

MgCr₂O₄계 박막 습도센서의 감습 특성

편영미 · 김태송* · 유광수

서울시립대학교 재료공학과, *한국과학기술원 박막기술연구센터
(2000년 1월 29일 접수)

Humidity-Sensitive Characteristics of MgCr₂O₄-Based Thin-Film Humidity Sensors

Young Mi Pyun, Tae Song Kim* and Kwang Soo Yoo

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

*Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received January 29, 2000)

초 톡

MgCr₂O₄를 모물질로 하고 TiO₂, ZrO₂, CeO₂를 각각 첨가제로 한 감습재료를 저항 가열식 진공증착기를 이용해 알루미나 기판 위에 박막으로 증착하여 박막 습도센서를 제작하였다. 박막 입자의 크기는 약 2 μm이었으며, 다공성 미세구조를 나타내었다. 상대습도가 증가함에 따라 센서의 저항은 선형적으로 감소하였으며, MgCr₂O₄-TiO₂ 조성의 센서가 감습 특성(선형성)이 가장 양호하였다.

ABSTRACT

Thin-film humidity sensor which TiO₂, ZrO₂, or CeO₂ was added to MgCr₂O₄-based materials, respectively, were fabricated on the alumina substrate by using a resistive-heating evaporator. Thin films were approximately 2 μm in grain size and showed porous microstructures. The resistance of the sensor decreased with increasing the relative humidity and the MgCr₂O₄-TiO₂ sensor had the best humidity-sensing characteristics (linearity in relative humidity versus resistance).

Key words : MgCr₂O₄, Humidity sensor, Thin films

1. 서 론

센서(Sensor)는 인간의 감각기관을 대행하여 그 기능을 보완하는 것으로, 가정용, 산업용, 자동차용, 의료용, 환경용, 군사용 등 그 응용범위가 널로 확대되고 있다.¹⁻³⁾ 최근 대도시 대기오염의 주범은 과거의 공장매연과 난방연료와 같은 고정배출원에서 자동차와 같은 이동배출원으로 바뀌었는데, 자동차 배기ガ스로 배출되는 유독ガ스로는 미연소 탄화수소(CH_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 등이 있으며, 그 중에서도 NO_x는 그 자체로도 인체에 매우 유독하며(미국 안전기준: NO₂ 3 ppm, NO 25 ppm이하),⁴⁾ 광화학반응으로 오존을 생성시켜 여름철 스모그 현상, 지구의 온난화 및 산성비의 원인을 제공하기도 한다.⁵⁾ 자동차용 NO_x 센서로 가장 유망한 것은 감도가 좋고 제조가 용이하며 값이 싸고 구조가 간단한 WO₃를 이용한 n형 산화물 반도체 센서⁶⁻⁸⁾인데, 반도체식 NO_x 센서의 특징은 환원성 가스에 대한 감도는 거의 나타나지 않으나 습도에 영향을 많이 받아 습도가 많을 때에는 정밀한 NO_x의 농도를 감지하지 못하는 단점이 있다. 이 경우에 습도센서를 함께 부착하여 습도의 영

향을 보정하면 정확한 NO_x 농도를 감지할 수 있다

습도센서는 최근들어 마이크로 컴퓨터 기술의 발전과 더불어 산업공정의 자동화를 위한 공조시스템에 온도센서, 가스센서와 함께 핵심부품으로 등장하였다. 습도센서는 습도를 정밀하게 측정하기 위하여, 습도를 제어하기 위하여, 또는 자연의 대기중에서는 거의 나타나지 않는 낮은 습도나 고온 기체중의 습도를 측정·제어하는데 필요하다. 습도센서는 주로 분위기중 습분(濕分)의 흡·탈착에 의한 전기적 성질의 변화를 이용하는 것으로 항상 대기의 분위기에 노출되어 있다. 따라서, 분위기 중의 성분과 센서소자(감습재료) 사이에서 복잡다기한 변화를 받기 쉬우며, 센서의 성능 열화를 가져오는 경우도 있다.⁹⁻¹¹⁾

습도센서는 사용재료의 종류에 따라 세라믹 습도센서, 고분자 습도센서, 전해질 습도센서 등으로 대별되는데, 그 중 다공성 세라믹스를 이용한 습도센서가 수명과 재현성을 위한 성질인 우수한 기계적 특성과 강한 내화학성으로 인해 습도 감지 소자의 대표로서 자리잡아왔다.¹²⁾ 지금까지 보고된 대표적인 세라믹 습도센서로는 ErO₂계, TiO₂계, SnO₂계, ZnO계 등의 단일산화물형과 La_{1-x}Sr_xFeO₃(0<x<0.1) 등의

perovskite 구조의 산화물형, 그리고 $MgFe_2O_4$ 나 $MgCr_2O_4$ 등의 spinel형 등의 다공질 세라믹스로서, 수증기의 화학흡착 또는 물리흡착에 의한 저항변화를 이용한 것이다.¹¹⁾ 이밖에, Ta_2O_5 , Al_2O_3 등의 단일산화물을 이용한 정전용량(capacitance) 변화형 습도센서, proton 전도도를 이용한 습도센서, 건조공기와 수증기의 열전도 차이를 2개의 씨미스터로 계측하는 열전도형 습도센서 등이 있다.

