

論文95-32A-7-12

## 프탈로시아닌을 이용한 NO<sub>2</sub> 가스센서의 제작 및 특성

### (Fabrication and Characteristics of NO<sub>2</sub> Gas Sensor Using the Phthalocyanines)

田 春 培 \*, 朴 孝 德 \*\*, 李 德 東 \*\*\*

(Choon-Bae Jun, Hyo-Derk Park, and Duk-Dong Lee)

#### 要 約

본 연구에서는 진공송화(vacuum sublimation)법을 이용하여 프탈로시아닌(Phthalocyanine, Pc) 박막을 제조하고 그 감지특성을 조사하였다. NO<sub>x</sub> 센서의 제조를 위해 사용된 프탈로시아닌은 metal-free Pc인 H<sub>2</sub>Pc와 금속 프탈로시아닌인 CuPc, CoPc 및 PbPc이었다. 그리고 프탈로시아닌 박막 형성시 기판온도는 상온에서 200°C까지로 유지하였고, 초기 진공도는 5x10<sup>-6</sup> torr였다. 막 제조시 기판온도에 따른 표면분석(SEM)을 통하여 NO<sub>2</sub> 가스 감지특성과의 연관성을 조사하였다. 각각의 Pc중에서 PbPc의 경우 NO<sub>2</sub> 가스에 대해 가장 우수한 감지특성을 나타내었다. 특히 기판온도를 70°C로 하여 제조한 PbPc막은 동작온도 190°C에서 1 ppm의 NO<sub>2</sub> 가스에 대해 85%의 우수한 감도를 나타내었으며, 응답시간은 약 24초였다.

#### Abstract

In this study, phthalocyanine thin films were prepared by vacuum sublimation method and investigated sensing characteristics of the films. The phthalocyanines used for the preparation of the NO<sub>x</sub> sensors were metal-free Pc(H<sub>2</sub>Pc) and metal Pc(CuPc, CoPc, PbPc). And the substrate temperatures maintained during the formation of Pc films were varied between R.T. and 200°C, and the base pressure was 5x10<sup>-6</sup> torr. The relationships between NO<sub>2</sub> sensing properties and SEM analyses as a function of substrate temperatures during the formation of the films were investigated. Among the Pc films, PbPc film showed the best sensing characteristics. Particularly, the PbPc films prepared at 70°C of the substrate temperature showed good sensitivity of 85% to 1ppm NO<sub>2</sub> gas at operating temperature 190°C and response time was about 24 seconds.

#### I. 서 론

\* 正會員, 蓮庵工業專門大學 電子科

(Dept. of Electronics, Yonam College of Eng.)

\*\* 正會員, 電子部品 綜合技術研究所

(Korea Electronics Tech. of Institute)

\*\*\* 正會員, 慶北大學校 電子工學科

(Dept. of Electronic Eng., Kyungpook Univ.)

接受日字: 1994年7月25日, 수정완료일: 1995年6月26日

각종 산업용, 가정용 연소기기 뿐만아니라 자동차로부터 배출되는 유독가스의 일종인 NO<sub>x</sub> (NO와 NO<sub>2</sub>) 가스는 SO<sub>x</sub>와 더불어 가장 심각한 대기 오염원중의 하나이다. 이 가스는 인간의 호흡기와 신경계통에 손상을 줄 뿐만 아니라, 평화학적 스모그와 산성비의 주 원인이 되는 가스로 알려져 있다. 이러한 환경오염을

방지하고 NO<sub>x</sub> 가스의 배출을 조절하기 위해서는 NO<sub>x</sub> 가스를 빠르고 정확하게 검출해 낼 수 있는 센서의 개발이 절실히 요구되고 있다<sup>[1,2]</sup>.

현재까지 보고된 NO<sub>x</sub> 가스센서는 산화물 반도체를 이용한 전도도형 센서<sup>[3]</sup>, 고체 전해질을 이용한 전기화학적 센서<sup>[4]</sup>, 그리고 유기물 반도체의 일종인 프탈로시아닌을 이용한 센서가 있다. 그런데 산화물 반도체를 모듈질로 하는 전도도형 가스센서는 가스에 대한 감도가 높고 응답속도가 빠르며 장기 안정도 특성은 우수하지만 선택성이 나빠 특정한 가스에 대한 선택성을 높이기 위해서 미량의 첨가물을 첨가시켜 단점을 일부 개선시키고 있다. 그러나 유기물 반도체인 프탈로시아닌은 이러한 산화물 반도체의 여러가지 장점을 가지면서 특히 NO<sub>2</sub> 가스에 대해서 탁월한 선택성을 갖는 물질이다. 1978년 Seiyama 등은 NO<sub>x</sub> 가스의 감지물질로 CuPc를 사용하였으며, 후에 Jones 등은 NO<sub>x</sub> 센서를 위한 감지막으로 PbPc를 사용하여 보고한 바 있다<sup>[5,6]</sup>. PbPc는 우수한 감도 특성과 다른 금속 P<sub>c</sub>와 비교해서 우수한 응답특성으로 인해 현재 가장 일반적인 감지물질이 되었다. PbPc센서는 NO<sub>2</sub>에 대해 낮은 농도(~0.1ppm)에서도 매우 높은 감도와 우수한 선택성을 가진다<sup>[7,8]</sup>.

