

논문 2002-11-5-04

**열적 변화를 이용한 실내환경 가스의 분류**

최낙진\*, 심창현\*, 송갑득\*, 주병수\*, 이윤수\*, 이상문\*, 이덕동\*, 허증수\*\*

**Classification of Indoor Environmental Gases Using Temperature Modulation**

Nak-Jin Choi\*, Chang-Hyun Shim\*, Gap-Duk Song\*, Byung-Su Joo\*, Yun-Su Lee\*, Sang-Moon Lee\*, Duk-Dong Lee\*, and Jeung-Soo Huh\*\*

**요 약**

단일 기판위에 온도측정용 Pt 박막과 Pt 히터 그리고 가스 감지를 위하여 순수한 SnO<sub>2</sub> 박막과 Pt가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 박막을 설계하고 제작하였다. 제작된 소자는 실내환경가스인 이산화탄소, 프로판 그리고 부탄의 분류에 응용되었다. 동작 온도를 가변하기 위하여 히터의 입력 전압을 사다리꼴로 인가하면서 SnO<sub>2</sub> 감지막의 반응특성과 실내환경가스들에 대한 분류여부를 조사하였다. 감지막 반응특성곡선에서 여러 변수들을 추출한 후 주성분분석(principal component analysis : PCA)을 통하여 가스 분류 특성을 검증하였다.

**Abstract**

Two SnO<sub>2</sub> based sensing films(pure SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/Pt) and a Pt thin film for temperature sensor on an alumina substrate were designed and fabricated for classifying the indoor environmental gases. By controlling the heating power in the shape of trapezoid, unique four sensing response curves created from both SnO<sub>2</sub> film and SnO<sub>2</sub>/Pt film. Then, various parameters were extracted from sensing response curves and carried out principal component analysis(PCA). The results confirm that a sensor array with the proposed operating mode was extremely effective in classifying indoor environmental gases such as CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

**1. 서 론**

대기 환경은 급속한 인구의 증가와 산업화의 가속화 때문에 급속히 오염되고, 파괴되고 있다.

생활 환경과 작업장 환경에 대한 대중 인식의 성숙으로 가정이나 직장에서 쾌적한 실내 환경의 모니터링과 제어에 대한 요구가 증가되고 있다. 그러나, 단일 반도체식 가스센서를 가지고는 실내 환경 가스들의 선택적인 감지는 반도체식 가

스센서 자체의 선택성의 부족으로 현실화하기에는 어려운 실정이다<sup>(1)</sup>. 이러한 반도체식 가스센서의 선택성 문제를 해결하기 위해서 다음과 같은 다양한 연구가 최근에 진행되고 있다<sup>(2,3)</sup>. 반도체 가스 센서들은 다양한 방법들을 통해서 높은 선택성을 얻고 있다<sup>(4-6)</sup>. 가스들간의 분류 방법은 내가지 그룹으로 나눌 수 있는데,

첫째, 분자크기나 다른 물리적 특성의 기본성질의 접근으로서 가스들간의 분류를 위한 필터의 사용

둘째, 더 나은 특성을 얻기 위한 특정 촉매와 증진자의 사용

셋째, 센서물질의 물리적 준비

넷째, 가스 농도 혹은 센서 온도의 해석이다<sup>(7)</sup>.

최근의 연구로는 하나의 센서로서 특정 가스에 대한 원하는 선택성을 가질 수 있도록 온도를 프로그래밍든지 변조하는 연구가 있다<sup>(7,8)</sup>.

\* 경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic & Electrical Eng., Kyungpook National Univ.)

\*\* 경북대학교 금속공학과 (Dept. Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National Univ.)

<접수일자 : 2002년 2월 4일>

한편 다양한 물질을 도핑한 어레이의 사용도 특정 가스에 대한 선택성을 높이는 데 유용하다 (4-6.9.10).

