

Al₂O₃ 표면 보호층이 박막형 SnO₂ 가스센서의 감지 특성에 미치는 영향

성경필 · 최동수* · 김진혁 · 문종하 · 명태호** · 이병택**

전남대학교 무기재료공학과
*한국가스공사 이용기기 연구실
**전남대학교 금속공학과

Effects of an Al₂O₃ Surface Protective Layer on the Sensing Properties of SnO₂ Thin Film Gas Sensors

Kyung Pil Seong, Dongsoo Choi*, Jin Hyeok Kim,

Jong-Ha Moon, Tai-Ho Myoung**, and Byung-Teak Lee**

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Division of Gas Utilization, R&D Center, Korea Gas Corporation, 638-1, Il-Dong, Ansan, Kyunggi-Do, 425-150 Korea

**Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(2000년 6월 19일 받음, 2000년 10월 6일 최종수정본 받음)

초 록 고주파 스퍼터 방법으로 제조된 SnO₂ 감지막 위에 에어로졸 화염 증착법으로 알루미늄 표면 보호층을 증착하여 SnO₂ 박막 가스 센서의 감지 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였고, 표면 보호층에 귀금속 Pt를 도핑하여 Pt의 함량이 CO 및 CH₄ 가스들의 선택성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. SnO₂ 박막은 R.F. power 50 W, 공정 압력 4 mtorr, 기판 온도 200℃에서 30분간 0.3μm 두께로 Pt 전극 위에 제조하였고, 질산알루미늄 (Al(NO₃)₃ · 9H₂O) 용액을 희석하여 에어로졸 화염증착법으로 알루미늄 표면 보호층을 만든 후 600℃에서 6시간동안 산소분위기에서 열처리하였다. 알루미늄 표면 보호층이 증착된 SnO₂ 가스 센서 소자의 경우 보호층이 없는 가스 센서와 비교하여 CO 가스에 대한 감도는 매우 감소하였으나 CH₄ 가스에 대한 감도 특성은 순수한 SnO₂ 센서 소자와 비슷하였다. 결과적으로 보호층을 이용하여 CH₄ 가스에 대한 상대적인 선택성 증가를 이룰 수 있었다. 특히 표면 보호층에 Pt가 첨가된 센서 소자의 경우 CO 가스에 대해서는 낮은 감도 특성을 나타내었으나 CH₄에 대한 감도는 매우 증가하여 CH₄ 가스의 선택성을 더욱 증대시킬 수 있었다. CH₄ 가스 선택성 향상에 미치는 알루미늄 표면 보호층과 Pt의 역할에 대하여 고찰해 보았다.

Abstract Effects of the Al₂O₃ surface protective layer, deposited on the SnO₂ sensing layer by aerosol flame deposition (AFD) method, on the sensing properties of SnO₂ thin film gas sensors were investigated. Effects of Pt doping to the Al₂O₃ surface protective layer on the selectivity of CH₄ gas were also investigated. 0.3μm thick SnO₂ thin sensing layers on Pt electrodes were prepared by R.F. magnetron sputtering with R.F. power of 50 W, at working pressure of 4 mTorr, and at 200℃ for 30 min. Al₂O₃ surface protective layers on SnO₂ layers were prepared by AFD using a diluted aluminum nitrate (Al(NO₃)₃ · 9H₂O) solution. The sensitivity of CO gas in the SnO₂ gas sensor with an Al₂O₃ surface protective layer was significantly decreased. But that of CH₄ gas remained almost same with pure SnO₂ gas sensor. This result shows that the selectivity of CH₄ gas is increased because of the Al₂O₃ surface protective layer. In the case of SnO₂ gas sensors with Pt-doped Al₂O₃ surface protective layers, low sensing property to CO gas and high sensing property to CH₄ were observed. This results in the increasing of selectivity of CH₄ gas in the Al₂O₃/SnO₂ sensors. The effects of Al₂O₃ surface protective layer and Pt-doping on the improvement of CH₄ gas selectivity are discussed.

