

Taguchi 실험 계획법에 의한 CH₃SH 반도체 악취 가스 센서의 개발

김 선 태* · 최 일 환
대전대학교 환경생명공학과

(2004년 9월 15일 접수, 2004년 12월 10일 채택)

Development of a Semiconductor Odor Gas Sensor for the Measurement of CH₃SH with Taguchi Experimental Design

Sun-Tae Kim* and Il-Hwan Choi

Department of Environmental & Life Engineering, Daejeon University

(Received 15 September 2004, accepted 10 December 2004)

Abstract

In this study, a thick-film semiconductor odor gas sensor for the detection of CH₃SH was developed using SnO₂ as the main substrate and was investigated in terms of its sensitivity and reaction time. In the process of manufacturing the sensor, Taguchi's design of experiment (DOE) was applied to analyze the effects of a variety of parameters, including the substrate, the additives and the fabrication conditions, systematically and effectively. Eight trials of experiments could be possible using the 2⁷ orthogonal array for the seven factors and two levels of condition, which originally demands 128 trials of experiments without DOE. The additives of Sb₂O₅ and PdCl₂ with the H₂PtCl₆ · 6H₂O catalyst were appeared to be important factors to improve the sensitivity, and CuO, TiO₂, V₂O₅ and PdO were less important. In addition, TiO₂, V₂O₅ and PdO would improve the reaction time of a sensor, and CuO, Sb₂O₅, PdCl₂ and H₂PtCl₆ · 6H₂O were negligible. Being evaluated simultaneously in terms of both sensitivity and reaction time, the sensor showed the higher performance with the addition of TiO₂ and PdO, but the opposite results with the addition of CuO, V₂O₅, Sb₂O₅ and PdCl₂. The amount of additives were superior in the case of 1% than 4%. H₂PtCl₆ · 6H₂O would play an important role for the increase of sensor performance as a catalyst.

Key words : Odor sensor, CH₃SH, Semiconductor, Taguchi method, Experimental design

1. 서 론

현재 사업장 등 배출원에서 배출되는 악취 및 가

스의 농도 측정은 주로 분광분석이나 G.C 중심으로 하는 기기분석법과 사람의 후각에 의존한 관능(후각)시험법 등에 의존되고 있다. 이러한 분석 방법들은 고가의 장비로 운영되고, 운반 및 조작이 용이하지 못할 뿐 아니라 인간의 감각에 의존한 평가방법인 경우 주관성과 복잡한 실험절차가 필요하다는 한

* Corresponding author

Tel : +82-(0)42-280-2534, E-mail : envsys@dju.ac.kr

제가 있다. 따라서, 저가이며 객관적인 측정 및 평가를 필요로 하는 고감도의 우수한 선택성을 지닌 가스 측정기가 필요하게 되었고, 가스 센서는 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 대안으로 부각되어지고 있다.

악취 센서라 함은, 인간의 오감 중에 후각인 코의 기능을 모방한 것으로 특정 가스와의 화학 반응과 같은 상호 작용에 의하여 전기적 특성이 바뀌는 현상을 이용하여 가스를 감지할 수 있는 시스템을 말한다. 현재 사용되어지는 가스 센서의 종류로는 전기화학식, 세라믹식, 반도체식 등의 가스 센서가 있으며, 이 중 반도체식 가스센서의 장점은 화학적 안정성, 제조의 편리함 및 감지 기구의 간단함으로 널리 연구되어 활용되어지고 있다. 또한 소형화 및 집적화에 적합하며 박막표면에 가스가 흡착됨에 따라 흡착가스와 박막사이의 전기전도도의 변화를 이용하여 가스 농도를 측정하는 것으로, 반도체 가스센서의 재료로 사용되고 있는 대표적인 금속산화물은 ZnO , SnO_2 , WO_3 등이 있다(김정규 등, 2000).

이러한 금속산화물을 이용한 가스센서 제조 기술은 모물질인 금속산화물의 종류뿐만 아니라 첨가물의 종류 및 양, 소성온도 등의 제작 조건과 관련된 다양한 요인들의 영향을 받는 것으로 알려져 있으나, 이러한 각 요인들의 가스 반응 메카니즘에 대한 실질적인 연구는 매우 부족한 실정이다. 결국, 이와 같은 다양한 요인들의 영향을 해석하여 최적의 파라미터를 결정하기 위해서는 대부분 관련 요인의 조건을 하나씩 변화시키면서 시행착오적(trial and error)으로 이루어진다. 따라서 최적 파라미터를 찾아내기 위해서는 수 많은 반복실험을 필요로 하며, 결국 센서의 제작과 관련하여 많은 시간과 경비를 요구하게 된다(김선태 등, 2003).

반면, Taguchi 실험법은 이러한 최적 파라미터 실험을 요인수와 수준수에 맞는 직교배열표(orthogonal array)를 이용하여 실험 설계함으로써 최소한의 실험으로 최적 파라미터를 판단할 수 있게 하는 장점이 있다. 또한 목적으로 하는 성능에 가장 큰 영향을 주는 요인을 찾도록 해 주는 방법으로 현재 품질공학이나 강건공학 분야에서 폭 넓게 사용되고 있는 방법이다. 이에, 저자의 선행 연구(김선태 등, 2003)를 통하여 대표적 악취물질인 황화수소를 측정하기 위한 반도체 가스센서를 제작하는 과정에서 Taguchi 실험계획법을 적용하여 최소한의 실험회수로 황화수

소에 대한 우수한 감도(sensitivity)와 반응시간(response time)을 만족하는 가스센서를 개발하였다.