본 논문에서는 하나의 알루미늄 기판위에 Pt 온도센서와 히터를 내장하고 특성이 다른 두 개의 SnO<sub>2</sub> 기반의 감지막을 구성하여 동작온도를 가변시키면서 그 과도상태에서의 반응 특성을 조사하여 실내 환경 가스들의 종류를 판별하는 방법을 고찰하였다.

## 2. 센서의 제조 및 측정

### 2.1. 센서의 제조

소자의 제작 순서도를 그림 1에 나타내었다. 히터용 Pt 박막은 DC sputter를 이용하여 1000 Å의 두께로 알루미늄 기판의 뒷면에 증착하였고, 온도센서용 Pt 박막은 500 Å의 두께로 알루미늄 기판의 앞면에 DC sputter를 이용하여 증착하였다.

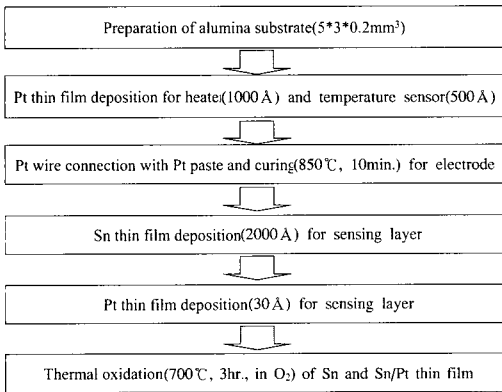


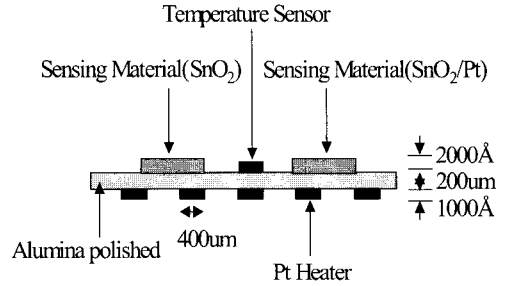
그림 1. 소자 제작 순서도.

Fig. 1. Schematic of fabrication process.

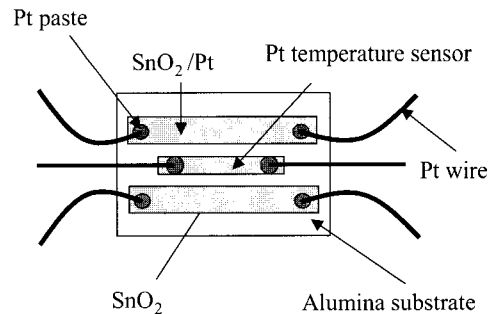
Pt 박막의 두께를 달리한 이유는 히터의 경우 적은 전력으로도 동작온도까지 쉽게 올리기 위해 저항을 적게하기 위함이었고, 온도센서의 경우는 저항의 변화를 크게 하기 위해 적은 두께로 증착을 하였다. 그 후 Pt 페이스트(TR - 7601, Japan)를 이용하여 전극 wire를 부착하고, Pt 페이스트의 경화를 위해서 850 °C에서 10 분간 열처리하였다.

SnO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>/Pt 감지막을 형성하기 위해 먼저 진공증착장비를 이용해 Sn을 2000 Å 두께로 형성시키고 그 중 하나는 웨도우 마스크를

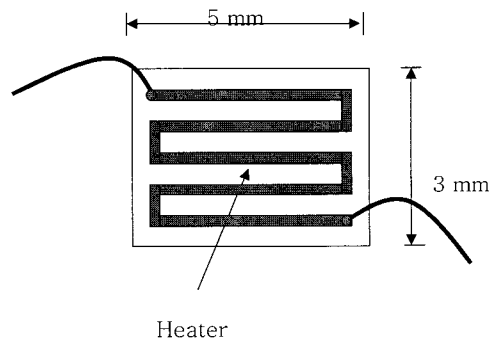
이용하여 Pt를 30 Å 증착하였다. 그 후 산소 분위기 700 °C의 전기로에서 3 시간 동안 열산화하여 두 개의 감지막을 형성하였다.



