷⁾.

따라서, n형 산화물 반도체인 WO₃ 센서에 NO_x 가스가 흡착하는 경우, 전술한 벌크에서의 산소분압변화에 따른 전기전도도 변화 특성($\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$)과 표면에서의 산화성 가스 흡착시 전기전도도 감소현상으로부터, 센서의 저항이 급격한 증가현상을 보일 것이라 예측이 가능하다.

본 연구에서 제조한 WO₃ 박막센서에 대한 NO_x 가스 감도 특성 측정결과를 Fig. 5~7에 나타내었다. 이 때, 가스감도는 공기중에서 센서의 저항값(R_{in})에 대한 측정 가스중에서의 저항값(R_{gas})의 비율, 즉 R_{gas}/R_{air}을 의미한다. NO_x 가스에 대한 감도특성은 1~250 ppm 범위에서 WO₃ 박막의 열처리온도 및 작동(측정)온도의 함수로 측정하였다. NO_x 센서는 크게 0~4,000 ppm 범위의 NO 가스가 주성분인 배출가스 측정 및 제어용과 0~10 ppm 범위의 NO₂ 가스가 주성분인 대기오염 측정용으로 나눌 수 있다²⁵⁾.

Fig. 5는 WO₃ 박막의 열처리온도 변화에 따른 가스감도 특성이다. 200°C의 작동온도, 50 ppm의 NO_x 하에서의 열처리 온도변화에 따른 가스감도 특성은, NO₂의 감도가 NO의 감도보다 약간 높았으며, NO, NO₂ 가스 모두에 대하여 500°C에서 열처리한 WO₃ 박막의 가스감도 특성이 가장 좋았다. 이에 대한 원인은 매우 복잡하여 한 가지로 설명하기 곤란하나, 열처리 온도의 변화에 따른 미세구조의 변화 및 이에 따른 입자내의 전자결핍층 두께의 변화 등에 기인하는 것으로 사료된다. 50 ppm의 NO_x에서 가스감도는 약 180 정도이다. 다시 말하면, 50 ppm의 NO_x 중에서 WO₃ 박막의 저항이 공기중에서 초기저항의

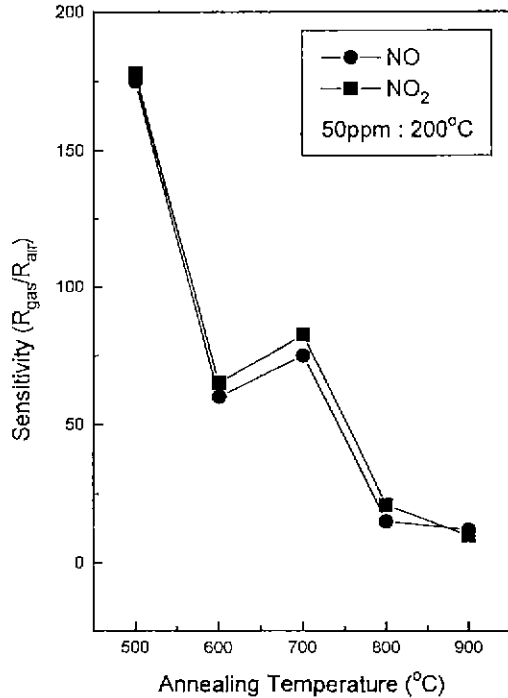
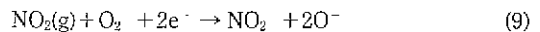
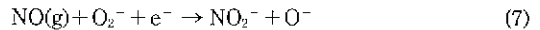


Fig. 5. Gas sensing characteristics of the WO₃ thin-film NO_x sensor as a function of annealing temperature.

180배로 증가하였음을 의미한다. 이러한 급격한 저항값의 증가 원인은 산화물반도체 표면에서 다음과 같은 반응에 의한 가스감지원리^{26,27)}에 의하여 전자의 농도를 감소시킴으로써, 전기전도도는 저하되고 저항값은 증가되기 때문이다.



NO 가스의 경우는 공기중의 산소와 반응하여 NO₂로 산화하여 NO₂가 반도체 표면에서 반응하며, 공기중의 산소와 반응하지 않은 NO는 Eqn. (7)과 같이 WO₃ 표면에서 반응한다.