이중에서 $MgFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$ 등의 spinel형 산화물은 높은 감도와 빠른 응답시간을 가지고 있으며 또한 저항과 상대습도의 비가 선형적인 특성으로 인해, TiO_2 나 ZrO_2 등의 단일산화물이 소량 첨가된 소결체 또는 후막 센서에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{13,14)} 하지만, 지금까지 박막제조가 용이한 단일산화물만을 이용한 박막 습도센서에 대한 연구보고는 있었지만, 단일산화물이 소량 첨가된 복합산화물을 이용한 박막 습도센서에 대한 연구는 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 감습 특성이 우수한 재료로 알려진 spinel형 $MgCr_2O_4$ 를 모듈질로 하고, 여기에 미세구조를 제어하여 감습 특성을 향상시키기 위하여 Mg 및 Cr과 비슷한 이온반경을 가진 TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 등의 단일산화물을 첨가한 물질을 센서재료로 하였으며, WO_3 박막 NO_x 센서와 함께 사용할 수 있도록 알루미나 기판위에 박막으로 제조하였으며, 축점온도와 상대습도의 변화 및 첨가제의 변화에 따른 전기적 특성, 즉 감습 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 센서 제조

본 실험에서 행한 박막형 세라믹 습도센서의 제반 제조과정에 대한 것을 도표로서 Fig. 1에 나타내었다.

기판재료는 알루미나(back side scratched to 6 mm×7 mm, unpolished)를 사용하였으며, 우선 전극을 형성한 다음 감습 박막을 증착하였으며, 센서의 구조는 Fig. 2와 같다. 이 때, 전극은 Fig. 2(b)와 같은 패턴의 Au 박막을 사용하였으며, 감습재료를 증착하여 제조한 습도센서의 실제 사진을 각각 Fig. 3에 나타내었다.

습도 감지막으로는 문헌조사 결과 실용화 가능성이 큰 모듈질 $MgCr_2O_4$ 에 TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 를 각각 20 mol.%씩 치환한 물질을 source로 하여 증착하였다. 출발원료는 Cerac Co.의 MgO(99.5%), Cr_2O_3 (99.8%), TiO_2 (99.9%), ZrO_2 (99.7%), CeO_2 (99.9%) 분말을 사용하였으며, 소정의 조성대로 청량하여 ball mill로 혼합한 후, 1000°C에서 3시간동안 하소(calcination)하여 감습재료를 합성하였다. 합성된 분말들을 일방향 가압성형하여 펠렛 모양으로 만든 후 어느 정도의 강도를 갖게 하기 위하여 1000°C에서 4시간동안 소성하였다.

이와 같이 준비한 재료를 source material로 하여 저항가열식 진공증착기(high-vacuum resistant-heating evaporator)를 이용하여 약 10^{-5} torr의 진공 중에서 감습 박막을 180

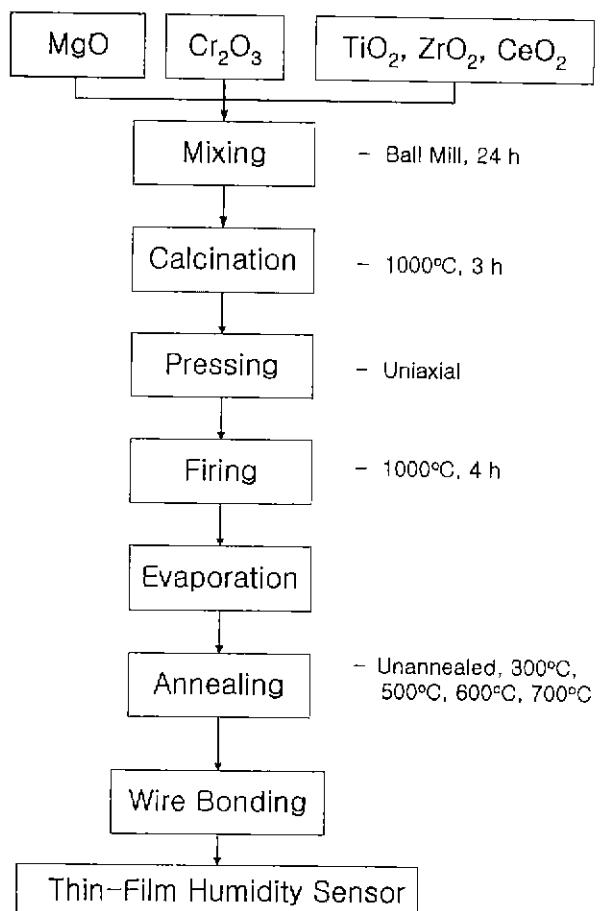


Fig. 1. Flow chart for the fabrication thin humidity sensor.

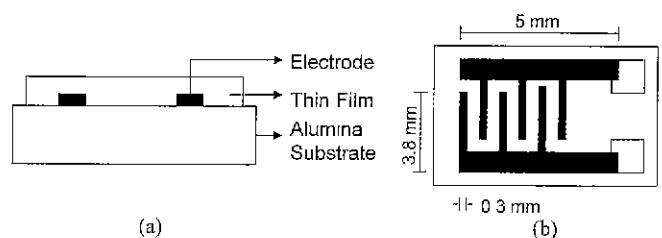


Fig. 2. The schematic structures of thin-film humidity sensor; (a) cross section and (b) electrode pattern.

~230 A, 1.8~2.8 V의 power로 약 30분동안 증착하였다. 박막 증착시 기판의 온도는 분위기온도(ambient temperature, 이하 '실온'이라 함)이었고 박막의 열처리는 각각 300 °C, 500°C, 600°C, 700°C에서 4시간 동안 공기중에서 행하였다.