(a) cross section.



(b) front side view.



(c) back side view.

그림 2. 제조된 소자의 구조.

Fig. 2. Structure of fabricated device.

그 결과, 하나의 알루미늄 기판위에 Pt 온도 센서, Pt 히터 그리고 SnO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>/Pt 감지막을 가지는 소자를 제작할 수 있었다.

제작된 소자의 구조는 그림 2와 같다. 제작된 시편 소자의 크기는  $5 \times 3 \times 0.2$  mm이다. 온도 센서와 감지막은 뒷면의 히터로부터 거의 같은 거리에 위치시켜, 감지막의 온도와 온도센서에서 측정된 온도의 편차를 줄였다.

**2.2. 측정 시스템**

제작된 센서의 측정 회로도를 그림 3에 나타내었다. 두 개의 감지막 저항의 변화를 전압의 변화로 전환하기 위해서 부하저항을 직렬로 부착하고, 10 V의 전압을 인가한 후 데이터 수집보드(DAQ board(NI 사, USA))를 이용하여 PC를 통해 부하저항의 전압변화를 관찰하였다. 출력신호는 DAQ board에 의해 3 채널 즉 온도센서 부하저항, 두 개의 감지막 부하저항에 걸리는 전압이 동시에 12 bit인 디지털로 변환되어 PC에 저장된다. 이 모든 것은 NI사의 LabVIEW 프로그램을 통하여 이루어졌다.

사용된 사다리꼴 인가전압에 의한 온도변화를 그림 4에 나타내었다. 그림 4의 1번 그래프는 가스를 주입하지 않은 순수 공기를 챔버내에 인가하면서 히터온도가 인가전압 변화에 대해 어떻게 변화하는 지를 보여준다. 그림에서 보듯이 인가전압이 증가하면 히터 인가전압이 증가함으로써 온도가 상승하고 인가전압이 감소하면 온도가 하강한다. 인가전압은 2번 그래프와 같이 5 초 동안 2 V(200 °C)를 유지하고, 5 초 동안 2 V에서 5 V로 전압을 증가시키고, 5 초 동안 5 V(360 °C)를 유지하고, 5 초 동안 5 V에서 2 V로 감소시켰다.

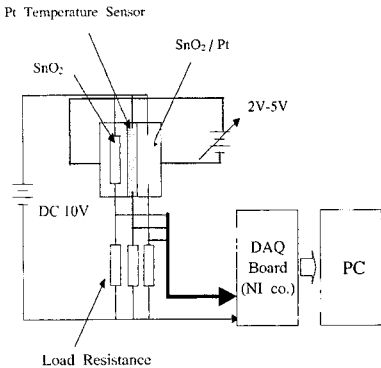


그림 3. 측정회로 시스템.

Fig. 3. The circuit of measurement system.

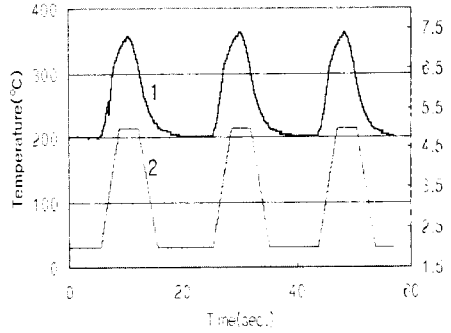


그림 4. 소자의 온도변조 프로파일.

1 : 공기, 2 : 인가전압(V)

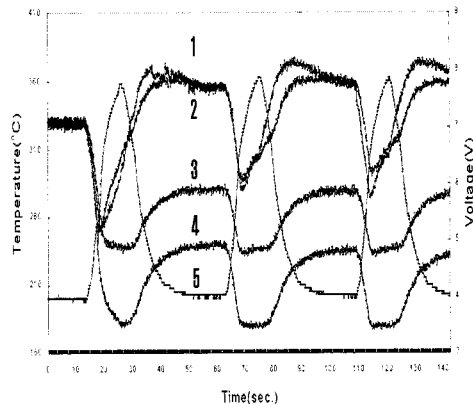
Fig. 4. Temperature modulation profile of device.

