

In₂O₃系 半導性 가스感知材料의 組成變化에 따른 感度特性

丁 炯 鎔 · 劉 光 洙
韓國科學技術院 無機材料研究室
(1985年 6月 25日 接受)

Sensitivity Characteristics on the Composition Change of the Gas Sensing Materials based on In₂O₃ Semiconductor.

Hyung-Jin Jung and Kwang-Seo Yoo
Inorganic Materials Lab., KAIST
(Received 25 June, 1985)

ABSTRACT

Gas sensing materials for detecting flammable gases such as CH₄, C₃H₈ and n-C₄H₁₀ were developed by utilizing In₂O₃ as the principal sensing material.

The sensing materials were formulated by mixing In₂O₃ powder with one or two other chemicals such as SnO₂, Y₂O₃ and Al₂O₃ with a small addition of PdCl₂ as a catalyst

Samples of sensor were fabricated by coating each of the mixtures on a ceramic tube, impregnating ethylsilicate and firing at 750°C.

Each material mixture was evaluated by measuring and comparing gas sensitivity (resistance in air/resistance with gas) to flammable gases such as CH₄, C₃H₈ and n-C₄H₁₀.

It was found that among fifteen compositions tested three compositions as follows show the highest gas sensitivity and thus are very feasible for commercialization as the gas sensors;

- 49.5 In₂O₃+50 Al₂O₃+0.5 PdCl₂ (wt%),
- 20 In₂O₃+29 SnO₂+50 Al₂O₃+1 PdCl₂ (wt%),
- 40 In₂O₃+9 Y₂O₃+50 Al₂O₃+1 PdCl₂ (wt%).

1. 序 論

Gas sensor는 氣體(주로 空氣)중에 포함된 特定成分의 가스를 적당한 전기적인 신호로 感知 또는 定量하는 素子이다. 가스感知素子는 LPG用 gas sensor의 실용화이래 중요성이 인식되어, 그 用途도 원래의 防災用에서부터 工程制御, 環境計測, 自動制御用 등으로 확대되었다. 또한 被檢가스도 LPG, LNG, O₂, H₂O, CO, CO₂, NO_x, NH₃, H₂S등 다양하다¹⁾.

현재 可燃性가스의 누출감지에 주로 사용되고 있는 방식은 전기화학적 성질을 이용한 것으로서, 가스농도를 전기적 신호로 나타내는 것이 가능한 接觸燃燒式 gas sensor나 半導體式 gas sensor이다. 前者는 가스의 反應性을 이용한 것이고, 後者는 가스의 吸着現象을 이용한 것으로, 半導體式 gas sensor는 素子를 일정 온도로 가열하여 이용하는 경우가 많으므로 공기중에서도 고온에서 안정한 酸化物 半導體가 주르 이용되고 있다^{2)~5)}.

본 연구에서는 현재 널리 실용화되어 있는 n-type 酸化物 半導體인 SnO₂系 가스感知素子에서 나타나는 결점을 보완함과 동시에 가스의 선택적 능력을 결비한 재료로 알려진 In₂O₃系 半導體 가스感知素子의 製造에 관한 것으로서^{4,6)} In₂O₃-Al₂O₃-PdCl₂系, In₂O₃-SnO₂-Al₂O₃-PdCl₂系 및 In₂O₃-Y₂O₃-Al₂O₃-PdCl₂系에 있어서 각각의 組成變化에 따른 感度特性을 고찰하여, In₂O₃를 이용한 可燃性가스 感知素子의 實用化에 主目的을 達하였다.

여기서 PdCl₂는 感度を 향상시키기 위한 貴金屬 活性觸媒이고, Al₂O₃는 燒結體의 densification을 억제하여 多孔質의 表面을 갖게하기 위하여 사용하였으며⁷⁾, SnO₂와 Y₂O₃는 In₂O₃系 가스感知素子를 높은 感度로 유지하여 주면서 素子 자체의 저항값을 實用性있는 영역으로 높이기 위하여 添加하였다.