이에 본 연구에서는 앞선 연구에 이어 Taguchi 실험계획법을 적용하여 야채의 부패와 크래프트펄프 제조 공정, 피혁, 유지, 아교, 비료, 사료 등을 만드는 공장 등에서 배출되며, 매우 낮은 감지 한계농도와 부식성이 강한 독성물질로 잘 알려져 있는 메틸메르캅탄 가스센서의 최적 제작조건을 조사하였다. 더불어 가스센서의 대표적 평가 방법인 감도와 반응시간을 동시에 만족할 수 있는 가스센서를 개발하기 위하여 Taguchi 실험계획법 중의 하나인 다기준평가(Multiple Criteria of Evaluations)를 적용하여 메틸메르캅탄 가스에 대한 고성능의 가스센서를 제작하고, 개발된 가스센서에 대한 성능을 비교 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 Taguchi 실험 계획법

실험설계법은 실험에 대한 계획 및 얻어지는 데이터의 분석방법을 정하여 주는 것으로, 해결하고자 하는 문제에 대하여 실험을 어떻게 행하고, 데이터를 어떻게 취하며, 어떠한 통계적 방법으로 데이터를 분석하면 최소의 실험회수에서 최대의 정보를 얻을 수 있는가를 계획하는 것이라고 정의할 수 있다.

실험에 있어서 데이터(특성치(characteristic value))의 변화에 영향을 줄 것으로 생각되는 원인들 중에서 실험에 직접 취급되는 원인을 인자(factor)라고 부른다. 실험을 하기 위한 인자의 조건들은 수준(level)이라고 하고, 또한 인자의 동일수준에서 실험이 되풀이 되는 것을 실험의 반복(replication)이라고 부른다(박성현, 1993). 예를 들어 센서의 소성온도를 실험 인자로 택한 경우에 실험조건인 $700^{\circ}C$, $500^{\circ}C$ 등은 수준이 되며, 동일 온도에서 실험이 2회 이상 이루어지면 실험의 반복이 이루어진 것이다.

가장 많이 사용되는 실험 계획법으로는 인자들의 모든 수준에 조합으로 실험하는 요인설계법(factorial design)과 실험수를 줄이기 위한 방법으로 직교배열표를 사용하는 부분요인설계법(fractional factorial design) 등을 들 수 있다. 이러한 실험 방법들은 최적 파라미터를 찾아내기 위해서 수 많은 반복실험을 필요로 하며, 많은 시간의 노력과 경비를 요구하게 된

Table 1. An L-8(2⁷) orthogonal array for the application of Taguchi method to seven factors and two levels of fractional experiment.

	L-8(2 ⁷) orthogonal array						
	A	B	C	D	E	F	G
Trial 1	1	1	1	1	1	1	1
Trial 2	1	1	1	2	2	2	2
Trial 3	1	2	2	1	1	2	2
Trial 4	1	2	2	2	2	1	1
Trial 5	2	1	2	1	2	1	2
Trial 6	2	1	2	2	1	2	1
Trial 7	2	2	1	1	2	2	1
Trial 8	2	2	1	2	1	1	2

다. 결국, 시행착오적인 실험방법으로는 요인 상호간의 교호작용을 평가할 수 없는 문제점이 따르므로 좀더 효과적인 실험 계획법이 필요한 실정이다.

파라미터 설계(parameter design)에 큰 비중을 둔 Taguchi 실험 계획법은 기존의 시행착오적인 실험방법과는 달리 인자의 수가 많은 경우에도 주된 영향을 주는 요인을 기술적으로 검출하고 반복되는 교호작용을 고려하여 실험횟수를 줄이는 직교배열표를 이용한다.

또한, 직교배열표의 장점은 많은 인자를 포함한 실험인 경우에도 적은 실험회수 만으로 모든 인자를 포함한 실험 설계를 할 수 있다는 것이다. 이에, 본 연구에서는 여러 종류의 배열표 중에 7가지 요인과 2개의 수준에 대한 실험으로 사용되어지는 L-8(2⁷)의 직교배열표를 사용하였으며, 표 1에 그 형태를 나타내었다.

이러한 직교배열표의 특성을 활용하는 Taguchi법의 구체적인 적용 순서는 다음과 같다. 1) 주요 실험 요인을 결정, 2) 각 요인의 실험수준을 결정, 3) 실험 설계에 적절한 직교배열표의 선택, 4) 직교배열표에 실험 요인과 수준을 배열, 5) 실험 실시, 6) 실험결과를 해석하여 최적조건을 평가, 7) 최적조건에 의한 실험결과와 확인실험 검토 등으로 이루어진다. 본 연구에서도 이러한 절차에 따라 실험을 진행하였고, 그 결과를 해석하였다(김선태 등, 2003).

2.2 메틸메르캅탄 센서 제작을 위한 최적 파라미터의 선정과 직교배열표를 이용한 실험방법

반도체를 이용한 메틸메르캅탄 센서 제작을 위한 실험 설계는 국내외 논문과 문헌을 통하여 선정하였

Table 2. An experimental design needs in this study for the optimal sensor fabrication conditions mainly focused on the analysis of the additives effects.

	Main material parameter	SnO ₂	
		Level-1	Level-2
A	Additive 1	CuO	None
B	Additive 2	TiO ₂	None
C	Additive 3	V ₂ O ₅	None
D	Additive 4	Sb ₂ O ₅	None
E	Additive 5	PdCl ₂	PdO
F	Catalysis 1 (2 Drops)	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	None
G	Qt. of additives	1%	4%

으며, 표 1의 직교배열표에 따라 표 2와 같이 실험계획을 작성하였다.

실험 인자는(A~G) 총 7개의 인자에 대해 2개의 수준으로 하였으며, 실험 인자 A~D는 각각 CuO, TiO₂, V₂O₅, Sb₂O₅ 첨가물의 첨가 유·무에 대한 차이로 정하였다. 다음의 E인자는 PdCl₂와 PdO로 사용되어지는 두 첨가물의 차이를 보기 위한 것이며, F인자는 촉매물질인 H₂PtCl₆ · 6H₂O 유·무의 차이로써, 이때 촉매물질의 양은 2 drops로 고정시켰다. 마지막으로 G인자는 A~E의 첨가물 인자에 대한 첨가량(wt, %)의 비교로 주물질 SnO₂에 첨가물질 양을 1%, 4%씩 각각 다르게 넣었을 때의 센서 성능 비교 평가로 이루어졌다.