Key words : SnO₂, Aerosol flame deposition, gas sensor, CO, CH₄, Thin films, SEM

1. 서 론

산업용 및 가정용 가스의 주성분인 탄화수소계에 사용되고 있는 가스센서로는 접촉연소식¹⁾과 산화물 반도체식이 있다. 접촉 연소식은 직선성이 좋으나 저농도와 고농도에서 감지 특성이 떨어지는 단점이 있다. 이에 비해 반도체식은 각종 가스에 대한 감도 특성이 매우 우수하다. 뿐만 아니라,

박막형 센서 소자에 따른 소형화 및 대량생산에 따른 저가 생산, 저소비전력 등의 장점이 있다.

여러 가지의 산화물 반도체식 가스 센서 중에서 환원성 가스의 감지를 위한 센서의 모물질로는 SnO₂가 가장 널리 사용된다. SnO₂ 가스 센서는 저온에서의 좋은 감도 특성 및 빠른 응답 속도를 나타내는 장점을 가지고 있다. 특히, 지난 몇 년간 소형화 및 저가 생산, 저소비 전력의 장점으

로 SnO₂ 박막에 많은 관심을 가져왔다. SnO₂ 박막은 분무 열분해법 (Thermal Pyrolysis Deposition)^{2,3)}, 화학증착법 (Chemical Vapor Deposition)⁴⁾, 전자선 가열 증착법 (Electron Beam Evaporation Deposition)⁵⁾, 졸-겔 (Sol-Gel) 법⁶⁾, 및 스퍼터링 (Sputtering) 법^{7,8)} 등 여러 가지 방법에 의해 얻어질 수 있다.

SnO₂ 가스 센서는 탄소수에 따라 그 감지 특성에 차이를 나타내며, 특히 CO, H₂ 및 H₂O의 영향으로 인한 가스 선택성이 떨어지는 단점이 있다. 지금까지는 SnO₂ 센서의 가스 선택성 및 감지 특성을 향상시키기 위한 방법으로 귀금속 및 금속 산화물을 모물질에 도핑하는 연구^{9,10)}들이 행해졌다. 그러나 이러한 귀금속 및 금속 산화물을 도핑하는 방법은 가스 선택성보다는 감지 특성에 더 많은 영향을 미친다. 최근에는 이러한 방법 외에 SnO₂ 감지막 위에 보호층을 증착하여 가스 선택성을 향상시키고자 하는 방법^{6,11~13)}들이 시도되고 있으나, 아직은 시작 단계에 있다. 특히 CH₄ 가스 선택성에 관한 연구는 거의 진행되고 있지 않다.

본 연구에서는 가스 센서의 CH₄ 가스의 선택성을 향상시키기 위하여 SnO₂ 감지막 위에 에어로졸 화염 증착 (Aerosol Flame Deposition) 법으로 표면 보호층을 증착하였다. 표면 보호층 재료로는 알루미늄을 사용하였는데 그 이유는 CH₄가 산소와 반응하여 CO₂와 H₂O를 형성할 때 발생하는 H₂O의 영향을 적게 받기 위해서였다. 따라서 표면 보호층이 SnO₂ 가스 센서의 감지 특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 표면 보호층에 귀금속 Pt를 도핑하여 Pt의 함량이 가스 선택성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 SnO₂ 가스 센서 제작

센서 소자의 제작을 위하여 실크스크린 프린팅법으로 Al₂O₃ 다결정 기판 뒷면에 Pd/Ag 패터를 형성시키고 열처리하여 히터를 제작하였다. 알루미늄 기판 앞면에는 새도우 마스크를 고정시킨 후 R.F. 마그네트론 스퍼터를 이용하여 0.4μm 두께로 Pt 전극을 증착하였다. 전극 및 히터를 제조한 후 각각의 패드에 백금선을 Pd/Ag 페이스트를 이용하여 부착시킨 후 공기 중에서 열처리하였다. 형성된 전극 패터 위에 감지막인 SnO₂ 박막을 자체 제작한 SnO₂ 타겟을 이용하여 R.F. 마그네트론 스퍼터법으로 증착하였다. SnO₂ 타겟은 순도 99.995%인 SnO₂ (Aldrich, USA) 분말을 이용하여 2φ×1/4"크기로 제조하였다. SnO₂ 박막은 R.F. power 50 W, 공정 압력 4 mtorr, 기판 온도 200°C에서 30분간 0.3μm 두께로 전극 위에 제조하였다. 플라즈마 가스로는 Ar과 O₂를 Ar+O₂: 40sccm, O₂: 70%의 조건으로 사용하였다.

