

수소가스분위기하에서의 SnO₂ 박막의 전기적 거동

김 광 호 · 박 희 찬

부산대학교 무기재료공학과

(1988년 4월 18일 접수)

Electrical Behaviors of SnO₂ Thin Films in Hydrogen Atmosphere

Kwang-Ho Kim and Hee-Chan Park

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University,

(Received April 18, 1988)

요 약

SnCl₄의 직접산화반응을 이용하여 SnO₂ 박막을 증착시켰다. 4-point probe 방법 및 Hall effect 측정을 하여 증착된 SnO₂ 박막의 비저항 및 전자농도를 측정하였는데, 이들 전기적 성질들은 증착온도에 의해 크게 영향받았다. 증착온도가 500°C까지 증가할 때 박막의 비저항은 $\sim 10^{-3}\Omega\text{cm}$ 까지 감소하였으며, 증착온도가 700°C까지 더욱 증가하면 비저항은 $\sim 10\Omega\text{cm}$ 의 값으로 급격히 증가하였다.

한편 수소분위기하에서 증착된 박막의 전기전도 변화특성을 측정하였다. 수소가스에 대한 박막의 감도특성은 박막의 두께와 비저항값에 의해 복합적으로 영향받았는데 박막의 두께가 작아질수록 감도특성이 증가하였으며, 700°C에서 증착되어 비저항이 큰 박막의 경우 감도특성이 매우 양호하였다. 수소가스의 감지에 대한 최적의 소자작동온도는 300°C임이 발견되었다.

ABSTRACT

Thin films of tin-oxide were prepared by chemical vapor deposition technique using the direct of SnCl₄.

Resistivity and carrier concentration of deposited SnO₂ thin film were measured by 4-point probe method and Hall effect measurement. The results showed the remarkable dependence of electrical properties on the deposition temperature. As the deposition temperature increased, resistivity of deposited film initially decreased to a minimum value of $\sim 10^{-3}\Omega\text{cm}$ at 500°C, and then rapidly increased to $\sim 10\Omega\text{cm}$ at 700°C.

Electrical conductance of these films was measured in exposure to H₂ gas. It was found that gas sensitivity was affected by combination of film thickness and intrinsic resistivity of deposited film. Gas sensitivity increased with decrease of film thickness. Fairly high sensitivity to H₂ gas was obtained for the film deposited at 700°C. Optimum operation temperature of sensing was 300°C for H₂ gas.

1. 서론

반도체식 세라믹가스센서는 환원성가스누출감지, 자동차연진 연소제어등 국내외적으로 응용분야가 넓어지고 있으며 국내에서도 일산화탄소, 프로판가스, 도시가스등의 보급에 따른 가스사고의 위험이 증가됨에 따라 우수한 성능을 지닌 가스센서의 연구가 진행되고 있다.¹⁻³⁾

가스센서용 산화물반도체소자로서는 SnO₂⁴⁻⁷⁾가 가장 많이 사용되고 있으며 ZnO,⁸⁾ Fe₂O₃,¹⁾ 등의 산화물도 사용되고 있다. 이러한 산화물들은 표면에 가스가 접촉하였을 때 표면에서 가스와의 상호작용으로 소자의 전기전도도가 용이하게 변화되는 특성을 가지고 있으므로 이를 응용하여 가스의 농도를 전기적 신호로 직접 변화시켜 간단한 전기회로를 통하여 경보를 울려줌으로써 누출가스를 검출하려는 시도가 이루어지고 있다. 지금까지의 센서제조 및 센서특성연구의 주된 방법은 SnO₂ 등의 산화물 분말을 첨가물과 함께 소결하는 방법¹⁻⁷⁾이었으나 최근 들어 일부 선진 연구자들은⁸⁾ SnO₂ 등의 가스소자를 Si wafer 위에 박막화하여 정교하고 소형화된 가스센서를 제작하고 그 특성연구를 진행하고 있다. 현재까지의 가스센서의 박막화 및 박막화된 소자의 특성연구는 초기 연구단계에 있는 실정이며, sputtering 방법⁹⁾ 및 화학증착법¹⁰⁾ 등의 다양한 박막화공정¹¹⁾을 응용하여 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 화학증착법을 도입하여 Si wafer 위에 SnO₂ 소제를 박막화하였고, 증착변수중 주로 증착온도에 따른 SnO₂ 증착박막의 특성을 연구하였으며, 증착된 박막들에 대하여 수소분위기하에서의 전기전도도변화특성에 관하여 연구하였다. 특히 연구의 첫 단계로서 박막의 두께 및 증착된 박막의 미세함이 가스감도 특성에 미치는 영향을 연구하였다

