

증착방법에 따른 NO_x가스 감지용 WO₃박막센서의 특성 변화 연구

김태송 · 김용범* · 유광수** · 성기숙* · 정형진

한국과학기술연구원 세라믹스부

*(주)우영 기술연구소

**서울시립대학교

(1997년 2월 18일 접수)

The Sensing Characteristics of WO₃ Thin Films for NO_x Gas Detection with the Change of Deposition Methods

Tae Song Kim, Yong Bum Kim*, Kwang Soo Yoo**, Ki Suk Sung* and Hyung Jin Jung

Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

*Woo Young Co. LTD, R&D Center

**Dept. of Materials Science and Engineering, Seoul City University

(Received February 18, 1997)

요 약

센싱감도가 크고 응답특성이 빠른 우수한 전기적 특성을 갖는 WO₃박막을 NO_x센서의 감지막으로 사용하기 위하여 WO₃박막의 제조 방법 및 그에 따른 NO_x가스 센싱 특성의 변화에 대하여 연구하였다. 증착 방법은 진공증착법과 스퍼터링법을 사용하였으며 그에 따른 WO₃ 박막의 표면 형상의 변화를 주사 전자현미경으로 관찰하였고, 박막의 결정성 및 배향의 변화를 X선 회절 분석방법(XRD)으로 분석하였다. 5 ppm의 NO₂가스에 대한 감도측정결과 스퍼터링법에 의하여 증착한 감지막의 경우 감도가 113정도인데 반하여 진공증착법에 의하여 증착한 박막의 경우 약 93정도의 값을 보여 약 20정도 스퍼터링법으로 증착한 박막이 우수하였으며 감도 측정후 회복속도도 다소 우위를 보였다.

ABSTRACT

In order to apply WO₃ thin films to the semiconducting NO_x gas sensors as a sensing material, which have been expected to show good electrical properties, such as large sensitivity, rapid responsibility, and high selectivity, the fabrication method and their sensing characteristics were studied. The variations of surface morphologies, crystallographic orientations and crystallinity with the WO₃ thin film growing methods-thermal evaporation and DC sputtering methods were investigated by using scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffraction(XRD) analysis. As a result of sensitivity(R_{gas}/R_{air}) measurements for the 5 ppm NO₂ test gas, the sensitivity values were 113 for the sputtered films and 93 for the evaporated films. It was also observed that the recovery rate of a sensing signal after measuring sensitivity was faster in the sputtered films than in the evaporated films.

Key words : WO₃ films, NO_x sensor, Evaporation, Sputtering, Gas sensor

1. 서 론

질소산화물가스인 NO_x(NO 또는 NO₂)는 광화학 반응에 의하여 오존(O₃)을 생성하기 때문에 대도시 스모그의 원인이 되고 있으며, 또한 산성비의 원인으로 생태계 파괴의 주범으로 알려져 있다.¹⁾ 이러한 질소산화물 가스는 과거에 공장 폐가스나, 가정용 난방기구 등

이 그 발생의 주 원인이었다. 그러나 자동차 보유대수가 급증하면서 자동차가 화석연료를 사용하는 최대의 내연기관으로 대두 됨에따라 자동차 배출가스가 질소산화물 발생의 주된 원인으로 되고 있다. 지금까지 NO_x센서는 고체전해질을 이용한 전기화학센서²⁾, YBa₂Cu₃O_{7- δ} 박막을 이용한 초전도체센서³⁾, 산화물 반도체 박막이나⁴⁾ 프탈로시아닌(Phthalocyanne)같은