2.2 표면 보호층 증착

표면 보호층 제작을 위한 용액은 Aluminum nitrate (Al(NO₃)₃·9H₂O)를 이차 증류수에 1:500 mole의 비율로 희석시켜 제조하였다. 또한 표면 보호층의 귀금속 도핑 효과를 보기 위하여 Aluminum nitrate 희석용액에 H₂PtCl₆·xH₂O를 각각 1.0, 1.5, 2.0wt% 첨가하였다. 제조된 용액

을 용기에 넣고 1.5 MHz의 초음파 진동자를 이용하여 에어로졸 (aerosol)을 만든다. 에어로졸은 질소 가스에 의해 불꽃이 있는 토치로 이송되고, 산·수소 불꽃에 의해 산화 반응되면서 holder에 부착되어 있는 SnO₂ 박막 위에 증착된다. 이때 SnO₂ 박막은 450°C로 일정하게 유지하였다. SnO₂ 박막위에 알루미늄 표면 보호층을 증착한 후 센서의 안정성을 유지하기 위하여 600°C에서 6시간 동안 산소 분위기에서 열처리하였다.

2.3 센서의 가스 감지 특성 측정

센서의 가스 감지 특성은 자체 제작한 시스템에서 측정하였다. 센서의 작동온도를 제어하기 위하여 가스 센서의 전극에 정전압을 인가하였고 센서의 온도는 적외선 온도계로 측정하였다. 가스 센서를 석영관 안에 넣고 작동 온도까지 가열하고 공기를 흘려 주었다. 공기 중에서 부하 저항에 걸리는 전압이 포화상태에 이르면 피검가스 (CO: 1000ppm, CH₄: 5000ppm)를 mass flow controller (MFC)를 통해 흘려주었다. 이때 부하 저항에 걸리는 전압변화를 측정, 소자의 저항 변화를 계산하여 센서의 가스 감지 특성을 조사하였다. 피검 가스에 대한 센서의 감도는 다음 식과 같이 정의하였다.

$$S = R_{air}/R_{gas} \quad (1)$$

R_{air}: 공기중에서 센서의 저항

R_{gas}: 피검가스중에서 센서의 저항

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄 표면 보호층

그림 1은 SnO₂ 박막 위에 AFD법으로 증착한 후 600°C에서 6시간 동안 산소 분위기에서 열처리한 알루미늄 보호층의 미세구조를 보여주는 주사전자현미경상 사진이다. 표면 보호층은 각각 5회, 10회, 및 15회 증착하였다. 표면 보호층은 직경이 0.5μm 정도인 구형의 입자들로 이루어진 다공성의 구조를 하고 있다. 이 입자들의 상분석을 위하여 XRD를 이용하였고 그 입자들이 Al₂O₃임을 확인하였다.

그림 2는 Al₂O₃ 보호막이 증착된 SnO₂ 가스 센서 소자의 CO 가스 (1000 ppm의 경우) 감도 특성이 알루미늄 보호층의 증착 회수에 따라 변화되는 것을 보여준다. 본 실험에서는 보호막이 없는 순수한 SnO₂ 가스 센서 소자의 경우 250°C에서 가장 좋은 감도를 나타내었으며, 온도가 증가할수록 감소하였다 (달린 사각형기호). 알루미늄 보호층이 증착된 가스 센서 소자는 증착 회수에 관계없이 CO 가스에 대한 감도 특성이 현저하게 감소하였다. 350°C 이상에서는 순수한 SnO₂ 가스 센서 소자보다 알루미늄 보호층이 10회 증착된 Al₂O₃/SnO₂ 가스 센서 소자에서 오히려 좋은 감도 특성을 나타내었다. 그러나, 전체적으로 감도는 2이하의 낮은 값이었으며, 증착 회수에 의한 차이는 거의 나타나지 않았다.

