

논문 2002-11-5-05

전도성 고분자 센서 어레이를 이용한 휘발성 유기 화합물 가스 인식

이경문*, 주병수**, 유준부*, 황하룡*, 이병수*, 이덕동**, 변형기***, 허증수*

Volatile Organic Gas Recognition Using Conducting Polymer Sensor array

Kyung-Mun Lee*, Byung-Su Joo**, Joon-Boo Yu*, Ha Ryong Hwang*,

Byung-Soo Lee*, Duk-Dong Lee**, Hyung-Gi Byun***, and Jeung-Soo Huh*

요 약

휘발성 유기 화합물 가스(Volatile Organic Compounds)를 인식하고 분석하기 위하여 전도성 고분자 센서어레이를 이용한 시스템을 제작하였다. Polypyrrole와 Polyaniline을 화학중합법으로 센서에 전도성고분자막을 형성하였고 이를 통해 VOC 검지용 센서 어레이를 제작하였다. 센서 어레이로부터 측정되는 다차원 데이터는 주성분분석법(PCA)과 RBF(Radial Basis Function Network)을 이용하였다. 제안된 시스템으로 VOCs 가스를 인식하는데 있어서 RBF Network이 PCA 방식보다 더욱 효율적인 것으로 판단되었다.

Abstract

We fabricated gas recognition system using conducting polymer sensor array for recognizing and analyzing VOCs(Volatile Organic Compounds) gases. The polypyrrole and polyaniline thin film sensors which were made by chemical polymerization were employed to detect VOCs. The multi-dimensional sensor signals obtained from the sensor array were analyzed using PCA(principal component analysis) technique and RBF(radial basis function) Network. Throughout the experimental trails, we confirmed that RBF Network is effective than PCA technique in identifying VOCs.

I. 서 론

최근 가스센서는 인간의 오감 중에 후각기능을 대신하는 것으로 의약용, 산업용의 응용범위가 확대되고 있다. 가스측정용으로 사용되는 센서 감지 물질로는 금속 산화물⁽¹⁾, 폴리머⁽²⁾, 압

전 물질⁽³⁾ 등의 재료들이 보고되고 있다. 특히 많은 가스 중에서 VOCs(Volatile Organic Compounds) 가스는 스모그에 의한 대기오염 발생원이고 발암물질로 규제와 민원의 대상이 되고 있으며 앞으로 국제적인 규제가 예상되고 있는 실정이다. 따라서 환경측면이나 인체유해성 감지 측면에서도 그 가스의 유무를 측정할 필요성이 생겼다.

센서 어레이의 사용은 기존의 개별 센서들에서 문제시되던 선택성 결여와 장기간 사용시의 표동(drift)을 줄이기 위한 시도로서 1980년 대 초에 Persaud와 Dodd가 특이향을 감지하기 위한 집적화된 센서를 제안함으로써 시작되었다⁽⁴⁻⁵⁾. 현재는 식품의 신선도 측정⁽⁶⁾이나 주류의 품질관리⁽⁷⁾, 마약이나 폭발물 탐지 등의 여러 분야에서 이용되고 있다. 그리고 다양하고도 최적화된 센서 어레이의 구조가 보고되고 있다⁽⁸⁾.

* 경북대학교 공과대학 금속공학과(Department of Material Science and Metallurgy, Kyungpook National University)