2. 실험 방법

2-1. SnO₂ 박막의 제조

$\text{SnCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ 의 화학반응을 이용하여 Si(100) wafer 위에 SnO₂ 박막을 증착시켰다. 사용된 Si wafer는 상온에서 비저항이 상당히 큰 intrinsic type으로서, 박막의 전기적 성질 측정값에 영향을 주지 않도록 하였다. 본 연구에서 사용된 화학 증착장치 및 증착방법은 이미 보고된 논문에서와 동일하며¹²⁾ SnO₂ 박막의 증착과정을 간단히 소개하면 다음과 같다

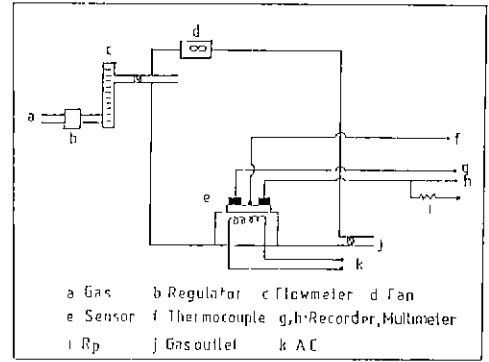


Fig 1 Schematic diagram of the measuring system

증착전에 시편을 trichloroethylene, acetone, alcohol의 순으로 초음파 세척하여 반응로에 장입하고 고순도 질소 가스로서 반응로 내부를 충분히 purging 하였다. 이후에 정해진 온도까지 시편을 가열시킨후 원하는 반응분압으로 유지하기 위해 유량계로서 조절되는 SnCl₄ 및 O₂ 가스를 주입함으로써 증착반응이 시작된다. 일정시간 증착후 SnCl₄ 및 O₂ 를 차단시키고 N₂ 가스만 흘려주는 상태에서 시편을 냉각시켰다. 본 연구에서는 SnCl₄ 분압을 1×10⁻⁴ atm, O₂ 분압을 0.5 atm으로 유지시키는 상태에서 증착 온도의 변화를 300~700℃로 주었으며 증착시간의 변화를 줌으로써 증착박막의 두께를 조절하였다. 증착된 SnO₂ 박막의 두께측정은 α-STEP을 이용하여 측정하였으며 이를 위해 Zn 분말과 HCl 수용액의 혼합물로서 증착층의 일부를 etching 시켜 film 과 substrate 간에 step을 만들어 주었다. 증착된 박막의 전기 비저항은 4-point probe 방법으로 상온에서 측정하였으며, Hall effect 측정은 van der Pauw 방법을 사용하여 상온에서 측정하였다. 증착층의 결정구조를 조사하기 위해 Cu target을 사용한 Diffractometer에서 X-선 회절분석을 하였다.

2-2. SnO₂ 박막의 가스감도 측정

환원성가스의 농도변화에 따른 박막소자의 감도 특성을 연구하기 위한 측정장치를 제작하였으며 그 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 상자(chamber)는 아크릴판으로 제작하였으며 외부와 차단되어 가스가 누출되지 않도록 밀폐시켰으며 그 크기는 50×50×50 cm³의 부피를 갖도록 하였다. 상자 중앙에 소형히터가 장치되었으며 절연을 위해 Al₂O₃ 박판을 올려놓고 밀폐시켰다. 수소기스의 농도는 유량계로 조절되어 상자속에 유입된 가스를 fan으로 균일분산함으로써 조절되었다. 소자가 감도를 나타내도록