본 연구에서는 NO<sub>2</sub> 가스에 대해 최적의 응답특성을 갖는 프탈로시아닌 박막의 제조를 위해 우선 세가지의 금속 프탈로시아닌(CoPc, CuPc, PbPc)과 metal-free 프탈로시아닌(H<sub>2</sub>Pc)에 대한 감도 특성을 조사하였고, 그 중에서 가장 우수한 감지 특성을 갖는 PbPc 막의 증착조건과 동작조건을 구하였다..

## II. 실험 및 측정

### 1. 각종 P<sub>c</sub>막의 제조

소자의 제조를 위해 알루미나 기판을 초기 세척한 후, 고온 경화용 백금 paste로 interdigitated 형태의 전극 어레이를 스크린 인쇄법으로 형성한 후 1300°C에서 10분간 열처리하였다. 막의 증착시 기판온도는 상온으로 유지하고, 전극이 형성된 알루미나 기판위에 metal-free P<sub>c</sub>, PbPc, CoPc 및 CuPc 박막을 각각 진공승화법으로 형성하였다. 이들 박막을 형성하기 위하여 P<sub>c</sub> 또는 금속 P<sub>c</sub>의 분말을 정량하여 몰리브덴 보우트에 담고 일정하게 구멍이 뚫린 덮개를 덮은 후, 초기 진공도를  $5 \times 10^{-6}$  torr로 유지하면서 500°C로 가열

하여 승화시키는 방법을 이용하였다. 표 1은 P<sub>c</sub>박막의 제조조건을 나타낸 것이다.

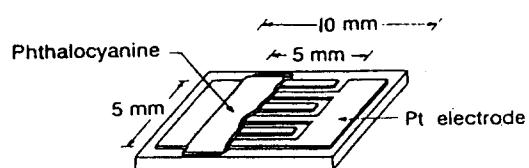
표 1. P<sub>c</sub> 박막의 제조조건

Table 1. Fabrication condition of P<sub>c</sub> thin film.

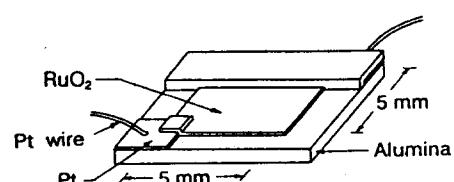
Conditions	Values
Base Pressure	$5 \times 10^{-6}$ torr.
Sublimation Temp.	500°C
Sub. Distance	20cm
Boat Type.	Mo chimney boat
Sub. Temp.	Room Temp.

### 2. PbPc 막의 제조

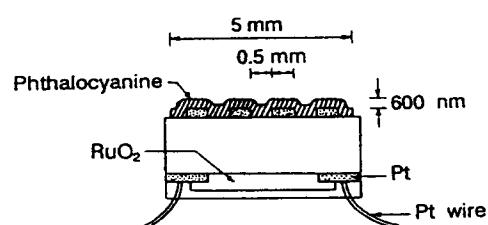
1.에서 기술한 바와 같은 방법으로 전극을 형성한 다음, 막의 증착시 기판의 온도를 상온, 70, 100, 150,



(a) front side



(b) back side



(c) cross-sectional view

그림 1. 제조된 감지소자의 모양

Fig. 1. Structure of the sensing device.

200°C로 변화시키면서 PbPc막을 증착하였으며, 증착 시 기판의 온도는 백금 측온저항체를 기판에 밀착시킨 다음, 외부에 연결된 온도조절기로 기판의 온도를 설정 치에 맞추었다. 백금 전극의 크기는 가로 10mm, 세로 5mm 그리고 전극간 거리는 0.5mm로 하였다. Pc막의 크기는 가로, 세로 각각 5mm였으며 두께는 1μm로 형성 하였다. 그럼 1은 제조된 감지소자의 모양을 나타낸 것이다.

### 3. 측정 시스템의 제작

그림 2는 제조된 프탈로시아닌 박막의 가스 감지특성을 측정하기 위한 측정 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 측정조는 내부용적이 20ℓ인 스테인레스 스틸로 제작하였고, 소자의 동작온도를 가변시킬 수 있도록 히터를 제조하여 장착하였다.