1 : air, 2 : applied voltage(V)

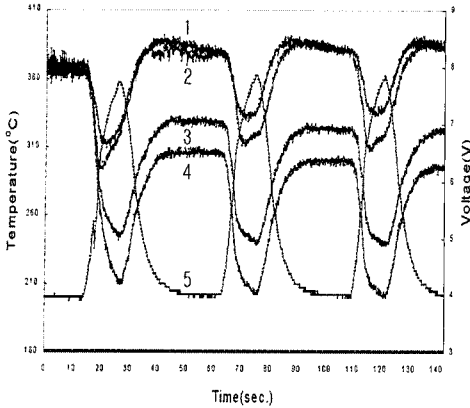
**3. 결 과**

사다리꼴 인가전압에 따른 측정 가스들에 대한 시간변화에 대한 반응 특성을 그림 5에 나타내었다. 측정가스들은 실내 환경 가스들에 적용되는 프로판( $C_3H_8$ ) 3,500 ppm(폭발하한값(lower explosive level : LEL)의 20 %), 부탄( $C_4H_{10}$ ) 3,500 ppm(LEL의 20 %), 이산화탄소( $CO_2$ ) 2,000 ppm(임계치(threshold limit value : TLV)의 40%)이다<sup>[11,12]</sup>.

측정 가스들이 잘 분류되는지를 확인하기 위해서 주성분 분석을 실행하였다. 먼저 주성분 분석을 하기 위해 세 가지 변수를 추출하였다. 추출한 세 변수를 그림 6에 나타내었다. 세 변수는 첫 번째 반응 계곡의 깊이 값, 두 번째 반응 계곡에서의 중간 폭 값(full width at half maximum)과 반응포화 값(saturation value)이다.



(a)  $SnO_2$  sensing film



(b) SnO<sub>2</sub>/Pt sensing film

그림 5. 시간에 따른 측정가스들에 대한 반응 프로파일. ; 1. 공기, 2. 이산화탄소, 3. 부탄, 4. 프로판, 5. 온도센서

Fig. 5. Response curve for test gases as time. ; 1. Air, 2. CO<sub>2</sub>, 3. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 4. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and 5. T sensor

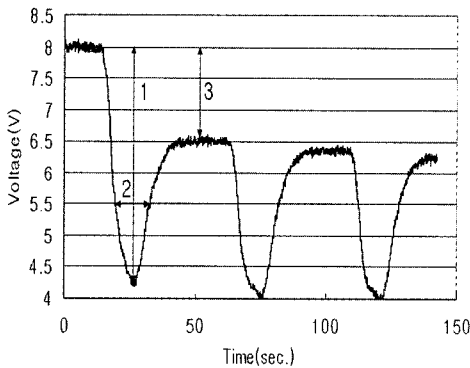


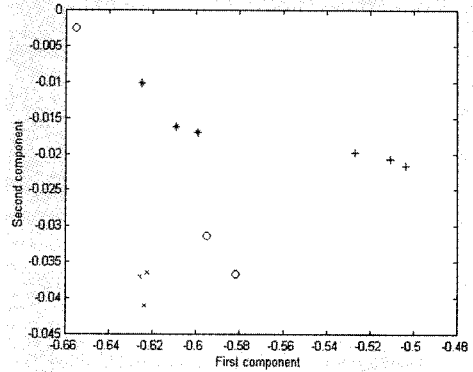
그림 6. 분류를 위해서 추출된 변수들.