유기물 반도체를⁵⁾ 사용하여 SAW특성을 이용한 센서, SnO₂, ZnO, WO₃, TiO₂⁶⁻⁹⁾ 등 반도체 산화물을 이용한 반도체식 센서 등이 발표된 바 있다. 이중 산화물 반도체 센서는 표면에 가스흡착시 전기전도도 변화가 발생한다는 점을 이용한 것으로, Pb-프탈로시아닌을 이용한 센서보다 ppb레벨에 이르기 까지 측정할 수 있는 정밀성은 떨어지지만 고온에서 견딜수 있어 ppm레벨의 보일러나, 자동차 등의 배출가스 측정이나 피드백 콘트롤(feed-back control)과 같은 용도의 센서에 응용할 수 있어 많은 관심을 끌고 있다. 이들 산화물 반도체를 이용한 반도체식 NO_x센서는 미국 제네럴 모터의 Chang¹⁰⁾ 등이 SnO₂를 이용한 센서형태를 제안한 이래로 수 많은 연구가 이루어져 오고 있다. Sberveglieri^{11,12)} 등은 Al, In, Cd 등을 금속 원소 또는 산화물 상태로 SnO₂박막에 첨가하여 질소산화물 가스에 대한 센서로서 연구를 수행하였다. 박막형은 아니지만 T. Ishihara¹³⁾ 등은 CoO-In₂O₃를 이용하여 질소산화물 가스의 변화에 따라 정전용량의 변화를 이용한 형태의 센서를 발표하기도 하였다. N. Miura¹⁴⁾ 등은 안정화 지르코니아 지지부에 감지막으로 CdMn₂O₄물질을 사용하고 센싱 전극으로 산화물을 이용하여 mixed potential type의 NO_x센서를 발표하였다. 일본의 N. Yamazoe^{15,16)} 그룹에서 벌크형태이지만 WO₃산화물을 처음 NO_x센서의 감지물질로 이용한 이래로, NO_x센서의 감지물질로서 WO₃산화물은 감도(sensitivity)가 커서 지금까지 연구된 반도체 금속산화물을 응용한 NO_x 감지물질 가운데 농도가 상대적으로 높은 배기가스 이외에 공기중에 잔존하는 NO_x(ppb 레벨)를 감지할수 있을 가능성이 높은 물질로 알려져 있다.¹⁷⁾ 이들 WO₃산화물 박막을 진공증착법에 의하여 감지막을 제조하고, 자체 발열장치를 부착한 실질적인 센서로서의 응용을 위한 초기 연구결과에 대하여 기보고 한 바 있다.¹⁸⁾ 기보고된 논문에서는 연마된 알루미늄 기판위에 감지막 및 전극을 증착하였으며, 특히 백금전극을 스파터링법으로 증착시킨후 화학식각법에 의한 패터닝을 통하여 소자화 한 것이다.

본 연구에서는 기 보고된 방법과 달리 보다 경제적인 스크린 프린팅법에 의하여 전극을 형성하였고, 기판도 연마된 것을 사용할 필요가 더 이상 없어, 보다 값이 싼 연마되지 않은 기판을 사용하였다. 이 기판위에 앞서 언급한 NO_x가스에 대한 감도가 우수한 것으로 알려진 WO₃막을 반도체식 NO_x센서의 감지막으로 사용한 NO_x센서를 제조하였다. 이때 감지막인 WO₃막을 증착하기 위한 방법으로 진공증착법과 스파터링법을 사용하였으며 이들 증착방법에 따른 증착막의 구조적 전기적 특성변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 센서 제조

본 연구에서 제조한 반도체식 박막형 NO_x센서는 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 앞,뒷면 공정을 거쳐 제조한 것이다. 즉 5×10 mm크기의 알루미늄 기판 앞면에 백금 후막을 스크린 프린팅하여 입힌후 800°C에서 열처리 하여 전극을 형성하고 그 위에 열증착법과 D.C. sputtering법으로 상온에서 WO₃ 및 W막을 최종두께가 2 μm이 되도록 증착하였다. 열 증착은 99.99%의 WO₃분말을 성형한후 어느정도의 강도를 갖도록 800°C의 온도에서 10분간 소성하여 적당한 크기의 bar를 만든후, Mo boat위에서 전류를 200 amp정도 인가하여 증발시켰다. 이때 증착속도는 40-50 Å/sec. 였으며, 챔버 내부의 진공도는 2×10⁻⁵ torr로 유지하였다. 또한 스파터링법에 의한 증착중 사용한 W타겟은 직경 4인치, 두께 1/4인치 였으며 순도 99.9%의 금속이었다. 1×10⁻⁶ torr의 기본 진공에 도달할 때 까지 진공을 뽑은후 산소와 아르곤의 비를 9:1이 되도록 유지하면서 챔버내로 유입시켜 1×10⁻² torr의 진공하에서 플라즈마를 발생시켜 증착하였으며, 증착속도는 5.5 Å/sec.이었다. 상세한 증착조건은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 증착후 텀스텐 막의 산화 및 결정성 증진을 위하여 공기중에서 500-800°C의 온도 범위에서 4시간 동안 후 열처리 하였다. 알루미늄 기판의 뒷면에는 후막 히터를 설치하여 센서의 센싱특성을 최대로 발휘할 수 있도록 앞면의 감지막을 가열시키는 역할을 한다. 후막 히터는 Pt/Au 페이스트(Ferro Co)를 이용하여 패턴모양에 따라 실크스크린 프린팅법으로 입힌후 850°C의 온도에서 10분간 열처리하여 제조하였다. 그