실험 요인과 수준의 배열은 표 2에서 계획되어진 실험 조건과 직교배열표의 결합으로 총 8회의 실험 방법을 얻을 수 있다. 이러한 8회의 실험 방법을 표 3에 나타내었으며, 한 예로 Trial 2의 실험방법은 SnO₂ 주물질에 A~C의 첨가물 인자인 CuO, TiO₂, V₂O₅를 첨가한다. 또한 첨가물 D인자인 Sb₂O₅와 촉매물질 F인자 H₂PtCl₆ · 6H₂O는 넣지 않는 조건으로 이루어지며, 다음으로 첨가물 E인자는 2수준인 PdO를 넣고, 마지막으로 A~E의 첨가물량을 모두 4%로 하는 하나의 센서 제작 방법이 되는 것이다. 즉, 직교배열표의 숫자 1과 2는 각각 수준의 1과 2를 의미하므로 직교배열표에 배열하여 상호 교호작용을 통한 총 8회의 전혀 다른 센서 제작조건을 얻을 수 있는 것이다.

2.3 실험 장치 및 센서의 성능 평가

반도체식 금속산화물 가스 센서는 화학 센서의 일

Table 3. An experimental design for the estimation of sensor fabrication conditions based on Taguchi orthogonal array.

	A	B	C	D	E	F	G
Trial 1	CuO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₅	PdCl ₂	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	1%
Trial 2	CuO	TiO ₂	V ₂ O ₅	No Sb ₂ O ₅	PdO	No H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	4%
Trial 3	CuO	No TiO ₂	No V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₅	PdCl ₂	No H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	4%
Trial 4	CuO	No TiO ₂	No V ₂ O ₅	No Sb ₂ O ₅	PdO	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	1%
Trial 5	No CuO	TiO ₂	No V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₅	PdO	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	4%
Trial 6	No CuO	TiO ₂	No V ₂ O ₅	No Sb ₂ O ₅	PdCl ₂	No H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	1%
Trial 7	No CuO	No TiO ₂	V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₅	PdO	No H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	1%
Trial 8	No CuO	No TiO ₂	V ₂ O ₅	No Sb ₂ O ₅	PdCl ₂	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	4%

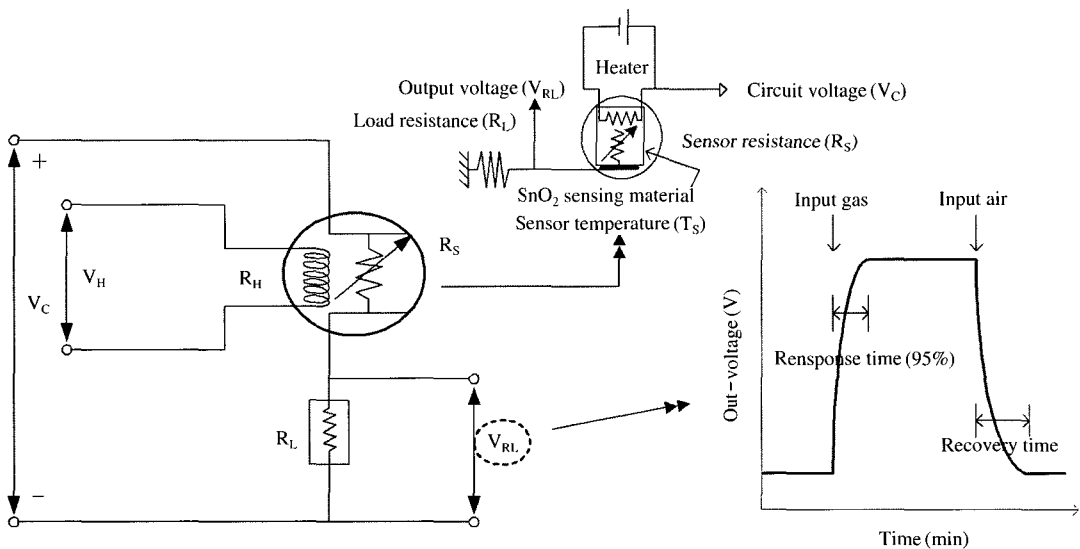


Fig. 1. Sensor electrical circuit and the sensor response profile.

중으로 금속 표면의 산소 이온에 의해 생기는 저항 변화를 이용하는 것이다. 즉, 메틸메르캡탄과 같은 환원성 가스가 존재할 경우 금속 표면에서 산소 이온의 감소로 인한 저항 감소와 전도도 증가를 측정하여 가스 농도를 정량화하는 것이다. 본 연구에서는 이러한 저항 변화에 따른 전압 변화를 그림 1과 같은 회로를 이용하여 측정하였고, 그림 1의 오른쪽에 이러한 과정을 통해 얻어지는 전위차 변화 profile을 나타내었다. 이러한 원리를 이용하여 수소, 일산화탄소, 알콜 등의 다양한 종류의 가스를 검지하는 것이다.

본 연구에서 사용되어진 센서 소자의 기본 형태는 그림 2에 나타내었으며, 센서를 구성하고 있는 알루미늄(Al_2O_3) 기판의 전면은 금으로 된 전극과 후면에

는 백금으로 된 히터가 각각 인쇄되어 있다. 또한, 이렇게 제작되어진 센서 소자에 스크린 프린팅(screen printing) 기법으로 센서의 전극 전면에 후막을 형성시키고, 1,100°C까지 소성이 가능한 소성로(Lindberg/Blue M, BF51800 Series.)를 이용하여 공기 조건에서 약 700°C로 3시간의 소결과정을 거친 후의 센서를 제작하였다.

센서 제작에 사용된 주물질과 첨가물질은 모두 고순도 시약(99.9%, Aldrich)을 사용하였으며, 분말상태로 잘 혼합한 후 paste로 제조하였다. 또한, 평가에 사용된 메틸메르캡탄 가스는 1,002 ppm 수준의 표준가스(덕양에너지, ±3%)로 희석장치 등을 거쳐 약 12 ppm의 농도로 챔버에 주입하여 센서의 성능을 평

가하였다.