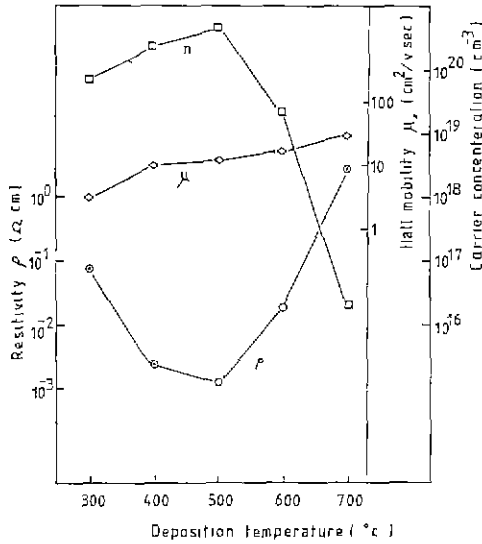


Fig. 2. Resistivity, mobility, carrier concentration of SnO₂ film as a function of deposition temperature. (other deposition condition ; P_{SnCl₄}, 1x10⁻⁴ atm ; P_{O₂}, 0.5 atm)

적당한 온도(200℃~500℃)로 가열되어야 하므로 소자의 표면에 열진대를 부착하여 온도 조절장치에 연결함으로써 소자의 온도가 조절되었다. 소자의 가스농도에 따른 전기 전도성 변화를 측정하기 위하여 소자의 양끝에 전극용 Ag paste로 전극을 부착시킨 후 multimeter로서 저항값을 측정하였다.

가스 농도에 대한 소자의 감도는 여러 방법으로 표시되고 있으나^{13,13)} 본 연구에서는 ΔG/G₁¹⁴⁾ 값을 택하였다.

$$\text{여기서 } \Delta G = G_g - G_1$$

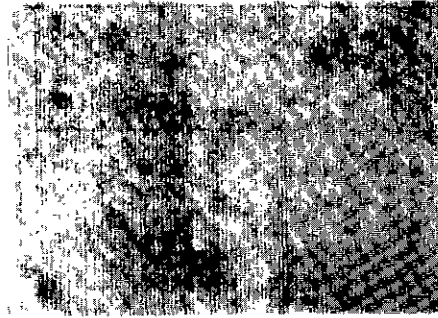
G_g ; 가스에 노출시 소자의 conductance

G₁ ; 가스에 노출되기전의 소자의 conductance

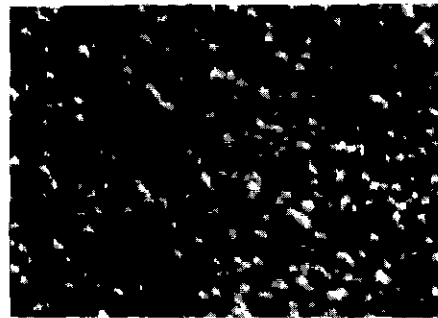
3. 실험결과

3-1. 화학증착에 의해 증착된 SnO₂ 박막의 전기적 성질

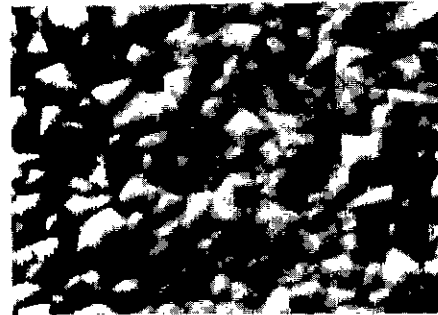
Fig. 2에는 증착온도 변화에 따른 증착박막의 비저항 측정 및 Hall effect 측정결과를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 SnO₂ 박막의 전기적 성질은 증착온도에 따



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of tin-oxide films.

(a) deposition temp., 300℃

(b) deposition temp., 500℃

(c) deposition temp., 700℃

라 크게 변화하고 있으며 증착온도가 300℃에서 500℃로 증가함에 따라 박막의 비저항은 점차 감소하여 증착온도가 500℃에서 ~10⁻⁴Ωcm의 최소의 비저항값을 갖으며 이후에 증착온도가 더욱 증가하면 비저항은 크게 증가하여 700℃에서 약 ~10 Ωcm의 값을 나타낸다. 증착온도의 변화에 따라 박막의 비저항이 크게 변화되는 현상은 Fig. 2