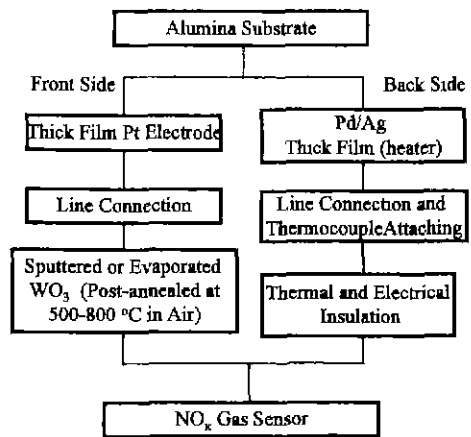


Fig. 1. Schematic diagram of NO_x sensor fabrication process.

Table 1. Summary of Deposition Condition

	Sputtering Process	Evaporation Process
Deposition Source	99.9% 4" W Metal Target	99.99% WO ₃ Pellet
Base Pressure	1×10 ⁻⁶ torr	2.5×10 ⁻⁵ torr
Deposition Pressure	1×10 ⁻² torr	-
Deposition Environment	90%Ar : 10%O ₂	-
Deposition Rate	5.5 Å/sec.	40-50 Å/sec.
Substrate Temperature	Room Temperature	Room Temperature
Annealing Temperature	500-800°C	500-800°C

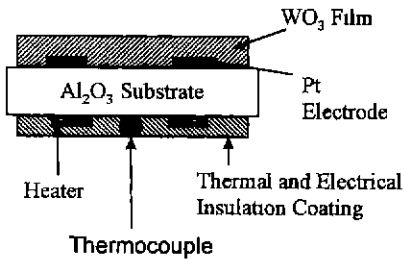


Fig. 2. Cross sectional view of NO_x sensor structure.

리고 센싱막의 정확한 온도를 읽기 위하여 히터의 중앙에 미세 K-type 열전대를 부착하였다. 이와 같은 복잡한 공정을 거쳐 제조한 센서의 단면을 Fig. 2에 나타내었다.

2.2. 특성측정

진공증착법과 스퍼터링법에 의하여 센서에 입혀진 감지막의 결정성이나 배향을 열처리 온도에 따라 조사하기 위하여 X선 회절분석(Philips)을 수행하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 감지막의 표면 형상을 조사였다. 가스 감도등 전기적특성은 235×180×210 mm크기의 밀폐된 테스트박스에 측정하려는 센서를 넣고 주사기를 이용하여 정밀한 양의 시험 가스를 포집하여 주입하는 단속주입법을 이용하여 측정하였다. 이때 센서에 자체적으로 장착된 히터에 약 5V 내외의 d.c 전압을 가하여 100-300°C의 온도범위에 원하는 측정온도에 도달할때까지 자동 조절하여 정확히 유지되도록 하였다. 가스 감도측정시 사용된 감지방법은 전압검출법으로, 이 방법은 센서에 직열로 연결된 부하저항을 사용하여, 센서의 저항이 변화하면 부하저항에 걸리는 전압이 변화하므로 이 부하저항에 나타나는 전압변화를 읽는 것이다. 이러한 전압변화로부터 센서의 저항을 계산해 내는데, 이때 기준이 되는 값으로서 공기중에서 측정된 센서의 저항(R_{air})과 측정가스 존재하에서 측정 계산된 저항값(R_{gas})의 비율 감도로 나타내게 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막의 결정학적 구조 및 미세 표면구조의 변화

