

논문 2001-10-2-04

센서 어레이와 주성분 기법을 이용한 가연성 가스 인식

이대식*, 허증수**, 이덕동***

Recognition of Inflammable Gases Using Sensor Array and Principal Component Analysis

Dae-Sik Lee*, Jeung-Soo Huh**, Duk-Dong Lee***

요 약

폭발성 및 가연성 가스의 종류 및 그 정량화를 위한 10개의 개별 센서가 하나의 기판 위에 집적시킨 센서 어레이를 개발하였다. 이 센서어레이는 여러가지 가연성 가스(부탄, 메탄, 프로판, 일산화탄소, LPG)에 대해서 차별화된 감도 패턴을 가지도록, 나노 사이즈의 grain를 가지는 SnO₂를 모 물질로 하는 10개의 서로 다른 감지 물질로 구성하였고, 센서어레이 전반에서 균일한 온도 분포가 되도록 히터를 기판에 내장시켰다. 400℃에서 동작하는 어레이상의 센서들은 저농도에서도 고감도와 재현성의 특성을 보여 주었다. 이들 감도패턴을 이용하여, 주성분 분석 기법을 통해 환경기준치(LEL, TLV) 범위에서 부탄, 프로판, 메탄, LPG의 폭발성 및 가연성 가스의 종류 인식 및 정량화할 수 있었다. 그리고, 주성분 분석 기법으로 최적 센서 개수 선정에 응용하였다.

Abstract

A sensor array with 10 discrete sensors integrated on a substrate was developed for discriminating the kinds and quantities of inflammable gases, like butane, propane, methane, LPG, carbon monoxide. The sensor array consisted of 10 metal oxide semiconductor gas sensors using the nano-sized SnO₂ as base material and had differentiated sensitivity patterns to specific gas. The sensor array was designed with uniform thermal distribution and had also high sensitivity and good reproductivity to low gas concentration through nano-sized sensing materials with different additives. By using the sensing patterns of the sensor array at 400℃, we could reliably discriminate the kinds and quantities of the tested inflammable gases under the lower explosion limit through the principal component analysis (PCA).

1. 서 론

-
- * 한국전자통신연구원(ETRI), 마이크로시스템팀
 - ** 경북대학교 금속공학과 (Department of metallurgical Engineering, Kyungpook National Univ., Taegu, Korea)
 - *** 경북대학교 전자전기공학부 (School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National Univ., Taegu, Korea)
- <접수일자 : 2000년 10월 4일>

최근 LPG, LNG 등의 가연성 가스의 사용량이 폭증하고 있을 뿐만 아니라, 사용되는 가스의 종류도 다양화되어 감에 따라 가스 사고의 빈도 또한 높아지고 있다. 따라서, 가연성 가스의 누출의 사전 검지 및 제어의 필요성도 높아지고 있다. 또한 대기 또는 실내에서의 특정 가스의 함유량을 정확하게 인식 및 정량화 할 필요성이 높아지게 되었으며, 이를 위한 특정 가스를 검지·

정량화할 수 있는 센서의 개발이 절실히 요구되고 있다. LPG 혹은 LNG 등은 대표적인 폭발성 가스인 부탄, 프로판, 메탄의 혼합물이므로, 이들 혼합가스에서 특정 가스의 검지·정량화를 위한 작업도 현재 절실히 요구되고 있다. 지금껏 이를 위해서는 GC-MS (Gas chromatography-mass spectroscopy)와 같은 분석 장비가 사용되었으나, 그 장비 가격이 비싸며 분석에 오랜 시간이 요구됨으로 현장에서의 가스 누출을 실시간에 검지하기에 사실상 어려운 점이 있다. 그래서, 실시간 분석이 가능하면서도 저가인 센서어레이를 이용하는 전자(electronic nose)를 응용한 연구 결과가 최근 많이 보고되고 있다^[1-2].

센서 어레이는 기존의 개별 센서들에서 문제시되던 선택성 결여와 장기간 사용시의 표동(drift)을 줄이기 위한 시도로서 1980년 대 초에 Persaud와 Dodd가 특이향을 감지하기 위한 집적화된 센서를 제안함으로 시작되었다^[3-4]. 현재는 식품의 신선도 측정^[5]이나 주류의 품질관리^[6], 마약이나 폭발물 탐지 등의 여러 분야에서 이용되고 있다. 센서 감지 물질로는 금속 산화물^[7], 폴리머^[8], 압전 물질^[9] 등의 재료들이 보고되고 있다. 그리고 다양하고도 최적화된 센서 어레이의 구조가 보고되고 있다^[10-12].

주성분 분석기법(Principal component analysis, (PCA))은 다차원의 신호를 갖는 데이터를 최소한의 정보 손실을 가지며 보다 저차원의 데이터로 적절히 표현하는데 가장 효과적인 방법이라고 알려져 있다^[13]. 주성분 분석기법은 우리가 이해하기 힘든 다차원의 데이터를 2 혹은 3차원의 주성분으로 표현하여 가시적으로 나타냄으로써 대상 시스템의 특성을 이해하고 분석하는데 유용한 수단이라고 할 수 있다. 가스 인식 시스템을 설계하고 제작하기 전에 가스 센서 어레이로부터 얻은 다차원의 데이터를 주성분 분석기법으로 분석함으로써 가스 센서 어레이의 특성에 가장 적합한 인식 알고리즘 및 하드웨어를 설계하는 것이 가능하다.

