

후막 센서 어레이를 이용한 화학 작용제 분류

Classification of Chemical Warfare Agents Using Thick Film Gas Sensor Array

곽준혁* **최낙진*** **반태현*** **임연태***
 Kwak, Jun-Hyuk Choi, Nak-Jin Bahn, Tae-Hyun Lim Yeon-Tae

김재창* **허증수*** **이덕동***
 Kim, Jae-Chang Huh, Jeung-Soo Lee, Duk-Dong

ABSTRACT

Semiconductor thick film gas sensors based on tin oxide are fabricated and their gas response characteristics are examined for four simulant gases of chemical warfare agent (CWA)s. The sensing materials are prepared in three different sets. 1) The Pt or Pd (1, 2, 3 wt.%) as catalyst is impregnated in the base material of SnO₂ by impregnation method. 2) Al₂O₃ (0, 4, 12, 20 wt.%), In₂O₃ (1, 2, 3 wt.%), WO₃ (1, 2, 3 wt.%), TiO₂ (3, 5, 10 wt.%) or SiO₂ (3, 5, 10 wt.%) is added to SnO₂ by physical ball milling process. 3) ZnO (1, 2, 3, 4, 5 wt.%) or ZrO₂ (1, 3, 5 wt.%) is added to SnO₂ by co-precipitation method. Surface morphology, particle size, and specific surface area of fabricated sensing films are performed by the SEM, XRD and BET respectively. Response characteristics are examined for simulant gases with temperature in the range 200 to 400°C, with different gas concentrations. These sensors have high sensitivities more than 50% at 500ppb concentration for test gases and also have shown good repetition tests. Four sensing materials are selected with good sensitivity and stability and are fabricated as a sensor array. A sensor array identifies among the four simulant gases through the principal component analysis (PCA). High sensitivity is acquired by using the semiconductor thick film gas sensors and four CWA gases are classified by using a sensor array through PCA.

주요기술용어(주제어) : SnO₂(산화주석), Chemical warfare agents(화학작용제), Array(어레이), PCA(주성분분석)

1. 서론

걸프전쟁 동안에 개발도상국들은 화학작용제에 대한 많은 정보를 가지게 되었다. 그것은 전쟁의 공포

속에서 생화학 테러란 말은 국한되어진 장소가 아니라 전 세계적이고, 불특정다수의 대상으로 확대되어지고 있다는 말이다^[1]. 화학작용제는 유독할 뿐만 아니라 무색을 띄고 있어서 매우 위험하고 치명적이다. 따라서, 인명을 보호하기 위해서는 화학작용제를 빠르고 정확하게 탐지할 수 있어야 한다. 화학작용제는 신경, 수포, 질식 그리고 혈액 작용제의 4가지로 나누어진다^[2]

† 2004년 5월 13일 접수 ~ 2004년 6월 18일 심사완료

* 경북대학교(Kyungpook National University)
 주저자 이메일 : ddlee@ee.knu.ac.kr

일반적으로, 반도체식 가스센서는 몇 가지의 장점을 가지고 있다. 제조비용이 저렴하고, 환경변화에 안정적이며, 낮은 농도에서도 높은 감도를 나타낸다^[3~6]. 많은 센서들은 다양한 가스에 대하여 비슷한 반응을 나타내기 때문에 선택성에 대한 문제를 가지고 있다. 현재에는 다양한 가스를 분류하기 위해서 촉매를 첨가하거나 센서 어레이를 이용한다. 혹은 위의 두 가지 방법을 조합해서 사용하는 등 여러 가지 방법들이 연구되어지고 있다^[7~9]. 촉매를 이용하는 방법은 많은 실험을 필요로 하기에 오랜 시간을 요구한다. 그러나 센서 어레이는 신경 회로망과 통계를 이용하기 때문에 많은 시간을 줄일 수 있는 장점이 있다^[10,11].