그림 3은 공기 중에 5000ppm의 CH₄ 가스를 포함하고 있을 때 Al₂O₃ 보호막을 입힌 SnO₂ 가스 센서의 감도 특성

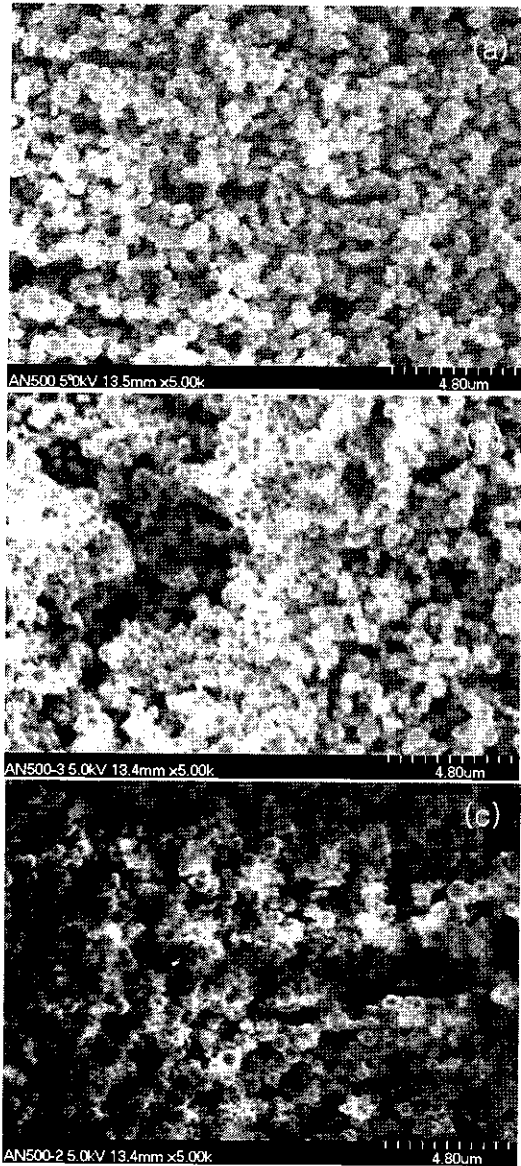


Fig. 1. Plan-view scanning electron micrograph of alumina protective layers deposited (a) 5 times (b) 10 times, and (c) 15 times by aerosol flame deposition method, and then annealed at 600°C for 6h in O₂ atmosphere.

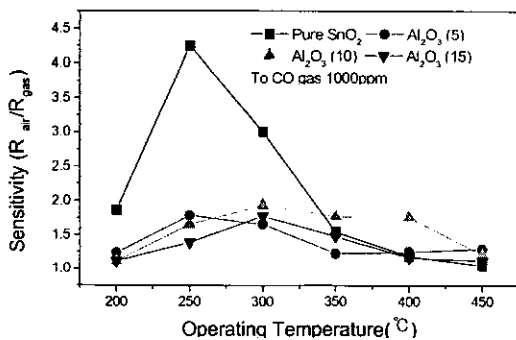


Fig. 2. Variation in the sensitivity to 1000 ppm CO gas of SnO₂ single layer and Al₂O₃/SnO₂ double layer gas sensor devices as a function of operating temperatures.

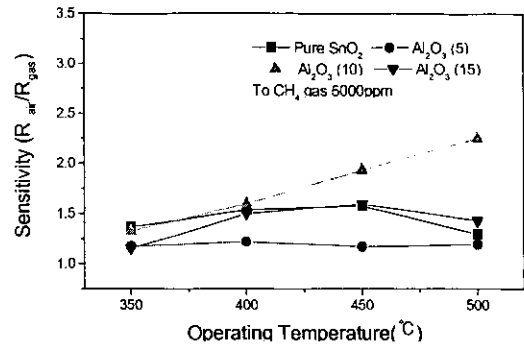


Fig. 3. Variation in the sensitivity to 5000 ppm CH₄ gas of SnO₂ single layer and Al₂O₃/SnO₂ double layer gas sensor devices as a function of operating temperatures.