이 논문에서는 SnO₂ 모물질을 합성하여, 서로 다른 반도체 가스 센서 10개로 구성되는 멀티 센서 어레이를 제작하므로 기존의 단일 소자가 갖는 선택성 결여를 해소하였다. 한편, 가스 인식 시스템의 가격을 줄이면서, 현장에서 실시간으로 누출 가스를 감지할 수 있는 센서 시스템의 핵심 부품인 센서 어레이의 제작 및 주성분 분석 기법에 의한 가스 인식 및 센서 개수의 최적화 기술에 대하여 논하였다.

II. 센서제조 및 실험

1. 원료 물질의 제조

가스 센서 시스템에서, 감지 센서가 저농도에서도 고감도를 유지하고 안정된 신호를 나타내면서 다양한 가스 응답 특성을 갖는 것이 신뢰성있는 가스인식을 위해서는 매우 중요하다. 이와 같은 조건을 만족하는 최적의 감지 물질 제조 및 처리 공정이 절실히 요구되고 있다.

본 실험에서는 산화주석의 미세분말을 습식법을 이용하여 제조하였다. 첨가물을 모물질과 함께 공침법(coprecipitation method)으로 침전시켜 균일하게 분산시킴으로서, 구성 물질의 분포가 균일하게 되도록 하였다. 감지 물질의 모물질로 사용되는 분말은 후막 또는 벌크형 감지체로 형성되기 전에 하소(calcining) 과정을 거쳤다. 이 때 하소 결과 성장된 입자의 크기가 작을 수록 센서의 감응 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 최근에 나노 크기의 입자를 가진 센서 감지막의 우수한 감도 특성들이 많이 보고되고 있다. 그래서, Ca에 의한 결정 성장 억제 및 Pt에 의한 스페일로버(spillover) 효과를 고려해서 첨가물로 선정하여 모물질 합성을 실시하였다^[14-16].

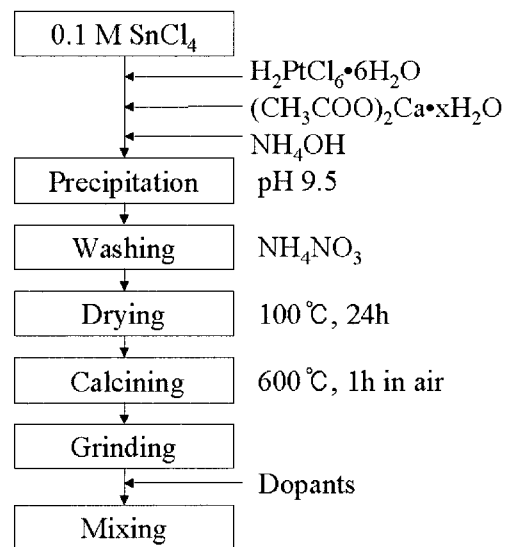


그림 1. 모물질의 합성 공정도
Fig. 1. Process chart for raw material

모물질을 제작하기 위하여 SnCl₄, 칼슘염 ((CH₃CO₂)₂Ca · xH₂O) 및 염화백금산 (H₂PtCl₆ · 6H₂O)을 사용하였다. 이들 수용액을 제작하여 혼합시키고 NH₄OH를 떨어뜨리면

서 수용액의 pH값을 조정하여 Sn(OH)₄, Pt(OH)₂, Ca(OH)₂ 혼합침전물을 얻었다. 이때 Ca 및 Pt의 첨가량을 각각 SnCl₄의 0.1 wt.%가 되도록 하였다. 침전된 수화물 현탁액을 0.1 M NH₄NO₃ 수용액으로 3일간 세척하여 염소기를 제거하였다. 염소기가 제거된 수화물 현탁액을 100℃의 대류 오븐에서 24시간 건조한 후, 600℃의 전기로를 이용하여 대기 중에서 1시간 동안 하소하여 SnO₂/Pt, Ca분말을 얻었다. 이렇게 얻어진 분말을 모분질로 하여 서로 다른 첨가물(Pt, La₂O₃, CuO, Pd, Sc₂O₃, TiO₂, WO₃, ZnO, V₂O₅)을 0~10 wt.% 범위에서 혼합하고 1시간 불밀을 통해 서로 다른 10개의 감지 물질을 제조할 수 있었다^[16-19]. 그림 1에서 모분질 합성 공정도를 나타내었다. 그리고, 어레이상의 센서들의 사양이 표 1에서 나타내었다.

표 1. 센서 어레이에 사용된 센서들의 사양
Table 1. Specification of the sensors utilized in the array

Configuration	Sensor No.	Dopants (amounts (wt%))
Ten sensors with a common base material of SnO ₂ /Ca,Pt (0.1wt%)	1	none
	2	Pt (1)
	3	La ₂ O ₃ (5)
	4	CuO (5)
	5	Pd (3)
	6	Sc ₂ O ₃ (3)
	7	TiO ₂ (1)
	8	WO ₃ (10)
	9	ZnO (1)
	10	Pd (3)+ V ₂ O ₅ (0.5)

2. 소자 제작

본 연구에서 제조된 감지 분말들을 이용하여 폭발성 가스의 검지를 위한 소자를 제작하였다. 소자는 크게 0.4 mm 두께의 알루미늄 기판 (11 × 12 mm²) 위에 감지막, 전극 및 히터로 구성되었고, 모두 스크린 프린팅법 (screenpr

inting method)을 이용하여 제작하였다. 히터 형성을 위해서, 백금 paste를 스크린 프린팅하여 오븐에서 건조시킨 후에 850℃에서 10분간 열처리하였다. 다음으로 감지막 전극을 형성하기 위해 히터가 형성된 기판의 반대면에 백금 페이스트를 증착하고 열처리하였다. 이렇게 제작된 전극위에 감지 물질을 PVA와 탈이온수를 적절히 혼합하여 슬러리를 만든 다음, 역시 스크린 프린팅법으로 감지막을 형성하여 100℃오븐에서 24시간 말린 후에 800℃에서 2시간동안 열처리함으로써 완성하였다. 제작된 소자의 히터 및 전극의 구조와 최종 사진을 그림 2에 나타내었다.

