

## 첨가제 및 패턴인식에 의한 후막 SnO<sub>2</sub> 가스센서의 선택성 향상

정해원<sup>†</sup> · 김종명 · 박희숙 · 윤기현\*

국방과학연구소

\*연세대학교 세라믹공학과

(2003년 9월 5일 접수; 2003년 10월 17일 승인)

## The Enhancement of Selectivity in Thick Film SnO<sub>2</sub> Gas Sensors by Additives and Pattern Recognition

Hae-Won Cheong,<sup>†</sup> Jong-Myong Kim, Heesook Park Kim, and Ki-Hyun Yoon\*

Agency for Defense Development, Yuseong P.O. Box 35-5, Taejeon 305-600, Korea

\*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received September 5, 2003; Accepted October 17, 2003)

### 초 록

SnO<sub>2</sub> 가스센서는 낮은 농도의 가연성 가스 및 유독 가스를 표면 저항의 변화로부터 탐지할 수 있으나, 가스 선택성이 부족하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서는 가스반응기구의 규명과 같은 기초이론 연구와 함께 선택성이 우수한 센서재료의 개발 및 적절한 신호처리방법의 적용이 필요하다. 본 논문에서는 SnO<sub>2</sub> 표면에서 일어나는 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)과 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN)의 촉매산화반응을 가스크로마토그래피 분석을 통해 확인하였다. PdCl<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 센서는 에탄올과 아세토니트릴에 대하여 높은 감도를 보였고, 반면에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 센서는 에탄올에 대해서는 높은 감도를, 그리고 아세토니트릴에 대해서는 낮은 감도를 보였다. 이들 두 센서재료 개발 및 패턴인식기법적용을 통하여 아세토니트릴에 대한 선택성을 크게 증가시킬 수 있었다. 아세토니트릴에 대한 최소 탐지농도는, 공기 중에서는 15 ppm이었고, 다른 방해가스와 함께 존재할 경우에는 20 ppm에서 100 ppm 정도로 나타났다.

### ABSTRACT

The SnO<sub>2</sub>-based gas sensors can detect inflammable and toxic gases of low concentration by the modulation of surface resistance, but they lack in selectivity on the whole. To give selectivity to the SnO<sub>2</sub>-based gas sensors, studies on the sensing mechanism, selective gas sensing materials and signal processing techniques are demanded. Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) and acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN) were confirmed to undergo catalytic oxidation on SnO<sub>2</sub> by gas chromatography. PdCl<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> showed excellent sensitivity to ethanol and acetonitrile, while La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> showed excellent sensitivity to ethanol, but poor sensitivity to acetonitrile. Using these two sensors and pattern recognition, the selectivity to acetonitrile is greatly enhanced. The minimum detection level of acetonitrile was 15 ppm in air and 20 to 100 ppm when exposed to interfering gases together with acetonitrile.

**Key words :** Tin oxide, Gas Sensor, Acetonitrile, Pattern recognition, Thick film

### 1. 서 론

여러 성분이 혼합되어 있는데서 특정 가스(또는 증기)만을 선별 탐지할 수 있는 센서의 개발은 대단히 중요하고 바람직하다.<sup>1)</sup> 반도체형 가스센서는 대부분의 가연성 가스 및 유독가스 등에 대해 비교적 높은 감도를 보이지만, 선택성 부족에 따른 오동작이 많다는 큰 단점을 가지고 있다. 이를 극복하기 위해서 다양한 센서재료,<sup>2)</sup> 첨가제<sup>3-6)</sup> 및 반응기구<sup>7-10)</sup>에 대한 연구가 선행되어야 하고, 이

와 더불어 센서의 동적 특성,<sup>7)</sup> 또는 신호처리방법<sup>11)</sup> 적용 연구도 병행되어야 한다.