을 보여준다. 순수한 SnO₂ 가스 센서 소자의 감도 특성(단힌 사각형 기호)은 온도가 변화됨에 따라 450°C에서 1.58의 가장 좋은 감도 특성을 가지는 최대 값 거동을 보여 주었으나 측정 온도 전구간에서 약 1.5 정도의 낮은 감도 특성을 보였다. CH₄ 가스에 대한 감도 특성은 CO 가스의 경우와는 다르게 보호막의 두께변화에 따라서 다른 결과를 보여 주었다. 표면 보호층을 5회 증착한 센서 소자는 측정 온도 전구간에서 모두 1.3이하의 낮은 감도 특성을 나타내고(단힌 원 기호), 10회 증착한 센서 소자(단힌 삼각형 기호)는 온도가 증가할수록 감도가 증가하는 것을 보여준다. 특히 400°C 이상의 온도에서는 순수한 SnO₂ 센서 소자보다 좋은 감도 특성을 보여 준다. 표면 보호층을 15회 증착한 센서 소자는(단힌 역삼각형) 순수한 SnO₂와 거의 비슷한 특성을 보이며 450°C 이상부터는 순수한 경우보다 감도가 약간 증가하였다.

기존의 표면 보호층에 의한 가스 선택성 실험은 대체로 작은 기공을 많이 포함하는 SiO₂ 및 Al₂O₃ 보호층을 증착함으로써 가스 확산(diffusion)을 제어하는 것들 이었다.^{6,11~15)} 즉 분자 크기가 작은 H₂를 제외한 다른 가스들을 표면 보호층에서 물리적인 차단에 의해서 수소 가스에 대한 선택성을 증가시켰다. 그러나 본 연구에서는 많은 기공을 포함하는 알루미늄 표면 보호층을 증착함으로써 반응성이 높은 환원성 CO 가스의 사전 반응(CO + 1/2O₂ = CO₂)을 표면 보호층에서 일어나도록 유도하여 검출 대상 가스인 CO를 감지 막인 SnO₂ 막까지 도달하지 못하도록 하여 CO 가스에 대한 감도 특성을 저하시키고, 반응성이 약한 CH₄ 가스는 보호막을 그대로 통과시켜 SnO₂ 표면까지 도달하도록 하여 CH₄ 가스에 대한 선택성을 증가시키고자 하였다. 그림 2에서 보여진 것처럼, 표면 보호층을 증착함으로써 CO 가스에 대한 감도가 감소하는 것은 알루미늄 표면 보호층에서 CO 가스가 반응하여 SnO₂ 박막에 도달하는 CO 가스가 줄어든 것으로 판단된다. 그러나 CH₄는 CO 가스와는 다른 거동을 보였다. 알루미늄 표면 보호층을 10회 증착한 경우의 CH₄에 대한 감도 특성은 오히려 순수한 SnO₂ 보다 좋은 특성을 나타내었다. 따라서 일반적으로 CO보다 화학적으로 더 안정하다고 잘 알려진 CH₄는 표면 보호층에서 거의 반응하