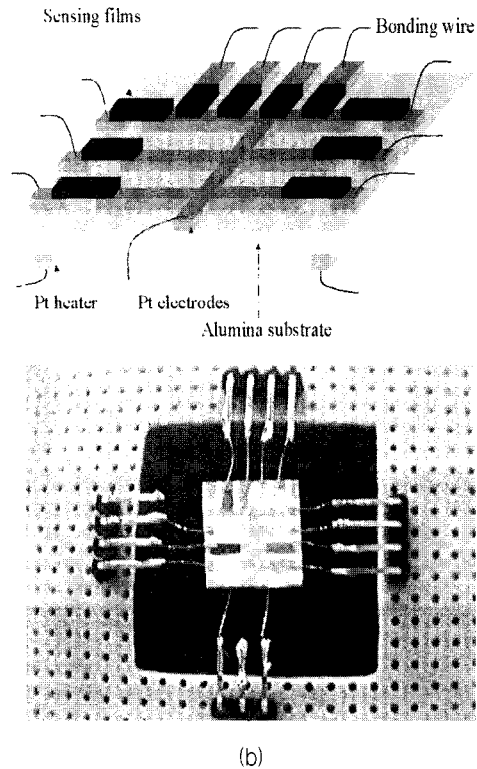


그림 2. 제작 센서 어레이 구조: (a) 개략도 (b)사진
Fig. 2. Structure of sensor array; (a) drawing and (b) photograph

3. 소자의 특성 측정 방법

제작된 소자의 전기적 및 가스 감지 특성을 조사하기 위하여 배치형 (batch type) 가스 주입식 측정 장치로서 20리터의 스테인레스 챔버를 이용하였다. 소자의 특성은 소자에 직렬로 부하 저항을 연결하고 직류 정전압을 인가한 후, 부하

저항 양단의 전압 변화를 PC를 이용하여 측정하는 방법을 이용하였다^[20]. 부하 저항(R_L)에서 전압을 측정하여 센서 어레이 상의 개별 센서의 저항을 다음 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 센서 감도는 다음 식 (2)로 정의하였다. 식 (2)에서 R_a 는 가스 주입 전 센서 어레이 상의 개별 소자 저항이며, R_g 는 가스 주입 후 센서 어레이 상의 개별 소자 저항이다. 소자의 특성 측정 장치도는 그림 3과 같다. 여기서 측정 가스로는 메탄, 프로판, 부탄, 일산화탄소, 그리고 LPG 를 이용하였다.

$$R_S = R_L \left(\frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \right) \quad (1)$$

$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (2)$$

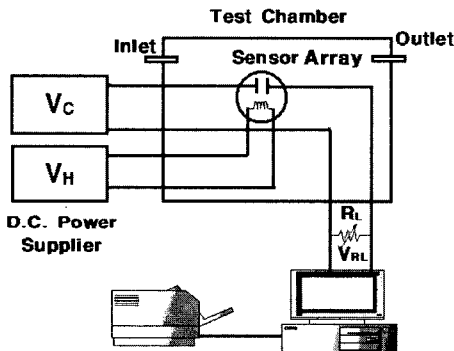


그림 3. 센서 어레이 특성 측정 장치도

Fig. 3. Schematic diagram for measuring properties of sensor array

III. 결과 및 고찰

1. 감지 물질의 물성 분석

저농도의 가스에 대해서 뛰어난 감지 능력을 가지려면 센서가 고감도를 가져야 할 것이다. 특히 고감도를 위해서는 센서 물질의 입자 크기, 비표면적, 접촉 (contacts), 그리고 결정성 등이 주요한 인수로 알려져 있다. 그래서, 모물질로 사용된 $\text{SnO}_2/\text{Pt,Ca}(0.1 \text{ wt.}\%)$ 분말의 결정성, 입자 크기, 그리고 제조된 분말에 대한 조성 및 첨가물의 유무 등의 특성을 조사하기 위하

여 XRD, TEM, SEM 등의 분석을 실시했다.

600°C 에서 1시간 하소한 $\text{SnO}_2/\text{Pt,Ca}(0.1 \text{ wt.}\%)$ 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 결정의 성장이 증가되며, 전체적으로 테트라고날(Tetragonal) 구조 (JCPDS card no. 41-1445)를 가지고 있었다. 그리고 상용 분말(99.9%, Aldrich Co.)과 그 피크가 정확히 일치하는 것을 확인하였다.