질소산화물 감지용 센서의 감지막으로 사용되고 있는 WO₃박막의 증착방법에 따른 배향변화를 조사하기 위하여 알루미늄 기판 위에 두께 약 2 μm의 WO₃막을 진공 증착법과 스퍼터링법에 의하여 증착시킨 후, 열처리 온도 변화에 따른 XRD피크 변화를 Fig. 3 (a)와 (b)에 나타내었다. 상온에서 증착한 as-grown박막의 경우 진공 증착법에 의하여 증착한 박막은 기판 피크 이외에 결정성을 보이는 어떠한 피크도 관찰되지 않는다. 반면에 스퍼터링법에 의하여 증착한 박막의 경우 2θ=40도 근처에서 폭이 넓은 W(110)피크가 관찰되어진다. 이는 스퍼터링법에 의하여 증착중 플라즈마 발생에 의한 기판의 간접가열 효과와 스퍼터링시 알곤 입자의 충돌에 의한 기판으로부터 떨어져 나온 W입자의 운동에너지가 커어느정도의 규칙적인 원자 배열을 이루었음을 의미한다. 특히 피크의 폭이 넓은 점은 원자의 결정성이 부족하여 국부적인 규칙배열을 이루고 있거나 혹은 증착물의 입경(grain size)이 작기 때문이라는 것을 시사하고 있다. 열처리 온도가 500°C에서 800°C까지 변화 됨에 따라 진공증착법에 의하여 증착한 막과 스퍼터링법에 의하여 증착한 막의 결정화 양상이 다름을 알 수 있다. 즉 진공증착법의 경우 열처리 온도를 500°C로 증가시켰을 때부터 WO₃ triclinic상의 (001),(020),(200) 배향의 피크가 매우 날카롭게 형성되어진후 열처리 온도를 800°C까지 증가시켜도 피크의 높이의 증가 이외에 별반 변화가 관찰되지 않는다. 반면에 스퍼터링법에 의하여 증착한 박막의 경우 열처리 온도의 증가에 따라 (001) 배향의 피크만이 크게 성장하여 이 방향으로 우선배향이 이루어짐을 알 수 있으며, 점차 피크의 폭이 줄어들고 피크의 위치가 오른쪽으로 이동함으로써 결정성의 증진이 이루어 지고 있음과 아울러 결정립의 크기도 증가하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 한가지 언급해야 할 사항은 WO₃의 결정구조는 triclinic상과 orthorhombic상 2가지가 거의 비슷한 각도에 피크를 가지고

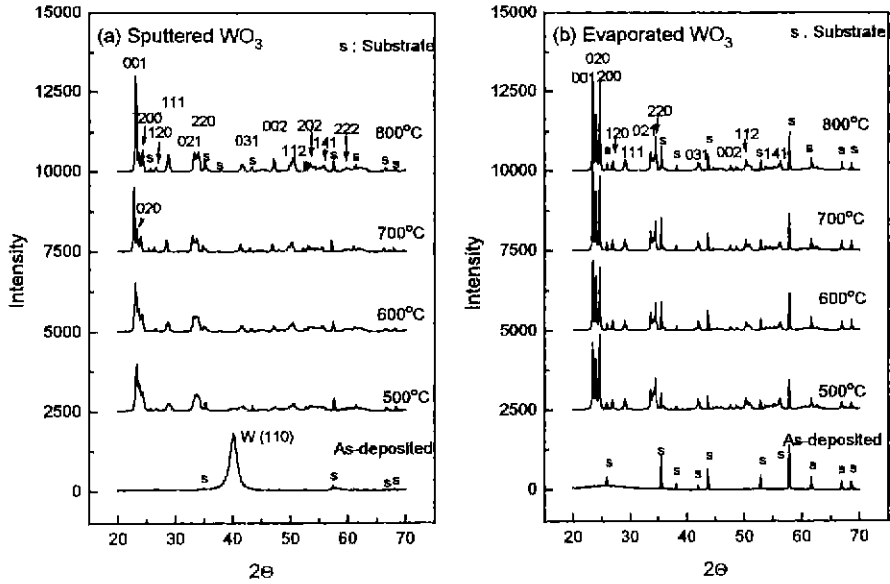


Fig. 3. XRD diffraction patterns for the (a) sputtered (b) evaporated WO_3 thin films on alumina substrate with the variation of annealing temperature (500-800°C).