2. 實驗方法

2-1. 素子의 製造

可燃性가스 感知素子を 製造하기 위하여 본 실험에서 사용한 시약은 Rare Metallic Co. Ltd.의 In₂O₃(99.9%), SnO₂(99.99%), Y₂O₃(99.99%), Inuishi Precious Metals Co. Ltd.의 PdCl₂(G. R.)와 Reynolds Co.의 Al₂O₃(99.7%)이었다. In₂O₃, SnO₂와 Y₂O₃는 粒徑이 1μm 이하가 되도록 微粉碎하였으며, Al₂O₃는 평균입경이 4~5μm의 것을 사용하였고 PdCl₂는 PdCl₂ Aq.로 하여 사용하였다.

위와같이 준비된 원료를 Table 1과 같이 경해진 組成에 따라 重量比로 혼합된 분말을 agate mortar로 균일하게 혼합하여 450°C에서 1시간 유지시켜 하소하였다. 하소한 분말을 다시 agate mortar로 微粉碎한 다음 증류수를 넣어 paste를 제조하였다.

다음에 Fig. 1과 같이 steatite로 된 원통형 절연튜브 위에 1.0mm의 간격을 두고 Pt paste를 바른 후, 直徑 0.1mm의 Pt wire를 전극 양쪽에 연결하여 전극 및 lead wire를 附著시킨 다음, 이미 제조된 paste를 튜브의 표면에 약 4~5mg 정도가 되도록 塗布하였다. 이때 사용한 튜브의 內徑은 0.8mm, 外徑은 1.4mm, 길이는 4mm인 것이었으며, Pt paste는 Demetron Co. (Model 640/20040)製로 1300°C에서 5분간 유지시켜 附著하였다.

다음으로 paste가 塗布된 素子は 공기중에서 100°C로 1시간 건조시킨 후, binder를 素子の 표면에 침적(impregnation)시켰다. 가스感知素子は 표면이 porous하여 가스를 잘 吸着할 수 있어야 하므로 600~900°C

Table 1. Chemical Composition of Gas Sensors(Wt. %)

Specimen No.	Compositions					
	In ₂ O ₃	SnC ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Pd Cl ₂	
FGS 1~0	1~0	50.0		50.0	—	
	1~1	49.5		50.0	0.5	
	1~2	49.0		50.0	1.0	
	1~3	48.5		50.0	1.5	
	1~4	48.0		50.0	2.0	
FGS 2~1	2~1	35.0	14.0	50.0	1.0	
	2~2	30.0	19.0	50.0	1.0	
	2~3	25.0	24.0	50.0	1.0	
	2~4	20.0	29.0	50.0	1.0	
	2~5	15.0	34.0	50.0	1.0	
FGS 3~1	3~1	45.0		4.0	50.0	1.0
	3~2	40.0		9.0	50.0	1.0
	3~3	35.0		14.0	50.0	1.0
	3~4	30.0		19.0	50.0	1.0
	3~5	25.0		24.0	50.0	1.0

경도의 낮은 온도에서 燒結하기 때문에 기계적 강도가 약하다. 따라서 실용화할 수 있도록 기계적 강도를 증가시키기 위하여 binder로서 tetraethylorthosilicate를 사용하였는데, 그 組成은 (C₂H₅O)₄Si · H₂O : HCl=75 : 25 : 0.3으로 하였다^{8,9,10)}.

燒結은 binder를 침적시킨 후 실온에서 24시간 동안 건조시킨 다음에 750°C에서 30분간 유지시킴으로서 行해졌으며, 냉각은 爐冷으로 하였다. 이때 사용한 爐는 니크롬선 전기로이며, 10°C/min의 승온속도로 가열하였다.

이와같이 소결한 원통형 가스感知素子내부에 Fig. 1과 같이 나선형의 加熱線을引入하여 가스感度測定時 素子が 가열되도록 하였다. 이때 heater는 직경 0.07mm의 니크롬선을 외경 0.6mm의 coil로 만들어 20~22Ω 정도가 되도록 구성하였다.

2-2. 特性測定

2-2-1. 測定裝置의 製作

被檢가스의 濃度變化에 따른 感知素子の 特性을 조사하기 위한 측정장치를 제작하였는데, 그 그림을 Fig. 2에 나타내었다^{11,12)}. 상자(chamber)는 투명 아크릴 판으로 제작하였으며, 외부와 완전히 차단하여 가스가 누출되지 않도록 밀폐시켰고, 그 크기는 40×40×40 cm³로 하였다.