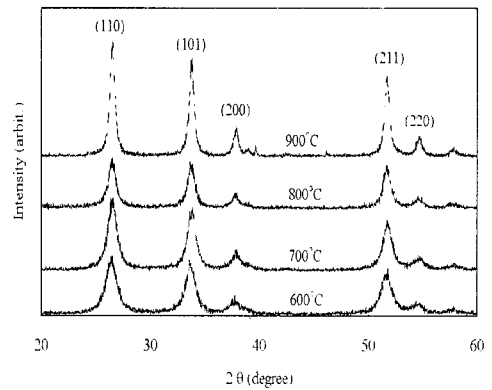


그림 4. $\text{SnO}_2/\text{Pt,Ca}(0.1 \text{ wt.}\%)$ 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴

Fig. 4. XRD patterns of $\text{SnO}_2/\text{Pt,Ca}(0.1 \text{ wt.}\%)$ powder for heat-treating temperature

그림 5는 Ca를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우의 SnO_2 분말에 대해 600°C 에서 1시간 하소한 경우의 TEM 사진을 나타낸 것이다. Ca를 첨가한 경우 결정 성장이 억제된 것을 확인할 수 있었다. 결국, C.Xu 등이 발표한 바와 같이^[14-15] 입자의 크기가 작아짐으로 고감도가 기대되었고, 저농도의 가연성 가스를 안정성을 가지며 검지할 수 있을 것으로 생각된다.

상용 SnO_2 , 침전 SnO_2 , 그리고 $\text{SnO}_2/\text{Ca,Pt}$ 의 평균 입자 크기를 XRD와 TEM 분석을 이용하여 비교하였다. 감지 물질의 결정의 크기는 가스의 감도에 큰 영향을 미치게 됨으로 XRD 패턴 피크의 반가폭(FWHM)를 측정하여 Scherrer 식을 이용하여 입자의 크기를 구하였다^[21]. 그리고, 20만배로 확대한 TEM 사진에서 실측하여 비교한 것을 표 2에 나타내었다. 표 2에서 보는 것처럼 TEM에서 관측된 입자의 크기가 XRD에서 관측된 크기보다 큰 것은 TEM 관측시의 전처리로 인한 것으로 생각된다. 여기

에서 보듯이 합성한 SnO₂ 분말의 크기가 상용 분말보다 더 작고, SnO₂/Pt,Ca 분말의 입자 크기가 가장 작아서 600°C에서 1시간 동안 하소한 후에 약 7 nm 정도의 크기를 가진 것을 확인할 수 있다.



(a)



(b)

그림 5. 600°C에서 1시간 열처리한 SnO₂와 SnO₂/Pt, Ca(0.1 wt.%) 분말의 TEM 사진

Fig. 5. TEM photographs of pure SnO₂ and SnO₂/Pt, Ca(0.1 wt.%) powders after calcining at 600°C for 1h

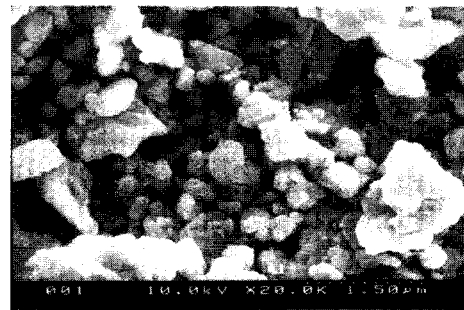
표 2. Particle size of SnO₂ 와 SnO₂/Pt,Ca (0.1 wt.%) 분말의 입자 크기

Table 2. Particle size of SnO₂ and SnO₂/Pt,Ca powder for the heating temperature.

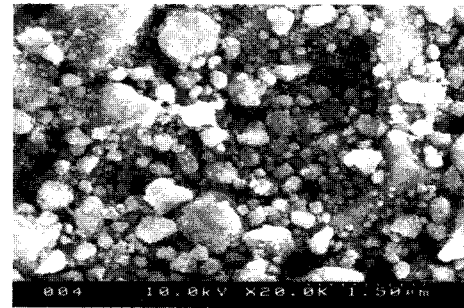
Calcining temperature (°C)	Pure SnO ₂ (nm)		Commercial SnO ₂ (nm)		SnO ₂ /Pt,Ca (0.1 wt.%) (nm)	
	XRD	TEM	XRD	TEM	XRD	TEM
room temp.	5	5.5	15.8	16.5	2.5	2
500					5.6	5
600	9	10	34.8	35	7.2	7.5
700	15	15.5			10.8	10
800	20	20			12.1	12.5
900	24	24.5			17.6	18
1000	28	29			26.5	27

센서 어레이상에서, 모물질과 첨가물이 들어가

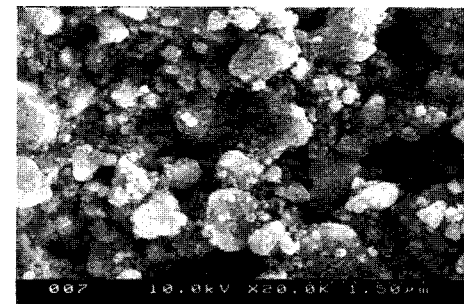
있는 감지 물질 몇 가지의 SEM 사진을 그림 6에 나타내었다. 800°C에서 2 시간 열처리한 감지 막 (두께 약 2 μm)들은 전체적으로 많은 기공들이 가지고 있어, 감지할 가스의 확산이 용이하여 많은 가스 흡착으로 인한 고감도가 예상되었다. 그림 6(b)에서는 CuO가 5 wt.% 첨가된 경우, 순수한 모물질로 된 막(그림6(a))보다 더욱 미세한 분말 입자들의 분포를 보이고 있다. 그림 6(c)와 그림 6(d)에서 보는 바와 같이 TiO₂(1 wt.%)와 Pd(3 wt.%) + V₂O₅(0.5wt.%)가 들어간 경우에도 많은 기공을 가지고 있고 전체적으로 입자 크기가 줄어든 것을 확인할 수 있었다.