2.2. 특성 측정

감습재료를 하소하였을 때 합성 상태를 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 하였다. X-선 회절 분석은 X-ray Diffractometer(Rich. Seifert & Co., XRD 3000 PTS)로 $Cu K\alpha$ 선($\lambda_1=1.542 \text{ \AA}$)과 Ni 필터를 사용하여 20값이 10°와 70°

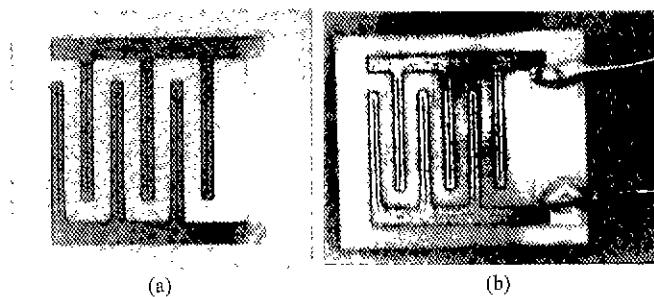


Fig. 3. Photographs of (a) electrode pattern and (b) humidity sensor.

사이에서 조사하였다. 박막 표면의 미세구조 관찰은 Scanning Electron Microscopy(SEM. JEOL, JSM-5800)와 Atomic Force Microscopy(AFM. Park Scientific Instruments, Autoprobe cp)를 이용하여 수행하였다.

재료의 감습특성은 정밀하게 습도가 조절되는 Climatic Test Chamber(Votsch Industrietechnik, VC 4018)를 이용하여 25°C, 50°C, 75°C의 온도에서 상대습도 20%~90% 범위로 조절하여 측정하였다. 감습특성 측정시 사용된 감지방식은 전압검출법¹⁵⁾으로, 센서에 직렬로 부하저항(load resistance, R_L)을 연결하여 그에 따른 센서에 걸리는 전압을 읽었다. 센서의 저항값은 Fig. 4의 기본 측정회로에 따라 측정된 V_s의 변화량을 다음 식에 대입하여 계산하였다.

$$R_s = \frac{V_s R_L}{V_c - V_s} \quad (1)$$

여기서, R_S=센서의 저항값

R_L=부하의 저항값

V_C=회로에 인가한 전압

V_s=센서에서의 출력 전압

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본 물성 분석

각각의 분말을 혼합한 뒤 1000°C에서 하소한 분말의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. MgCr₂O₄가 합성된 것을 확인하였으며 TiO₂를 첨가한 경우에는 TiO₂ 결정

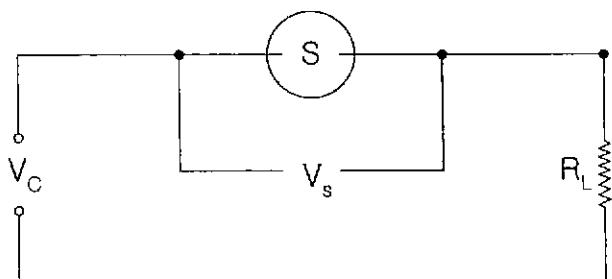


Fig. 4. Measuring circuit for humidity sensor. S: sensor

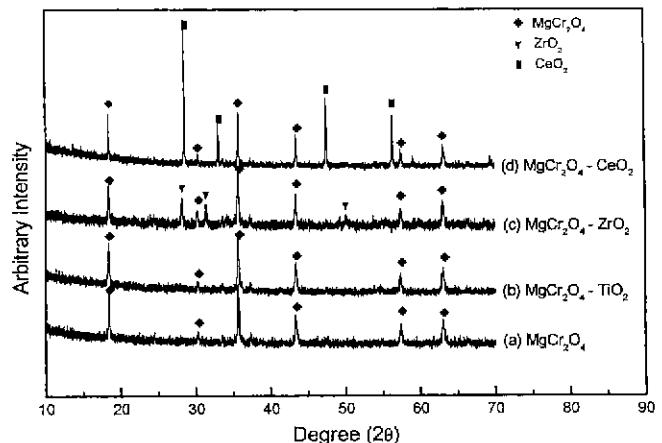


Fig. 5. X-ray diffraction of (a) MgCr₂O₄, (b) MgCr₂O₄-TiO₂, (c) MgCr₂O₄-ZrO₂, and MgCr₂O₄-CeO₂, powders calcined at 1000°C for 4 h.

의 피크를 볼 수 없는 것으로 보아 완전히 고용된 것으로 생각되며 ZrO₂와 CeO₂는 하소 후에도 얼마간 남아있는 것으로 나타났다.

SEM과 AFM을 이용한 박막 표면에 대하여 열처리 전·후의 미세구조 관찰 결과를 Figs 6~8에 나타내었다. Fig.

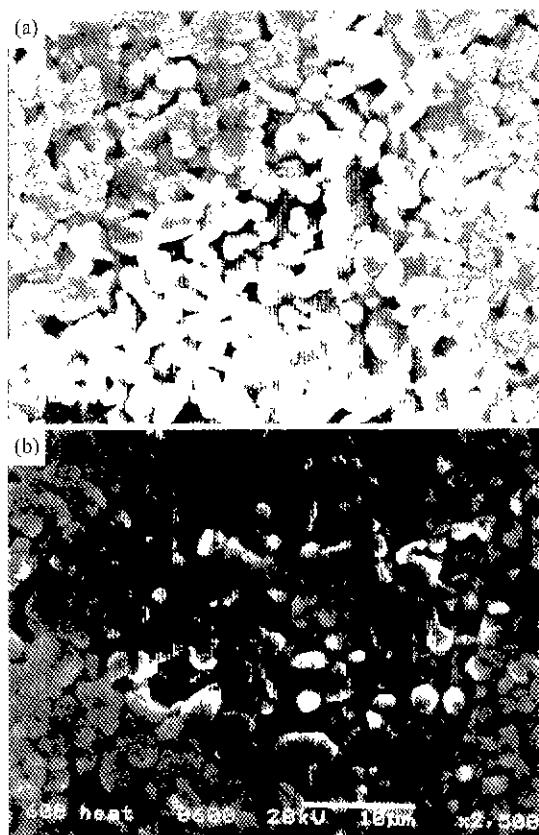


Fig. 6. SEM micrographs of the MgCr₂O₄-TiO₂ thin film (a) as-deposited and (b) annealed at 600°C for 4 h.