본 논문에서는 유독성을 가진 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN)에 대한 감도 및 선택성이 우수한 반도체 센서와 신호처리 시스템을 제시하고자 한다. 먼저, 가스 크로마토그래피를 이용하여 에탄올과 아세토니트릴의 분해 생성물 분석을 통하여 반응기구를 파악하여 적절한 첨가제를 선정하였다.<sup>12,13)</sup> 이를 바탕으로 아세토니트릴에 대해 상대적으로 높은 감도를 갖는 PdCl<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub>(이하 SnO<sub>2</sub>-Pd) 센서와 알코올 등에는 높은 감도를 갖지만 아세토니트릴에 대해서는 낮은 감도를 보이는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub>(이하 SnO<sub>2</sub>-La) 센서로부터 얻은 두 종의 신호패턴을 이용하여 아세토니트릴에 대한 선택성을 높이는 방안을 제시하고자 한다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Hae-Won Cheong  
E-mail : imchw@add.re.kr  
Tel : +82-42-821-3688 Fax : +82-42-821-2393

## 2. 실험방법

SnO<sub>2</sub>-La 가스센서의 경우, 모물질 SnO<sub>2</sub> 분말에 5.0 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 혼합하여 700°C에서 2시간 하소하였다. 이 분말을 다시 분쇄하고 PVA 결합제와 혼합하여 알루미늄 기판 위에 스크린 인쇄하였다. 700°C에서 1시간 소결한 후, Au 전극을 형성하여 후막소자를 완성하였다. SnO<sub>2</sub>-Pd 센서는 SnO<sub>2</sub> 분말에 0.25 wt% PdCl<sub>2</sub> 분말을 혼합하여 850°C에서 5시간 하소하였다. 이후 공정은 소결조건이 800°C에서 2시간인 것을 제외하고는 SnO<sub>2</sub>-La와 동일하다.

가스 크로마토그래피(GC, HP 5890 chromatograph)는 열전도도 검출기(150°C 유지)와 Porapak Q column[(1/8) in x 6ft, 92°C 유지, 30 psi]을 사용하였고, pulse microreactor (1/4"×10")를 가스 크로마토그래피의 주입부(120°C)와 연결하였다. 반응기 중앙에 위에서 준비한 하소 및 분쇄 공정을 거친 분말(100 mg)을 충전시켰다.<sup>10)</sup>

감응특성 실험은 폴리카보네이트 반응상자 내부에서 측정하였고, 센서의 동작온도는 감도 및 회복특성을 고려하여 350°C로 통일하였다. 시험에 사용된 감지대상 시료는 액체상태인 경우 마이크로 주사기를 사용하여 주입하였고, 기체상태의 경우 가스전용 주사기(gas-tight syringe)를 사용하여 주입하였다. 반응상자의 내부용적은 60 l이고, 액체시료는 상자내부에 준비된 가열 접시(75°C)를 이용하여 완전 기화시켰다. 담배연기의 경우, 담배 한 개비에서 미연소 분량을 남기지 않는 2 cm만큼만을 잘라내어 1 l의 플라스크에 넣고 밀봉한 후에 플라스크 내부에 미리 준비된 니크롬선 히터로 연소시켜서 얻은 담배연기를 가스전용 주사기로 6 ml(완전 연소된 연기 기준으로 100 ppm에 해당)를 취하여 반응상자에 주입하였다. 이때, 부하저항을 센서와 직렬로 연결하여 인가전압(5 V)을 가한 상태에서 부하저항 양단의 전압을 읽는 방법으로 가스 감응 신호를 측정하였다.

본 연구의 목적은 아세트니트릴 증기를 다른 간섭가스와 구별 탐지할 수 있는 센서 시스템을 개발하려는 것이다. 산화물 반도체 센서는 선택성이 부족하여 하나의 센서만으로는 만족할 만한 결과를 얻을 수 없으므로, 이를 개선하기 위해서 두 개의 센서를 이용하여 가스별 및 농도별 반응실험을 통해 얻어진 기존의 신호패턴과 미지의 신호패턴을 분류하여 가스의 종류를 구분하려하였다.