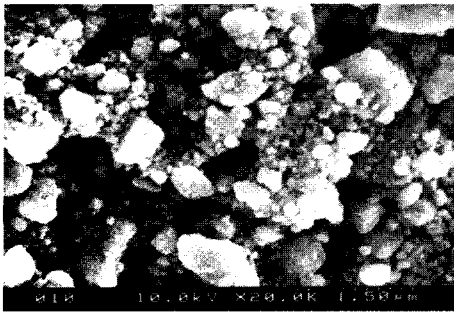
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 6. 첨가물 종류에 따른 감지 막들의 SEM 사진; (a) none, (b) CuO, (c) TiO₂, and (d) Pd+V₂O₅

Fig. 6. SEM photographs of thick films in sensor array including different additives; (a) none, (b) CuO, (c) TiO₂, and (d) Pd+V₂O₅

2. 센서 어레이의 특성

제작된 센서어레이의 발열 특성을 히터 전력에 대한 함수로 그림 7에 나타내었다. 기관의 온도는 소모 전력에 거의 지수함수적으로 비례함을 보여 주고 있다. 센서별 온도 편차는 $\pm 5\%$ 로 비교적 전체적으로 균일한 온도 분포를 가지고 있었다. 그리고, 센서 어레이는 약 5-6 W 정도의 소모 전력에 약 400 °C의 온도 분포를 보여 주었다. 동일한 히터를 가짐으로 개별 소자에서 감도에 큰 인수가 되는 동작온도를 균일하게 제어 함으로 온도 편차에 따른 감도의 변화를 최소화 할 수 있었다. 그리고, 동작온도를 400 °C로 정함으로, 표면에 흡착되는 습도를 탈착 시킴으로써 습도로 인한 감도 영향을 최소화할 수 있었다^[22].

어레이상의 센서들이 대상 가스에 대해 얼마나 빨리 반응하는가 하는 것은 실시간 모니터링의 측면에서는 가스의 인식 및 검지 시간과 직접적으로 관련되어 있다. 완성된 센서 어레이 상에 있는 10가지 서로 다른 감지 물질의 1000 ppm 프로판 가스에 대한 시간 응답 특성을 그림 8에 나타내었다. 가스 주입 후에 5 초 이내의 반응 시간 후에 반응이 포화되기 시작하였으며, 탈착은 30 초 이내에 완료됨으로 실시간 모니터링에 응용 가능성을 보이고 있다. 그리고 센서마다 고유한 감도 특성을 보임으로 가스 종류에 따른 고유 감도 패턴중의 하나를 보여주었다.

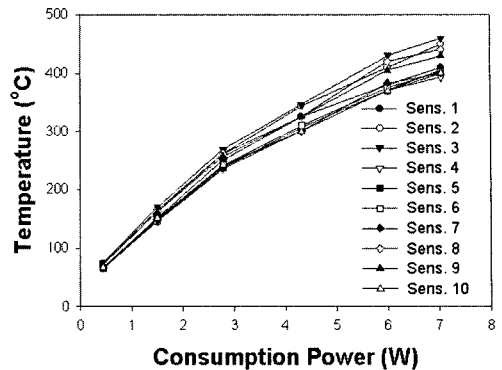


그림 7. 센서 어레이의 인가 전압에 따른 발열 특성

Fig. 7. Temperature distribution of sensor array as a function of consumption power

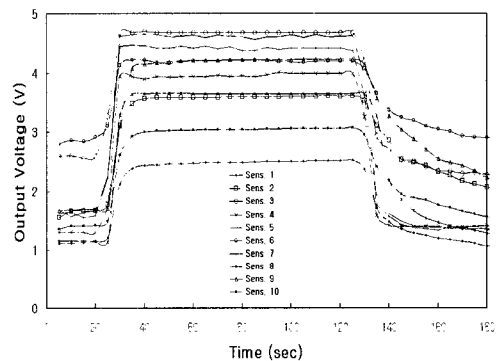
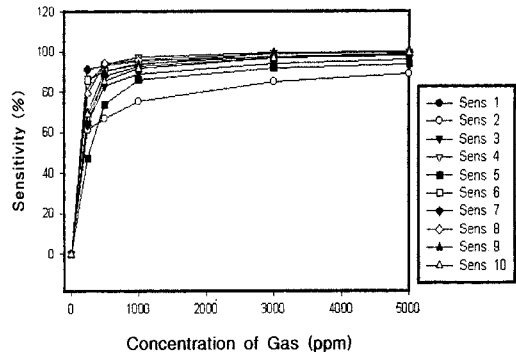


그림 8. 센서어레이의 프로판 가스(1000 ppm)에 대한 시간 응답 특성

Fig. 8. Time response of sensor array for 1000 ppm propane gas

위에서 제작된 센서어레이를 부탄, 프로판, 메탄, 일산화탄소, 그리고 LPG에 대한 TLV (800, none, none, 50, 1,000 ppm)와 폭발 하한값(1.9, 2.1, 5.0, 12.5, 2%)이내에서 충분히 검지 가능하도록 5,000 ppm 이하에서 가스 반응 특성을 알 수 있도록 200, 500, 1000, 3000 ppm 각각에서의 가스 감도를 4회 반복 측정하여 가스 농도의 함수로서 감도를 그림 9에서 나타내었다. 여기에서 전체적으로 20-100%의 넓은 감도 특성을 보였고, 가스량의 증가에 따른 감도의 단조 증가를 확인할 수 있다. 이 결과로부터 전체적으로 CuO를 첨가한 것이 전반적으로 가연성 가스에 대해서 최고 감도를 나타