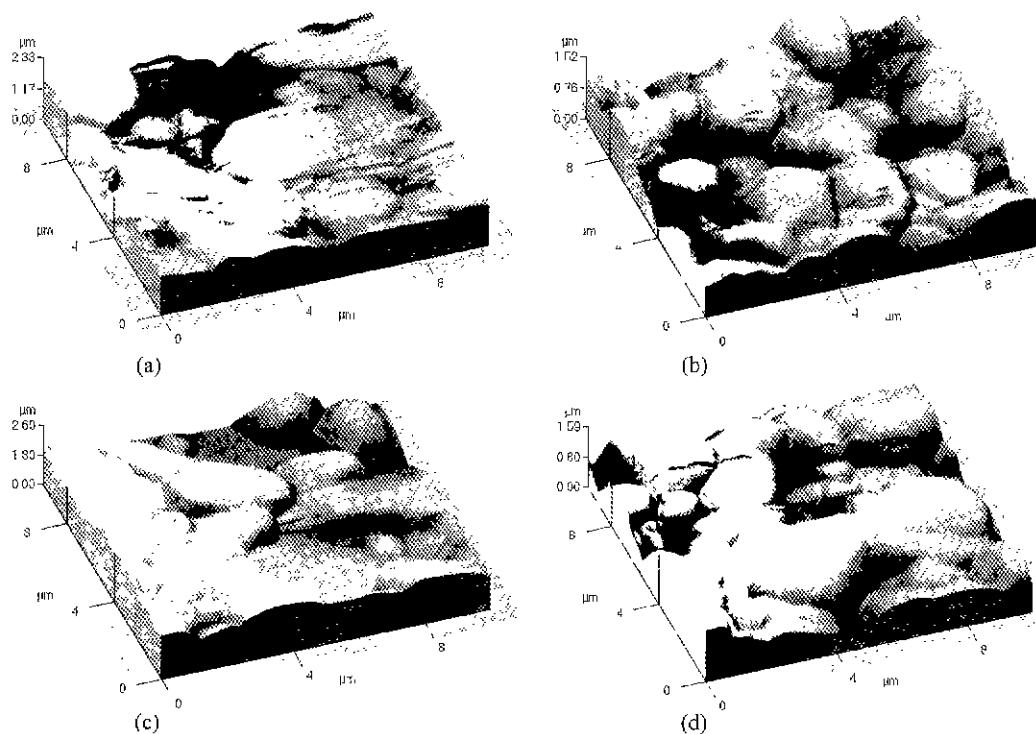


Fig. 7. AFM images of (a) MgCr_2O_4 , (b) $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, (c) $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2$, and (d) $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2$ as-deposited thin films.

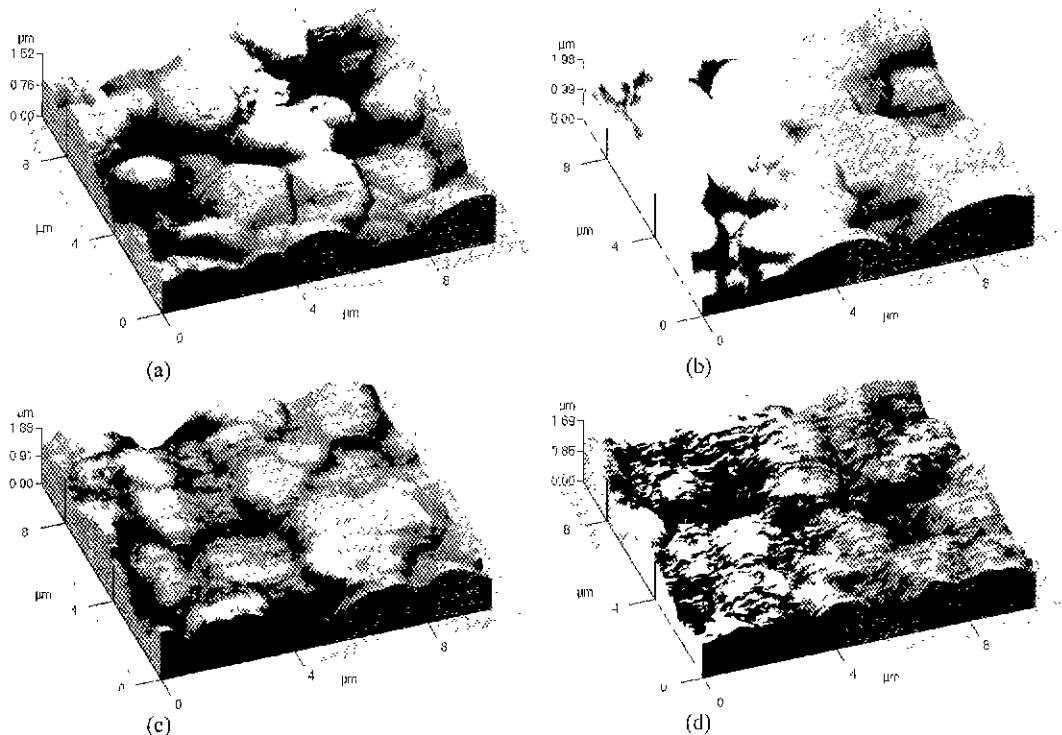


Fig. 8. AFM images of (a) MgCr_2O_4 thin films; (a) as-deposited, (b) annealed at 500°C, (c) annealed at 600°C, and (d) annealed at 700°C.