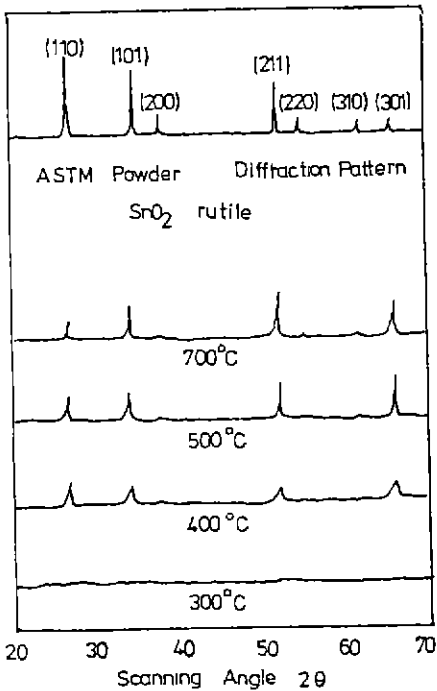


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of tin-oxide films deposited at each temperature.

의 Hall 측정결과로부터 전자의 농도 및 전자의 mobility가 증착온도에 따라 변화되기 때문이며, mobility 인자보다는 전자의 농도 인자가 더욱 크게 증착온도에 의해 영향받고 있음을 보여준다. 증착온도가 500°C까지 증가함에 따라 전자농도가 증가하는 현상에 대해서는 oxygen vacancy가 증착온도의 증가에 따라 증가하기 때문이라고 설명되고 있으며¹⁶⁾ 그 이상의 온도에서 전자농도가 급격히 감소되는 현상은 본 증착반응이 고온에서 기상핵생성에 의해 영향 받는다는 보고를 고려할 때 이와 관련있다고 사료된다.^{16,17)}

Fig. 3에는 증착온도에 따른 증착박막의 표면형상의 주사 전자현미경사진을 나타내었다. 증착온도가 300°C에서는 smooth한 표면형상을 보이며 그 이상의 온도에서는 미세한 다결정질로 증착이 됨을 보여준다. Fig. 4에는 증착온도에 따른 증착박막의 X-선 회절실험결과를 나타내었다. Fig. 4로 부터 증착온도가 300°C에서는 증착박막이 비정질임을 보여주며 그 이상의 온도에서는 rutile 구조를 갖는 다결정질로 증착됨을 보여준다. 본 연구의 Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4의 결과로부터 증착온도가 SnO₂ 증착에 미치는 결과는 3가지로 요약될 수 있었는데, 300°C에서

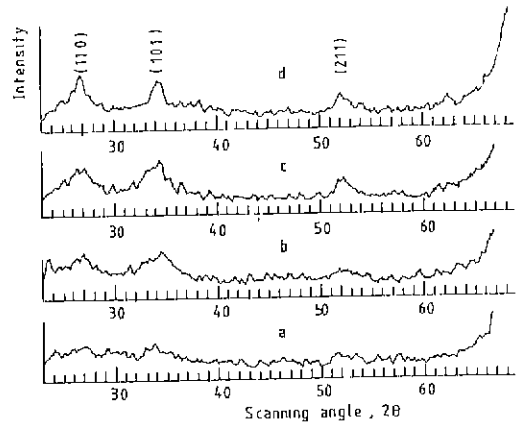


Fig. 5. Change of X-ray diffraction pattern with increasing annealing time.

- (a) as-deposited at 300°C
- (b) annealed at 500°C for 2 minutes
- (c) annealed at 500°C for 60 minutes
- (d) annealed at 500°C for 420 minutes.

증착되는 비정질박막, 500°C에서 증착되는 낮은 비저항을 갖는 미세한 다결정질박막, 그리고 700°C에서 증착되는 높은 비저항을 갖는 결정질박막이다. 그런데 300°C에서 증착되는 비정질박막은 가스센서로서 작동되는 200~500°C의 온도에서 구조적으로 불안정할 수 있다. Fig. 5에 300°C에서 증착된 박막을 500°C에서 유지하였을 때 박막의 구조변화 여부를 X-선 회절분석으로 조사하였다. Fig. 5로부터 비정질박막은 500°C에서 60분 이상 유지될 때 SnO₂ rutile 결정구조의 (110), (101) 및 (211) peak가 출현하는 것을 알 수 있다. 300°C에서 증착된 비정질박막은 열에너지를 받는 조건에서 사용될 경우 구조적으로 불안정하여지고 따라서 이에 따른 박막의 전기적 성질이 불안정하여진다고 볼 수 있다.