## 3. 결과 및 고찰

빈 반응기(blank pulse microreactor)의 경우 350°C 부근부터 에탄올의 분해생성물이 관찰되었다. 하지만 센서분말을 반응기 속에 두었을 때에는 에탄올의 분해가 150°C부터 시작되어 온도 증가에 따라 분해생성물의 증가되는 것으로 나타났다(Fig. 1 참조). 이러한 결과는 에탄올이

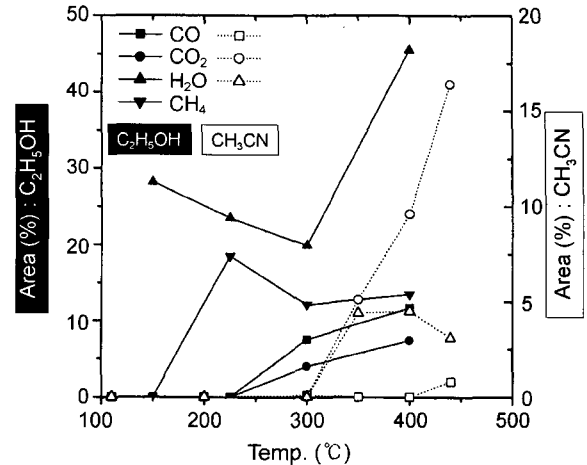


Fig. 1. Components separated from the reactor containing PdCl<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> powder (100 mg) when C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (solid symbols and solid lines) or CH<sub>3</sub>CN (vacant symbols and dotted lines) was injected.<sup>10,13)</sup>

SnO<sub>2</sub> 표면에서 촉매산화(catalytic oxidation) 반응하고 있음을 말한다. SnO<sub>2</sub>-Pd의 경우 저온(200°C)에서부터 메탄의 분해생성물이 관찰되었고, SnO<sub>2</sub>-La 분말의 경우 CO, CO<sub>2</sub> 분해생성물이 커지는 것으로 관찰한 바 있다.<sup>13)</sup> 이와 같은 분해특성은 감도와 직접적인 관계가 있는 것으로 나타났다.

온도에 따른 에탄올에 대한 감응 특성을 살펴보면, PdCl<sub>2</sub> 첨가 SnO<sub>2</sub>는 순수한 SnO<sub>2</sub> 보다 저온(300°C 미만)에서 감도 향상이 관찰되었다.<sup>13)</sup> 이 같은 저온감도 향상은 에탄올과 SnO<sub>2</sub>-Pd 분말 사이의 분해특성으로부터 설명될 수 있다. 즉, 에탄올의 C-C 결합이 끊어지면서 CH<sub>4</sub>가 생성되는 반응에 흡착산소이온(O<sup>-</sup><sub>ads</sub>)의 소모가 필요하므로, 따라서 O<sup>-</sup><sub>ads</sub>를 원활하게 공급하는 Pd의 역할로 저온 감도의 향상을 설명할 수 있다.<sup>8,14)</sup> 이는 낮은 온도에서 환원성 가스에 노출될 경우 Pd의 산화상태의 변화에 따른 SnO<sub>2</sub> 센서의 저항 변화가 효과적으로 일어나는 현상과도 연관이 있을 것으로 판단된다.<sup>8,14)</sup>

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>의 경우, 순수한 SnO<sub>2</sub> 보다 전 온도 영역에서 에탄올에 대한 감도가 향상되었다. 이는 염기성 첨가제인 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 oxidative dehydrogenation 개시 단계를 거쳐 생성되는 아세트알데히드와 CO, CO<sub>2</sub>로 전환하는 데에 효과적이라고 추측할 수 있다.<sup>7,13)</sup> 반면, 고온에서는 반응 생성물의 양이 증가함에도 불구하고 모든 센서의 감도가 감소하였다. 그 이유는 지나치게 빨라진 반응속도로 에탄올의 연소반응이 센서표면에 국한되고 이로 인해 센서 전체 저항 변화가 도리어 작아진 까닭으로 해석된다.<sup>12)</sup> 특히 반응성이 큰 SnO<sub>2</sub>-Pd 센서의 경우에 고온감도 저하현상이 가장 뚜렷했고, 350°C 이상에서는 순수한 SnO<sub>2</sub> 보다도 감도가 낮아지는 경향을 보였다.<sup>12)</sup>