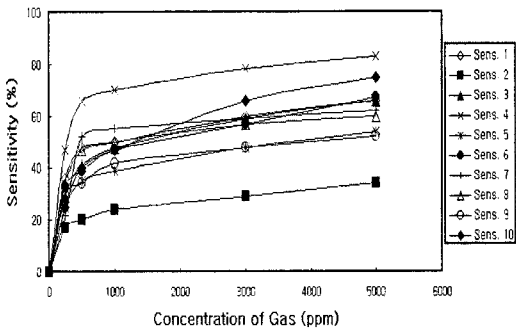
내었고, 각 개별 소자에서의 첨가물 효과를 확인할 수 있었다. 부탄에 대해서는 Pd+V₂O₅, La₂O₃와 TiO₂, 프로판에 대해서는 Pd+V₂O₅와 TiO₂, 메탄에 대해서는 TiO₂, LPG에 대해서는 순수 모물질, 그리고, 일산화탄소에 대해서는 Pd+V₂O₅, La₂O₃와 ZnO 첨가물이 첨가된 감지 물질에서 높은 감도를 보여 주었다. 이렇게 10개의 센서에서 나타나는 고유한 감도 패턴을 이용하여 가스의 종류 및 그 양을 선택적으로 구별해 낼 수 있을 것으로 생각된다.



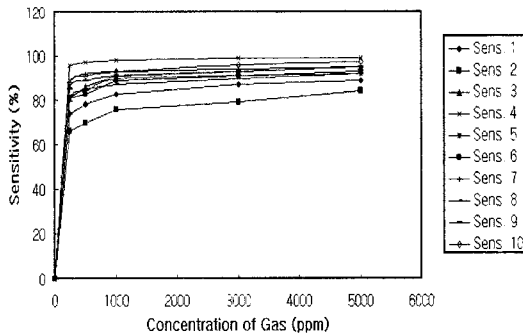
(d)

그림 9. 센서 어레이의 여러 가지 가스의 농도에 따른 감도 특성:(a) CH₄, (b) C₄H₁₀, (c) CO and (d) LPG

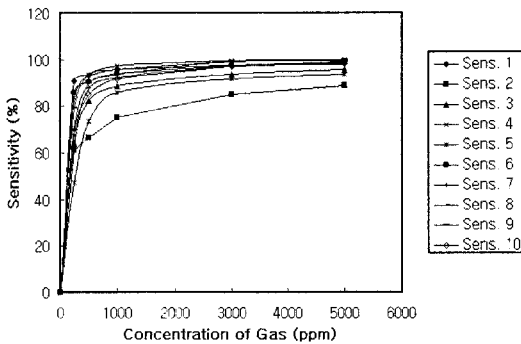
Fig. 9. Sensitivity of sensors as a function of gas concentrations:(a) CH₄, (b) C₄H₁₀, (c) CO and (d) LPG



(a)



(b)



(c)

3. 주성분 분석 기법을 통한 가스 인식

그림 9의 실험을 4회 반복 측정된 각 가스의 종류 및 그 양을 신뢰성 있게 구별이 가능한 가를 주성분 분석 기법을 이용해서 그림 10과 같이 나타내었다. 그리고, 주성분별로 갖고 있는 분산도에 대한 정보를 표 3에 나타내었다. 2개의 주성분에 약 85%의 정보가 들어 있음을 보여주고 있다.

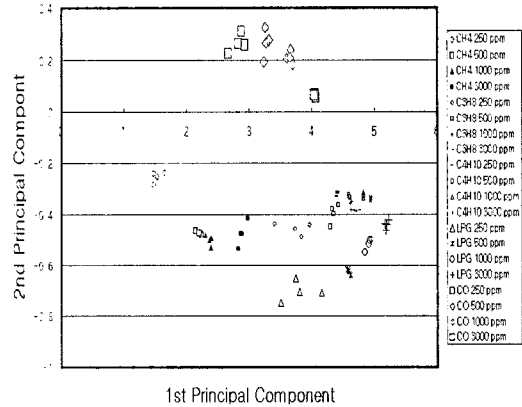


그림 10. 10 개 센서들의 가연성 가스에 대한 감도를 이용한 PCA 결과

Fig. 10. PCA results using sensitivity value obtained from ten sensors in array

표 3. 10개의 후막 센서로 부터의 가연성 가스 자료에 대한 PCA

Table 3. PCA of inflammable data from array of 10 thick film gas sensors

Principal vector (eigen-vector)	Eigen value (autoscaled)	Variance (%)	Cumulative variance (%)
1	5.98	59.8	59.8
2	2.48	24.8	84.6
3	0.86	8.6	93.2
4	0.27	2.7	95.9

결국 2 개의 주성분에 신뢰성있는 정보를 포함하고 있음을 알 수 있다. 그림에서 각 가스의 종류별로 그리고 농도별로 그룹화가 가능하였다. 미지의 가연성 가스에 대한 주성분 분석 결과를, 그림 10 에서처럼 미리 분석해서 알고 있는 특정 좌표상의 그룹들과 비교함으로써 대상 폭발성 가스를 선택적으로 신뢰성있게 인식할 수 있었다. 결국 10개의 센서 어레이와 주성분 분석법을 이용함으로써, 단일 가스 센서가 갖지 못한 선택성을 부여할 수 있음을 확인했다.