** 경북대학교 전자전기공학부(Department of Electronic Engineering, School of Electronic Engineering, Kyungpook National University)

*** 삼척대학교 정보통신학과(Department of Information & Communication Engineering, Samchok National University)

<접수일자 : 2002년 5월 6일>

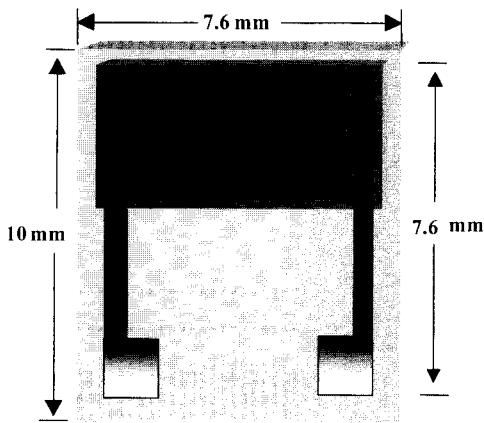
이들 VOCs 가스를 감지하는 물질로는 산화물 반도체나, 전도성 고분자 재료를 들 수 있다. 산화물 반도체는 고온에서만 가스와 흡·탈착을 통해 센서로서 역할을 할 수 있다. 그러나 본 실험에서 사용한 전도성고분자를 이용하면 실온에서도 작동이 가능하다는 장점을 가지고 있어서 산화물 반도체보다 응용범위가 넓다.

이 논문에서는 기존에 사용된 전기중합보다 감도가 우수한 화학 중합법으로 만들어진 Polypyrrole과 Polyaniline으로 센서에 전도성 고분자막을 형성하였고^[9] 이를 통해 VOCs 가스인 Ethanol, Benzene, Toluene, Chlorform을 인식하기 위하여 Polyaniline으로 만든 센서 2개와 Polypyrrole로 만든 센서 2개로 구성되는 센서어레이를 만들어 기존의 단일 소자가 갖는 선택성 결여를 해소하였다. 분석기법은 주성분분석법(Principal Component Analysis : PCA)과 RBFN(Radial Basis Function Networks) 을 사용하여 분석한 결과를 토대로 최적의 가스 인식에 대하여 논하였다.

II. 센서제조 및 실험

1. 센서 제작

개별소자는 스크린 프린팅법으로 세로 10mm, 가로 7.6mm, 두께 0.4mm의 알루미늄 기판 위에 Pt로 IDT(Interdigitated Electrode) 형 전극을 형성하였고, 그림 1에 나타내었다.



Single cell

그림 1. 단일소자.
Fig. 1. Single cell.

이 전극은 6.7mm×7.6mm이고 패턴의 크기는 4.3mm×0.36mm 인 것이 6개가 교차하도록 만들었다. 이 전극 위에 전도성 고분자막을 dipping하여 형성시켰다. 표 1에서 센서막 물질의 종류에 따른 제조조건을 나타내었다. 같은 전도성 고분자로 만들어도 산화제(APS)량을 조절하여 서로 다른 전도도를 나타내도록 하여 제조하였다.

표 1. 센서막 물질의 종류에 따른 센서 제조조건.
Table 1. sensor manufacturing condition according to spaces of sensor film materials.

Sensor No.	Dopants and sensor conditions	Solvent (chlorform)	Sensor species
1	APS 0.1M DBSA 0.15M	5 ml	aniline
2	APS 0.2M, DBSA 0.15M	5 ml	
3	APS 0.02M, DBSA 0.15M	5 ml	pyrrole
4	APS 0.04M, DBSA 0.15M	5 ml	

2. 센서막 물질 제작

중합방법은 화학중합을 사용하였다. 이 방법은 삼각플러스크 안에 DBSA (Dodecyl Benzene Sulfonic Acid) 0.15mol을 Distilled water(300ml)에 넣고, 이것을 magnetic stirrer로 40분 이상 돌려서 충분히 녹인다. 녹인 용액을 항온조(JEIO TECH. RBC-10)를 이용해서 0℃로 유지한 후 Direct Driven Digital Stirrer(YOUNG JI. SS-11D)로 회전시켜준다. 그리고, 0.3mol pyrrole을 천천히 삼각플러스크 안으로 첨가시켜준다.