존재하기 때문에 기판의 영향을 받아 구조가 약간씩 변형되어 있는 박막의 경우에는 정확히 그 구조를 구별하기가 어렵다. 또한 orthorhombic상의 경우 주 피크가 (001), triclinic의 경우 (200)으로 스파터링법에 의하여 증착한 막의 경우는 우선배향이 (001)쪽으로 일어난 것이 아니라 자체가 orthorhombic상으로 이루어진 것으로 그리고 진공증착법에 의하여 증착한 막의 경우에는 triclinic과 orthorhombic상이 혼재되어 있는 것으로 설명할 수도 있다는 것을 간과할 수는 없다.

이들 각각의 증착 방법에 따라 증착된 막을 600°C의 온도에서 열처리한 후 표면 미세구조를 주사 전자 현미경으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 4(a)와 (b)에 나타내었다. 진공증착법에 의하여 증착된 막의 표면은 매끈하고 깨끗한 형상을 하고 있으며 입자(grain)의 모양이 뚜렷하지는 않으나 약 1-5 μm 의 크기의 커다란 입자들로 분포되어 있음이 관찰된다. 이와는 달리 Fig. 4(a)에 나타낸 바와 같이 스파터링법으로 증착된 WO_3 박막의 표면은 5-10 μm 내외의 덩어리들로 이루어져 있으며 표면의 거칠기가 보다 심하다. 이들 개개의 덩어리들의 모양을 자세히 관찰하기 위하여 보다 고배율로 상온증착한 막과 800°C의 온도에서 열처리한 막의 표면을 비교 조사하여 Fig. 5(a)와 (b)에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 이들 스파터링법에 의하여 증착한 막의 표면의 덩어리들은 개개의 작은 입자들로 이루어져 있다. 이들 미소입자는 열처리 온도가 증가함에 따라 커지게 되며, 앞에서 측정된 XRD결과에서 처럼 열처리 온도의 증

요약화되지

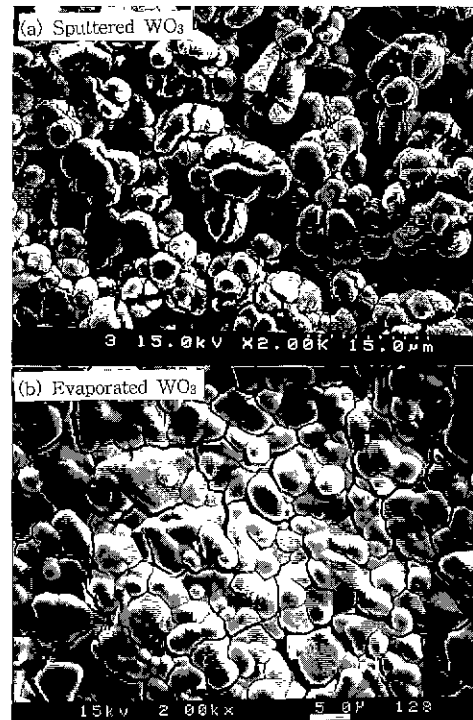


Fig. 4. SEM surface micrographs of (a) sputtered (b) evaporated WO_3 thin films

가에 따라 WO_3 박막의 XRD피크 강도의 증가 및 피크 폭이 감소하는 주된 원인이 이들 입자의 크기 증가에 기인한

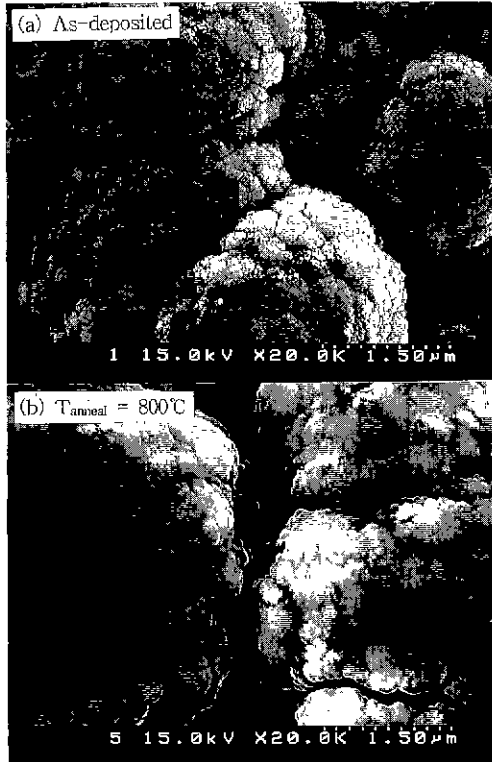


Fig. 5. Magnified images of (a) as-deposited (b) annealed (800°C) WO₃ thin films on alumina substrate by using rf magnetron sputtering method.