이번 연구에서는 산화주석을 모물질로, 다양한 촉매를 첨가하여 반도체식 후막센서를 제작하고 네 가지 화학작용제에 대하여 측정온도와 가스농도를 달리 하여 그 특성을 살펴보았다. 첨가량별로 제작되어진 물질들은 분말의 상확인(phase identification) 및 입자 크기(crystallite size)를 결정하기 위해 X-선 회절 분석기(x-ray diffractometer, XRD, Rigaku co., Japan)를 이용하였다. 열처리에 따른 분말의 형상과 응집 정도의 관찰을 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi co., JP)을 이용하였다. 제작된 물질의 비표면적을 측정하기 위해 BET(specific surface area, JP)를 이용하였다. 이상의 결과로부터, 네 가지의 물질을 선택하여 센서 어레이를 제작하였다. 센서 어레이를 통하여 좋은 감도와 안정성 그리고 선택성에 대한 결과를 얻었다. 센서 어레이는 주성분 분석(PCA) 통계방식을 이용하여 분류하였다^[7].

2. 실험

가. 물질 준비

표 1은 이번 연구에서 사용되어진 물질을 보여주고 있다. 각 물질들은 3가지의 다른 방법으로 준비되어졌다. 첫 번째는 산화주석 모물질에 Pt와 Pd (1, 2, 3 wt.%)를 촉매로 사용하여 합침법을 이용하여 제조한 것이고, 두 번째는 모물질에 Al₂O₃ (0, 4, 12, 20

[표 1] 사용되어진 물질들

Base material	Added material	Added amounts(wt.%)	Synthesis method
SnO ₂	α-Al ₂ O ₃	0, 4, 12, 20	Physical mixing
SnO ₂	In ₂ O ₃ WO ₃	1, 2, 3	Physical mixing
SnO ₂	Pt Pd	1, 2, 3	Impregnation
SnO ₂	ZnO	1, 2, 3, 4, 5	Co-precipitation
SnO ₂	ZrO ₂	1, 3, 5	Co-precipitation
SnO ₂	SiO ₂ TiO ₂	3, 5, 10	Physical mixing

wt.%)와 In₂O₃ (1, 2, 3 wt.%), WO₃ (1, 2, 3 wt.%), TiO₂ (3, 5, 10 wt.%), SiO₂ (3, 5, 10 wt.%) 촉매를 볼-밀링법으로 혼합하여 제작하였다^[13]. 마지막으로 ZnO (1, 2, 3, 4, 5 wt.%)와 ZrO₂ (1, 3, 5 wt.%)를 촉매로 모물질인 산화주석과 공침법을 이용하여 준비하였다^[14,15]. 모든 분말들은 110℃에서 한 시간 동안 건조를 한 후, 전기로를 이용하여 600℃에서 한 시간 하소를 하였다. 준비되어진 분말을 이용하여 알루미나 기판위에 스크린-프린팅법으로 감지막을 형성하고, 700℃에서 한 시간 동안 열처리 하였다.

나. 센서의 제작

알루미나 기판 전면의 Pt 전극은 DC sputter를 이용하여 1000Å의 두께로 형성되어졌고, 후면의 히터는 Pt paste를 이용하여 스크린-프린팅 법으로 제작하였다. 그런 후에 전기로에서 850℃로 10 분간 경화하였다. 히터의 저항은 고정된 저항으로 10Ω이며 전극은 inter-digit (IDT) 구조로 설계하였다. 모든 센서들은 400℃에서 3일 동안 안정화 시간을 가진 후에 측정하였다. 센서의 전체 크기는 7×10×0.6mm이

고, 감지막의 크기는 6×4mm로 제작되어졌다.

다. 장치도와 측정 방법

화학작용제는 4가지 형태로 분류되어진다. 표 2에 서는 화학작용제의 전형적인 4가지 종류를 보여주고 있다^[1,2]. 실제 화학 가스들은 매우 위험하고 다루기가 어렵다. 따라서 이 실험에서는 비슷한 화학적 성질을 가지고 있는 유사 작용제를 이용하여 가스의 응답특성을 살펴보았다. 네 가지의 유사 작용제들은 액체상태로 존재하기 때문에 증기압에 따른 가스 농도를 계산하였다. Acetonitrile과 dichloromethane은 식 (1)의 Antoine의 공식을 적용하여서 계산하였고, DMMP는 식 (2)를 DPGME는 증기압에 대한 특정 값을 사용하여 농도를 구하였다^[17,18].