본 실험을 위해 자체 제작한 챔버의 형태를 그림 3에 나타내었다. 먼저 표준가스 공급 부분은 2개의 MFC(mass flow controller)를 통하여 최대 400배까

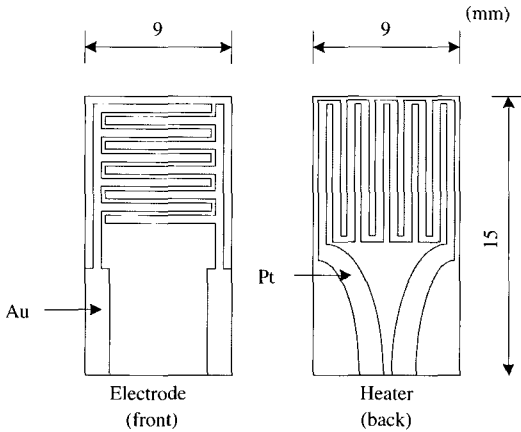


Fig. 2. The basic structure of a sensor substrate used in this study.

지 희석가능한 장치를 구성하였다. 제조된 표준가스 와 센서가 반응할 챔버는 45×25×18cm 크기이며, 챔버 내부의 습도와 온도의 변화를 측정할 수 있는 습도 및 온도 센서를 설치하였다. 또한 챔버 내부에 는 센서에서의 전기적인 변화를 측정할 수 있는 터미널(4개의 단자로 구성)을 고정하였고, 2개의 단자는 센서의 전극과 나머지 두 개의 단자는 센서의 히터와 연결하였다. 최종적인 센서 표면에서의 검지물 질과 가스와의 반응으로 인한 전기적인 변화는 data-logger 등으로 구성된 신호처리 부분을 거쳐 실 시간으로 컴퓨터에서 모니터링 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 센서 감도 (sensitivity)에 의한 평가

Taguchi 법에서 실험결과를 평가하는 기준이 되는 값을 특성치라 한다. 특성치의 산포정도 (degree of dispersion)는 제어가 어려운 잡음인자 (noise factor)에 의해 발생하며 평균과 분산도를 고려한 식 (1)과

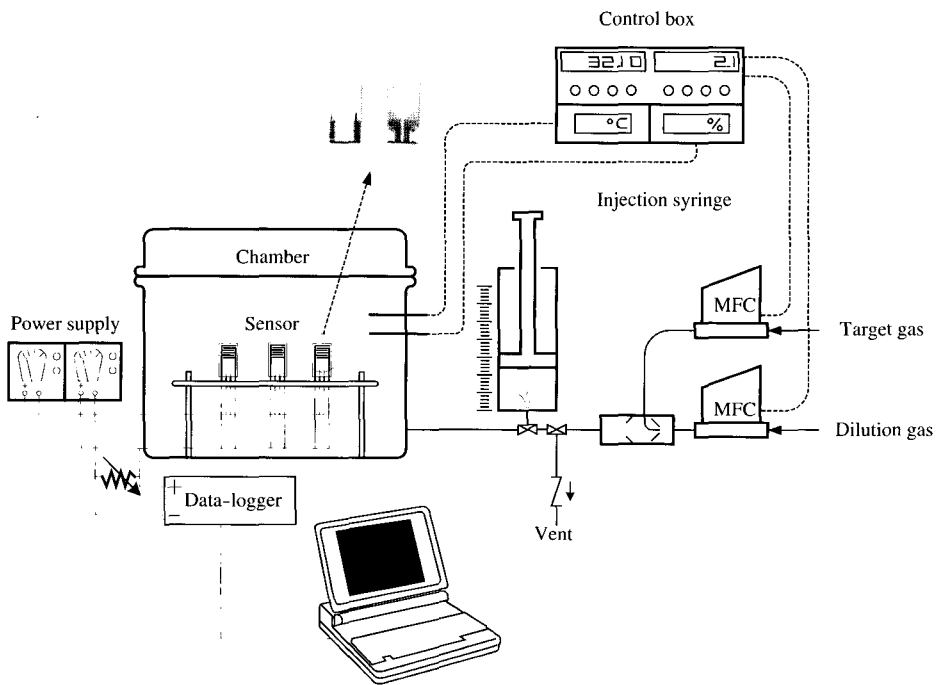


Fig. 3. Schematic diagram of a test chamber for the sensor fabrication experiment.

같은 형태의 S/N ratio (signal-to-noise ratio) 값에 의해 산포의 정도를 알 수 있다.

$$S/N \text{ ratio} = -10 \log_{10}(\text{MSD}) \quad (1)$$

여기서, MSD는 평균제곱편차(mean squared deviation)이며, S/N 값은 목적 특성치에 따라 일정한 목표 값을 갖는 망목특성 (nominal is the best), 크면 클 수록 좋은 망대특성 (bigger is better)과 작으면 작을 수록 좋은 망소특성 (smaller is better)으로 정의할 수 있다. 즉, 센서의 평가 방법인 감도는 크면 클수록 좋은 것으로 망대특성의 목적 성질을 갖으며, 반대로 센서의 반응속도는 빠르면 빠를수록 좋은 망소특성을 따르는 것이다.

표 1의 직교배열표에 따른 8회 실험조건에 대해 4회의 반복 재현성으로 실험한 각 센서의 감도 평가 결과를 표 4에 나타내었으며, 망대특성에 대한 S/N ratio를 정리하였다. 이 경우 S/N ratio가 클 수록 분산은 작은 것으로 noise는 적고, 감도는 우수한 것이 되어 표 4의 실험 결과에서 S/N 값이 13.04로 가장 큰 4번 실험 조건을 선택하는 것이 일반적인 실험 결과에 대한 해석이라 하겠다.

Table 4. Results of sensitivity (out-voltage) and S/N ratio for the eight cases of sensor with four replication experiments.

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Mean	S/N ratio
Trial 1	0.44	0.77	0.27	0.37	0.46	-8.49
Trial 2	0.01	0.03	0.03	0.04	0.03	-35.07
Trial 3	2.54	1.29	1.29	2.14	1.89	4.64
Trial 4	4.60	4.39	4.39	4.57	4.49	13.04
Trial 5	4.22	3.65	3.65	3.78	3.82	11.60
Trial 6	4.01	4.16	4.16	4.15	3.93	11.80
Trial 7	0.05	0.07	0.07	0.05	0.07	-24.41
Trial 8	0.40	0.27	0.27	0.36	0.40	-8.85

Table 5. The average iso-level S/N ratio with each experimental factor and its differences.