Polyaniline powder를 합성할 경우에는 0.3mol의 aniline을 첨가하면 되고, 이하 과정은 동일하다. 다른 비이커를 준비하여 0.3mol APS(Ammonium Persulfate)를 distilled-water(100ml)에 넣고 상온에서 10분 이상 완전히 용해시킨다. 이 용액을 항온조에 설치 해 놓은 pyrrole 합성용 용액에 천천히 첨가시켰다. 합성 과정은 12시간 후 합성된 polymer 수용액에 메탄올을 첨가한 후 magnetic stirrer

를 이용하여 상온에서 다시 녹였다. 세라믹 filter를 통해서 메탄올에 다시 녹은 용액을 진공 펌프를 이용하여 여과하였다. 그런 다음 수분과 기타 유기용매들을 날려 보내기 위해 아세톤을 polymer powder위에 뿌려 주었다. 위의 방법으로 해서 걸러진 polymer powder는 진공 데시케이터 (desiccator)에서 1시간이상 진공 상태에서 수분을 제거 해 준다. 완성된 전도성 고분자 powder를 막으로 형성하기 위해 알루미나 유발로 분해한 soluble polymer powder : DBSA = 0.1g : 0.2g 무게 비로 혼합하여 chloroform 5ml를 넣어 잘 흔들어 준다. 그런 후 ultrasonication으로 완전히 용해시켰다. 5분 정도 ultrasonication을 실시하면 대부분의 polymer powder가 완전히 녹는 것을 관찰할 수 있었다. 막을 올리는 방법 중에 일반적으로 spin coating법을 많이 사용하지만 전도성 고분자를 녹인 용매로 사용된 chloroform이 실험실 공기 분위기에서 spin coating을 실시할 때 기화가 빨리 이루어지기 때문에 일정한 막 형태를 올릴 수가 없었다. 그래서 본 실험에서는 dipping법을 이용하였으며, alumina 기판 위에 제작된 백금 (Pt) 전극위에 막을 올렸다. Dipping 직전에 형성된 막은 반투명한 일정 두께의 막이 전극 위에 형성되었다. 두께 조절은 1차 dipping 후 70℃ 산소 분위기에서 1시간이상 aging한 후에 다시 2차 dipping을 실시하였다. 그런 후에 70℃ 산소 분위기에서 aging을 시켜주었다.

3. 측정시스템

제작된 소자의 VOCs 가스에 대한 전기적 및 가스 감지 특성을 조사하기 위하여 1 리터의 챔버로 VOC가스가 버블링되도록 하는 방법으로 하였다. 그리고, VOC 가스를 정량적으로 검지하기 위해서 MFC를 이용하여 flow형 가스 주입 시스템을 그림 2와 같이 제작하였다. 표 2에 나타난 Antoine방정식으로 농도 계산을 하였다. 측정 휘발성 유기 가스로는 에탄올, 벤젠, 클로로포름, 톨루엔을 이용하였다.

센서의 감도(S) 측정을 위해서 다음 식 (1)을 이용하였다. 식 (1)에서 R_0 는 가스 주입 전의 소자 저항이며, R_g 는 가스 주입 후의 소자 저항이다.

$$S(\%) = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \times 100 \tag{1}$$

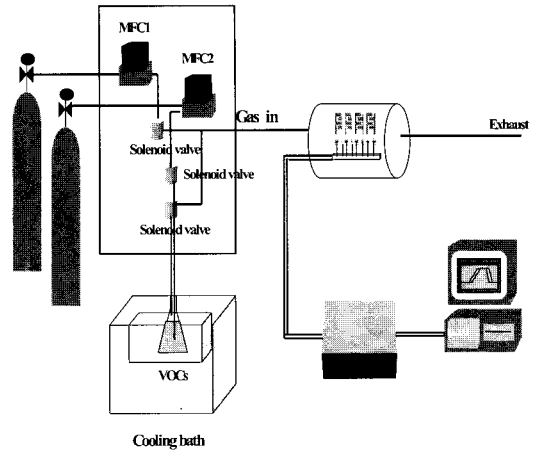


그림 2. 가스 측정장치의 개략도.

Fig. 2. Schematic diagram of the measuring system.

표 2. Antoine 방정식 및 각 온도에 따른 VOCs 가스 분압.

Table 2. Antoine equation and VOCs gas partial pressure.