다는 것을 보여주고 있다. 스파터링법에 의하여 증착한 막에 비하여 진공증착한 막의 표면에 크랙들의 발생이 훨씬 크며, 이는 막의 표면구조에서도 알 수 있듯이 진공증착법에 의하여 증착한 막이 훨씬 치밀하기 때문에 열처리 중 기관과 WO₃막의 열팽창계수 차이뿐만 아니라 막 자체에 인장응력이 걸려 발생한 것이 아닌가 사료된다. 또한 보다 고 진공분위기하에서 증착하므로 충분한 산화가 일어나지 않은 상태에서 열처리와 더불어 진행된 산화에 의한 부피의 증가때문에 크랙의 발생가능성도 간과할 수 없다. 그러나 as-grown막과 열처리 후의 증착막사이에 뚜렷한 두께 증가는 관찰되지 않아 전자의 역할이 주된 원인으로 여겨진다.

3.2. 센싱특성변화

본 연구에서 반도체식 NO_x가스센서로서 진공증착법과 스파터링법으로 상온 증착한후 600°C의 온도에 후열처리한 WO₃박막을 감지막으로 하고 있는 센서 모듈에 대하여, NO, NO₂가스를 테스트 가스로 사용하여 1-5 ppm범위에서 가스농도를 변화시키면서 감도변화를 측정하였다. 감도측정에 요구되는 최적의 온도를 조사하기 위하여 센서의 뒷면에 설치된 후막형 히터를 이용 100, 200, 300°C로 감지막 온도를 변화시켰으며, 그 결과를 Fig. 6 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 진공증착법이나 또는 스파터링법에 의하여 증착한 WO₃감지막 모두 NO, NO₂가스에 대한 감도값의 변화 양상은 유사하다. 센싱 막의 온도가 200°C일 때 가장 감도가 좋았으며,

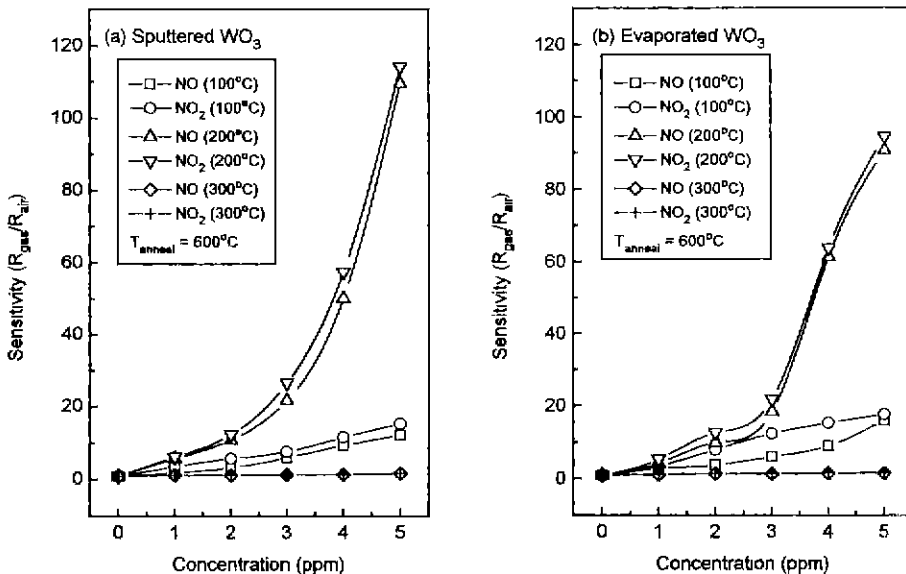


Fig. 6. Gas sensing characteristics of the WO₃ thin film gas sensor annealed at 600°C as a function of NO and NO₂ concentration.