Factors	Level 1	Level 2	Difference	Percent (%)
A CuO	-6.47	-2.47	4.00	1.4
B TiO ₂	-5.04	-3.89	1.15	0.1
C V ₂ O ₅	-19.20	10.27	29.47	76.1
D Sb ₂ O ₅	-4.17	-4.77	-0.60	0.03
E PdCl ₂ /PdO	-0.23	-8.71	-8.48	6.3
F H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	1.83	-10.76	-12.59	13.9
G Qt. of additives	-2.01	-6.92	-4.91	2.1

그러나 이러한 실험결과에 대한 해석은 기존의 시행착오적인 실험 방법과 차이가 없는 것으로 요인 상호간의 교호작용을 평가하지는 못하게 된다. 반면, Taguchi 법에서는 각 요인(A-G)에 대한 각 수준의 실험 결과의 S/N ratio 값을 합산하여 평가하게 된다. 즉, 예를 들어 표 5에서 A 요인(CuO), 1수준 경우의 -6.47은 표 1의 직교배열표에 따라 Trial 1번 실험에서 4번 실험까지의 S/N ratio (-8.49, -35.07, 4.64, 13.04) 값의 평균 S/N ratio로 A요인의 1수준 특성치가 된다. 또한 A요인, 2수준의 경우에는 Trial 5번에서 8번까지의 S/N ratio의 평균 값으로 -2.47이 A요인의 2수준의 평가를 위한 특성치가 된다. 이와 같이 표 4의 감도 결과에 대하여 S/N ratio 평균 값을 표 5에 각 요인, 수준별로 정리하였다. 또한 Level 2- Level 1의 계산으로 각 요인별 수준에 대한 차(difference)를 구할 수 있었으며, 그 결과 C인자인 V₂O₅의 기여율이 76.14%로 가장 높았으며, B(TiO₂)와 D(Sb₂O₅) 인자의 기여율이 각각 0.12%, 0.03% 미만으로 메틸메르캡탄 센서의 제작시 감도에 영향을 주는 인자로는 가장 낮게 평가 되었다.

결국, 메틸메르캡탄 가스에 대한 감도 센서를 제작하기 위한 각 요인별 두 개의 수준 중 S/N ratio가 큰 수준 조건을 최적 센서 제작 조건으로 선정하게 된다. 예를 들어 표 5의 A인자인 CuO의 경우 Level 2의 값(-2.46)이 Level 1의 값(-6.47) 보다 높으므로 Level 2를 선택하여 CuO를 넣지 않는 것으로 결정되는 것이다. 즉, A₂B₂C₂D₁E₁F₁G₁의 조건을 만족하는 것으로, SnO₂ 주물질에 각각의 첨가물 중 Sb₂O₅(D), PdCl₂(E)를 첨가하고 첨가량(G)은 1%로 하는 조건과 나머지 첨가물 CuO(A), TiO₂(B), V₂O₅(C)는 넣지 않는 쪽이 메틸메르캡탄 센서 제작에 있어 감도를 높이는 방법으로 평가 되었다. 또한 촉매물질 H₂PtCl₆ · 6H₂O(F)는 2 drops을 넣어 주는 것이 센서의 성능이 우수한 것으로 나타났다.

Taguchi 실험법의 마지막 단계로 표 5에서 평가된 최적조건을 실제로 적용하여 센서를 제조하였고, 성능 비교 센서로는 표 4에서 S/N ratio 값이 13.04로 가장 높았던 Trial 4번의 센서를 통하여 최종 확인 비교실험을 실시하였다. 그 결과 그림 4에서 볼 수 있듯이 최적조건(A)의 센서 감도는 4.69V이며, Trial 4번 비교센서(B)의 감도는 4.49V로 약 0.2V의 차이를 볼 수 있었다.

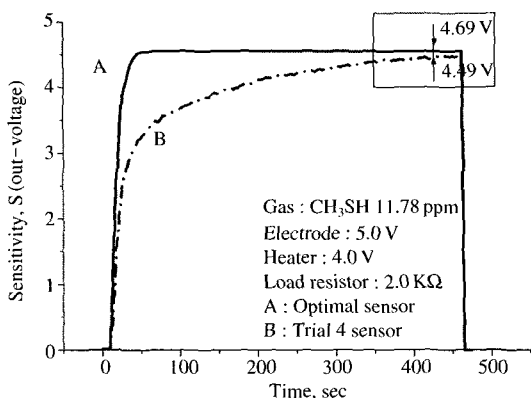


Fig. 4. The results for the comparison of sensor sensitivity by Taguchi method.

3.2 센서 반응속도 (response time)에 의한 평가

가스 센서의 평가 항목으로는 감도에 의한 평가뿐만 아니라, 센서가 가스를 얼마나 빨리 감지하는가를 판단할 수 있는 반응속도에 대한 평가 방법도 있다. 즉, 센서가 메틸메르캡탄 가스와 얼마나 빨리 반응하는가를 Taguchi법을 이용하여 평가하였다. 본 연구에서의 반응속도 평가는 센서가 가스와 반응한 뒤 반응 정점의 95%까지 도달하는 시간으로 판단하였고, 표 3의 동일한 실험조건에서 얻어진 반응속도의 결과를 표 6에 정리하였다. 이때의 특성치는 망소특성으로 반응속도가 빠르면 빠를수록 좋은 것이다. 그 결과 반응속도가 가장 빠른 실험은 Trial 2의 실험으로 평균 반응속도 9.4초로 나타났으며, 이때의 S/N ratio는 -20.40로 나타났다. 또한, 반응속도가 가장 느린 경우의 실험은 Trial 3의 실험으로 평균 반응속도가 574.8초로 나타났고, S/N ratio 또한 -55.25로 가장 낮은 특성치를 보였다.

또한, 표 4와 5에서의 감도 평가와 동일한 방법으로 표 6의 실험결과를 표 7에 나타낸 것처럼 각 요인(A-G) 및 수준별로 정리하여 요인 상호간의 교호작용을 평가하였다. 반응속도에 의한 최종 평가는 표 7에서 각 요인별로 두 개의 수준 중에서 S/N ratio가 큰 수준을 최적 실험조건으로 선정하여 A₂B₁C₁D₂E₂F₂G₂의 조건을 얻을 수 있었다. 즉, 주물질 SnO₂에 첨가물질 TiO₂(B), V₂O₅(C), PdO(E)를 넣고 첨가량(G)은 4%로 하는 조건과 나머지 첨가물질 CuO(A), Sb₂O₅(D), PdCl₂(E)는 넣지 않는 조건이며, 촉매물

Table 6. Results of response time(sec) and S/N ratio for the eight cases of sensor with four replication experiments.