素子は 상자내부의 중앙에 고정시켰으며, 상자의 상부에 있는 가스 주입구를 통하여 가스가 流入될 때 상

자내부에서 균일하게 분산되도록 하기 위하여 소형 fan 을 부착하였다. 전원으로는 素子の Pt 전극 양단에 $V_c = 10V$ 의 DC 전압을 印加하였으며 heater 양단에도 DC 전압(V_H)를 印加하여 素子에 유지되는 온도를 조절하였다. 이때 素子の 온도는 CA 열전대를 素子の 표면에 밀착시켜 測定하였다. 이 測定에 사용된 機器는 Matheson Co. Tube No. 601 Flow Meter 와 Dynascan Co. Model 1601, 高砂製作所 GPO 16-10 Regulated DC Power Supply 및 Yokogawa Hokushin Electric Co. Type 3066 Y-t Recorder 등이다.

2-2-2. 特性測定

Fig. 2에서 볼 수 있는바와 같이 素子を 밀폐된 상자의 중앙에 고정시켰으며 負荷抵抗(R_L)으로 $2K\Omega$ 을 연결하고, 그 양단에 Y-t 기록계를 연결한 후에 가스 실린더에 연결된 flow meter 를 통하여 1000ppm/min 의 속도로 5000ppm 까지 가스를 유입시키며 가스농도

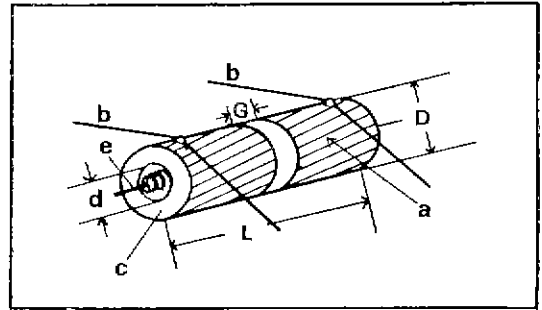


Fig. 1. Structure of gas sensor
 a. printed Pt-electrode
 b. Pt lead wire
 c. steatite tube
 e. heater coil
 d. 0.8mm D: 1.4mm
 G: 1.0mm L: 4.0mm

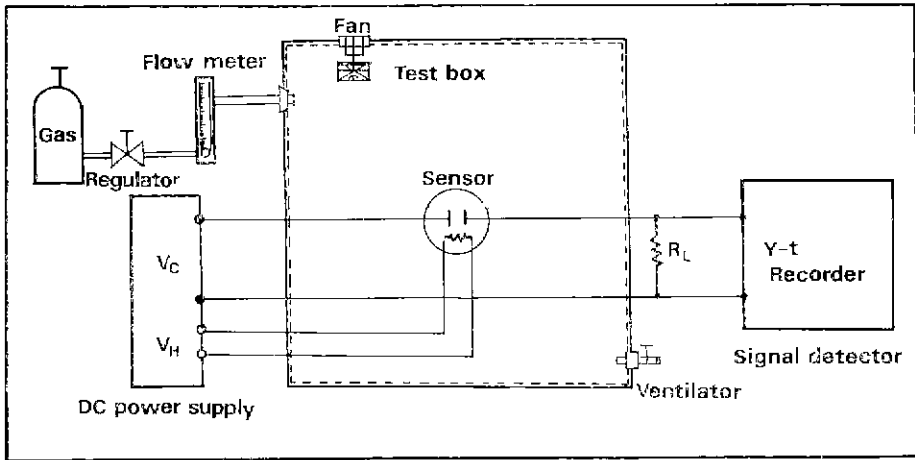


Fig. 2. Schematic diagram of the measuring system.

의 증가에 따른 素子 저항값의 변화를 측정하였다. 이때 사용된 感知方式은 電壓檢出法¹³⁾으로 Fig. 3에 간단한 回路를 도시하였으며, 이것은 素子에 직렬로 연결된 負荷抵抗을 사용하였으며, 素子の 저항이 변화하면 負荷抵抗에 걸리는 전압이 변화하므로, 이 負荷抵抗에 나타나는 전압변화를, Y-t 기록계로 기록하는 것이다.