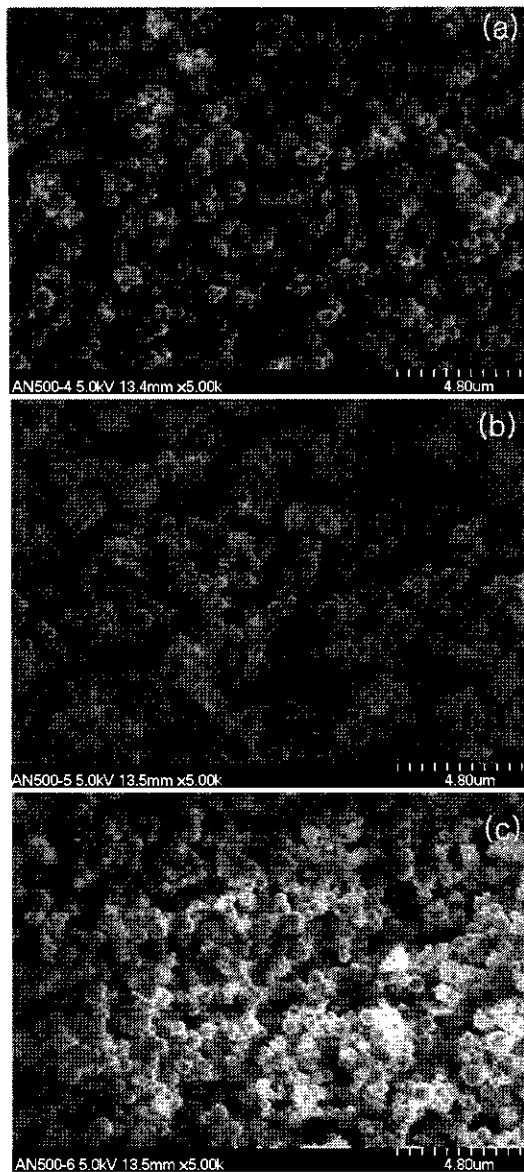


Fig. 4. Plan-view scanning electron micrographs of Pt-doped alumina protective layers deposited by aerosol flame deposition method, and then annealed at 600°C for 6h in O₂ atmosphere as a function of doping concentration: (a) 1.0wt% (b) 1.5wt% (c) 2.0wt%

지 않고 보호막을 투과, 감지막까지 도달하여 상대적으로 CH₄ 가스의 감도를 향상시키고 CO와 비교하여 선택성을 증가시키는 것으로 생각되어진다.

3.2 귀금속 함량이 가스 선택성에 미치는 영향

알루미나 표면 보호층에 Pt 귀금속을 첨가하여 보호막 내 Pt 함량이 가스 선택성에 미치는 영향을 조사하였다. 귀금속 Pt는 Al₂O₃에 대한 무게 %로 각각 1.0, 1.5 및 2.0 wt% 첨가하였고, 증착 조건은 알루미나 표면 보호층이 증착된 가스센서 소자중에서 CH₄의 감도 특성이 가장 좋은 조건인 10회로 고정하여 증착하였다.

그림 4는 Pt 함량 변화에 따른 표면 보호층의 미세구조를 보여주는 주사전자현미경상 사진이다. 약 0.5µm 정도의 크기를 가지는 구상의 입자들이 쌓여 있으며 4(a)에서 4

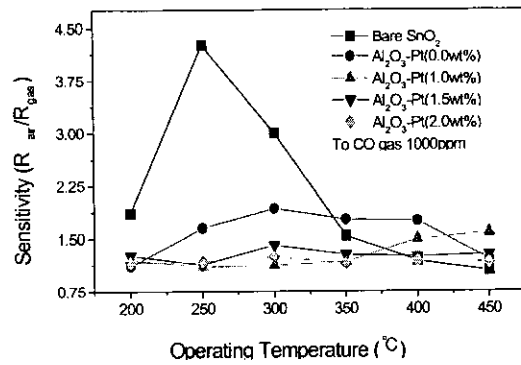


Fig. 5. Variations in the sensitivity to 1000ppm CO gas of Pt-doped Al₂O₃/SnO₂ double layer gas sensor devices as a function of operating temperatures.

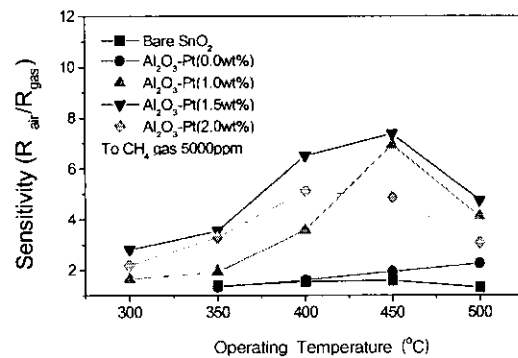


Fig. 6. Variations in the sensitivity to 5000ppm CH₄ gas of Pt-doped Al₂O₃/SnO₂ double layer gas sensor devices as a function of operating temperatures.