$\log_{10} P^* = A - \frac{B}{T + C}$				
gas concentration calculation : $\frac{\text{source gas flow}}{\text{carrier gas flow}}$				
$= \frac{\text{vapor pressure}}{(\text{working pressure} - \text{vapor pressure})}$				
Substance	Range(℃)	A	B	C
Benzene	-	6.90565	1211.033	220.790
Chloroform	-30~150	6.90328	1163.03	227.4
Ethyl alcohol	-	8.04494	1554.3	222.65
Toluene	-	6.95334	1343.943	219.377

III. 실험결과 및 고찰

1. 센서 어레이의 특성

어레이상의 센서들이 대상 가스에 대해 얼마나 빨리 반응하는가 하는 것은 실시간 모니터링의

측면에서는 가스의 인식 및 검지 시간과 직접적으로 관련되어 있다^[11]. 완성된 어레이 상에 있는 4가지 서로 다른 감지 물질의 1000ppm 톨루엔 가스에 대한 시간 응답 특성을 그림 3에 나타내었다. 가스 주입 후에 10초 정도 지나서 반응을 나타내기 시작해서 15초 정도의 반응시간 후에 반응이 포화되기 시작하였다. 포화점이 다 다르고 나서는 더 이상의 반응이 없다가 가스를 제거후 10초내에 원래의 상태로 돌아가는 것을 볼 수 있었다. 처음 여기서 Polypyrrole으로 제작된 센서는 R_0 에 비하여 R_g 가 낮은 양의 감도 S 를 나타내었으나, Polyaniline으로 제작된 센서는 R_0 에 비하여 R_g 가 높은 음의 감도 S 를 나타내었다. 그림 3을 통해 가스 센서마다 고유한 감도 특성을 보임으로 가스 종류에 따른 고유 감응 패턴중의 하나를 보여 주었다. 그림 3에서 보여준 가스는 톨루엔인데 톨루엔은 벤젠에 메틸기 하나가 치환된 물질로서 벤젠에 비해 극성을 지니고 있기 때문에 감도가 높게 나타났다.

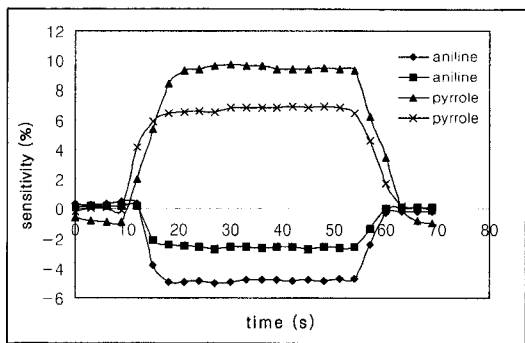
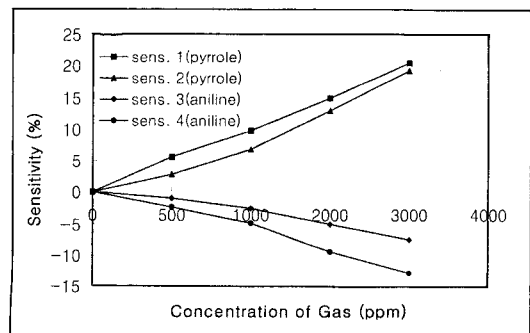
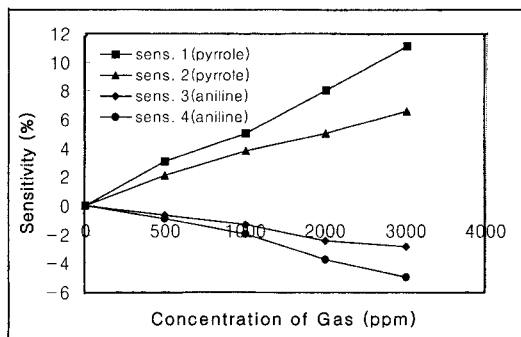