特性測定時 素子표면의 온도는 可燃性 가스에 대하여 가장 높은 感度를 나타내고 있는 약 300°C로 유지하였다¹⁴⁾. 가스는 Matheson Co. 製 데탄가스 : CH_4 (99.97%), 프로판가스 : C_3H_8 (99.5%), n-부탄가스 : n- C_4

H_{10} (99.5%)의 純度의 것을 사용하였다.

感度(Sensitivity)는 여러방법으로 나타낼 수 있겠으나, 본 실험에서는 각 素子마다 공기중에서의 素子 저항값(R_{air})을 기준으로 하여, 각 가스농도에서의 저항값(R_{gas})의 比, 卽 R_{gas}/R_{air} 로 나타내었으며¹⁵⁾, 이때 感知素子の 저항값은 Fig. 3의 回路에 의하여 다음 식으로 구하였다.

$$R_s = R_L \left(\frac{V_c}{V_{RL}} - 1 \right)$$

여기서, R_s ; Sensor Resistance($K\Omega$)
 R_L ; Load Resistance($K\Omega$)

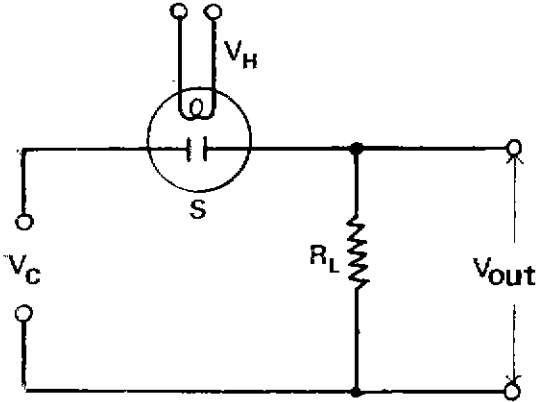


Fig. 3. Measuring circuit for gas sensor.

- S : Gas sensor
- V_c : Circuit voltage (10VDC)
- V_H : Heater voltage
- R_L : Load resistance; 2kΩ
- V_{out} : Output voltage

V_c ; Circuit Voltage (V)
 V_{RL} ; Output Signal Voltage (V)

또한 In₂O₃를 母物質로 하여 SnO₂와 Y₂O₃를 첨가하였을 때의 공기중에서 素子 저항값의 변화와 素子の 表面狀態를 SEM으로 관찰하였다.

3. 結果 및 考察

가스感度(gas sensitivity)는 R_{gas}/R_{air}로서 나타내었으며, R_{gas}/R_{air}의 값이 작아질수록 높은 感度を 갖는다고 할 수 있다. Fig. 4~Fig. 6은 각 組成에서의 感度特性을 나타낸 것으로서, 이때 사용한 가스는 可燃性가스로서 대표적인 프로판가스였으며, 素子の 作業온도는 300°C로 유지하였다.

Fig. 4의 In₂O₃-Al₂O₃-PdCl₂系에서는 活性觸媒로서 PdCl₂가 0.5wt% 包含되었을 때 가장 높은 感度を 나타내고 있으며 PdCl₂의 量이 그 이상 증가할 때에는 感度は 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다.

感知素子の 組成은 In₂O₃를 母物質로 하여 Al₂O₃와 PdCl₂등을 添加하였는데 이 添加目的은 素子の 感度증진과 素子 裝込工程의 하나인 燒結狀態의 제어등을 위해서이다⁷⁾. 素子の 感度증진을 위해서는 일반적으로 여러종류의 金屬 또는 金屬酸化物 및 金屬鹽化物的 觸媒作用이 이용되고 있다. 이러한 觸媒作用은 가스의 吸着反應을 촉진시키는 것으로서 Pd가 새로운 energy level에서 感度を 증진시키는 것으로 알려졌는데, 이때 Pd와 母物質과는 저온소성에서는 固溶하지 않고 서로