1. 첫 번째 반응 계곡의 깊이 값
2. 두 번째 반응 계곡의 중간 폭값
3. 반응포화값

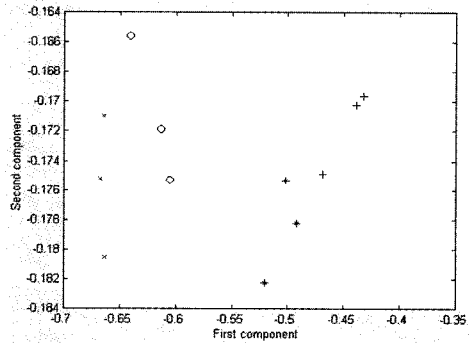
Fig. 6. Extracted parameter for gas classification.  
 1. The first depth value of initial response  
 2. The value of full width at half minimum  
 3. The value between initial voltage and saturation voltage

세 가지 변수에 대한 PCA 결과를 그림 7에 나타내었다. 두 개의 감지막 각각에 대한 세 개 변수 모두를 사용하여 획득한 PCA 결과는 그림 7(a)와 그림 7(b)에 나타내었다. 그리고, 두 개의 감지막과 세 개 변수 모두를 사용하여 획득한 결과는 그림 7(c)에 나타내었다. 여기서

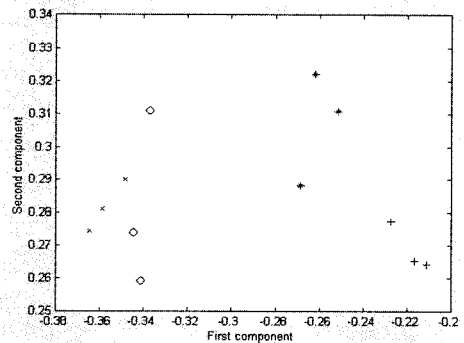
first component %값은 여러개 요소 중에서 가장 뚜렷한 구분을 보이는 요소가 데이터를 표시하는 내용이 전체 중에서 얼마를 차지하는 가를 설명해준다.



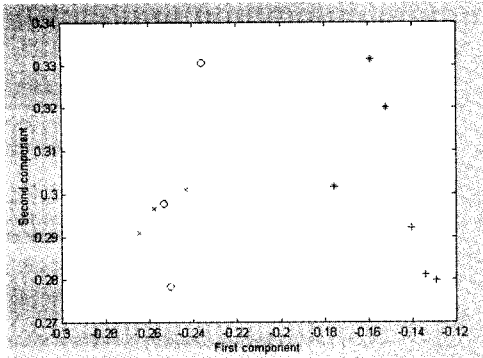
(a) SnO<sub>2</sub> 감지막에 대한 세 가지 변수(1, 2 and 3 of fig.6)의 PCA 결과.(First component: 94.3%, Second component: 5.6%)



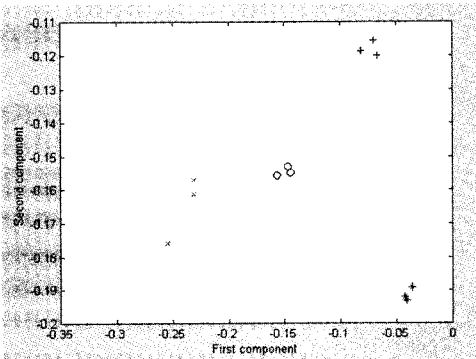
(b) SnO<sub>2</sub>/Pt 감지막에 대한 세 가지 변수의 PCA 결과.(First component: 99.6%, Second component: 0.3%)



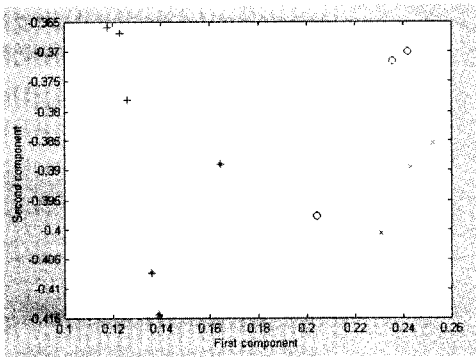
(c) SnO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>/Pt 감지막에 대한 세 가지 변수의 PCA 결과.(First component: 87.7%, Second component: 10.0%)