3-2 SnO₂ 박막의 수소가스에 대한 감도특성

Fig. 6에 500°C에서 증착된 SnO₂ 박막의 수소가스농도에 따른 가스감도를 나타내었다. 또한 박막의 두께가 가스감도에 미치는 영향을 조사하기 위해 박막의 두께를 1100 Å, 2600 Å, 7000 Å 및 14000 Å으로 변화를 주었고, 수소가스 농도는 6000 ppm 까지 변화를 주었다.

Fig. 6으로부터 가스농도가 증가할수록 각 박막소자의 감도치는 증가함을 알 수 있으며 같은 수소농도에서 비교하여 볼 때 박막의 두께가 얇아질수록 감도는 커짐을 알 수 있다. 박막의 두께가 1100 Å의 경우 수소가스농도가 6000 ppm에서 약 0.3의 감도를 보이고 있다.

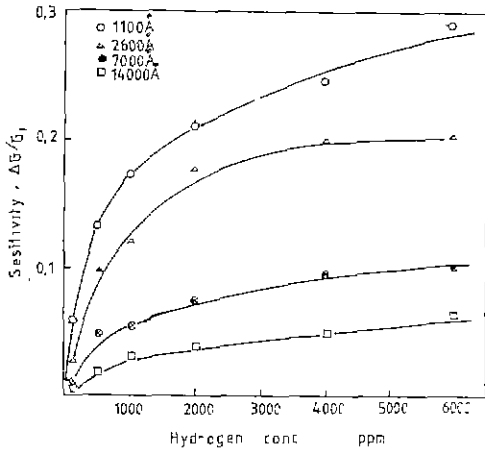


Fig. 6. Changes of gas sensitivity, $\Delta G/G_1$, as a function of hydrogen concentration with thickness variation of SnO₂ film deposited at 500°C

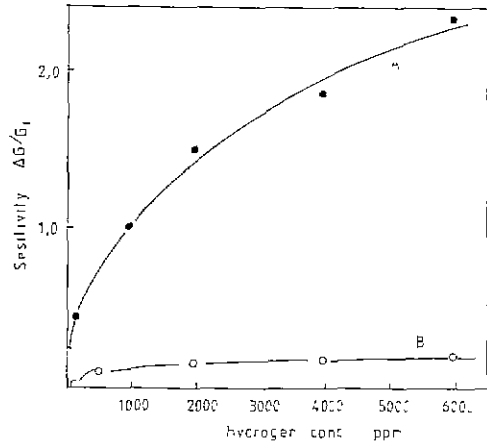


Fig. 7. Changes of gas sensitivity, $\Delta G/G_1$, as a function of hydrogen concentration. curve A, film deposited at 700°C curve B, film deposited at 500°C

Fig. 7에는 700°C의 고온에서 증착된 SnO₂ 박막에 대하여 수소가스농도에 따른 소자의 감도특성을 나타내었다. 가스농도가 증가할수록 가스감도는 급격히 증가하여 6000 ppm의 수소농도에서 2.3 이상의 감도를 보이고 있다. 이와 비교하기 위해 약 7000 Å의 같은 두께의 500°C에서 증착된 SnO₂ 박막의 가스감도를 나타내었다. 700°C에서 증착된 박막이 500°C에서 증착된 박막보다 상당히 양호한 감도 특성을 보이고 있다. Fig. 2의 결과로부터, 500°C에서 증착된 SnO₂ 박막에 비해 700°C에서 증착된 박막에 있어서 비저항값이 carrier 전자 농도의 감소를 인해 크게 증가하였으므로, 박막소자의 감도 특성은 박막의 비저항 크기에 의해 영향받는다고 추론할 수 있다.

Fig. 8에는 가스 감도 특성이 우수한, 700°C에서 증착된 SnO₂ 박막에 대하여 소자의 작동온도를 변화시켰을 때 가스감도의 변화를 나타내었다. 수소가스의 농도는 1000 ppm으로 유지되었는데 작동온도가 300°C에서 최고의 가스감도를 보이고 있다. 수소가스에 대하여 300°C의 작동 온도에서 최고의 가스감도를 나타낸다는 보고¹⁸⁾와 본 실험결과는 일치하고 있다.