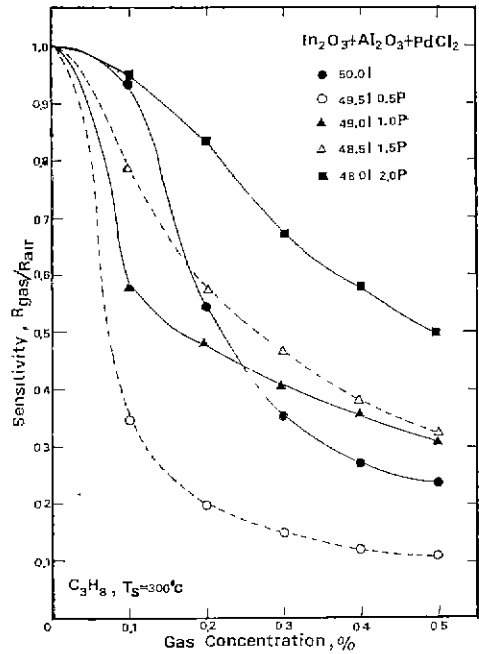


Fig. 4. Gas sensing characteristics on the composition change of In₂O₃-Al₂O₃-PdCl₂ system.

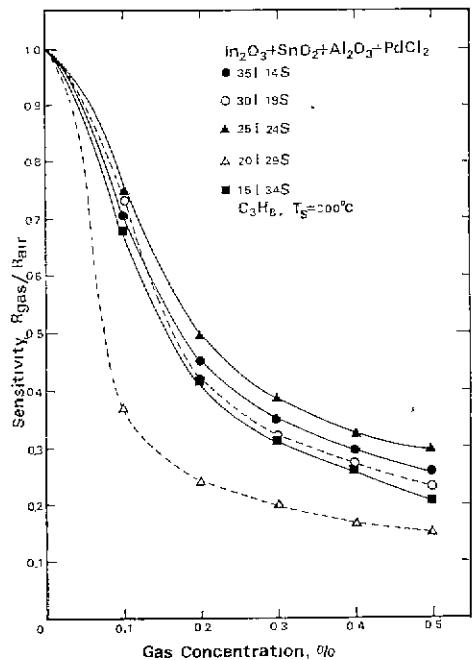


Fig. 5. Gas sensing characteristics on the composition change of In₂O₃-SnO₂-Al₂O₃-PdCl₂ system.

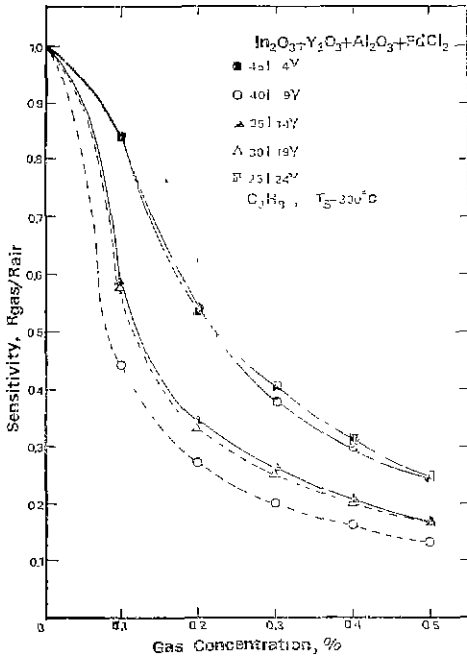


Fig. 6. Gas sensing characteristics on the composition change of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PdCl}_2$ system.

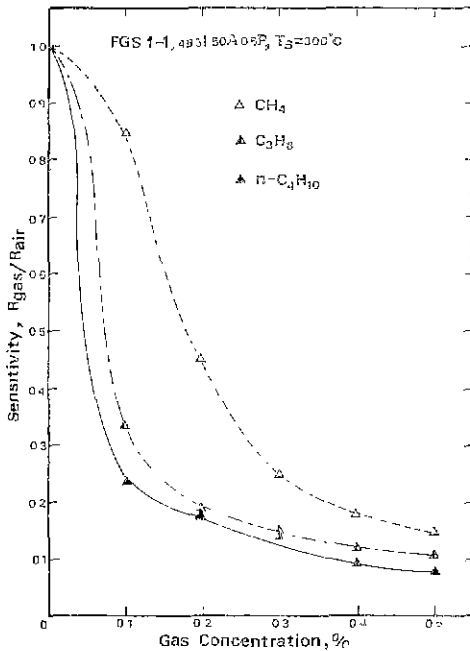


Fig. 7. Gas sensing characteristics of the 49.5w/0 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-50w/0 Al}_2\text{O}_3\text{-0.5w/0 PdCl}_2$ gas sensor.