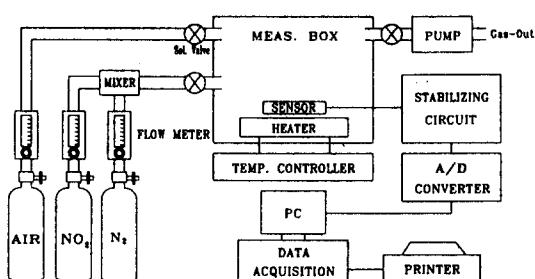


그림 2. 측정시스템의 개략도

Fig. 2. Schematic diagram of measuring system.

히터는 알루미나 박판에 칸탈선을 감은 후 윗면과 아랫면에 알루미나 박판을 대고 세라믹 접착제를 그 사이에 충전시켜 제조하였다. 히터의 표면온도를 정확하게 측정하기 위하여 백금 측온 저항체를 히터표면에 장착시키고 그 출력을 별도로 제작된 온도 조절기에 귀환시켜 소자의 동작온도를 일정하게 유지시킬 수 있도록 하였다. 또한 아날로그 형태의 센서 출력 신호를 디지털화하기 위하여, A/D변환기(PCL-812)를 부착하였으며, A/D변환기 앞단에는 센서 출력의 비정상적인 변동을 차단하고 안정된 출력신호만을 검출하기 위하여 안정화 회로를 제작, 부착하였다. A/D변환기로부터 나오는 디지털화된 센서 출력은 퍼스널 컴퓨터 내의 데이터 처리 프로그램으로 저장 및 가공한 후 원하는 데이터를 임의로 퍼스널 컴퓨터의 모니터 화면 또는 라인 프린터로 출력할 수 있는 측정 시스템을 구

성하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 각종 Pc막의 특성

고순도의 PbPc, CoPc, H<sub>2</sub>Pc 및 CuPc 분말을 진공송화하여 각종 Pc막을 제조한 다음, NO<sub>2</sub>가스에 대한 감도를 조사하였고, Pc막의 두께는 α-step (Tencor Co.)으로 측정한 결과 약 1μm였다. 증착시 기판 온도는 상온으로 하였고, 원하는 가스농도는 1000ppm NO<sub>2</sub> 가스와 N<sub>2</sub> 가스를 사용하여 Flow meter로 조절하였다.

그림 3은 전체적으로 가장 좋은 감도를 나타낸 190°C의 동작온도에서 각종 Pc막의 감도를 나타낸 것이다. 감도 S는 공기중의 저항값에 대한 가스 존재시의 저항변화를 백분율로 나타낸 것이다. 즉,  $S = (R_{air} - R_{gas}) / R_{air} \times 100(\%)$ 이다. 여기서 R<sub>air</sub>는 공기중에서 Pc막의 저항, R<sub>gas</sub>는 NO<sub>2</sub>가스 존재시 Pc막의 저항을 각각 나타낸다. PbPc막이 가장 높은 감도를 보였으며, 그 다음으로 CuPc, CoPc, H<sub>2</sub>Pc의 순으로 나타났다.

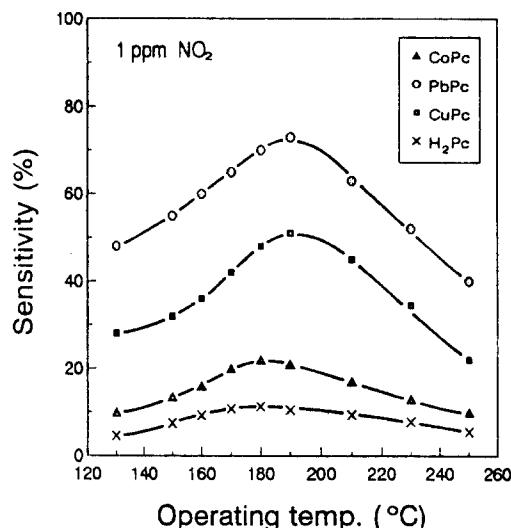


그림 3. 각종 Pb막의 190°C의 동작온도에서의 감도

Fig. 3. Sensitivity of the various Pb films at 190°C.

PbPc가 가장 우수한 감도를 나타낸 것은 평면구조를 하고 있는 다른 Pb와는 달리 독특한 접시형 분자구

조를 하고 있기 때문으로 사료된다.  $\text{NO}_2$  가스의 농도가 1ppm에서 3ppm에 이르는 낮은 농도일때 가스에 대한 감도는 선형적으로 증가되지만 5ppm 이상의 농도에서는 포화되었다. 이는 Pc막의 흡착 site에  $\text{NO}_2$  가스가 포화되기 때문이다.