6의 (a)와 (b)는 80 mol% MgCr_2O_4 -20 mol% TiO_2 조성의 as-deposited 박막과 600°C에서 4시간 동안 열처리한

다음의 SEM 미세구조인데, SEM으로는 열처리 전·후의 미세구조 변화를 관찰할 수 없었다. 입자(grain)의 크기는 약

2 μm^o]였고 기공(pore)이 많은 다공성 미세구조를 나타내었으며, 이 결과는 Fe₂O₃¹⁶⁾나 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃¹⁷⁾를 이용한 습도 센서의 미세구조와도 비슷한 경향을 보이고 있다.

각 조성에 대한 as-deposited 박막의 AFM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Surface morphology는 순수한 조성보다 단일 산화물이 첨가된 조성들의 박막이 입자가 선명하게 나타났으며, 특히 TiO₂가 치환된 박막의 입자가 선명하게 나타났으며, 이러한 입자를 지닌 surface morphology가 감습특성도 좋은 것으로 나왔다. Fig. 8에서는 as-deposited 박막에서 surface morphology가 가장 좋은 MgCr₂O₄-TiO₂ 조성의 박막에 대한 열처리 효과를 알아보았다. AFM 사진으로 볼 때, 열처리를 하면 surface morphology는 오히려 좋지 않음을 알 수 있다. 특히, 700°C에서 열처리한 경우에는 입자의 형상을 알아 볼 수 없을 정도였으며, 그 이유는 박막의 일부가 증발한 것으로 사료되며 이점은 육안으로도 확인할 수 있었다.

이러한 감습 박막의 두께는 surface roughness가 큰 다결정 unpolished 알루미나 기판위에 입힌 시편으로는 측정하기가 어려워 단결정 Si 기판위에 동일한 공정 조건으로 입힌 후 AFM을 이용하여 측정한 결과, 260~460 nm 범위에 있었다. Thickness monitor를 이용하여 모든 시편을 동일한 두께로 증착하기 위해 노력하였으나, 이러한 복합산화물의 특별한 조성에 대한 Z-factor 등 진공증착기 이용에 필요한 data가 없어서 본 실험에서는 모든 조성을 같은 조건에서 제조하였으며, 각 조성의 증발율(evaporation yield)이 달라 두께에는 차이가 난 것으로 사료된다.

3.2. 감습 특성

본 실험에서 제조한 박막형 습도센서를 Climatic Test Chamber에 넣고 Fig. 4의 측정회로를 이용하여 측정한 온 습도변화에 따른 전기저항 특성을 Figs 9~13에 나타내었다.

Fig. 9는 본 실험에서 제조한 모든 센서에 대한 25°C에서의 감습 특성을 한 그래프에 나타낸 것이다. 전체적으로 습도가 증가함에 따라 센서의 저항은 감소하는 경향을 보여주고 있으며, TiO₂가 첨가된 센서의 저항이 가장 낮고 선형성도 좋은 것으로 나타났다. 여기서, 습도는 같은 온도에서 절대습도와 포화습도의 비를 백분율로 나타낸 상대습도(%RH)를 의미한다. 센서의 저항이 감소하는 이유는 다공성 구조의 이온전도형 습도센서의 표면에서 일어나는 화학흡착(chemisorption), 물리흡착(physical sorption) 및/또는 모세관 응축(capillary condensation)에 기인하는 것으로 알려졌다.¹⁸⁾ 즉, 센서 표면에 화학흡착된 물분자는 높은 국부 전하 밀도와 정전기장에 의해 H₃O⁺와 OH⁻로 분해되는데, 이들은 표면의 양이온이나 음이온 자리에 부착된다. 여기에 전기장이 인가되면, 이 이온들은 다른 자리로 이동하며, 결과적으로 소자의 전기저항을 감소시키게 된다. 높은 습도에서는, 물리

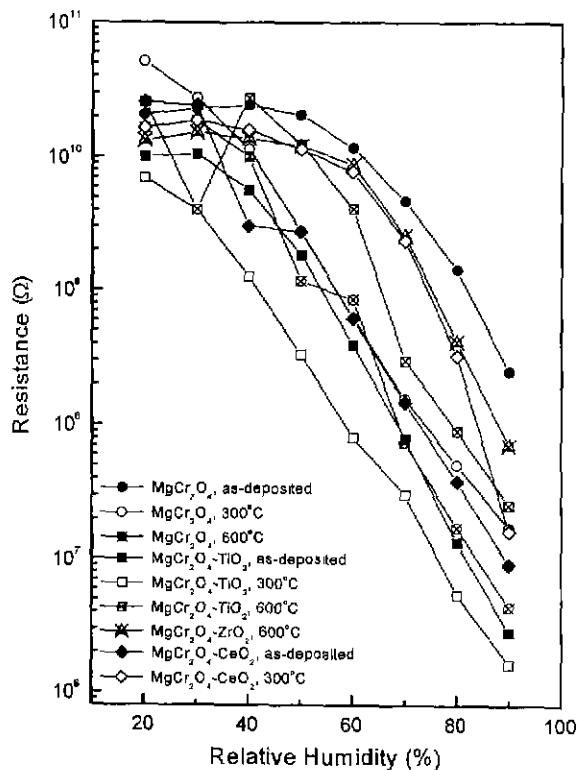


Fig. 9. Humidity-sensitive characteristics of various thin-film sensors.