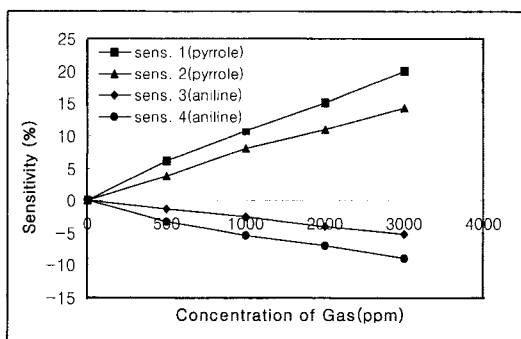
그림 3. 센서어레이의 톨루엔 가스(1000 ppm)에 따른 시간응답특성.
Fig. 3. Time response of sensor array for 1000 ppm toluene gas.



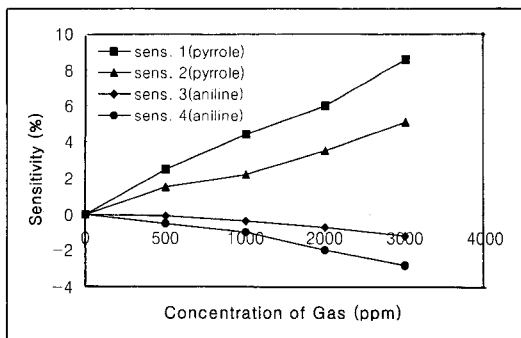
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4. 센서 어레이의 여러 가지 가스의 농도에 따른 감도 특성. (a) $C_6H_5CH_3$ (b) C_6H_6 (c) C_2H_6O (d) $CHCl_3$.

Fig. 4. Sensitivity of sensors as a function of gas concentration. (a) $C_6H_5CH_3$ (b) C_6H_6 (c) C_2H_6O and (d) $CHCl_3$.

위에서 제작된 센서어레이는 벤젠, 클로르포름, 에탄올, 톨루엔의 농도에 따른 감응 특성을 그림 4에 나타내었다. 가스 반응 특성을 알 수 있도록 500, 1000, 2000, 3000 ppm 각각에서의 가스 농도를 4회 반복 측정하여 가스 농도의 함수로서 감도를 나타내었다. 그림 4를 통해

측정된 가스농도에 대해서 선형성(linearity)을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 전도성 고분자 센서가 각 가스의 농도에 대한 구별을 할 수 있는 신호처리가 가능하다는 것을 알 수 있다.

2. 가스 인식

제작된 센서 어레이를 이용하여 VOC가스들의 데이터 분류를 위하여 선형투영법인 PCA와 신경회로망 알고리즘인 RBF Network을 이용하여 실험하였다.

전도성 고분자 센서 어레이를 주성분분석법으로 한 결과를 그림 5에 나타내었다. 주성분분석법을 사용한 결과 전도성 고분자 센서어레이의 출력 특성이 서로 중첩되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 벤젠과 에탄올이 서로 높은 감도를 가지고 있으므로 가스의 구별 및 농도에 따른 변별력이 떨어짐을 알 수 있었다.

전도성 고분자 센서 어레이를 이용한 가스 인식을 보다 완벽하게 하기 위하여 인식기로서 신경회로망의 한 종류인 RBF Network을 사용하였다. RBF Network은 범용적인 함수 근사자로 입증되고 있다. 다층 퍼셉트론과 유사한 함수 사영을 실행하지만 그것이 갖는 구조와 기능은 전혀 다르다. RBFN은 은닉층과 출력층의 뉴런들의 형태가 다른 2층 네트워크이다. 다층 퍼셉트론의 은닉층에 해당되는 은닉층은 비선형의 지역적인 사영을 나타내고, 이 층은 RBF 뉴런들을 포함하며, 전달함수로서 가우스 분포를 사용한다.^[12-13]