그림 4는 각종 Pc막에 1ppm 농도의  $\text{NO}_2$  가스 주입에 따른 감도를 동작온도에 따라서 나타낸 것이다. PbPc막이 타소자에 비해 높은 감도를 보였고, 다음으로 CuPc, CoPc 및 H<sub>2</sub>Pc의 순이다. 실제로 H<sub>2</sub>Pc는 전체적으로 매우 낮은 거의 감도를 나타내었다. PbPc의 경우, 1ppm의  $\text{NO}_2$  가스에 대해 190°C의 동작온도에서 약 73% 정도의 감도를 나타냈는데 이는 1ppm 이하의  $\text{NO}_2$  가스에 대해서도 감지할 능력이 있음을 보여준 것이다.

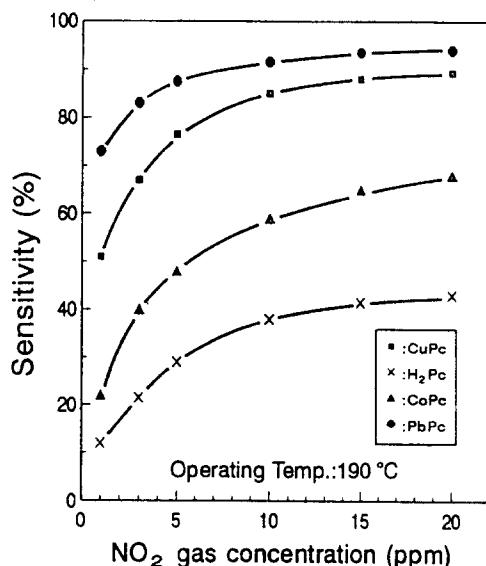


그림 4. 각종 PbPc 막의 동작온도에 따른 감도(1ppm  $\text{NO}_2$ )

Fig. 4. Sensitivity of the various PbPc thin films for various operating temperatures (1ppm  $\text{NO}_2$ ).

$\text{NO}_2$  가스의 농도가 1ppm에서 3ppm에 이르는 낮은 농도인 경우에도 가스에 대한 감도는 선형으로 증가되지만 5ppm 이상의 농도에서는 포화되었다. 이는 PbPc 막에 존재하는 흡착 자리가  $\text{NO}_2$  가스로 포화되었기 때문이다. 동작온도가 130~180°C 범위일 때는 온도에 따라 감도가 증가되었으나, 200°C 이상에서만 감도가 점차 낮게 나타났으며, 후자의 경우 이는 흡착하는

비율보다는 탈착하는 비율이 크기 때문이라고 사료된다. 실제로 H<sub>2</sub>Pc는 전체적으로 거의 감도를 보이지 않았다. PbPc의 경우, 190°C의 동작온도에서 73% 정도의 감도를 나타내어 1ppm 이하의  $\text{NO}_2$  가스에 대해서도 감지할 능력이 있음을 확인할 수 있었다.

## 2. PbPc 막의 특성

각종의 PbPc 막 중에서 가장 우수한 감지특성을 나타낸 PbPc 막에 대해  $\text{NO}_2$  가스에 대한 감지특성을 개선시키기 위해서 본 연구에서는 막의 제조시 기판온도를 70~200°C로 변화시켰으며, 동작온도 구간을 세분화하여  $\text{NO}_2$  가스 감지특성을 조사하였다. 표 2는 막형성 시 기판온도에 따른 PbPc 막의 종류를 분류하여 나타낸 것이다.

표 2. 제조조건에 따른 PbPc 박막

Table. 2. PbPc thin films with different preparation conditions.

sample	Conditions of the PbPc thin films prepared at $5 \times 10^{-6}$ Torr.	substrate temp.
S-RT		실온
S-70C		70°C
S-100C		100°C
S-150C		150°C
S-200C		200°C

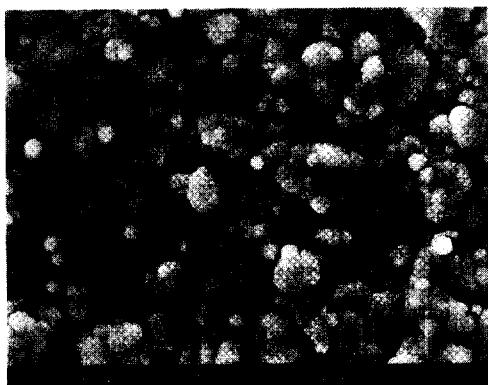
그림 5는 PbPc 막의 기판온도에 따른 표면 SEM 사진이다. 기판온도가 증가함에 따라 결정이 점차 성장함을 알 수 있으며, 기판온도가 150°C일 때는 결정의 일부분이 침상구조로 바뀐 것을 볼 수 있으며, 200°C에서는 상당부분이 침상구조로 바뀌어 있고 그 크기도 상당히 성장해 있음을 볼 수 있다. 이는 적절한 기판온도를 가해주면 단사정형인  $\alpha$ 상에서 삼사정형인  $\beta$ 상으로 바꿀 수 있다는 Wright 등의 연구<sup>[9]</sup>와 잘 일치하고 있으며, 본 연구에서는 150°C에서 200°C의 기판온도에서  $\beta$ 상인 침상구조로 바뀌어짐을 알 수 있었다. 단사정형인 PbPc 분자는 최밀충진으로 정렬되어 Pb원자들이 상대적으로 짧은 원자거리(3.73Å)를 갖는 1차원적 고리를 형성해서 1차원적인 도체의 동작특성을 나타내며, 삼사정형 구조에서의 Pb-Pb 간 거리는 불록(convex) 형의 경우에는 6.42Å, 오목(concave)