흡착수층(layer of physically adsorbed water)이 물분자 분해($2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$)와 더불어 존재할 수도 있으며, 이때 $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 반응이 일어나며, 이 proton이 흡착수층을 따라 자유롭게 이동하여, 센서의 전기전도도를 결정하게 된다. 높은 습도범위(예, 40%RH이상)에서는, 흡착층에서의 전도도 이외에, 물분자는 작은 기공속으로 응축하여 입자와 입자사이의 neck부에 물분자가 응집하여 전해질에 의한 전도도(electrolytic conduction)가 발생하여 센서의 저항은 더욱 감소한다.^{1,18,19)} Fig. 9에서 볼 수 있듯이 습도-저항 특성이 습도가 증가함에 따라 센서의 저항이 감소하는데 포물선 모양에서 직선에 가까운 모양까지 다양하게 나타났으며, 이 결과는 많은 연구자들의 연구보고와도 일치하고 있다.^{16,20,21)} 이상의 결과를 센서 조성별로 나누어 Figs 10~12에서 알아 보았다.

순수한 MgCr₂O₄ 박막센서의 감습 특성이 소자의 열처리 조건과 측정온도 변화에 따라 어떻게 변하는지를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a)의 75°C에서 측정한 습도 40%에서의 저항값은 실험 오차로 생각되며, 대체로 40%이상의 높은 습도범위에서는 습도-저항 특성이 선형성이 있음을 알 수 있다. 300°C에서 열처리한 경우에 이 선형성은 향상되었으나, 열처리 온도를 600°C로 하였을 때에는 습도변화에 대한 저항값의 선형성은 양호하지 않았다.

반면에, MgCr₂O₄에 TiO₂를 첨가했을 때, as-deposited

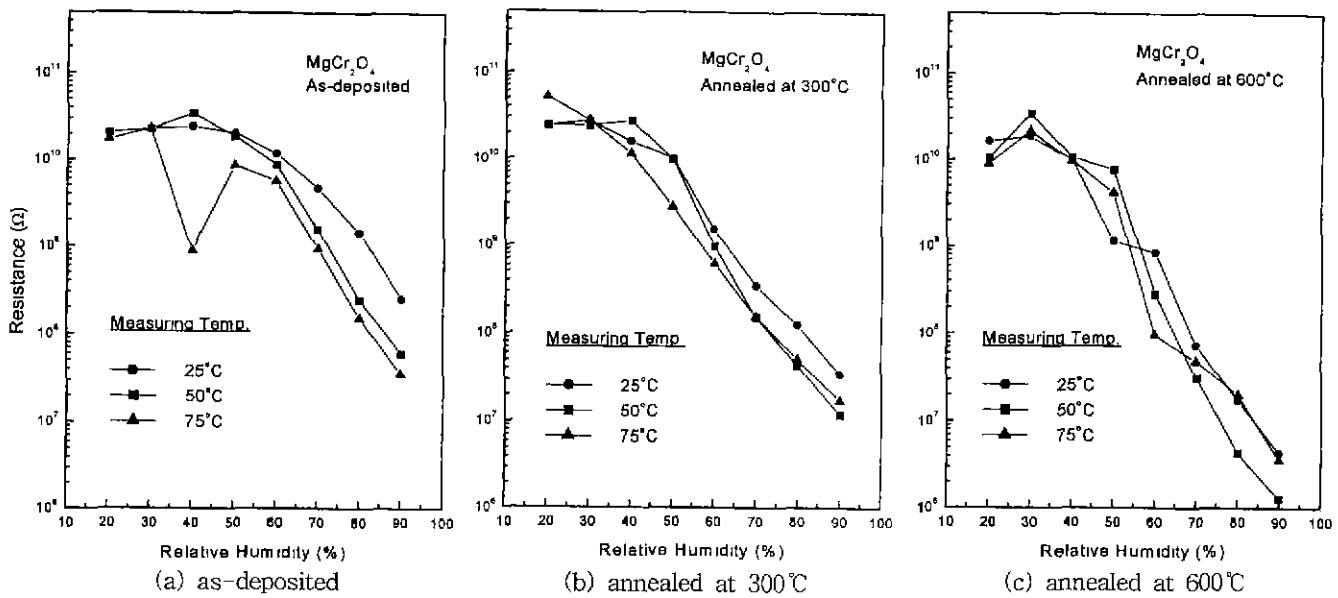


Fig. 10. Humidity-sensitive characteristics of MgCr_2O_4 thin-film sensors at various temperatures.

박막센서의 경우에는 순수한 $MgCr_2O_4$ 보다 감습 특성(선형성)이 우수하였으며, 열처리한 센서의 특성은 좋지 않았다. 특히 $600^{\circ}C$ 에서 열처리한 센서는 60%이상의 다습상태에서만 선형 특성이 나타났다. 이 결과는 센서의 surface morphology의 변화와 상관관계가 있는 것으로 사료된다. Figs 6과 8의 미세구조 관찰 결과에서 확인할 수 있듯이, 열처리 온도를 증가시킴에 따라 입자의 크기와 기공의 변화는 없었지만 surface morphology는 많이 변했는데, $600^{\circ}C$ 에서 열처리한 센서표면(Fig. 8(c))을 보면 입자의 형상이 명확하게 나타나지 않았다. 또한, Fig. 7의 surface morphology를 보면, 순수한 $MgCr_2O_4$ 보다 TiO_2 를 첨가한 경우가 입자 형상이 더 명확하게 나타났다.