Fig. 6과 7에서는 각각 열처리 온도별로, 작동온도를 변화시키고 NO₂ 가스농도를 저농도영역인 1~5 ppm의 범위에서 변화시킴에 따른 가스감도특성의 변화를 보았다. 센서의 작동온도변화에 대한 NO₂ 가스감도특성은 300°C에서 가장 높은 감도를 나타냈으며, 700°C와 800°C에서 열처리한 센서의 가스감도특성 역시 500°C, 600°C

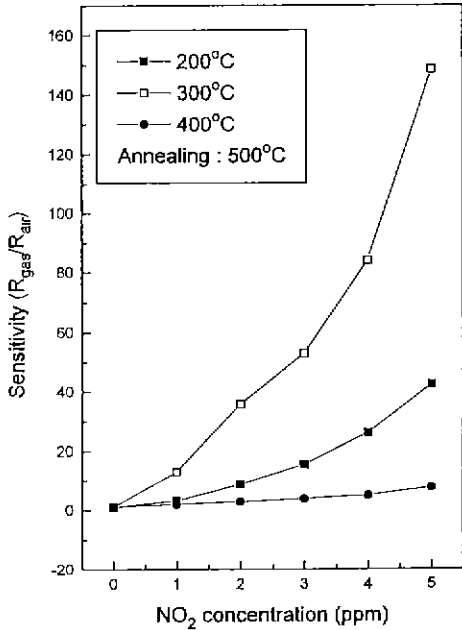


Fig. 6. Gas sensing characteristics of the WO₃ thin-film gas sensor annealed at 500°C as a function of NO₂ concentration.

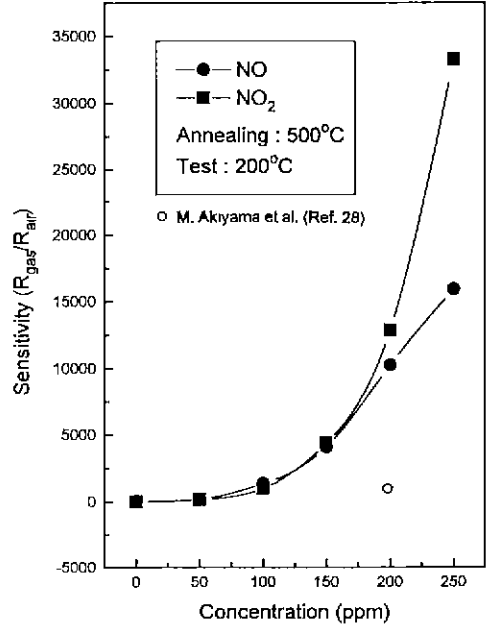


Fig. 8. Gas sensing characteristics of the WO₃ thin-film gas sensor annealed at 500°C as a function of NO_x concentration.

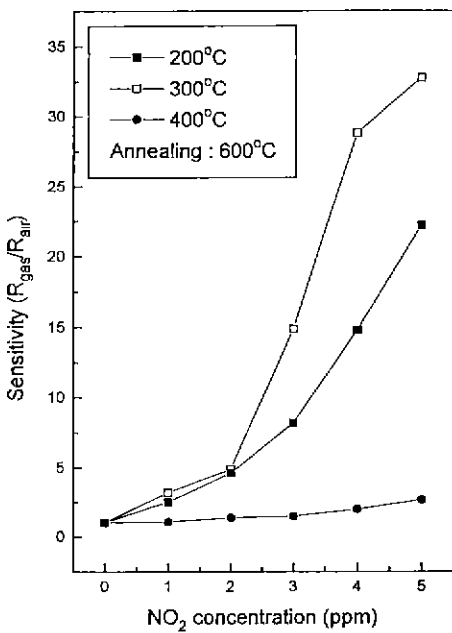


Fig. 7. Gas sensing characteristics of the WO₃ thin-film gas sensor annealed at 600°C as a function of NO₂ concentration.

에서 열처리한 센서의 결과와 비슷한 경향을 보였다. 작동온도가 400°C로 높아졌을 때의 가스감도가 낮은 이유는 NO_x가 WO₃ 표면에 흡착하는 비율보다 탈착하는 비율이 높아지기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 6에서 작동온도 300°C, NO₂의 감지 한계 농도인 3 ppm에서의 가스감도가 53으로서, 본 센서는 실용화가 유망한 것으로 판명되었다.

Fig. 8은 센서의 열처리 온도를 500°C, 작동온도를 200°C로 고정하고, 가스농도를 고농도영역인 50~250 ppm 범위에서 변화시켜 가면서 감도특성을 측정된 결과이다. 본 센서는 Fig. 6과 7에서 볼 수 있는 바와 같이 수 ppm order에서도 높은 감도를 나타내었지만, 수백 ppm대의 NO_x에 대한 감도는 더욱 높았다. 200 ppm의 NO 가스 중에서 감도는 약 10,000으로서 지금까지 발표된 어느 NO_x 센서보다도 높은 값을 나타내었다. M. Akiyama 등²⁸⁾의 발표에 의하면, 250°C의 작동온도, 200 ppm의 NO 가스중에서 벌크형 Ru-WO₃ 센서의 감도는 약 1,000이었다.