Fig. 9에는 700°C에서 증착된 SnO₂ 박막소자의 수소가스에 대한 응답속도를 나타내었다. 소자의 작동온도는 300°C였는데 가스노출시간이 증가함에 따라 가스감도치는 수분내에 정상상태에 도달하게 된다. Fig. 9에서 수소농도를 500 ppm, 1000 ppm, 6000 ppm으로 맞추기 위해서 수소주입시간이 20 초, 40 초, 4 분이 소요되었으므로 수

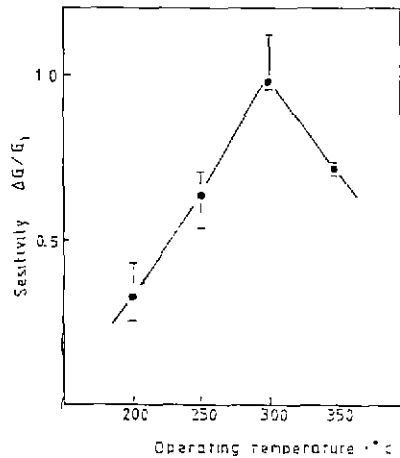


Fig. 8. Changes of gas sensitivity, $\Delta G/G_1$, as a function of operation temperature.

소주입이 완료된 이후부터 정상상태까지 이르는 시간은 1~3 분 이내임을 알 수 있다. 가스감도가 비교적 짧은 시간내에 정상상태에 도달하는 것은 SnO₂의 가스감응성이 표면에서의 가스흡착 또는 이에 따른 표면반응에 의해 기인됨을 생각할 수 있다. 한편 공기중에서의 산화에 의한 회복의 응답특성은 다소 늦추어짐을 볼 수 있다.

4. 고 찰

n-type 반도체이면서 가스센서의 중요한 소재인 SnO₂,

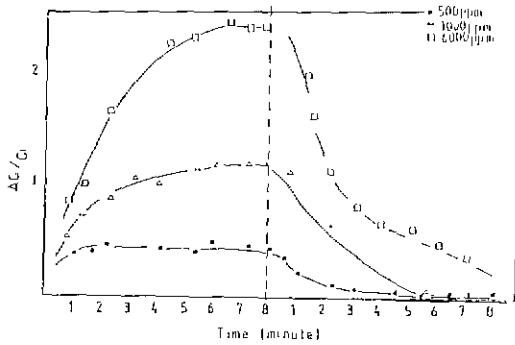


Fig. 9. Response of SnO₂ film to hydrogen gas concentrations at operation temperature of 300°C.

ZnO 등의 산화물들은 상온이상의 작동온도에서 환원성 가스와 접하여질 때 소자의 전기전도성이 증가하는데, 이런 현상은 다음의 2가지 기구로서 설명되고 있다.^{19),20)}

i) 환원성가스가 소자표면에 화학흡착하여 donor electron을 소자에 제공

ii) 기존 흡착된 O₂(electron acceptor로서 O₂⁻로 존재)와 환원성 가스와 화학반응

H. Windischmann²¹⁾ 등은 ii)의 기구를 이용하여 SnO₂ 박막에 대해 간단한 model을 세워 다음 형태의 식을 제시한 바 있다.

$$(G_g - G_1) / G_1 = \left(\frac{\alpha}{\beta \cdot n_0^2} \right)^{1/2} \cdot P_R^n \dots\dots\dots \text{①}$$

여기서 G_g, 환원가스에 노출시 소자의 conductance
 G₁, 노출전의 소자의 conductance
 n₀, 노출전의 박막의 단위체적당 전자농도
 P_R; 환원가스의 농도
 α, β, n, 상수

①식에서 가스감도에 영향을 미치는 인자는 소자내의 단위체적당 전자수, n₀임을 알 수 있고, n₀가 감소할수록 가스감도는 증가함을 나타낸다. 한편 박막의 두께가 감도에 미치는 영향에 대해서는 박막표면에 형성되는 space charge region thickness, 보다 박막 두께가 두꺼울 경우 감도는 작아지며, 이보다 박막두께가 얇은 경우에 감도가 크게 증가한다고 설명하였다.²¹⁾ H. Windischmann의 연구결과를 본 연구의 Fig. 6의 결과와 비교하여 볼 때 박막의 두께가 얇아질수록 가스감도특성이 향상되는 현상은 H. Windischmann의 결과와 궁극적으로 일치하는 점이