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Mean	S/N ratio
Trial 1	54.6	46.8	73.8	36.0	52.8	-34.74
Trial 2	1.5	12.0	13.5	10.5	9.4	-20.40
Trial 3	473.4	559.6	628.8	637.2	574.8	-55.25
Trial 4	207.0	149.4	315.8	203.4	218.9	-47.12
Trial 5	21.0	24.6	19.8	20.4	21.5	-26.66
Trial 6	30.6	16.8	15.6	25.8	22.2	-27.26
Trial 7	10.5	13.5	15.0	12.0	12.8	-22.19
Trial 8	24.0	18.0	22.8	36.0	25.2	-28.32

Table 7. The average iso-level S/N ratio with each experimental factor and level its differences.

Factors	Level 1	Level 2	Difference	Percent (%)
A CuO	-39.38	-26.11	13.27	33.0
B TiO ₂	-27.27	-38.22	-10.95	22.5
C V ₂ O ₅	-26.41	-39.07	-12.66	30.0
D Sb ₂ O ₅	-34.71	-30.78	3.93	2.9
E PdCl ₂ /PdO	-36.39	-29.09	7.30	10.0
F H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	-34.21	-13.27	2.94	1.6
G Qt. of additives	-32.83	-32.66	0.17	0.01

질(H₂PtCl₆ · 6H₂O(F)) 또한 넣지 않는 경우가 메틸메르캡탄 가스 센서의 반응속도를 높이는 조건으로 탐색되었다. 표 7에서 요인별 기여율을 살펴보면 A인자인 CuO의 기여율이 33.0%로 다소 높았으며, C인자 또한 30.0%의 기여율이 확인되었다. 반대로 G인자는 기여율이 0.01%로 메틸메르캡탄 센서 제작시 반응속도를 단축하는 요인으로는 크게 중요하지 않은 것으로 나타났다.

Taguchi 법의 또 하나 장점은 최적 조건을 최소한의 실험횟수로 결정해 줄 뿐만 아니라, 실험결과에 중요한 영향을 미치는 요인들을 평가할 수 있어 계속되는 실험에 중요한 정보를 제공한다는 것이다. 표 7에서 각 요인의 수준별 차이값이 요인의 중요성을 판단하는 자료로 그 차이값이 가장 큰 A요인(CuO의 미첨가)과 C요인(V₂O₅의 첨가) 등이 센서의 성능에 매우 중요한 요인으로 나타나고 있는 반면, G요인인 첨가물의 양은 센서의 성능에 미치는 영향이 매우 미약하게 나타나고 있어, 추후 실험에서는 이러한 요인을 제외하고 실험 계획을 수립할 수 있게 한다.

반응속도에 대한 최적 조건의 결과 확인으로 A₂B₁C₁D₂E₂F₂G₂의 조건 센서를 제작하였고, 역시 표

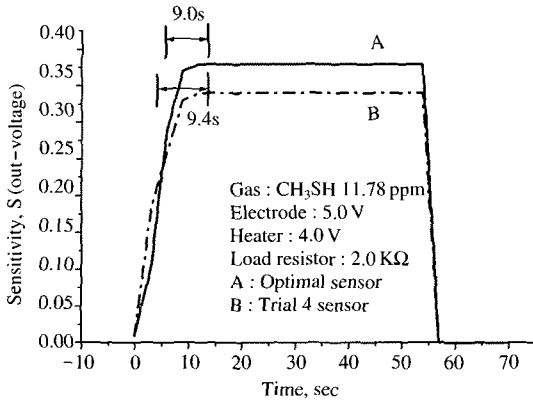


Fig. 5. The results the comparison of sensor response time by Taguchi method.

6에서 반응속도가 가장 빠른 Trial 2번 센서와의 성능 비교로 최종 확인 실험을 수행하였다. 그 결과 그림 5에서 볼 수 있듯이 Trial 2번의 평균 반응속도 시간이 9.4초인 반면 최적 반응속도 센서는 9.0초 수준으로 약 0.4초 단축하여 반응속도의 향상을 확인할 수 있었다.

3.3 Multiple Criteria의 평가

지금까지의 센서 평가 방법은 감도 및 반응속도에 대한 독립적인 특성치만을 만족시키기 위한 실험을 수행, 평가 하였다. 결국, 이러한 평가 방법은 하나의 특성치를 만족시키기 위한 단일 평가일 뿐 특성치가 두 개 이상인 경우의 다특성(multi characteristics) 목적을 만족하기는 어렵다. 그러나 목적 특성이 전혀 다른 두 개 이상의 특성치가 일종의 단위환산과 같은 방법을 통하여 하나의 특성치로 축소되어진다면, 결국 두 개의 특성치를 하나의 특성치만으로 만족시키는 multiple criteria 평가가 이루어질 수 있다.

이에, Taguchi 법에서는 하나 이상의 목적을 만족하기 위한 수단으로 다기준평가라 불리는 하나의 수치로 표현된다. 이러한 평가 방법에는 전혀 다른 목적 특성치를 결합하기 위하여 자료를 정규화하고, 그에 맞게 가중치(%)를 할당하게 된다. 예를 들어 센서의 평가 방법 중에 감도와 반응속도는 센서의 성능을 대표할 수 있는 것이므로, 가중치를 50:50으로 할당하였다. 이러한 방법은 Taguchi 프로그램인 Qualitek-4에 의하여 쉽게 평가 할 수 있으며, 이때의 다기준

Table 8. Results of multiple criteria (OEC) and S/N ratio for the eight cases of sensor with four replication experiments.