4.3. 응답특성

일정농도의 가스에 노출시 센서가 감지하는데 걸리는 시간을 응답시간(response time)이라고 하는데, 응답시

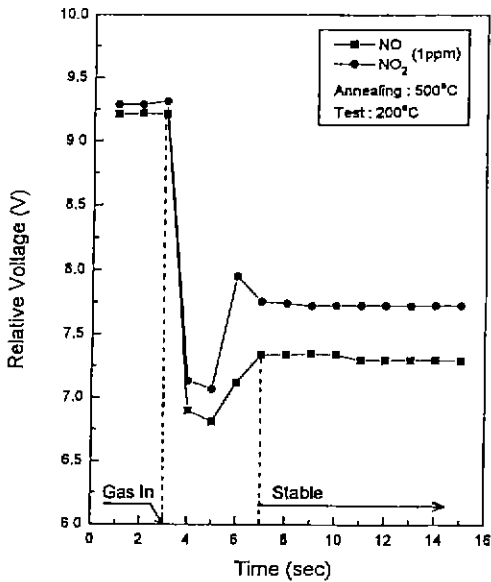


Fig. 9. Response-time characteristics of the WO₃ thin-film NO_x sensor.

간이 빨라야 센서가 그 기능을 다한다고 할 수 있다. Fig. 9에 NO, NO₂ 가스를 test box내에 1 ppm 단위로 단속적으로 주입시킬 때 작동온도 200°C에서 나타나는 500°C에서 열처리된 센서의 응답특성(V_{RL} 값)을 시간의 함수로 컴퓨터에 입력한 데이터를 그래프화 하였다. 가스 주입 즉시 가스에 대한 응답을 보였으며 약 2초까지 급격한 검출전압의 변화를 보이다가 4초후에 안정한 값(100% response time)을 나타내었다. 가스 감도 특성은 바로 이 안정한 V_{RL} 값을 이용하여 계산한 것이다. T. Ishihara 등⁶⁾이 발표한 벌크형 WO₃계 NO_x 센서의 90% 응답시간이 13초인 것에 비하면, 본 연구에서 제조한 박막형 센서는 매우 빠른 응답특성을 나타내었다.

5. 결 론

본 연구에서는 고진공 저항가열식 evaporator로 알루미늄 기판위에 WO₃ 박막을 증착한 후 열처리하여 제조한 NO_x 센서에 대하여 다음의 결론을 얻었다.

1. X선 회절분석결과, as-deposited WO₃ 박막은 amorphous이었으며, 500°C 이상에서 열처리하였을 때 orthorhombic phase의 WO₃ 결정을 얻을 수 있었으며, 박막의 표면은 porous 하여 가스의 출입이 용이하게 되어 있으며, 입자의 크기는 약 0.5 μm이었다.

2. WO₃ 박막 센서의 NO_x 감도 측정 결과, NO_x는 산

화성 가스로서 가스 주입시 저농도에서도 센서의 저항이 급격히 증가하였다. NO₂에 대한 가스감도가 NO에 대한 감도보다 약간 높았으며, 500°C에서 열처리한 센서의 감도가 가장 높았다. 센서의 작동(측정)온도는 300°C에서 최대감도가 나타났다. 3 ppm의 NO₂에서 감도는 53, 200 ppm의 NO에 대한 감도는 약 10,000으로서 종래 발표된 센서의 1,000에 비하여 10배 정도 높은 고감도 NO_x 센서를 제조할 수 있었다.

3. WO₃ 박막 센서의 NO_x 가스 응답특성은 1 ppm의 가스를 단속적으로 주입시키며 측정한 결과, 주입후 약 2초까지 검출전압(V_{RL})의 급격한 감소현상을 보이다가 4초후에 안정한 값, 즉 빠른 응답특성을 가졌다.