300°C로 상승시킬 경우 감도가 뚜렷이 저조한 질소산화물 가스 양의 변화에 대하여 거의 변화를 보이지 않는다. 이처럼 과도한 온도에서의 센서의 감도가 감소함은 감지막 표면에 가스와의 전자의 수송을 발생하기 위한 가스의 흡착이 일어나야 하는데 이러한 흡착보다는 가스의 탈착현상이 주로 일어나기 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 기 보고된 논문¹⁸⁾에 발표된 최적의 온도보다 100°C정도 차이가 나지만 전체적인 변화양상은 똑같다. 이는 기판위에 가스의 감도를 측정하는 전극의 형성 방법 변화나 혹은 기판의 가열온도를 측정하기 위한 열전대의 부착 방법에 따라 측정값의 변화가 발생하였기 때문으로 여겨진다. 센싱막의 온도를 200°C로 유지하고 1-5 ppm의 질소산화물 가스량 변화에 대한 감도변화양상을 살펴보면 2 ppm까지 거의 직선성을 유지하다가 약 3 ppm부터 급격히 증가하는 양상을 보인다. 5 ppm의 NO₂가스에 대하여 진공증착법에 의하여 증착한 센서는 감도가 약 93정도인데 반하여 스퍼터링법에 의하여 증착한 감지막에 대하여는 약 113정도를 보여 약 20%정도 스퍼터링 방법에 의하여 WO₃센싱막을 증착할 경우 감도의 향상을 가져올 수 있음을 알 수 있다. 이는 앞절의 미세구조 사진에서도 나타나 있는 바와 같이 진공증착법에 의하여 증착한 박막보다 스퍼터링법에 의하여 증착한 박막의 입자들이 보다 작으며 커다란 덩어리들 사이에 미세 입자들로 이루어져 분포함으로써 측정가스와 박막사이에 전자의 수송이 쉽게 일어날 수 있는 입계의 상대적인 양이 커지기 때문으로 사료된다. 전체적으로 1-5 ppm의 NO가스에 대한 감도 변화 양상도 NO₂가스와 유사하나 감도면에서는 약간씩 떨어진다.

Fig. 7은 진공증착법과 스퍼터링 방법에 의하여 증착한 WO₃박막을 감지막으로 사용한 NO_x센서의 NO₂가스에 대한 감도측정후 가스를 제거하였을 때 회복되는 정도를 나타낸 것이다. 5 ppm의 NO₂가스를 주입시키고 약 30초경과 후 가스를 제거하였을 때 원래의 공기중에 있을 때의 값으로 회복하는데 걸리는 시간을 측정함으로써 스퍼터링법에 의하여 증착한 막이 진공증착법에 의하여 증착한 막보다 훨씬 회복속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. 이러한 회복정도는 NO_x센서로 사용할 때 단위시간당 센싱횟수를 제한하는 척도가 될 수 있으므로 회복시간이 짧을수록 유리하다. 진공증착법에 의하여 증착한 WO₃막에 비하여 스퍼터링법에 의하여 증착한 WO₃감지막이 보다 빠른 회복 특성을 보임은 앞절의 표면 미세구조 사진에 나타난 바와 같이 진공증착법에 의하여 증착한 박막에 비하여 스퍼터링법에 의하여 증착한 박막의 미세 입계들이 훨씬 많이 분포되어 있어 주입된 NO_x가스와 표면반응할 수 있는 확률이 훨씬 높아 감도뿐 아니라 응답특성이 빨라진 것으로 생각된다. 아

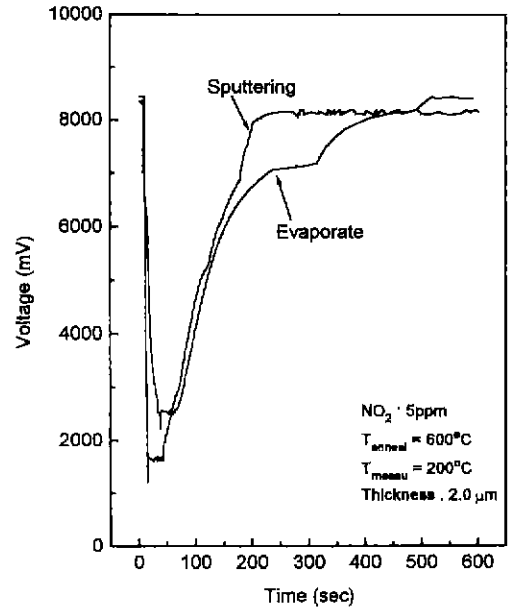


Fig. 7. NO₂ gas response time characteristics of the sputtered and evaporated WO₃ thin films.