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Mean	S/N ratio
Trial 1	50.50	54.71	47.14	51.09	50.86	34.09
Trial 2	50.00	49.39	49.27	49.61	49.57	33.90
Trial 3	40.44	20.04	17.76	23.20	25.36	26.92
Trial 4	83.83	86.07	73.20	83.79	81.72	38.19
Trial 5	94.32	87.83	88.10	89.58	89.96	39.07
Trial 6	91.28	94.00	85.81	93.18	91.07	39.17
Trial 7	49.72	49.70	49.91	49.60	38.48	33.93
Trial 8	52.47	51.53	54.53	51.09	209.62	34.38

Table 9. The average iso-level S/N ratio with each experimental factor and level and its differences.

Factors	Level 1	Level 2	Difference	Percent (%)
A CuO	33.28	36.64	3.36	20.0
B TiO ₂	36.56	33.36	-3.20	18.2
C V ₂ O ₅	34.08	35.83	1.76	5.5
D Sb ₂ O ₅	33.50	36.41	2.91	15.0
E PdCl ₂ /PdO	33.64	36.27	2.63	12.3
F H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	36.43	33.48	-2.95	15.4
G Qt. of additives	36.45	33.57	-2.78	13.7

평가 방법이 갖는 목적 특성은 망대특성을 따른다.

결국 표 4와 5에서의 감도 및 반응속도 S/N ratio 결합으로 표 8과 같은 다특성의 특성치를 만족하는 다기준평가의 S/N ratio를 구할 수 있는 것이다. 역시, 표 8에서 S/N ratio 값이 가장 큰 Trial 6번의 실험방법을 선택하는 것이 일반적인 실험결과 해석이고, 요인 상호간의 교호작용을 평가하여 표 9에 정리하였다. 그 결과 A요인의 CuO의 기여율이 20.0%로 가장 높았으며, B>F>D>G>E>C 요인 순의 기여율로 나타났다.

표 9에서 S/N ratio가 큰 조건만을 선택한 결과, 다기준평가에 의한 multiple sensor 제작 방법은 A₂B₁C₂D₂E₂F₁G₁의 조건으로 탐색되었다. 즉, 주물질 SnO₂에 첨가물질 TiO₂(B)와 PdO(E)만을 첨가하고, 이때 첨가량(G)은 1%로 하는 조건과 첨가물질 CuO(A), V₂O₅(B), Sb₂O₅(D), PdCl₂(E)는 첨가하지 않는다. 또한 촉매물질 H₂PtCl₆ · 6H₂O(F)를 첨가하는 경우가 센서의 감도와 반응속도를 동시에 만족시키는 최적 조건으로 선정되어졌다.

최종적인 결과의 확인으로 그림 6에서 볼 수 있듯이 감도를 목적으로 하는 센서의 감도 4.69 V 보다

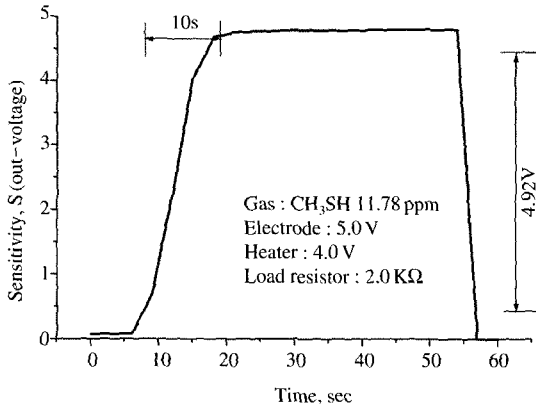


Fig. 6. The comparison for a final sensor fabricated in the optimal conditions with multiple criteria.

다기준평가에 의해 제작된 센서의 감도가 4.92 V로 0.23 V 높게 나타났다. 이와 같은 적은 수치의 효율 향상은 본 센서의 제작과 관련한 대부분의 실험 조건에서 높은 감도를 보이기 때문이며, 최종 실험조건은 인가전압이 5V임을 감안하면 거의 최대 감도에 도달한 것으로 판단할 수 있다. 또한 반응속도는 10.0초로 9.0초 수준의 반응속도를 단축시키지는 못하였지만, 10.0초 내외의 우수한 반응속도는 유지되었다.

4. 결 론

금속산화물로 이루어진 메틸메르캡탄 가스 센서를 제작하는 과정에서 지금까지 시행착오적으로 이루어진 센서 개발을 최적 실험계획법의 하나인 Taguchi 법을 활용하여 체계적이고 효율적으로 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 감도를 목적 특성치로 하는 센서 제작시 인자요인 실험결과, Sb₂O₅, PdCl₂의 첨가물이 유효한 것으로 확인되었고, 반대로 CuO, TiO₂, V₂O₅, PdO는 사용하지 않는 쪽이 센서의 감도를 높이는 것으로 나타났다. 이때의 첨가량은 4% 보다는 1%가 좋은 것으로 재료비 절감에 대한 효과를 얻을 수 있었고, 촉매물질 H₂PtCl₆ · 6H₂O를 사용함으로써 감도가 향상됨을 확인하였다. V₂O₅의 첨가물이 76.14%로 감도 기여율면에서 가장 나쁜 것으로 나와, 이 물질은 메틸

메르캡탄 센서의 감도 향상을 위해서는 반드시 피해야 할 물질인 것으로 나타났다.

2) 반응속도를 목적 특성치로 하는 센서의 인자요인 실험결과, TiO₂, V₂O₅, PdO의 첨가물이 유효한 것으로 확인되었고, 반대로 CuO, Sb₂O₅, PdCl₂, H₂PtCl₆ · 6H₂O는 사용하지 않는 것이 센서의 반응속도를 높이는 것으로 나타났다. 이때, 기여율이 가장 높은 인자로는 33.0%의 CuO 첨가물로 나타났다.

3) 총괄기준평가로 감도와 반응속도를 동시에 만족하는 센서 제작시 인자 요인별 실험결과에서는 첨가물로 TiO₂, PdO가 유효한 것으로 확인되었고, CuO, V₂O₅, Sb₂O₅, PdCl₂의 첨가물은 사용하지 않는 것이 좋은 것으로 확인되었다. 이때의 첨가량은 4% 보다는 1%가 좋은 것으로 나타났으며, 촉매물질인 H₂PtCl₆ · 6H₂O는 사용하는 것이 좋은 것으로 최종 확인되었다.