Figs. 11와 12에 나타낸 $MgCr_2O_4$ 에 각각 ZrO_2 와 CeO_2 를 첨가한 경우에는 강습 특성이 더 향상되지 않았다.

첨가제와 열처리 온도의 변화에 따른 센서의 기본 물성 분석과 감습 특성을 종합해서 고찰하면, X선 회절 분석 결과 TiO_2 를 첨가한 경우에만 모물질에 완전히 고용된 것으로 판단되며, SEM을 이용한 미세구조 관찰 결과로는 첨가제의 변화나 열처리 전·후의 미세구조 차이를 발견할 수 없었으나, AFM을 이용한 surface morphology 관찰 결과 TiO_2 를 첨가한 박막의 입자가 가장 균일하고 명확하게 나타났으며, 가스센서 재료와는 달리 이 박막 습도 센서는 열처리 후에는 입계가 오히려 불명확해지며, 이러한 복합적인 구조적 요인들이 감습 특성에 영향을 주어, TiO_2 를 첨가한 as-deposited 박막 센서가 감습 특성이 가장 좋은 센서로 나타났다. $MgCr_2O_4-TiO_2$ 박막 센서에 대하여 25°C에서 측정한 감습 특성을 Fig. 13에 다른 연구자들의 결과^[6,20,21]와 비교하여 보았는데, 본 연구에서 제조한 센서의 특성이 우수하였다.

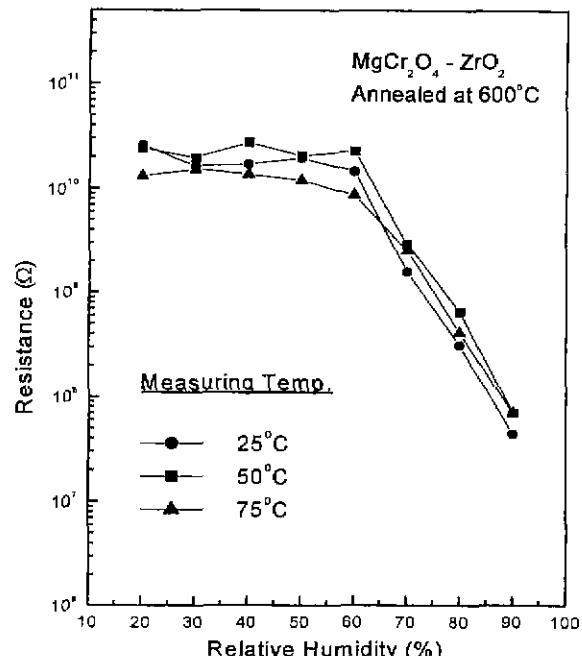


Fig. 11. Humidity-sensitive characteristics of the MgCr_2O_4 thin-film sensors at various temperatures.

4. 결 론

이상의 연구결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 박막형 세라믹 습도센서에 대하여 소정의 조성에 따라 1000°C에서 하소한 분말의 X-선 회절 분석 결과, $MgCr_2O_4$ 가 합성되었으며 TiO_2 를 첨가한 경우에는 고용되었으나, ZrO_2 와 CeO_2 는 하소 후에도 피크가 남아 있는 것으로 보아 미반응 물질이 존재하는 것으로 사료된다.

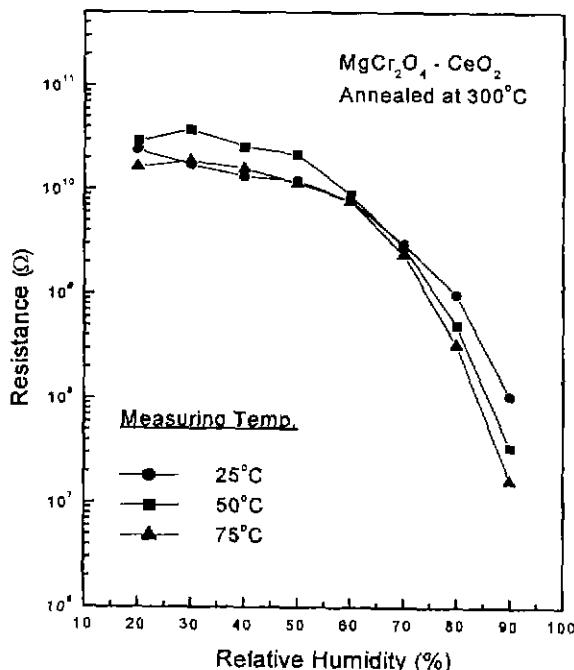


Fig. 12. Humidity-sensitive characteristics of MgCr₂O₄ thin-film sensors at various temperatures.