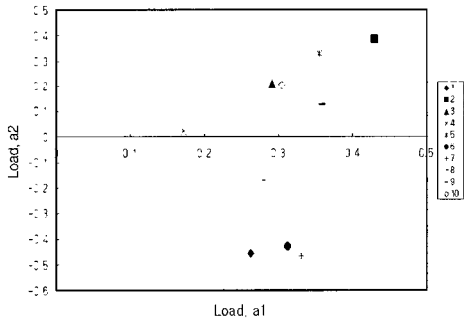


그림 11. 10개 센서들의 주성분들에 대한 기여도
Fig. 11. Loadings plot showing the relative contribution of the 10 sensors to the principal components.

최적의 센서 개수 선정은 소자 크기의 소형화 및 저전력 소모를 가능하게 한다. 그래서, 가연성 가스 인식을 위해 필요한 센서 개수 선정을 위해 10 개 센서들의 제 1 그리고 제 2 주성분들에 대한 기여도를 그림 11에서 조사하였다. 여기에서 3번과 10번 소자, 6번과 7번, 그리고 5번과 9번 센서가 기여도 면에서 각각 비슷한 것을 알 수 있었다. 그래서, 이 들 센서는 가연성 가스 인식에 있어서 중복적인 기여를 함으로 3

개의 센서는 제거하여도 될 것으로 예상되어서, 이들 센서 신호를 제거하였다. 그리고, 나머지 7 개의 센서의 신호를 이용하여 주성분 분석을 실시한 결과 10 개 센서를 이용한 것과 비슷한 인식 결과를 그림 12와 같이 보여주었다. 하지만 센서의 개수를 더 이상 줄인 경우에는 인식 능력이 떨어지는 것을 확인하였다. 결국 대상 가연성 가스 인식을 위하여 선별된 7 가지 정도의 감지 물질이 적당한 것을 주성분 분석법을 통해서 확인할 수 있었다.

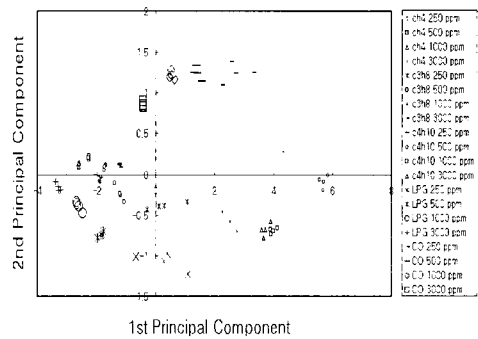


그림 12. 선택된 7 개 센서들의 가연성 가스에 대한 감도를 이용한 PCA 결과
Fig. 12. PCA results using sensitivity value obtained from the seven sensors in array

IV. 결 론

가연성 가스의 종류 및 그 양을 검지하기 위한 10개의 개별 반도체 가스 센서가 한 알루미늄 기판위에 집적된 센서어레이를 개발했다. 이 센서 어레이의 개별 소자는 SnO₂/Pt,Ca를 모물질로 하는 10 개의 산화물 반도체 가스센서로 구성하였다. 제작된 모물질은 600℃에서 1시간 하소시 약 7 nm정도의 크기를 가졌고, 큰 비표면적과 기공의 분포를 보였다. 이 모물질에 Pt, Pd, CuO, La₂O₃, Sc₂O₃, TiO₂, ZnO, V₂O₅, 그리고 WO₃ 등의 첨가물을 0.1-10 wt.% 범위로 첨가함으로써 각종의 가스에 대한 넓은 감도, 저농도에 대한 고감도를 가졌다. 히터의 구조를 최적화함으로써 기판 전반에서 균일한 동작온도 분포 (400±20℃)가 되도록 센서어레이를 설계함으로써 제작 공정의 단순화 및 습도의 영향을 줄일