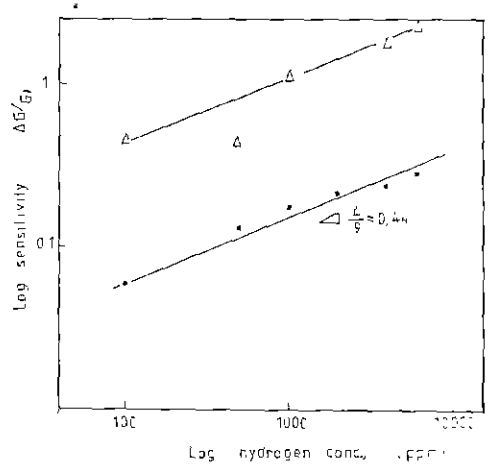
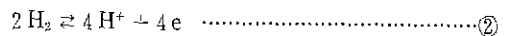


Fig. 10 Log-log plot of curve A of Fig. 7 (upper), and log-log plot of 1100 Å curve of Fig. 6 (below).

있으며, 전술된 H. Windischmann의 설명과 함께 박막이 얇아질수록 소자의 비표면적(표면적/단위체적)이 증가하기 때문이라고 정성적인 해석이 가능하다. 그러나 이에 대한 구체적인 해석은 계속 연구되어야 할 부분이다. 한편 Fig. 7의 700°C에서 증착된 박막의 가스 감도특성이 Fig. 6의 500°C에서 증착된 박막보다 우수함을 알 수 있었는데, 이것은 식 ①을 고려하여 볼 때, Fig. 2의 700°C에서 증착된 박막의 전자농도가 무척 작아지기 때문인 것으로 사료된다

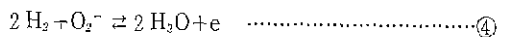
가스감도에 관한 가스농도의 의존성에 관하여 G.N. Advani¹⁴⁾는 다음과 같이 정리하였다. 가스감도 특성이 전술된 i)의 기구에 의해 지배될 경우,



②식의 평형으로부터 [e] ∝ [H₂]^{1/4} 이 성립하므로

$$\Delta G / G_1 \propto [H_2]^{1/4} \text{ 이 된다.} \dots\dots\dots \text{③}$$

전술된 ii)의 기구에 의해 지배될 경우는,



④식의 평형으로부터 [e] [H₂]^{2/3} 이 성립하므로

$$\Delta G / G_1 \propto [H_2]^{2/3} \text{ 이 된다.} \dots\dots\dots \text{⑤}$$

Fig. 10에 Fig. 6 및 Fig. 7의 결과를 log-log plot 하여 나타내었다. Fig. 10으로부터 500°C에서 증착된 박막 및

700°C에서 증착된 박막에 대한 curve들의 기울기는 대략 0.44로 나타났으므로 식 ①에서의 가스농도 의존성을 나타내는 지수 n 값은 0.44임을 의미한다. 식 ③ 및 식 ⑤와 비교하여 본 실험결과로부터 구한 지수값은 1/4와 2/3 사이에 존재한다. 따라서 본 실험에서의 가스감도 특성은 i) 및 ii)의 기구에 의해 복합적으로 지배된다고 생각할 수 있으나, 이에 대한 본 실험결과는 추후에 보다 구체적으로 실험되어야 하고 해석되어야 할 부분이라고 생각된다.

5. 결 론

화학증착법으로 SnO₂ 박막을 제조하고 박막의 전기적 성질 및 수소가스에서의 SnO₂ 박막의 전기전도성변화에 관한 실험을 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 화학증착된 SnO₂ 박막의 특성은 증착온도에 의해 크게 영향을 받으며 증착온도가 300°C에서 비정질 박막, 500°C에서 $\sim 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 의 낮은 비저항을 갖는 결정질 박막, 700°C에서 $\sim 10 \Omega \text{cm}$ 의 높은 비저항의 결정질 박막으로 요약되었다.
2. 수소가스에 대한 SnO₂ 박막의 가스감도특성은 박막의 두께 및 박막의 비저항에 의해 영향받았으며, 박막 두께가 얇아질수록, 그리고 증착된 박막의 비저항이 클 경우 우수한 감도특성을 나타내었다.
3. 수소가스에 대한 SnO₂ 박막의 감도는 소자의 온도가 300°C에서 최대감도를 보였다.