SnO<sub>2</sub>-Pd 분말을 반응기 속에 두었을 때에는 아세트니

트릴의 분해는 350°C부터 본격적으로 시작되어 온도가 증가할수록 분해생성물(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO)의 양이 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 이는 에탄올이 150°C부터 SnO<sub>2</sub>-Pd 표면에서 분해하는 것에 비해 상당히 높은 온도에서 촉매산화반응하고 있음을 말한다.<sup>7,13)</sup> 최고 감도를 보이는 온도는 300°C 부근이었고, 이때의 감도( $S = [R_a - R_g]/R_g$ )는 14(100 ppm CH<sub>3</sub>CN) 정도였다.

한편, 에탄올(100 ppm)에 높은 감도( $S \sim 25$ )를 보였던 SnO<sub>2</sub>-La 센서의 경우, 100 ppm의 아세토니트릴에 대한 감도는 상대적으로 매우 낮은 값( $S \sim 2.5$ )을 보였다(Fig. 3). 따라서 SnO<sub>2</sub>-Pd와 SnO<sub>2</sub>-La를 조합하면, 아세토니트릴에 대한 선택성을 부여할 수 있으리라 판단된다.

실험에 사용된 SnO<sub>2</sub>-Pd 및 SnO<sub>2</sub>-La 센서들은 대상가스인 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN)과 생활주변에서 흔히 나타나거나 대상가스와의 구분이 어려울 것으로 예상되는 다양한 가스, 즉, 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 메탄올(CH<sub>3</sub>OH), 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), 부탄(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), 일산화탄소(CO), 담배연기, 염화아세토니트릴(CICH<sub>2</sub>CN), 수소(H<sub>2</sub>), 암모니아(NH<sub>3</sub>) 등의 가스에 노출시켜 감응 패턴을 얻었다.

Fig. 2는 SnO<sub>2</sub>-Pd 센서의 여러 가스에 대한 감응특성을 출력전압으로 나타낸 결과이다. 여기서 SnO<sub>2</sub>-Pd 센서는 에탄올, 아세톤 및 아세토니트릴에 대한 감도가 비슷하고, CICH<sub>2</sub>CN에는 가장 감도가 높아서 이들 가스에 대한 선택성이 결여되어 있음을 알 수 있다. 부탄, CO, 암모니아에 대하여는 둔감한 선택성을 보였다.

한편, SnO<sub>2</sub>-La 센서(Fig. 3)는 CICH<sub>2</sub>CN, 에탄올, 아세톤, 메탄올 등에는 높은 감도를 보였는데, 이는 염기성 첨가제(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 포함된 SnO<sub>2</sub>-La 센서가 이들 가스들에 대해 효과적인 표면반응을 하고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 1에서 보듯이, SnO<sub>2</sub>-Pd와 에탄올의 분해생성물(CO, CO<sub>2</sub>)이 증가된 것으로부터 유추할 수 있다.<sup>13)</sup> 반면에 SnO<sub>2</sub>-La

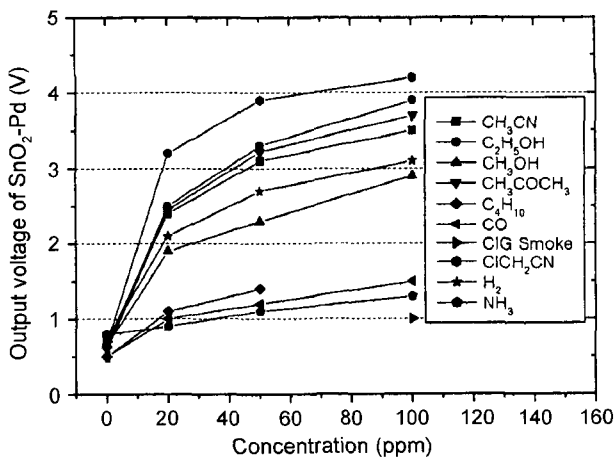


Fig. 2. Output voltages for PdCl<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> sensor as a function of gas concentration.