분리되어 있다¹⁶⁾.

Fig. 5는 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PdCl}_2$ 系에서 In_2O_3 의 量을 줄여가면서 그 대신 이미 널리 이용되고 있는 感 知材料인 SnO_2 의 量을 증가시킨 時의 感 度特性을 觀 察하였다. 그레프에서 볼 수 있는 바와같이 In_2O_3 이 2Cwt. %, SnO_2 가 29wt. %일 時의 組 成이 가장 높은 感 度를 나타내고 있다. 또한 Fig. 6은 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PdCl}_2$ 系에서 In_2O_3 의 量을 줄여가면서 Y_2O_3 量의 증가에 따른 感 度特性을 보았다. 이때에는 In_2O_3 이 40 wt. %, Y_2O_3 가 9wt. %의 組 成을 가질 時 가장 높은 感 度를 나타내고 있다.

Gas sensor는 이미 實 用化되어 있으나 gas sensing mechanism에 관해서는 많은 문제점들이 남아있다. 現 在 일반적으로 받아들여질 수 있는 理 論은 五 百 歲¹⁷⁾이 제안한 model로서 설명할 수 있는데, 이는 대기중의 O_2 가 素子(n-type 酸 化 物)의 donor로부터 電 子를 받아서 표면에 負 荷 電 吸 着한다. O_2 吸 着에 따른 素 子 표면의 potential barrier는 粉 塵 燒 結 型의 gas sensor에 있어서는 粒 子 間의 potential barrier라고 할 수 있다. 이 barrier가 gas sensor의 電 氣 傳 導 度를 決 定 的 으로 지배하고 있다고 생각된다. 清 淨 한 대기중에서는 표면에서의 O_2 吸 着으로 粒 子 間의 barrier가 높아 sensor의 電 氣 傳 導 度가 낮게 되나, 환 元 性 氣 體(可 燃 性 氣 體)의 共 存 下에서는 粒 間 附 近의 表 面에 電 子를 주기 때문에 正 荷 電 吸 着하여 산화반응에 따른 吸 着 산소 的 定 狀 濃 度의 감소로 인하여 barrier가 낮아져 sensor의 電 氣 傳 導 度가 증대된다. 이것은 SnO_2 표면과 CO 氣 體의 反 應에 의한 저항의 감소를 설명한 Thornton 등¹⁸⁾의 理 論과도 일치하고 있다.

Fig. 4~6에서도 대체로 가스농도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 현상을 보이고 있으며, 어느 한 組 成에서 매우 민감한 저항의 감소현상을 관찰할 수 있었다. 그 원인은, 전반적으로 半 導 體 gas sensor는 實 用이 先 行되고 기초적 연구가 결핍된 상태로서 명확히 규명할 수는 없으나, 한가지 분명한 점은 半 導 體 表 面에 氣 體가 吸 着하고 그 결과 일어나는 전기저항의 變 化를 이용하고자 하는 것이므로, 氣 體의 吸 着 成 態, 素 子 表 面, 粉 塵 效 果, 燒 結 粒 子의 結 合 狀 態 등 여러 因 子가 복잡하게 작용하여 感 度 特 性을 지배하고 있다고 볼 수 있다¹⁶⁾.

Fig. 7에서는 프로판가스에 대한 感 度 測 定 結 果 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PdCl}_2$ 系에서 가장 높은 感 度를 갖는 組 成인 FGS 1-1($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{PdCl}_2 = 49.5 : 50 : 0.5$ (wt. %))에 대하여 메탄, 프로판, n-부탄가스의 感 度 特 性을 비교하여 보았다. 메탄가스에 대하여 感 度가 가장 낮아

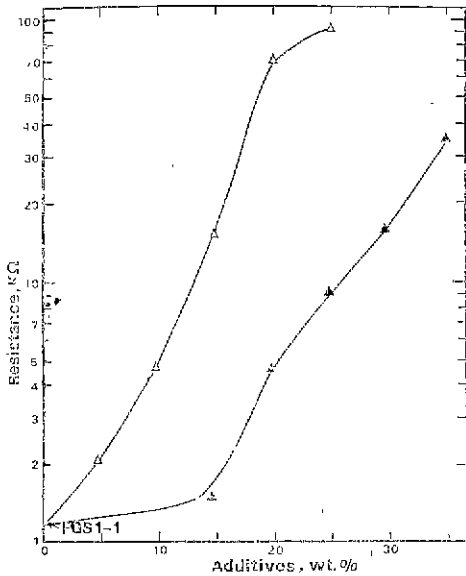


Fig. 8. Resistance change of gas sensors on the increasing Y₂O₃ or SnO₂.