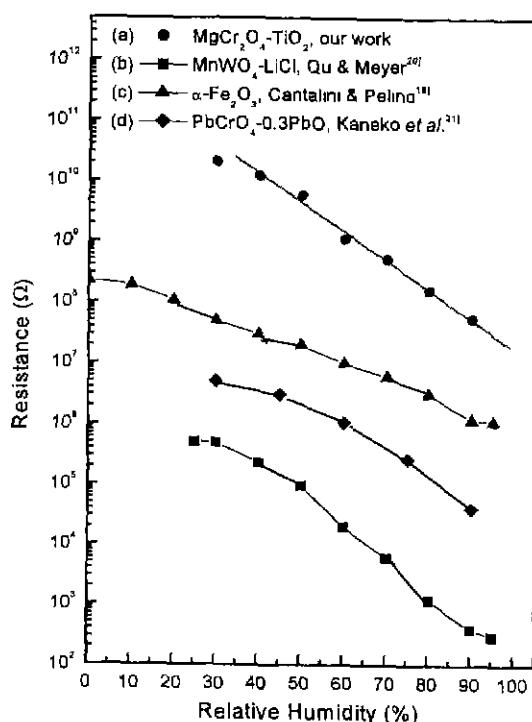


Fig. 13. Humidity-sensitive characteristics of various humidity sensors at 25°C; (a) MgCr₂O₄-TiO₂ thin film (as-deposited) (b) MnWO₄-LiCl thick film (c) α -Al₂O₃ sintered compact, and (d) PbCrO₄-0.3PbO thick film.

2. SEM을 이용한 박막 표면에 대하여 열처리 전·후의 미세구조 관찰 결과, 열처리 전·후의 미세구조 변화를 관

찰할 수 없었다. 입자의 크기는 약 2 μm° 이었고 다공성 미세구조를 나타내었다. AFM 분석 결과, surface morphology는 순수한 조성보다 TiO₂가 첨가된 박막의 입자가 선명하게 나타났으며, 열처리를 하면 surface morphology는 오히려 좋지 않았다.

3. 감습 특성은 습도가 증가함에 따라 센서의 저항은 감소하며, 동일한 습도에서는 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 경향을 나타내었다. MgCr₂O₄에 TiO₂를 첨가한 as-deposited 박막센서가 감습 특성(선형성)¹¹⁾ 가장 우수하였다.

4. 종합적으로 요약하면, MgCr₂O₄-TiO₂ 박막센서는 제조가 용이하고, surface morphology가 우수하며, 다공성 미세구조를 가지고, 40%이상의 높은 습도 범위에서는 감습 특성이 우수하여 습도센서로의 응용이 가능한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 G7과제의 위탁연구과제 (98HN-021) 연구비와 서울시에서 지원한 첨단연구장비를 이용하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. G. Nenov and S. P. Yordanov, "Ceramic Sensors: Technology and Applications," Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster (1996).
2. W. Qu and W. Włodarski, "A Novel Multi-Functional Thin-Film Sensor for Ozone, Humidity, and Temperature," *Digest of the 10th Int'l Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, pp. 660-663, Sendai, Japan, June 7-10, 1999.
3. G. Vandrish, "Ceramic Applications in Gas and Humidity Sensors," *Key Engineering Materials*, **122-124**, 185-224 (1996).
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 NOx 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**, 26-27 (1995).
8. Y. Shimizu, F.-C. Lin, Y. Takao and M. Egashira, "Zinc Oxide Varistor Gas Sensors: II, Effect of Chromium(III) Oxide and Yttrium Oxide Additives on the Hydrogen-Sensing Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(6), 1633-1643 (1998).
9. J. C. Andre, "Smart Materials and Sensors: A Reality or a Dream for Tomorrow?," *Proc. of the 3rd Int'l Conference on Intelligent Materials*, pp. 240-244, Lyon, France (1996).
10. "Ceramic Sensors," Compiled from Ceramic Abstracts

- Database, Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, USA, 1991.
11. "Japanese R&D Trend Analysis. Advanced Materials," Report No. 6: Ceramic Sensors, pp. 9-32, KRI International, Inc., Tokyo, Japan, 1989.
 12. H. Arai and T. Seiyama, "A Comprehensive Survey, Chemical and Biochemical Sensors, Part II," p. 981 in *Sensors*, Vol. 3. Verlag, Weinheim, 1992.
 13. T. Suzuki and N. Natsui, "Analytical Chemistry Symposia Series: Chemical Sensors," Vol. 17. Ed. by T. Seiyama, K. Fukui, J. Shiokawa and S. Suzuki, Tokyo and Elsevier, Amsterdam, 1983.
 14. G. Gusmamao, G. Montesperelli, P. Nunziante and E. Traversa, "Ceramic Transactions: Ceramic Powder Science IV," Vol. 22. Ed. by S. I. Hirani, G. L. Messing and H. Haußner, Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 1991.
 15. T. Seiyama, "Gas Detection by Activated Semiconductor Sensor," *Denki Kagaku*, **40**(3), 244-249 (1972).
 16. C. Cantalini and M. Pelino, "Microstructure and Humidity-Sensitive Characteristics of α -Fe₂O₃ Ceramic Sensor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(3), 546-551 (1992).
 17. Y.-C. Yeh and T. Y. Tseng, "Electrical Properties of K₂O-Doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Ceramic Humidity Sensor," *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Tech.*, **12**(2), 259-266 (1989).
 18. T. Nitta, "Development and Application of Ceramic Humidity Sensors," pp. 57-78 in *Chemical Sensor Technology*, Vol. 1. Ed. by T. Seiyama. Kodansha-Elsevier, New York, 1988.
 19. T. Usui, "Ceramic Sensors," *Surface Technology in Jpn.*, **45**(4), 337-345 (1994).
 20. W. Qu and J.-U. Meyer, "A Novel Thick-Film Ceramic Humidity Sensor," *Sensors and Actuators B*, **40**, 175-182 (1997).
 21. F. Kaneko, T. Yamazaki and N. Nanba, "Control of Temperature Dependence of Intrinsically Humidity-Sensitive Elements," *Sensors and Materials*, **9**(4), 215-221 (1997).