인식기로 사용된 RBFN은 입력노드를 4개를 사용하였고, 은닉 노드는 15개를 사용하였다. 그리고 출력 노드는 4개의 가스에 대한 500, 1000, 2000, 3000 ppm 농도를 구별하도록 12개의 출력층으로 구성하였다. 입력되는 가스의 패턴에 따라 각각의 출력 노드가 출력하도록 설계하였다. 입력 패턴에 대한 출력노드의 가스에 대한 출력을 그림 6에 나타내었다. 예를 들어 Toluene 500ppm일 경우 output의 1번 노드에서 1의 값을 나타냄으로써 Toluene 1000 ppm일 경우 output의 2번 노드에서 1의 값을 나타내는 것과 다르기 때문에 서로 구별이 가능하다. 입력 패턴에 대한 출력 특성은 각각의 가스종에 대해서 네트워크의 출력이 확연히 구분됨을 볼 수가 있었다. 이는 입력이 비선형적인 데이터라 할지라도 RBF Network에 의해 각 입

력패턴에 따라 출력의 패턴을 결정할 수 있고 그에 맞게 학습을 행할 수 있었기 때문이다.

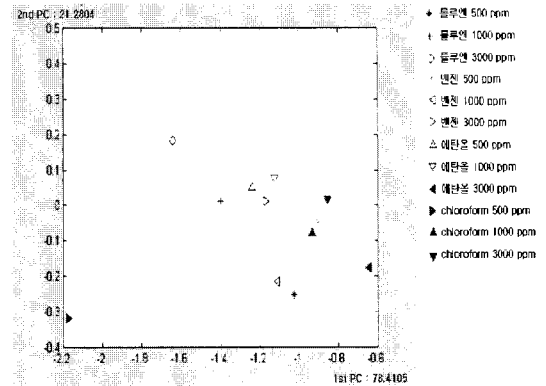


그림 5. 전도성 고분자 센서어레이의 주성분분석법 결과.

Fig. 5. PCA result of conducting polymer sensor array.

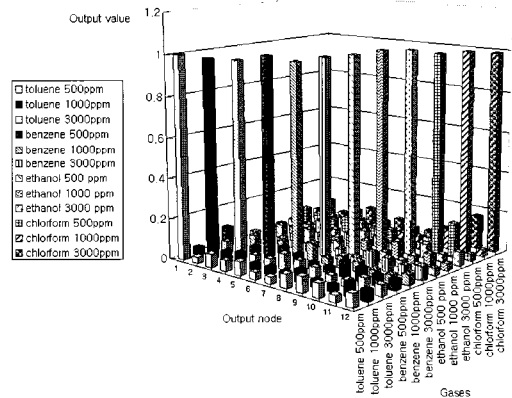


그림 6. 입력된 가스농도에 대한 학습후의 출력 결과.

Fig. 6. Output result of RBFN for input concentration after learning.

IV. 결론

본 연구를 통해서 전도성 고분자 가스센서 어레이를 구성하고, VOCs 가스를 분석하고 인식하기 위하여 전도성 고분자 센서어레이를 이용한 시스템을 구성하였다. 제작된 센서어레이는 Polypyrrole과 Polyaniline을 화학중합법으로 센서에 전도성고분자막을 형성하였다. VOCs의 대표적인 가스로 Benzene, Chloroform, Et-

hanol, Toluene에 대한 특성을 알아 본 결과로 전도성고분자막을 코팅하여 위에서 서술한 VOC 가스를 인식할 수 있는 센서어레이를 제작하게 되었다. 제작된 센서어레이는 서로 다른 가스에 대해서 선택성이 우수하고, 농도변화에 따른 감도의 변화가 선형적으로 나타남으로 패턴인식을 위한 적절한 신호처리의 가능성이 있음을 알 수 있었다.

제작된 센서어레이를 이용하여 측정된 데이터들은 선형투영법인 주성분분석법과 신경회로망인 RBF Network을 적용하여 비교하였다. 주성분분석법은 선형투영과정에서 생기는 자료의 손실이 있으며, 모두 높은 감도만으로 이루어진 센서어레이에서는 인식기로서 사용이 적합하지 않았다. 그러나, 신경회로망의 RBF Network을 적용한 결과 높은 인식 결과를 보였다.