수 있었다. 400℃에서 센서어레이에서 얻은 감도를 이용하여 주성분 분석법을 통해 폭발 하한값 및 TLV의 범위에서 부탄, 프로판, 메탄, LPG 그리고 일산화탄소 등과 같은 가연성 가스의 종류 및 양을 신뢰성 있게 식별할 수 있었다. 센서들의 주성분에 대한 기여도를 이용하여 대상 가연성 가스 인식을 위한 최적 센서 개수를 선정할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Noboru Yamazoe, and Norio Miura, "Development of gas sensors for environmental protection", Proc. of Int. Conf. on Electronic Components and Materials, pp. 1-6, 1992.
- [2] H. Baltes, and W. Gopel, Sensors Update, Vol 2, VCH, pp. 2-36, 1996.
- [3] S. Zarcomb, and J.R. Stretter, "Theoretical basis for identification and measurement of air contaminants using an array of sensors having partially overlapping sensitivities", Sensors and Actuators, Vol. 6 pp. 225-243, 1984.
- [4] K. Persaud, and G. H. Dodd, "Analysis of discrimination mechanics in the mammalian olfactory system using a model nose", Nature (London), Vol.299 pp.352-355, 1982.
- [5] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, "Monitoring of fish freshness using tin oxide sensors", Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose, Kluwer Academic Publishers, pp. 257-272, 1992.
- [6] H. Nanto, K.Kondo, M. Habara, and H. Nakazumi, "Identification of aroma from alcohols using a Japanese-lacquer-film-coated quartz resonator gas sensor in conjunction with pattern recognition analysis", Sensors and Actuators B, Vol. 35-36, pp. 183-186, 1996.
- [7] A. Ikegami and M. Kaneyasu, "Olfactory detection using integrated sensor", Proc. 3rd Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '85), Philadelphia, PA, U.S.A., June 11-14, pp. 136-139, 1985.
- [8] M.E. Hassan Amrani, P.A. Payne. and, K.C. Persaud, "Multi-frequency measurements of organic conducting polymers for sensing of gases and vapours", Sensors and Actuators B, Vol. 33, pp. 137-141, 1996.
- [9] W.P. Carey, K.R. Bebe and B.R. Kowalski, "Multicomponent analysis using an array of piezoelectric crystal sensors", Anal. Chem., Vol. 59, pp. 1529-1534, 1987.
- [10] P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann, and, H.J. Ache, "Multisensor microsystem for contaminants in air", Sensors and Actuators B Vol. 33, pp. 72-76, 1996.
- [11] H.-K. Hong, H.-W. Shin et al. "Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition", Sensors and Actuators B Vol. 33, pp. 68-71, 1996.
- [12] Henry Baltes, Dirk Lange, and, Andreas Koll, "The electronic nose in Lilliput", IEEE Spectrum September, pp. 35-38, 1998.
- [13] H. Baltes, and W. Gopel, Sensors Update, Vol 2, VCH, pp. 119-130, 1996.
- [14] C. Xu, J. Kurokawa, N. Miura, and, N. Yamazoe, "Stabilization of SnO₂ ultrafine particles by additives", J. Mater. Sci., Vol. 27, pp. 963-971, 1992.
- [15] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and, N. Yamazoe, "Relationship between gas sensitivity and microstructure of porous SnO₂", Denki Kagaku, 58(12), 1990.
- [16] D.-D. Lee, and W.-Y. Chung, "Gas-sensing characteristics of SnO_{2-x} thin film with added Pt fabricated by the dipping method", Sensors and Actuators B Vol.1, pp.301-305, 1989.
- [17] W.-Y. Chung, and D.-D. Lee, "Effects of added TiO₂ on the characteristics of SnO₂ based thick film gas sensors", Thin Solid Films, Vol. 221, pp. 304-310, 1992.

- [18] 홍영호, 이덕동, "Pt 전극을 사용한 SnO₂(Ca)/Pt 후막소자의 탄화수소계에 대한 감응특성. 한국센서학회지 제 4권 제 2호, pp. 1-7, 1995.
- [19] Jung-Hun Sung, Yun-Su Lee, Jun-Woo Lim, and, Duk-Dong Lee, "Sensing characteristics of tin dioxide/gold sensor prepared by coprecipitation method" Sensors and Actuators B, Vol. 66, pp.149-152, 2000.
- [20] T. Seiyama, Denki Kagaku, Vol. 40, p. 244, 1972.
- [21] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison Wesley, London, p. 128, 1978.
- [22] Dae-Sik Lee, "SnO₂-based sensor arrays for monitoring combustible gases and volatile organic compounds", Thesis for Ph.D., Kyungpook National University, pp. 101-105, 2000.

 著 者 紹 介

이 대 식 (李大植)

1970년 7월 8일생.
 1995년 경북대학교 전자공학과 공학사.
 1997년 경북대학교 대학원 전자공학과 공학석사. 2000년 8월 경북대학교 대학원 전자공학과 공학박사.
 2000년 8월~12월 경북대학교 Postdoc.
 2000년 12월~현재 한국전자통신연구원 (ETRI) 마이크로시스템팀, 선임연구원.
 <현재 주관심 분야 : MEMS, BioMEMS, 가스센서어레이>

허 증 수 (許增秀)

1960년 6월 10일생.
 1983년 2월 서울대학교 금속공학과 공학사.
 1985년 2월 서울대학교 대학원 금속공학과 공학석사.
 1987년 7월 Cornell Univ. 박사수료.
 1994년 2월 M.I.T. 공학박사.
 1994년 3월~1995년 2월 인천대학교 재료공학과 교수.
 1995년 3월~현재 경북대학교 금속공학과 조교수. 2000 ~ 현재 NRL(국가지정연구실) 연구실장
 <주관심 분야 : 환경가스센서, Display 재료 및 부품>

이 덕 동 (李德東)

1942년 12월 21일생.
 1966년 경북대학교 자연대 물리학과 이학사.
 1974년 경북대학교 대학원 전자공학과 공학석사. 1984년 연세대학교 대학원 전자공학과 공학박사. 1974년 12월~현재, 경북대학교 공대 전자·전기공학부 교수.
 1979.11~1980.2 Stanford대 교환교수.
 1980.8~1981.8 Cornell대 교환교수.
 1987.7 일본큐슈대 연구교수.
 1990.1~1990.3 플로리다대 교환교수.
 1998.9~1999.9 대한전자공학회 반도체 재료 부품연구회 위원장.
 1999.6~1999.9 CWRU대 연구교수.
 1991~1993 경북대 전자공학과 학과장.
 1991~1995 센서기술연구소 연구본부장, 협력본부장.
 1995~1997 경북대 전자기술연구소 소장.
 1998.1~현재 한국센서학회 부회장.
 1998.1~2000.7 한국센서학회 대구경북지부장. 2000.3~현재 경북대 공과대학장 겸 산업대학원장. <주관심 분야 : 환경 가스센서, 전자코시스템>