REFERENCES

1. "Ceramic Sensors," Compiled from Ceramic Abstracts Database, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, USA, 1991.
2. "Japanese R and D Trend Analysis, Advanced Materials," Report No. 6: Ceramic Sensors, pp. 9-32, KRI International, Inc., Tokyo, Japan, 1989.
3. T. Takeuchi and K. Satake, "Semiconductor NO_x Sensors for Exhaust Monitoring," pp. 47-64, in Chemical Sensor Technology, Vol. 5, Edited by M. Aizawa, Kodansha Ltd., Tokyo, Japan, 1994.
4. N.O. Korolkoff, "Survey of Toxic Gas Sensors and Monitoring Systems," *Solid State Tech.*, **32**(12), 49-64 (1989).
5. H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe, and M. Fleischer, "Thin-Film Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides," *Sensors and Actuators B*, **23**, 119-125 (1995).
6. T. Ishihara, S. Sato, and Y. Takita, "New Type NO_x Sensor Based on Capacitance Change," *Jpn Chem. Sensors*, **9**(Supplement B), 153-156 (1993).
7. U. Lampe, J. Gerblinger, and H. Meixner, "Nitrogen Oxide Sensors Based on Thin Films of BaSnO₃," *Sensors and Actuators B*, **26-27**, 26-27 (1995).
8. S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi, and G. Okada, "NO₂ Gas-Sensing Properties of Ga-Doped ZnO Thin Film," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 621-622 (1993).
9. N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, and N. Yamazoe, "Development of High-Performance Solid-Electrolyte Sensors for NO and NO₂," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 387-390 (1993).
10. S. Kudo, H. Ohnishi, T. Matsumoto, and M. Ippomatsu, "NO_x Sensor Using YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films." *Sensors and Actuators B*, **23**, 219-222 (1995).
11. K. Moriya, H. Enomoto, and Y. Nakamura, "Character-

- ristics of the Substituted Metal Phthalocyanine NO₂ Sensor," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 412-415 (1993).
12. D.J. Dwyer, "Surface Chemistry of Gas Sensors: H₂S on WO₃ Films," *Sensors and Actuators B*, **5**, 155-159 (1991).
 13. R.D. Bringans, H. Hoehst, and R.H. Shanks, "Defect States in WO₃ Studied with Photoelectron Spectroscopy," *Phys Review. B*, **24-26**, 3481-3489 (1981).
 14. M. Nitta and M. Haradome, "Semiconductor Gas Sensors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**(10), 977-984 (1979).
 15. J. Maier and W. Göpel, "Investigations of the Bulk Defect Chemistry of Polycrystalline Tin (IV) Oxide," *J. Solid State Chem.*, **72**, 293-302 (1988).
 16. F.A. Kroger and H.J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Phys.*, **3**, 307-435 (1956).
 17. J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, and D.E. Williams, "Tin Dioxide Gas Sensors," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83**, 1323-1346 (1987).
 18. C.E. Morosanu, "Thin Films by Chemical Vapor Deposition," p. 307, Elsevier, New York, USA, 1990.
 19. T. Seiyama, "Gas Detection by Activated Semiconductor Sensor," *Denki Kagaku*, **40**(3), 244-249 (1972).
 20. K.S. Yoo and H.J. Jung, "Gas-Sensing Characteristics of Semiconducting Materials Based on In₂O₃ Depending on Composition Changes," *Sensors and Actuators*, **12**, 285-290 (1987)
 21. T. Oyabu, "Development of Tin Oxide Gas Sensor and Monitoring System: in Proc. of the 2nd Int'l Meeting on Chemical Sensors," pp 12-17. Fukuoka, Japan, Sept., 1983.
 22. K.D. Schierbaum, S. Vaihinger, and W. Göpel, "Prototype Structure for Systematic Investigations of Thin-Film Gas Sensors," *Sensors and Actuators B*, **1**, 171-175 (1990).
 23. W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed., p. 847, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1976.
 24. Handbook of Chemistry and Physics, 74th ed., p. 4-109, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, USA, 1993.
 25. T. Inoue, K. Ohtsuka, Y. Yoshida, Y. Matsuura, and Y. Kajiyama, "Metal Oxide Semiconductor NO₂ Sensor," pp 490-493, in Technical Digest of the 5th Int'l Meeting on Chemical Sensors, Rome, Italy, July, 1994.
 26. J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, K. Moriya, and Y. Nakamura, "Adsorption Behavior of CO and Interfering Gases on SnO₂," *Surface Science*, **221**, 183-196 (1989).
 27. I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares, J.I. Robla, M.C. Horrillo, J. Getino, and J.A. Agapito, "The Interaction of Different Oxidizing Agents on Doped Tin Oxide," pp. 644-647, in Technical Digest of the 5th Int'l Meeting on Chemical Sensors, Rome, Italy, July, 1994
 28. M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, T. Harada, N. Miura, and N. Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor for Detection of Nitrogen Oxides in Combustion Exhaust," *Jpn. Chem Sensors*, **9**(Supplement B), 702-703 (1993).