참 고 문 헌

- [1] 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. 135-139, 1985.
- [2] 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. of piezoelectric crystal sensors", Anal. Chem., Vol. 59, pp. 1529-1534, 1987.
- [3] 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.
- [4] S. Zarcomb, and J. R. Stretter, "Theoretical basis for identification and measurement of air contaminants using an array of sensors having partially overlapping sensitivities", Sensor and Actuators, Vol. 6, pp. 225-243, 1984.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] J. H. Paik, H. R. Hwang, J. G. Roh, J. S. Huh, D. D. Lee, J. O. Lim, H. G. Byun, "The fabrication and sensing characteristics of conducting polymer sensors for measurement of VOCs(Volatile organic compounds) gas", THE KOREAN SENSORS SOCIETY, Vol. 10, pp. 40-41, 2001.
- [10] J. W. Gardner, "Detection of vapour and odours from a multi-sensor array using pattern recognition Part I: Principal component and cluster analysis", Sensors & Actuators B, Vol. 4, pp. 109-115, 1991.

- [11] Dae-Sik Lee, Jeung-Soo Huh, Duk-Dong Lee, "Recognition of Inflammable Gases Using Sensor Array and Principal Component Analysis", THE KOREAN SENSORS SOCIETY, Vol. 10, pp 28, 2001.
- [12] Simon. Haykin, "Neural Networks a comprehensive foundation", Prentice Hall, 1998.
- [13] S. Y. Kung, "Digital Neural Networks", Prentice Hall, 1993.

 著 者 紹 介

**이 경 문**

1973년 4월 22일생
 2000년 2월 경북대학교 금속공학과 졸업(공학사).
 2001년 3월 ~ 현재 경북대학교 대학원 금속공학과 석사과정
 주관심 분야 : 전도성고분자,

environmental gas monitoring sensing device, computer programming, 인공지능센서

**이 병 수**

1975년 5월 10일생
 2001년 2월 영남대학교 재료공학부 졸업(공학사)
 2001년 3월 ~ 현재 경북대학교 금속공학과 석사과정
 주관심 분야 : Polymer gas

sensor, Envir-onmental gas monitoring sensing device

**주 병 수**

1974년 12월 23일생
 2000년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)
 현 경북대학교 전자공학과 박사과정
 주관심 분야 : 임피던스를 이용한

가스센서의 설계 및 시스템

이 덕 동

연세대학교 전자공학과 박사학위
 미국 Stanford 대 및 Cornell대 전기전자공학과
 의 교환교수
 현재 경북대학교 전자전기공학부 교수 재직
 전자기술연구소장 및 한국센서학회 회장

**유 준 부**

1967년 8월 5일
 1992년 관동대학교 전자공학과 졸업(공학사)
 1992년 ~ 현재 삼척대학교 전자공학과 조교
 1996년 관동대학교 전자공학과

졸업(공학석사)
 2000년 8월 ~ 현재 경북대학교 금속공학과 박사과정
 주관심 분야 : 패턴인식, 센서시스템, 영상인식, 화학센서

변 형 기

1961년 8월 1일생
 1984년 2월 명지대학교 전기공학과(공학사)
 1990년 12월 영국 UMIST(공학석사)
 1995년 12월 영국 UMIST PhD.
 1996 ~ 현재 삼척대학교 정보통신학과 조교수
 주관심 분야 : 센서시스템, 패턴인식

황 화 룡

1967년 6월 10일생

1993년 단국대학교 재료공학과 졸업(공학사)

1995년 단국대학교 대학원 재료공학과 졸업(공학석사)

1995년 3월 ~ 현재 (주)와이즈콘트롤 가스사업부 과장

1998년 3월 ~ 현재 경북대학교 금속공학과 박사과정

주관심 분야 : environmental gas monitoring sensing device, ECD, VOC sensor, CH series sensor, 자동화기기, Computer programing

허 중 수

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 부교수

2000년 ~ 현재 NRL(국가지정연구실) 연구실장
주관심 분야 : 환경가스센서, Display 재료 및 부품