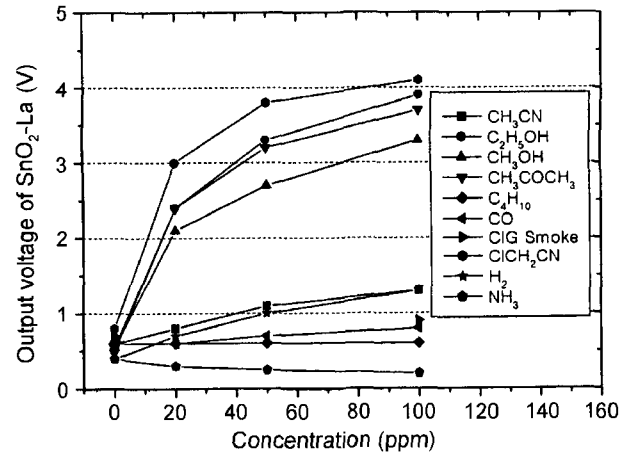


Fig. 3. Output voltages for La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> sensor as a function of gas concentration.

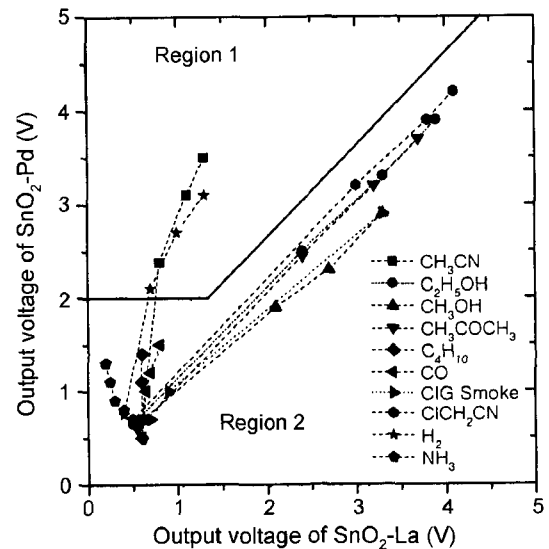


Fig. 4. The relationship of output voltages between SnO<sub>2</sub>-Pd and SnO<sub>2</sub>-La sensors.

센서는 아세토니트릴과 H<sub>2</sub>에는 감도가 좋지 않고, CO와 부탄(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)에는 거의 감응이 없으며 암모니아(NH<sub>3</sub>)에는 도리어 저항이 증가하는 부감도 특성을 보였다.<sup>10)</sup>

두 센서의 특성을 SnO<sub>2</sub>-La 출력(x축) 대 SnO<sub>2</sub>-Pd 출력(y축) 평면에 옮겨 그리면 Fig. 4와 같은 농도 궤적을 얻을 수 있다. 좌하부분의 출발점은 공기 중에서의 센서출력을 나타내며, 이 출발점 이후의 두 번째 점은 20 ppm, 세 번째 점은 50 ppm, 네 번째 점은 100 ppm의 농도에 해당한다. 담배연기는 두 번째 점이 100 ppm이고, 세 번째 점은 끝점으로 담배연기를 상자 안으로 가득 붙어넣었을 때이다.