형은  $8.33\text{Å}$ 으로 상당한 차이가 있으며, 이러한 구조를 갖는 삼사정형의 PbPc구조는 최밀충진되어 정확하게 중첩하는 단사정형의 PbPc구조와 아주 대조적이다 [10,11]. 이러한 분자정렬의 뚜렷한 차이가 피검가스의 흡착효과에 큰 영향을 미치고 박막내의 전하 전달과정에 중요한 효과를 나타내어 PbPc박막의 전기 전도도가 변화하는 것으로 생각한다.

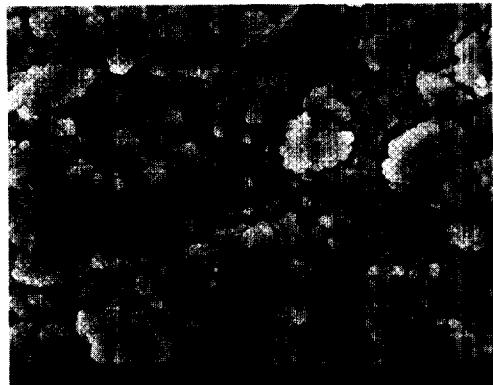
그림 6은 막표면의 상태를 좀더 상세하게 관찰하기 위한 것으로 기판온도가  $70^\circ\text{C}$ 일 때와  $200^\circ\text{C}$ 일 때의 PbPc막의 표면 SEM 사진이다.  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상이 뚜렷하게 구분되며 결정크기에 있어서도 아주 큰 차이를 보여주고 있다.

이러한 막 표면의 상태가  $\text{NO}_2$  가스 검지에 아주 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

그림 7은 전체적으로 가장 높은 감도를 나타냈던 동작온도  $190^\circ\text{C}$ 에서 PbPc막 제조시 기판온도에 따른 감도를 나타낸 것이다. S-70C가 가장 컸으며, 그 다음으로 S-100C, S-RT, S-150C, 그리고 S-200C의 순으로 기판온도가 증가함에 따라 감도가 낮아짐을 알 수 있었다. 기판온도가 증가됨에 따라 감도가 점점 낮아진 원인은 그림 5와 6의 분석결과를 비추어 볼 때, 기판온도가 증가함에 따라 결정이 점차 성장하여 비표면적이 줄어들기 때문이며, 결정성장중 일부는 침상구조인  $\beta$ 상으로 바뀌어져서 점차 감도가 낮아지는 것으



(a)



(b)



(c)

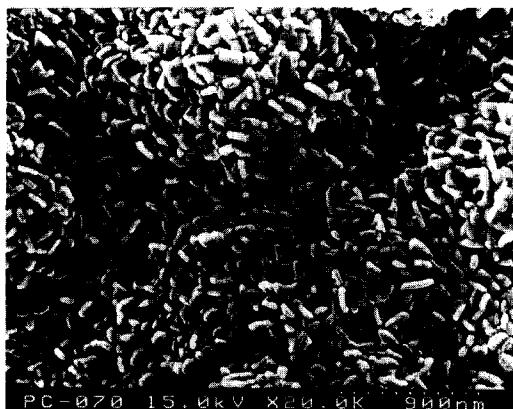


(d)

그림 5. PbPc막의 표면 SEM사진(배율:  $\times 1500$ ) 기판온도: (a) $70^\circ\text{C}$ , (b) $100^\circ\text{C}$ , (c) $150^\circ\text{C}$ , 및 (d)  $200^\circ\text{C}$

Fig. 5. Scanning electron micrographs of PbPc films(magnification:  $\times 1500$ )  
sub. temp.: (a) $70^\circ\text{C}$ , (b) $100^\circ\text{C}$ , (c) $150^\circ\text{C}$  and (d) $200^\circ\text{C}$ .

로 생각된다<sup>[12]</sup>. 특히 S-70C는 190°C의 동작온도에서 현재 요구되어지고 있는  $\text{NO}_x$ 의 검지 한계치인 3ppm에서 93%의 우수한 감도를 나타내었다.