(d) SnO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>/Pt 감지막에 대한 두 가지 변수 (1과 2)의 PCA 결과.(First component: 88.2%, Second component: 9.7%)



(e) SnO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>/Pt 감지막에 대한 두 가지 변수 (1과 3)의 PCA 결과.(First component: 88.7%, Second component: 10.6%)



(f) SnO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>/Pt 감지막에 대한 두 가지 변수 (2와 3)의 PCA 결과.(First component: 91.6%, Second component: 8.1%)

×: air, \*: butane, +: propane, o: carbon dioxide

그림 7. 추출 변수들에 대한 주성분 분석 결과.

Fig. 7. PCA results for extracted parameters.

예를 들어 그림 7(c)의 경우 first component

: 87.7 %, second component : 10.0 %라 함은 첫 번째 요소가 전체 요소 중 87.7 %를 설명해 줄 수 있고, 두 번째 요소가 전체요소 중 10.0 %를 설명해준다는 것을 의미한다. 즉 전체 요소 중 두 개의 요소가 거의 98 %를 설명해 줄 수 있다는 것이다.

그림 7(a)는 이산화탄소와 부탄이 겹쳐져 있지만 그림 7(b)와 그림 7(c)는 그룹화할 수 있게 겹쳐져 있지 않았다. 특히 그림 7(c)에 있어서 각 가스들의 점이 조금 더 잘 모여있었다. 그림 7(a), 7(b), 7(c)에서 알 수 있듯이 하나의 감지막과 세 개 변수를 사용하여 얻은 결과보다는 두 개의 감지막과 세 개 변수를 사용한 결과가 더 좋았음을 알 수 있다. 이는 실제 적용함에 있어서 신경회로망으로 구현하기가 그림 7(c)의 경우가 더 좋다는 것을 보여준다.

두 개의 감지막과 세 변수 중 두 변수에 대한 PCA결과는 그림 7(d), 그림 7(e) 그리고 그림 7(f)에 나타내었다. 그림에서 명백히 알 수 있듯이 변수 1, 3 즉 첫 번째반응 계곡의 깊이 값과 반응 포화값을 이용하여 획득한 그림 7(e)의 결과가 가장 그룹화가 잘 되었다. 하나의 감지막과 세 변수 중 두 변수를 사용하여 PCA를 실행하였으나 좋은 결과를 얻지 못하여 본 논문에서는 생략하였다.

결과적으로 두 감지막을 통하여 측정된 데이터와 첫 번째 반응 계곡의 깊이 값, 반응 포화 값이 각 가스 분류에 있어서 의미있는 변수라는 것을 알 수 있다. 이는 무조건 센서에서 많은 변수를 추출하는 것은 의미없는 작업이며, 보다 중요한 변수가 무엇인지를 찾아내는 것이 중요하다는 것을 보여주는 결과라 할 수 있다.

## 4. 결론

본 논문에서는 하나의 알루미늄 기판위에 Pt 온도센서와 히터를 내장하고, 두 개의 감지막을 가지는 센서 어레이를 제조하여, 프로판, 부탄, 이산화탄소와 같은 실내환경가스들의 분류에 응용하였다. 또, 제조된 센서에 사다리꼴 전압을 인가함으로써 센서 어레이 효과를 얻었다. 측정 가스들에 대한 반응특성곡선에서 여러 개의 변수를 추출하여 주성분 분석을 통하여 분류가 가장 잘 이루어지는 변수를 추출할 수 있었다.

두 개의 감지막을 가지는 센서와 사다리꼴

전압 인가에 의한 온도 변화의 영향을 조합함으로써 실내환경가스를 분류하는데 매우 효과적임을 확인할 수 있었다.