(c)로 귀금속 첨가량이 변화되어도 표면 보호층의 미세구조는 거의 변화하지 않는 것을 잘 보여준다. 이 결과는 귀금속이 첨가된 알루미나 표면 보호층의 미세구조가 귀금속이 첨가되지 않은 경우의 표면보호층의 미세구조와 거의 비슷한 것을 보여주는 것이다.

그림 5는 알루미나 표면 보호층에 도핑된 Pt 함량 변화에 따라서 공기 중에 1000 ppm 농도의 CO 가스가 포함되어 있을 때, Al₂O₃/SnO₂ 가스센서의 감도 특성을 보여준다. Pt 함량에 관계없이 전체적으로 약 1.5이하의 매우 낮은 감도를 보였다. 이 결과는 SnO₂ 박막 위에 순수 알루미나 보호층만을 증착한 경우(달린 원 기호)보다 더 낮은 감도 특성이다. 즉 Pt가 첨가되어 CO의 표면 보호층내에서 CO의 사전 반응이 더욱 활성화 되어 가스센서의 감도는 더욱 저하된 것으로 생각된다.

그림 6은 공기 중에 5000 ppm의 CH₄ 가스를 포함하고 있을 때 Pt가 첨가된 Al₂O₃/SnO₂ 가스 센서의 감도 특성을 나타내었다. 알루미나 표면보호층에 Pt가 첨가된 경우, Al₂O₃/SnO₂ 가스센서의 CH₄에 대한 감도 특성이 작동 온도 전 구간에서 보호막이 존재하지 않거나 Pt 도핑이 이루어지지 않은 보호막이 있는 경우와 비교하여 매우 향상된 것을 보여준다. Pt의 함량이 1.0wt%에서 1.5wt%로 증가함에 따라 감도 특성이 좋아졌으며, 450°C에서의 감도는 7.3으로 가장 높은 값을 나타내었다. 2.0wt%로 Pt 함량이

더욱 증가 한 경우에는 감도 특성이 저하되는 경향을 나타내었으나, 가장 좋은 특성을 나타내는 온도가 400°C에서 450°C로 오히려 낮아졌다. 또한 표면 보호층에 Pt를 첨가함으로 인하여 가스 센서의 작동온도가 300°C로 저하된 것을 보여준다.

위와 같은 결과들은 Hisao Ohnishi 등¹⁵⁾이 발표한 귀금속이 첨가된 알루미늄 보호층에서 O₂는 해리되어 다른 환원성 기체와 반응하며, 일부는 감지막으로 이동하여 산소의 사전 흡착을 증가시킨다는 결과와 잘 일치하는 것이다. Pt가 첨가된 알루미늄 보호층에서 스페일오버 (spill over) 효과에 의해 O₂는 해리되어 일부는 표면 보호층에 흡착되며, 일부는 감지막으로 이동하여 산소의 사전 흡착을 증가시킨다. 또한 반응성이 좋지 않은 CH₄가 표면 보호층을 거치게 되면 표면 보호층에 흡착된 일부 산소와 반응하여 반응성이 좋은 CH_x 또는 CH_xO 등으로 변환된다. 이 가스가 감지막 (SnO₂) 까지 도달하여 감지막의 흡착 산소와 반응이 용이하게 되어 가스 감도를 증가시킨다. 본 실험의 결과도 Hisao Ohnishi 등¹⁶⁾이 발표한 기구에 의하여 CO의 감도는 감소하고, CH₄의 감도는 증가하여 CH₄의 선택성을 향상시키는 것으로 생각된다. 더욱 자세한 감도 기구는 더 연구되어야 할 것이다.

4. 결 론

SnO₂ 박막 가스센서 감지막 위에 에어로졸 화염 증착법으로 알루미늄 표면 보호층을 증착하여 감지 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였고 또한 표면 보호층에 귀금속 Pt를 도핑하여 Pt 함량이 가스 선택성에 미치는 영향에 대하여 조사하여 다음과 같은 결과들을 얻었다.