울러 진공증착법에 의하여 증착한 막의 표면에 발생한 무수한 크랙들에 트랩되어 있던 측정 가스들의 방출이 원활하지 않은 것도 하나의 원인으로 여겨진다.

4. 결 론

반도체식 가스센서의 일종인 WO₃박막을 이용한 NO_x센서를 제조하는데 있어서 약 2 μm정도 두께의 감지막을 증착하기 위한 증착방법 중 진공증착법과 DC스퍼터링법을 이용한 증착막의 특성을 비교하였다. 그 결과 감도가 진공증착법에 의하여 증착한 박막보다 스퍼터링법에 의하여 증착한 박막이 우수하였으며 이는 증착중 형성된 막의 형상이나 결정성이 스퍼터링법에 의하여 증착한 막이 보다 NO_x가스와 감지막사이에 반응이 쉽게 일어날 수 있는 조건을 만족시키기 때문으로 여겨진다. 이와 같은 양상은 감지막의 응답 특성 시험결과에서도 비슷한 양상을 보여 증착중 형성된 막의 표면형상이나 구조가 센서의 특성에 상당한 영향을 미침을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과기처 선도기술개발 사업 중 정보·전자 에너지 첨단 소재기술 개발 사업의 하나로 수행된 것으로서 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. 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).
2. 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).
3. S. Kudo, H. Honishi, T. Matsumoto and M. Ippomatsu, "NO_x Sensor using YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films," *Sensors and Actuators B*, **23**, 219-222 (1995).
4. V.I. Anisimkin, M. Penza, A. Valentini, F. Quaranta and L. Vasanelli, "Detection of Combustible Gases by means of a ZnO-on-Si Surface Acoustic Wave (SAW) Delay Line," *Sensors and Actuators B*, **23**, 197-201 (1995).
5. K. Moriya, H. Enomoto and Y. Nakamura, "Characteristics of the Substituted Metal Phthalocyanine NO₂ Sensor," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 412-415 (1993).
6. I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, M. C. Horrillo, J. Getino, J. Rino and J. A. Agapito, "The Effect of Additives in Tin Oxide in the Sensitivity and Selectivity to NO_x and CO," *Sensors and Actuators B*, **26-27**, 19-23 (1995).
7. 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).
8. T. Ishihara, S. Sato and Y. Takita, "New Type NO_x Sensor Based on Capacitance Change," *Jpn. Chemical Sensors*, **9**(Supplement B), 143-156 (1993).
9. K. Satake, A. Katayama, H. Ohkoshi, T. Nakahara and T. Takekuchi, "Titania NO_x Sensors for Exhaust Monitoring," *Sensors and Actuators B*, **20**, 111-117 (1994).
10. S. C. Chang, "Thin Film Semiconductor NO_x Sensor," *IEEE Trans, Electron Devices*, **ED-26**, 1875-1889 (1979).
11. G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, V. Lantto, H. Torvela, P. Romppainen and S. Leppavuori, "Response to Nitric oxide of Thin film and Thick SnO₂ Films Containing Trivalent Additives," *Sensor and Actuators B*, **1**, 79-82 (1990).
12. G. Sberveglieri, S. Groppelli and P. Nelli, "Highly Sensitive and Selective NO_x and NO₂ Sensor Based on Cd-doped SnO₂ Thin Films," *Sensor and Actuators B*, **4**, 457-461 (1991).
13. T. Ishihara, H. Fujita, S. Sato, T. Fukushima, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Mixed Oxide of CoO-In₂O₃ As a Capacitive Nitric Oxide Sensor," pp 167-170, in *Electroceramics V*, Book 2 edited by J. L. Baptista, J. A. Labrincha, and P. M. Vilarinho, Artes Graficase Servios de Pre-Press, Portugal, 1996.
14. N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, H. Kurosawa, and M. Hasei, "Mixed Potential Type NO_x Sensor Based on Stabilized Zirconia and Oxide Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 232-235 (1996).
15. M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Tungsten-Oxide Based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO₂," *Chemistry Lett.*, 1611-1614 (1991).
16. M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Tungsten-Oxide Based Semiconductor Sensor for Detection of Nitrogen Oxides in Combustion Exhaust," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 619-620 (1993).
17. 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.
18. 유광수, 김태송, 정형진, "WO₃를 이용한 NO_x센서의 제조 및 가스감도 특성," *요업학회지*, **32**(12), 1369-1376 (1995).