(a)



(b)

그림 6. PbPc막의 표면 SEM사진(배율:  $\times 20000$ )  
증착시 기판온도: (a)70°C 및 (b)200°C

Fig. 6. Scanning electron micrographs of PbPc films (magnification:  $\times 20000$ )  
sub. temp.: (a)70°C and (b)200°C.

그림 8은 막 제조시 기판을 가열하여 제조한 PbPc 막에 1ppm의 농도의  $\text{NO}_2$  가스 주입에 대한 감도를 동작온도에 따라 나타낸 것이다. S-70C가 전반적으로 높았으며, 190°C의 동작온도에서 85%정도의 높은 감도를 나타내었다. S-RT는 기판온도를 가해서 제조한 막보다 다소 낮은 감도를 보였다.

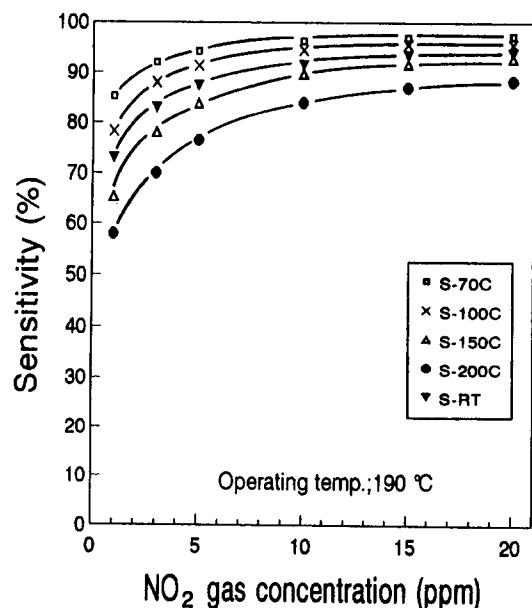


그림 7. 여러가지 기판온도로 제조된 PbPc막의 감도(동작온도: 190°C)

Fig. 7. Sensitivity of the PbPc films prepared at various substrate temperatures (operating temp.: 190°C).

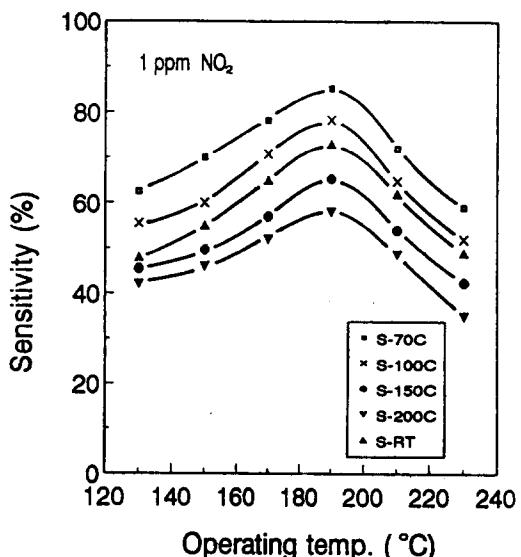
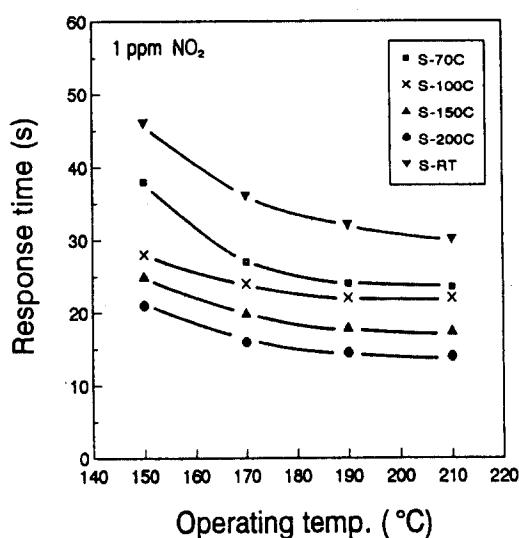
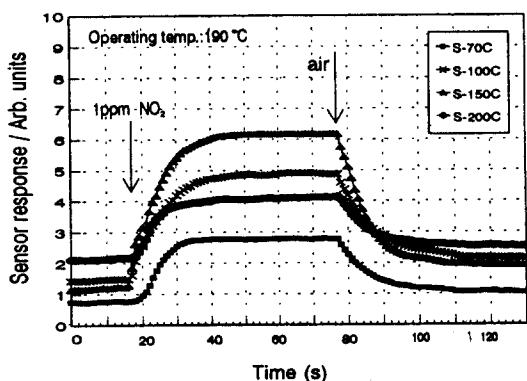


그림 8. 각종 PbPc막의 동작온도에 따른 감도 (1ppm  $\text{NO}_2$ )

Fig. 8. Sensitivity of the various PbPc films for various operating temperature (1ppm  $\text{NO}_2$ ).