REFERENCES

1. 신장욱, 박순자, "γ-Fe₂O₃ 개라믹 가스감지 소자", *요업학회지*, **23**(5) 1-8 (1986)
2. 정형진, 유광수 "In₂O₃ 계 반도체성 가스 감지 재료의 조직변화에 따른 감도 특성", *요업학회지*, **22**(4) 54-60 (1985)
3. 전병식, 김홍태, 최병철, 최성근, "습식방법에 의한 SnO₂ 반도체 가스센서조사", *요업학회지*, **23**(3) 53-61 (1986)
4. M. Nitta et al, "Propane Gas Detector Using SnO₂ Doped with Nb, V, Ti, or Mo" *Solid State Sci.*, **125**(10) 1967-9 (1978)
5. M. Nitta and M. Haradome, "Thick-film CO Gas Sensors", *IEEE*, ED-26(3) 247-249 (1979).
6. S. Kanefusa et al, "Oscillation in a SnO₂-based Gas Sensing Device Exposed to H₂ Gas", *J. Appl. Phys.*, **52**(1) 498-9 (1981).
7. R. Lalauze and D.C. Pijolat, "A New Approach to Selective Detection of Gas SnO₂ Solid State Sensor", *Sensors and Actuators*, **5**, 55-63 (1984).
8. S. Saito et al, "Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics", *J. of Am. Ceram. Soc.*, **68**(1) 40-43 (1985)
9. V. Demarne et al, "Comparison of the Thermomechanical Behaviors and Power Consumption between Different Intergrated Thin Film Gas Sensor Structure", *The 4th Intn'l conf on Solid State Sensors and Actuators*, pp 605-9 (1987).
10. T. Dshihao et al, "A Study of Gaseous Sensitivity of PECVD SnOx Thin Film", *ibid*, 631-4 (1987).
11. L.D. Lee et al, "SnO₂/Pt Thin Film CO Gas Sensors", *ibid*, 626-630 (1987).
12. 김광호, 김태욱, 천성순, "화학증착법에 의한 SnO₂ Film의 전기적 및 광학적 성질", *요업학회지*, **23**(5) 81-85 (1986).
13. S. Kanefusa et al, "Some Unique Aspects on ThO₂-doped SnO₂ Exposed to H₂ Gas", *J. Appl. Phys.*, **50**(2), 1145-6 (1979)
14. G.N. Advani and A.G. Jordan, "Thin Films of SnO₂ as Solid State Gas Sensors", *J. of Electronic Materials*, **9**(1) 29-48 (1979).
15. K.B. Sundaram and G.K. Bhagavat, "Chemical Vapor Deposition of Tin Oxide Films and Their Electrical Properties", *J. Phys. D*, **14**, 333-8 (1981).
16. 김광호, 천성순, "증착반수들이 SnO₂ 화학증착에 미치는 영향에 관한 연구", *요업학회지*, **24**(6), 543-552 (1987)
17. K.H. Kim and J.S. Chun, "The X-ray Studies on Tin-Oxide CVD", *Thin Solid Films*, **141**, 287-295 (1986)
18. N. Komori et al, "High Sensitive Methane Sensor", *The 4th Intn'l Conf. on Solid-State Sensors and Actuators*, 591-594 (1987).

19. R.B.Cooper et al, "Gas Sensing Mechanism in SnO₂ Thin Films", *J.Electronic Materials*, **10**(3) 455-471 (1981)
20. N.Yamamoto et al, "The Effect of Reducing Gases on the Conductivity of Metal Oxide Semiconductors", *Jap.J.of Appl. Phys.*, **20**(4) 771-726 (1981).
21. H Windischman and P Mark, "A Model for the Operation of a Thin-Film SnOx Conductance-Modulation Carbon Monoxide Sensor", *J. Electrochem.Soc.*, **126**(4), 627-633 (1979).