4) Taguchi 법에 의해 제작된 센서의 우수성을 확인하기 위하여 기존의 시행착오적인 실험방법인 8회의 실험결과와 최적조건 센서를 비교 평가한 결과로, 8회의 실험결과에서 최소감도를 보인 Trial 2번의 평균값 0.03 V 보다 최적조건의 센서가 4.69 V 높은 것으로 99.4% (= [4.69 - 0.03] / 4.69 × 100)의 감도향상을 얻을 수 있었고, 실험 중에 가장 양호한 감도를 보인 Trial 4번의 평균값 4.49 V 보다는 4.3%의 감도향상이 확인되었다.

5) 다기준평가에 의해 제작되어진 센서의 감도는 4.92 V로 8회의 실험결과에서 최소감도를 보인 Trial 2번과는 99.4% 감도가 향상되었고, 가장 양호한 감도를 보인 Trial 4번과는 8.7%의 성능향상을 달성하였다. 또한, Taguchi 법의 최적조건 센서의 감도인 4.69 V 보다는 4.7%의 감도향상이 확인되어 최종 실험조건인 인가전압이 5V임을 감안하면 다기준평가에 의해 제작되어진 센서의 감도가 거의 최대 감도에 도달한 것으로 판단할 수 있다.

6) 반응속도에서는 8회의 실험결과 Trial 3번의 평균 반응시간이 574.8초에서 9.0초로 단축되어, 64배의 반응속도가 향상 되었고, 또한, 양호한 반응시간을 보인 Trial 2번의 평균 반응시간 9.4초보다 0.4초 단축됨이 확인되었다. 또한, 최적조건의 센서와 다기준평가에서 의해 개발되어진 센서의 반응시간을 평가한 결과에서는 비록 추가적인 반응속도는 확인되지 않았으나, 10.0초 내외의 우수한 반응속도는 유지되

어 본 연구의 조건에서 메틸메르캡탄 가스센서의 최대 반응시간은 10.0~9.0초로 확인되었다.

7) 대부분의 실험조건에서 사용되어진 표준가스는 11.78 ppm 수준의 농도에 양호한 감도를 나타내어 앞으로 보다 저농도 가스에 대한 센서 성능 개선이 기대되어진다. 또한, Taguchi법을 활용한 메틸메르캡탄 가스 센서의 향후 보완 연구에는 본 연구의 모든 평가에서 효과가 없는 것으로 나타난 첨가물 CuO의 실험요인과 큰 영향력을 보이지 않은 첨가물량(%)에 대한 인자들을 제외한 실험 설계가 필요할 것이다.

마지막으로 Taguchi법에 의해 개발되어진 고감도의 가스센서를 효율적으로 사용되어질 방안으로는 대규모 악취시설이 밀집되어 있는 산업공정과 악취민원을 유발하는 악취배출업소 등에 응용하는 방법이 있다. 즉, 부지경제선상의 대기오염실시간 감지장치와 단위공정별 악취발산속도 측정 System 등과 같은 용도로 활용한다면, 현재의 악취문제 해소를 위한 활용 방안과 악취의 객관적 평가 수행에 수월한 방법임을 제시하는 바이다.

감사의 글

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 관계기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

강봉휘, 이덕동(2002) SnO₂ 열산화감지막의 제작 및 특성, *센서학회지*, 11(6), 342-349.
 권철환, 김승렬, 이규정, 윤동현, 홍형기(1997) 산화물 반도체형 후막 가스 센서의 이산화질소 감지 특성, *센서학회지*, 6(6), 22-23.
 김상연, 송준태(1995) 박막형 SnO₂ 가스 센서의 특성에 관한 연구, *전기전자재료학회지*, 8(3), 278-284.
 김선태, 김한수, 이철효, 한상도(2003) WO₃ 및 WO₃-PdCl₂

후막형 센서의 H₂S 감응특성 연구, *대한환경공학회지*, 25(1), 17-23.
 김선태, 박민수, 최일환(2003) 악취센서 최적 제작 조건의 평가를 위한 Taguchi 실험계획법의 적용, *대한환경공학회지*, 25(10), 1318-1323.
 김정규, 마대영, 박기철, 장재영(2000) RF Magnetron Sputtering 법으로 제조된 LaFeO₃ 박막의 가스감지 특성, *센서학회지*, 9(5), 24-25.
 김재창, 전희권(1997) 귀금속 촉매를 이용한 가스 센서 제조 연구, *화학공학학회지*, 35(2), 307-312.
 김종택, 김철수, 이덕출(2000) Sb₂O₃의 첨가가 SnO₂ 후막의 감습 특성에 미치는 영향, *전기전자재료학회논문지*, 13(4), 294-299.
 김호성, 양형식, 임균택, 전태준, 정창복(1992) 강건설체를 이용한 품질공학, 민영사.
 박성현(1993) 다꾸찌 방법과 통계적 공정관리를 중심으로 한 품질공학, 민영사.
 박창규, 하주영(2002) 다꾸찌 방법을 이용한 심퍼커링 방지용 최적 재봉조건의 선정, *한국섬유공학회지*, 39(6), 766-774.
 홍정의(1998) Taguchi Method를 이용한 두랄루민 밀링가공시 최적절삭 조건의 선정에 관한 연구, *충주산업대학교 논문집*, 33(1), 795-803.
 Brent T. Marquis, John F. Vetelino(2001) A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO_x and NH₃, *Sensors and Actuators B*, 77, 100-110.
 David E. Williams(1999) Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors, *Sensors and Actuators B*, 57, 1-16.
 Dehnad, K.(1989) Quality Control, Robust Design, and the Taguchi method, *Wadsworth & Brooks/Cole*, 237-282.
 Roy, R.K.(2001) Design of Experiments using the Taguchi approach, *Wiley-Interscience*.
 Takao Yamanaka and Takamichi Nakamoto(2003) Real-time reference method in odor recorder under environmental change, *Sensors and Actuators B*, 93, 51-56.
 Son, Y.M., S.D. Han, J.W. Kim, and K.S. Sim(1992) The Effects of Additions of In & Spon Resistivity & Sensitivity in Tin Oxide Gas Sensor, *Korean sensors society*, 1(1), 165-172.