본 실험에서는 센서 출력 결과를 전압(혹은 저항 및 감도)값으로 환산하지 않았으므로 각 센서 출력이 각각의 특징(feature)이 된다. 결국 Fig. 4는 특징 공간(feature space)

을 나타내며 그래프 상의 각 점들은 패턴이 된다. 이것을 관찰하면 아세트니트릴 패턴과 수소 패턴이 유사한 반응 패턴을 보이고, 나머지 패턴들은 대각선 방향으로 무리지어 있음을 알 수 있다. 이 두 무리를 Fig. 4에서 보는 바와 같이 그래프에 실선으로 분류하였다.

Fig. 4에 나타낸 SnO<sub>2</sub>-Pd 센서와 SnO<sub>2</sub>-La 센서의 출력 신호 조합패턴 및 신호분류 방법에서 알 수 있듯이, 알코올, 아세톤, 담배연기 등의 궤적의 방향(기울기)은 아세트니트릴과 확연히 구별되고 있다. 즉, 탐지 대상 가스(여기서는 아세트니트릴)의 농도가 일정수준 이상이라면, 방해가스(interfering gases)의 농도가 높거나, 이들끼리 임의의 농도 및 조합으로 섞여도 궤적의 기울기가 다르므로, 수소의 경우를 제외하고는, 항상 구분된다.

#### 4. 경보기 응용

Fig. 4에서 나타낸 감지패턴을 구분하는 경계선은 아세트니트릴 및 수소(Region 1)와 다른 가스(Region 2)를 구분해 주는 경계선이다. 즉, 어떤 가스에 노출되었을 때, 두 센서로부터 나온 신호가 경계선 위쪽에 있으면, 아세트니트릴(또는 수소)이고, 아래쪽이면 아세트니트릴이 아닌 방해가스라고 판단할 수 있다. 이 경계선을 수식으로 표현하면, 수평선 부분이 " $V_{out}(SnO_2-Pd)=2$ "이고, 사선부분이 " $V_{out}(SnO_2-Pd)-V_{out}(SnO_2-La)=0.6$ "이다. 따라서, 아세트니트릴 영역은 " $V_{out}(SnO_2-Pd)>2$ "와 " $V_{out}(SnO_2-Pd)-V_{out}(SnO_2-La)>0.6$ "을 동시에 만족시키는 영역이 된다.

이를 전자 회로로 구현하여 경보기를 시험 제작하였다. 이 경보기에는 단지 두 개의 센서만을 사용하였고, 패턴인식 알고리즘도 간단한 전자회로로 구현할 수 있었다. 제작한 경보기로 가스감별시험을 진행한 결과, 수소를 제외한 나머지 가스 및 증기에 오동작함 없이 아세트니트릴을 구분하였다. 감도실험 결과, 아세트니트릴이 단독으로 존재할 경우, 15 ppm 이상에서 경보음을 들렸고, 50 ppm의 알코올, 아세톤, 부탄, CO 등과 섞여있는 경우는 방해가스 종류에 따라 20-100 ppm 범위의 아세트니트릴에 경보음이 나왔다. 다른 방해가스와 섞여있을 경우, 탐지대상가스를 구분할 수 있는 최소농도는 증가하였지만, 여전히 아세트니트릴을 구별할 수 있음을 확인하였다. 부탄과 CO에 대해서도 절대적인 선택성은 없으나, 상대적 선택도는 큰 것으로 나타났다(Fig. 4).

#### 5. 결 론

에탄올은 SnO<sub>2</sub> 표면에서 낮은 온도에서부터 촉매산화 반응을 보였고, 특히 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 첨가된 SnO<sub>2</sub> 센서는 산화 반응이 효과적으로 일어나 우수한 감응특성을 보였다. 아세트니트릴(CH<sub>3</sub>CN)도 SnO<sub>2</sub> 표면에서 선별적인 촉매반응

을 보였는데, SnO<sub>2</sub>-Pd는 에탄올과 유사하게 높은 감도를 보였고, SnO<sub>2</sub>-La의 경우에는 상대적으로 낮은 감도를 보였다. 이 2종류의 센서조합(SnO<sub>2</sub>-Pd, SnO<sub>2</sub>-La)과 간단한 패턴인식 기법을 이용하여 선택성이 높은 아세트니트릴 감지용 센서 시스템을 제시하였으며, 이 센서 조합으로 제작된 경보 시스템은 개별 센서에서 얻을 수 없는 우수한 선택성을 부여할 수 있음을 확인하였다. 알코올, 아세톤, 담배연기, 암모니아 등의 방해가스와 탐지대상 가스인 아세트니트릴을 확연하게 구분할 수 있었다.