서 가스농도가 0.3Vol. % 정도 되어야 R_{gas}/R_{air} = 0.3 이하로 나타났으며, 프로판 n-부탄가스에 대해서는 높은 感度를 나타내어 가스농도가 0.1Vol. %일 때 R_{gas}/R_{air} = 0.3 이하로 되는데, 대체로 각 가스의 燃發下限界의 약 1/10 이하의 농도에서 R_{gas}/R_{air} = 0.3 이하로 나타난다. 이는 각 가스의 燃發下限界와도 관련되어 부탄가스와 같이 燃發下限界가 낮은 가스일 수록 메탄가스와 같이 燃發下限界가 높은 가스보다 동일한 농도에서 더 높은 感度를 나타내고 있다. (燃發下限界, CH₄: 5.3, C₃H₈: 2.2, n-C₄H₁₀: 1.9Vol. %) ¹⁹⁾

Fig. 8은 In₂O₃에 SnO₂ 혹은 Y₂O₃의 添加效果를 나타내는 添加量-素子저항값 관계의 그래프이다. 添加量은 In₂O₃-Al₂O₃-PdCl₂系에서 In₂O₃ 대신 置換된 SnO₂ 혹은 Y₂O₃의 量을 나타낸다. 원래 In₂O₃는 可燃性가스에 접촉시 素子로서 사용할 수 있는 충분한 저항값의 변화가 있다. 그러나, 이 燒結體는 素子저항값이 상당히 작아서 가스누출 경보장치에 이용하는데 회로 설계가 곤란한 점등의 문제가 발생하여 실용상 난점이 있었다 ²⁰⁾²¹⁾. 그리하여 가스感度를 크게 떨어뜨리지 않는 범위내에서 素子 저항값을 실용성있는 영역으로 높이기 위하여 적당한 添加物을 사용하였는데, Fig. 8에서 볼 수 있듯이 SnO₂ 혹은 Y₂O₃의 첨가는 In₂O₃의 素子 저항값을 개선하는데 매우 효과적이라는 것을 알 수 있다.

가스感知素子は 素子の 活性表面을 가스의 感知에



Fig. 9. SEM photograph of the gas sensor surface for composition FGS 1-1.

이용하므로, 素子の 表面狀態를 SEM으로 관찰하여 보았다. 組成 FGS 1-1의 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었는데 (×15200), 작은 粒子가 In₂O₃이며, 큰 粒子가 Al₂O₃이다. 가스感知素子は 低溫燒成하기 때문에 Sintering이 되지 않은 상태이며, T. Nagasaka et al의 이론에 따르면 ²²⁾, In₂O₃는 point-contact 狀態로 연결되었다 network을 생성시키기 전의 狀態로 생각된다. 상당히 porous한 표면임을 알 수 있으며, 多數의 pore를 가지고 있어 가스의 吸着을 용이하게 하여 주기 때문에 치밀한 포면을 가진 素子보다 더 높은 感度를 나타내었다.

4. 結 論

총래에 가스感知材料로 알려져 실용화 되어 있는 SnO₂, ZnO, γ-Fe₂O₃ 이외에 In₂O₃를 母物質로 하여 적당한 添加物을 사용함으로써 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. In₂O₃-Al₂O₃-PdCl₂系에서는 그 組成이 49.5 : 50 : 0.5 (wt. %)일 때, In₂O₃-SnO₂-Al₂O₃-PdCl₂系에서는 組成이 20 : 29 : 50 : 1 (wt. %)일 때, 그리고 In₂O₃-Y₂O₃-Al₂O₃-PdCl₂系에서는 그 組成이 40 : 9 : 50 : 1 (wt. %)일 때 低濃度에서도 높은 感度를 나타내었다.
2. 위 1항의 가장 높은 感度를 갖는 組成으로 메탄, 프로판, 부탄가스에 대하여 感度特性을 조사한 결과, 각 가스의 燃發下限界의 약 1/10 이하의 농도에서 R_{gas}/R_{air} = 0.3 이하로 급격한 저항의 감소현상이 나타났다.
3. 母物質 In₂O₃에 SnO₂, Y₂O₃를 添加함으로써, 높은 感度를 유지하면서도 素子 저항값을 실용성 있는 영역으로 높일 수 있었다.