(a)



(b)

그림 9. 각종 PbPc 막의 응답특성(1ppm  $\text{NO}_2$ )

- (a) 동작온도에 따른 응답시간의 변화
- (b) 응답 특성곡선 (동작온도: 190°C)

Fig. 9. Response characteristics of the various PbPc films ( $\text{NO}_2$  concentration: 1ppm).

- (a) response time for operating temperature.
- (b) response curve operating temp.: 190°C

기판온도가 70 및 100°C에서 제조한 시편의 경우, 130~150°C정도의 비교적 낮은 동작온도에서도 약 60% 이상의 비교적 높은 감도를 나타내었다. 이 그림에서 우리는 기판온도를 70~100°C로 제조한 감지막은

기판온도를 실온으로 하여 제조한 감지막보다 동작온도범위가 상당히 넓어지며, 감도 또한 어느 정도 증대시킬 수 있음을 알 수 있었다.

그림 9(a)는 기판온도를 다르게 하여 제조한 PbPc 막의 1ppm 농도의  $\text{NO}_2$  가스 주입시 응답시간의 변화를 동작온도에 따라 조사한 것이다. 전반적으로 동작온도가 증가할수록 응답시간은 줄어들었는데, 190°C 까지는 급격히 감소하다가 그 이상에서는 포화됐다. 그림 7과 8의 결과와 비교해 보면, 막 제조시 기판온도가 증가할수록 응답특성은 좋아지고, 반면 감도는 감소함을 알 수 있었다. 막 형성시 기판온도는 강한 흡착자리와 같은 응답특성의 저해요인을 부분적으로 제거시켜 응답특성이 개선되고, 한편 결정성장에 따라 흡착자리가 감소함으로써 감도는 오히려 줄어드는 것으로 추측된다. S-70C의 경우 응답시간은 약 24초였다. 그림 9(b)는 여러가지 PbPc막의 응답 특성곡선을 보여준다. 이 때 동작온도와  $\text{NO}_2$  농도는 각각 190°C와 1 ppm으로 하였고, 정확한 응답시간의 계산과 비교를 위하여 데이터수집 시스템을 사용하여 4개의 소자를 동시에 측정하였다. 응답시간은 포화 감도치의 90% 도달시간으로 하였다.

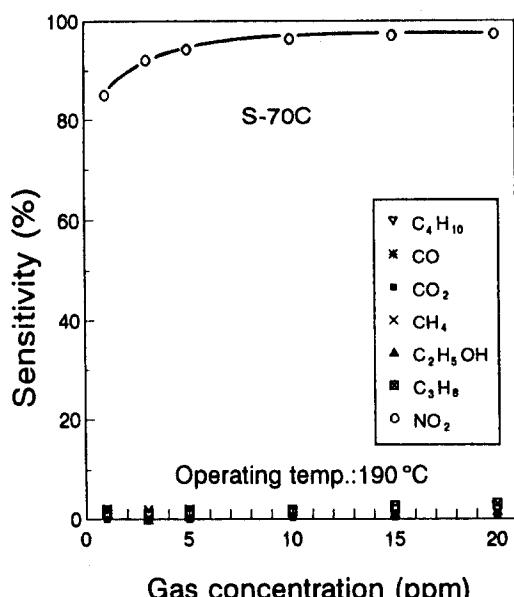


그림 10. S-70C의 여러가지 가스에 대한 감도(동작온도: 190°C)

- Fig. 10. Sensitivity of the S-70C for various gases (operating temp.: 190°C).

그림 10은 여러가지 가스에 대한 S-70C의 감도를 동작온도를 190°C에서 조사한 것이다.  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  등의 가스에는 거의 감도를 나타내지 않았으며, 오로지  $\text{NO}_2$  가스에만 높은 감도를 나타내어 선택성이 아주 우수한 것을 알 수 있었다. 이것은  $\text{NO}_2$  가스는 산화성 가스이지만 나머지 가스는 전부 환원성 가스이기 때문으로 생각된다. 진공 승화법으로 형성된 PbPc막은  $\text{NO}_2$ 와 같은 강한 전자 수용성 가스에만 민감한 반응을 나타냄을 알 수 있었다.

그림 11은 S-70C의 장기안정도 특성을 동작온도 190°C,  $\text{NO}_2$  가스농도 1ppm에서 60일간 조사한 것이다. 거의 일정한 값을 유지하며 안정된 특성을 나타내어 장기 안정도 또한 우수함을 알 수 있었다.