본 센서를 아세트니트릴 경보기에 응용한다면, 최소 감지가능 농도는 15 ppm이었고, 50 ppm 이하의 방해가스와 섞여 있으면, 아세트니트릴의 최소감지 농도는 대략 20-100 ppm 범위에 있다.

#### REFERENCES

1. S. Zaromb and J. R. Stetter, "Theoretical Basis for Identification and Measurement of Air Contaminations Using an Array of Sensors Having Partly Overlapping Selectivities," *Sensors and Actuators*, **6** [4] 225-43 (1984).
2. J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, and D. E. Williams, "Tin Dioxide Gas Sensors, Part 1. Aspects of the Surface Chemistry Revealed by Electrical Conductance Variations," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83** [4] 1323-46 (1987).
3. N. Yamazoe, Y. Kurokawa, and T. Seiyama, "Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors," *Sensors and Actuators*, **4** 283-89 (1983).
4. G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze, and B. Patissier, "Selective Detection of CO and CH<sub>4</sub> with Gas Sensors Using SnO<sub>2</sub> Doped with Palladium," *Sensors and Actuators B*, **26-27** [1-3] 24-8 (1995).
5. J. Cho, J. S. Cho, K. H. Yoon, H. K. Lee, W. K. Choi, H. J. Jung, and S. K. Koh, "The Sensitivity of Ultra Thin Pd-doped SnO<sub>2</sub> Gas Sensor Fabricated by Ion-assisted Deposition for Methane Gas," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [8] 795-800 (1998).
6. K. H. Cha, Y. W. Kim, H. C. Park, and K. H. Kim, "The Hydrogen Gas Sensing Characteristics of the Pd-doped SnO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sputtering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [9] 701-08 (1993).
7. D. Kohl, "Surface Process in the Detection of Reducing Gases with SnO<sub>2</sub>-based Devices," *Sensors and Actuators*, **18** [1] 71-113 (1989).
8. P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Solid State Gas Sensors," pp. 124-38, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1987.
9. T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, K. S. Sung, and H. J. Jung, "The Sensing Characteristics of WO<sub>3</sub> Thin Films for NO<sub>x</sub> Gas Detection with the Change of Deposition Methods," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [4] 387-93 (1997).
10. H. W. Cheong, H. P. Kim, J. M. Kim, and K. H. Yoon, "Responses of SnO<sub>2</sub>-based Sensors for Oxidizing Gases," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [10] 973-80 (2003).
11. U. Weimar, K. D. Schierbaum, and W. Gopel, "Pattern Rec-

- ognition Methods for Gas Mixture Analysis : Application to Sensor Arrays Based upon SnO<sub>2</sub>,” *Sensors and Actuators*, **B1** [1-6] 93-6 (1990).
12. H. W. Cheong, J. J. Choi, H. P. Kim, J. M. Kim, J. Kim, and G. S. Churn, “The Role of Additives in Tin Dioxide-based Gas Sensors,” *Sensors and Actuators B*, **9** [3] 227-31 (1992).
  13. H. P. Kim, J. J. Choi, H. W. Cheong, J. M. Kim, and J. Kim “Sensing Mechanism of SnO<sub>2</sub>-based Sensors for Alcohols,” *Sensors and Actuators B*, **13-14** 511-12 (1993).
  14. S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, and N. Yamazoe, “Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide-based Gas Sensors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** [10] 1798-802 (1988).