따라서 In_2O_3 系 가스感知素子도 選擇性, 經時特性 등의 실험을 거쳐 그 우수성이 인정되면, 家庭用 및 産業用으로 수요가 늘어나고 있는 可燃性가스 누출 感知用 素子로서 有望한 것으로 思料된다.

References

1. 清山哲郎外, 化学センサー, p. 13, 請談社, 東京(1982)
2. 一ノ瀬 昇外, “セラミック가스檢知素子”, 電子材料, **16** (2), 62~68(1977)
3. T. Seiyama et al, “Gas Detection by Activated Semiconductive Sensor,” *Denki Kagaku*, **40**(3), 244~249 (1972)
4. 新田正義外, “半導體 가스센자”, 応用物理, **48** (10), 977~984 (1979)
5. Ludwig Treuting et al, “Sputtered Tungsten Trioxide Thin Films as Semiconductor Gas Sensors for Reducing Gases,” *NTG-Fachber*, **79**, 324~335(1982)
6. “酸化インジウム系 半導体 가스센사의 製造技術”, 工業材料, **30**(1), 6~7(1982)
7. S. Saito et al, “Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics”, *J. of Am. Ceram. Soc.*, **68** (1), 40~43 (1985)
8. T. Nagasaka et al, “ SnO_2 Based Gas Sensor used Thick film Technology(I). Gas Detective Properties,” *Nihon Daigaku Seisankogakubu Hokoku*, **10** (1), 103~108(1977)
9. M. Nitta et al, “Thick film CO Gas Sensors”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **ED 26** (3), 247~249 (1979)
10. T. Oyabu et al, “Development of Tin Oxide Gas Sensor and Monitoring System.” Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors, Vol. 17, 18~23 (1983)
11. M. Katsura et al, “Catalyst Effect on Zinc Oxide Semiconductor Gas Sensor,” *ibid*, Vol. 17. 101~107 (1983)
12. J.F. Boyle et al, “The Effects of CO, Water Vapor and Surface Temperature on the Conductivity of a SnO_2 Gas Sensor,” *J. of Electronic Materials*, **6**(6), 717~733 (1977)
13. Li Peide et al, Methane Sensitive Semiconductor and Detector,” Proceedings of the International Meeting on chemical Sensors, Vol. 17, 62~66(1983).
14. H. Fukuyo et al, “ SnO_2 -Based Gas Sensors used Thick Film Technology-Dielectric Properties”, *Nihon Daigaku Seisankogakubu Hokoku*, **10**(2), 137~143 (1977)
15. T. Oyabu et al, “Development of Tin-Oxide Gas Sensor and Monitoring System.” Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors, Vol. 17, 12~17 (1983).
16. 武田義章, “가스센자”, 電子材料, **16**(5), 114~120(1977)
17. 五百藏弘典, “昭和 55年度 電気化学協会 棚橋賞受賞 記念講演文”, 파이가로技研株式会社(1981)
18. E.W. Thornton et al, “Tin Oxide Surfaces”, *J. of Chem. Soc.* **71**, 461~472 (1975)
19. M. Nitta et al, “Gas Detector(5), The Effect of ThO_2 on the Selective Detection”, *Nihon Daigaku Seisankogakubu Hokoku*, **9**(2), 115~119(1976)
20. Japan Kokai Tokkyo Koho 83~198751 (1983)
21. Japan Kokai Tokkyo Koho 80~166035 (1980)
22. T. Nagasaka et al, “ SnO_2 -Based Gas Sensors used Thick film, Technology (II), The Effect of Hydrophobic Silica-Sol,” *Nihon Daigaku Seisankogakubu Hokoku*, **10**(2), 145~153 (1977)