## 5. 감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업비에 의해서 연구되었음.

## 참고 문헌

- [1] 송국현, "n형 산화물반도체의 물성과 가스 감응성 관계 연구", 박사학위논문, 1993.
- [2] 정완영, "고감도 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계 후막형 부탄가스 감지소자의 제조 및 그 동작특성", 석사학위논문, 1992.
- [3] N. Barsan, J. R. Stetter, M. Findlay and W. Gopel, "High performance gas sensing of CO: comparative tests for(SnO<sub>2</sub>- based) semiconducting and for electrochemical sensors," Sensors and Actuators B 66, pp. 31-33, 2000.
- [4] 강대원, "히터전력 가변을 한 마이크로 가스 센서 어레이 제작 및 특성", 센서 학술대회, pp. 83-86, 1999.
- [5] 주병수, "가스센서어레이의 임피던스 특성을 이용한 패턴 인식", 석사학위논문, 1999.
- [6] 강대원, "히터 전력 가변형 마이크로 가스 센서 어레이 제작 및 특성", 석사학위논문, 1999.
- [7] A. P. Lee, B. J. Reedy, "Temperature modulation in semiconductor gas sensing", Sensors and Actuators B 60, pp. 35-42, 1999.
- [8] J. W. Gardner, Oxford university press, pp.154- 156, 1999
- [9] P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann, H, J, Ache, "Multisensor microsystem for contaminants in air," Sensors and Actuators B 33, pp.72-76, 1996
- [10] M. C. Carotta et al, "Array of thick film sensors for atmospheric pollutant monitoring," Sensors and Actuators B 68, pp. 1-8, 2000.
- [11] 김영해, "가스센서와 그 응용", 기전연구소, 1983.
- [12] N. Yamazoe and N. Miura, "Environmental gas sensing," Sensors and Actuators B 20, pp. 95-102, 1994.

## 著 者 紹 介



### 최 낙 진

1971년 11월 1일생  
1998년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)  
2002년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)

주관심 분야 : 전자후각센서 시스템 설계 및 제작, 박막형 산화주석 가스센서



### 이 윤 수

1969년 11월 29일생  
1998년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)  
2001년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)

주관심 분야 : 반도체 산화물의 물성 연구, 전도성 고분자 센서, 전도성 고분자 전지



**심 창 현**

1967년 1월 6일생  
 1993년 경북대학교 전자공학과  
 졸업(공학석사)  
 2002년 경북대학교 전자공학과  
 박사과정(수료)  
 주관심 분야 : 박막형 산화주석

가스센서

**이 상 문**

1972년 9월 25일생  
 1997년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)  
 2001년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)  
 주관심 분야 : 가스센서 시스템 설계 및 시뮬레  
 이션, 박막형 산화주석 가스센서



**송 갑 득**

1970년 6월 17일생  
 1996년 경북대학교 전자공학  
 과 졸업(공학석사)  
 2001년 경북대학교 전자공학  
 과 박사과정(수료)  
 현 대구과학대학 정보전자통신

계열 전임강사

주관심 분야 : 가스센서설계 및 시스템, 리튬이  
 온 배터리

**허 중 수**

1994년 미국 M.I.T. 공학박사  
 현 경북대학교 금속공학과 조교수  
 현 국가지정연구실 연구실장  
 주관심 분야 : 환경가스센서, Display 재료 및  
 부품

**이 덕 동**

연세대학교 전자공학과 박사학위  
 미국 Stanford 대 및 Cornell대 전기전자공학  
 과의 교환교수  
 현 경북대학교 전자전기·컴퓨터공학부 교수  
 현 한국센서학회 학회장



**주 병 수**

1974년 12월 23일생  
 2000년 경북대학교 전자공학  
 과 졸업(공학석사)  
 현 경북대학교 전자공학과 박  
 사과정  
 주관심 분야 : 임피던스를 이

용한 가스센서의 설계 및 시스템