1) 알루미늄 표면 보호층이 증착된 SnO₂ 센서 소자의 CO 가스에 대한 감도는 감소하였다. 그러나, CH₄ 가스에 대한 감도 특성은 보호층이 없는 경우와 거의 비슷하게 유지되어 상대적인 선택성이 증대되었다.

2) Pt가 첨가된 알루미늄 표면 보호층이 증착된 SnO₂ 센서 소자의 CO 가스에 대한 감도는 현저히 낮은 특성을 나타내었다. 그러나 CH₄에 대한 감도는 매우 증가하여 CH₄ 가스의 선택성을 크게 증대시킬 수 있었다. 최대 감도를 나타내는 온도는 450°C였으며 1.5wt% 첨가한 센서 소자에서 가장 좋은 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 한국 가스 공사의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Gall, "The Si-Planar-Pellistor Array, a Detecton Unit of Combustible Gases", *Sensors and Actuators*, **B**, pp 260-264, 1993.
2. W.M. Sears and M.A. Gee, "Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of thin oxide", *Thin Solid Films*, **165**, pp, 265-277, 1988.
3. A.F. Carroll and L.H. stack, "Effect of additions to SnO₂ thin films", *J. Electrochem. Soc.*, **123**, pp 1888-1893, 1976.
4. D. Briand, M. Labeau, J.F. Currie and G. Delabouglise, "Pd-doped SnO₂ thin films deposited by assisted ultrasonic spraying CVD for gas sensing: selectivity and effect of annealing" *Sensors and Actuators*, **B 48**, pp 395-402, 1998.
5. D. Das and R. Banerje, "Properties of electron beam-evaporated tin oxide films" *Thin Solid Films*, **147**, pp 1321-1331, 1987.
6. C.D. Feng, Y. Shimizu and M. Egashira, "Effect of gas diffusion process on sensing properties of SnO₂ thin film sensors in a SiO₂/SnO₂ layer-built structure fabricated by Sol-Gel process" *J. Electronchim. Soc.* Vol. **141**, No.1, pp. 220-225 1994.
7. M. Di Giulio, M. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella and P. Siciliano, "Characteristics of reactively sputtered Pt-SnO₂ thin films for CO gas sensors" *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**(4), pp 2215-2219, 1996.
8. N.Y. Shishkin, I.M. Zharsky, V.G. Lugin, V.G. Zarapin, "Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique" *Sensors and Actuators*, **B 48**, pp 403-408, 1998.
9. M. Schweizer-Berberich, J.G. Zheng, U. Weimar, W. Gopel, N. Barsan, E. Pentia, A. Tomescu, "The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to Co," *Sensors and Actuators B* **31**, 71-75 (1996).
10. K. Ihokura J. Watson, "The Stannic Oxide Gas Sensor Principles and Applications," CRC press, Chap. 4., (1994).
11. L. De Angelis and N. Minnaja, "Sensitivity and selectivity of a thin-film tin oxide gas sensor" *Sensors and Actuators*, **B 3**, pp 127-204, 1991.
12. G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze and B. Patissier, "Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium" *Sensors and Actuators*, **B 26-27**, pp. 24-28, 1995.
13. M. Fleischer, M. Seth. C.D. Kohl and H. Meixner, "A selective H₂ sensor implementde using Ga₂O₃ thin-films which are covered with a gas-filtering SiO₂ layer" *Sensors and Actuators*, **B 35-36**, pp. 397-302, 1996.
14. P. Althainz, A. Dahlke, M. Frietsch-Klarhof, J. Goschnick and H. J. Ache, "Reception tuning of gas-sensor microsystems by selective coatings" *Sensors and Actuators*, **B 24-25**, pp 366-369, 1995.
15. J. Goschnick, M. Frietsch and T. Schneider, "Non

-uniform SiO₂ membranes produced by ion beam-assisted chemical vapor deposition to tune WO₃ gas sensor microarrays," *Surface and Coating Technology* **108-109**, pp. 292-296, 1998.

16. H. Ohnishi, S. Tabata, K. Higaki, and O. Okada, "New Aspects of Developments of Gas Sensors", R & D Forum '97 Osaka, Japan November, 1997.