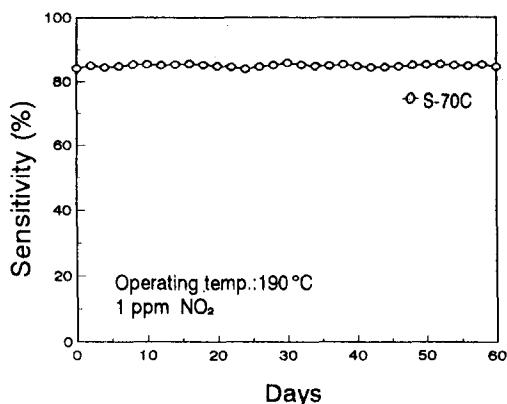


그림 11. S-70C의 장기안정도 (동작온도: 190°C, 1ppm  $\text{NO}_2$ )

Fig. 11. Long term stability for the S-70C (operating temp.: 190°C, 1ppm  $\text{NO}_2$ ).

#### IV. 결 론

여러가지 프탈로시아닌 ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ,  $\text{CoPc}$ ,  $\text{CuPc}$  및  $\text{PbPc}$  등)의 박막을 형성하고 이들의 열적특성 및  $\text{NO}_2$  가스에 대한 감응특성을 조사하였다.  $\text{NO}_2$ 에 대한 감응특성의 측정결과 이들 중 PbPc가 가장 높은 감도로 나타내었으며 최적 동작온도는 약 190°C였다. 박막 형성시 기판의 온도로 상온~200°C 사이에서 여러가지로 달리하여 얻은 시편의 감응특성을 비교·분석하였다. 막 형성시 기판온도를 70°C로 유지하고 동작온도를 190°C로 하였을 때  $\text{NO}_2$  가스 1 ppm에 대해 약

85%의 감도로 나타내었으며 응답시간은 약 24 초였다.  $\text{NO}_2$ 에 대해 뛰어난 선택성을 나타냈으며 장기 안정도 특성 또한 우수한 특성을 나타내어 환경 측정용  $\text{NO}_x$  센서로서의 실용가능성을 보여 주었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] T. Takeuchi and K. Satake, "Semiconductor  $\text{NO}_x$  sensors for exhaust monitoring", *Chemical Sensor Technology* Vol. 5, pp. 47-64, 1993.
- [2] A. Heilmann, V. Lantto, M. Müller and C. Hamann, " $\text{NO}_2$  monitoring as an air pollutant using lead phthalocyanine thin film sensors", *Sensors and Actuators B*, Vol. 7, pp. 552-525, 1992.
- [3] K. Satake, A. Kobayashi, T. Inoue, T. Nakahara and T. Takeuchi, " $\text{NO}_x$  sensors for exhaust monitoring", *Proc. of the third Int. Meet. on Chemical Sensors*, pp. 334- 337, 1990.
- [4] G. Hötzl and W. Weppner, "Potentiometric gas sensors based on fastsolid electrolytes", *Sensors and Actuators*, vol.12, pp. 449-453, 1987.
- [5] Y. Sadaoka, N. Yamazoe and T. Seiyama, "A gas sensor using thin films of phthalocyanine", *Denki Kagaku*, Vol. 46, No. 11, pp.597-602, 1978.
- [6] B. Bott and T. A. Jones, "A highly sensitive  $\text{NO}_2$  sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films", *Sensors and Actuators*, Vol. 5, pp.43-52, 1984.
- [7] T. A. Jones and B. Bott, "High temperature intermittent operation of  $\text{NO}_2$  sensors based on phthalocyanine thick films", *Proc. of the 2nd Int. Meet. on Chemical Sensors*, Bordeaux, pp.167-170, 1986.
- [8] T. A. Jones, B. Bott and S. C. Thorpe, Fast esponse metal phthalocyanine-based gas sensors", *Sensors and Actuators*, Vol. 17, pp.467-474, 1989.

- [9] J. D. Wright, "Gas Adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties". *Progress in Surface Science*, Vol. 31, pp.1-60, 1989.
- [10] K. Ukei, "Lead phthalocyanine". *Acta Cryst.*, B29, pp.2290-2292, 1973.
- [11] Y. Iyechka, K. Yakushi, I. Ikemoto and H. Kuroda, "Structure of lead phthalocyanine (triclinic form)", *Acta Cryst.*, B38, pp.766-770, 1982.
- [12] R. A. Collins and A. Belghachi, "Structural properties of lead phthalocyanine thin films". *Material letters*, vol. 8, pp.349-352, 1989.

## 저자소개

田 春 培(正會員)

1960년 6월 24일생 1983년 경북대학교 전자공학과  
공학사. 1990년 2월 동대학원 대학원 공학석사.  
1995년 2월 동대학원 공학박사. 1990년 - 현재 연암  
공업전문대학 전자과 조교수. 주관심분야는 Sensor  
material 및 Smart sensor에 관한 연구 등임.

朴 孝 德(正會員) 第29卷 A編 3號 參照

현재 한국전자부품 종합연구소 센서  
기기 연구실 선임연구원

李 德 東(正會員) 第29卷 A編 3號 參照

현재 경북대학교 전자공학과 교수