DPGME의 경우는 온도가 20℃와 25℃에서 각각 0.3 mmHg과 0.5 mmHg의 증기압을 가진다.

$$\log_{10}P = A - \frac{B}{T + C} \quad (1)$$

$$P = 2.844 \times 10^8 \times \exp\left(\frac{-11500}{RT}\right) \quad (2)$$

여기에서 P(mmHg)는 증기압을 의미하고 상수 A,

[표 2] 화학가스와 유사 작용제

Agent	Chemical gas	Simulant gas
Blood	HCN	Acetonitrile
Nerve	Tabun	DMMP (dimethylmethyl phosphonate)
Choking	CE	Dichloromethane
Vesicant	HN	DPGME (dipropylene glycol methyl ether)

* CE와 HN은 각각 Phosgene과 겨자가스를 의미한다[1].

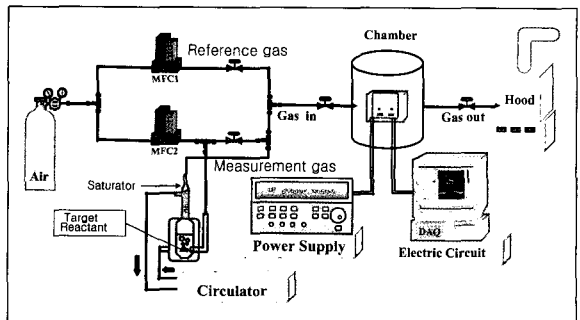
B, C는 특정한 값이다. 그리고 T(K)는 포화 온도를 나타낸다. 식 (1)과 식 (2)에서 알 수 있듯이 포화 온도를 변화시킴에 따라서 원하는 가스의 농도를 조절할 수 있다.

표 3에서는 Antoine 공식에 대한 상수 값을 보여주고 있다. T의 범위는 이 공식에서 실제 사용가능한 온도의 범위를 의미한다.

그림 1에 실험장치도에 대한 모식도를 나타내었다. 가스의 양은 mass flow controller(MFC)1과 2를 이용하여 조절하였다. 반응 용기속의 측정가스 농도는 반응가스의 양과 reference 가스의 양을 조절하여서 얻었다. 흐르는 가스의 전체 양은 1000 ml/min로 일정하게 유지하였다. Circulator를 이용하여 포화 온도를 일정하게 조절하였다. 가스 반응에 대한 감지막 저항의 변화는 data acquisition(DAQ) board(E6024 NI co., USA.)를 이용하여 실시간으로 저장하였다^[19]. DAQ board는 아날로그 신호를 16채널에서 초당 500,000의 샘플링을 동시에 받아들일 수 있는 장비이다.

[표 3] 식 1에서 사용된 요소에 대한 값들

	Acetonitrile	Dichloromethane
T range(K)	280~300	-40~40
A	5.93296	4.53691
B	2345.829	1327.016
C	43.815	-20.474



[그림 1] 측정 장치도

3. 결과

가. 물질의 특성

제조되어진 물질은 SEM(Hitachi co., JP)을 통하여 표면 형태와 두께의 특성을 알아보았고, XRD (Rigaku co., Japan)를 이용하여 입자의 크기를 살펴 보았다. 비표면적은 BET측정으로 살펴보았다.

물질의 표면 형상은 비교적 균일한 형태를 나타내었다 [13~15]. 불-밀링법을 이용하여 생성한 물질의 결정크기는(예, SnO₂-Al₂O₃, 등.) 25nm에서 45nm를 나타냈고, 비표면적은 6m²/g에서 9m²/g이었다[13]. 함침법과 공침법을 이용하여 제조된 물질들의 결정크기는(예, SnO₂-Pt, SnO₂-ZnO, 등.) 5nm에서 20nm 이었고, 비표면적은 각각 20m²/g에서 30m²/g이었다 [14,15].

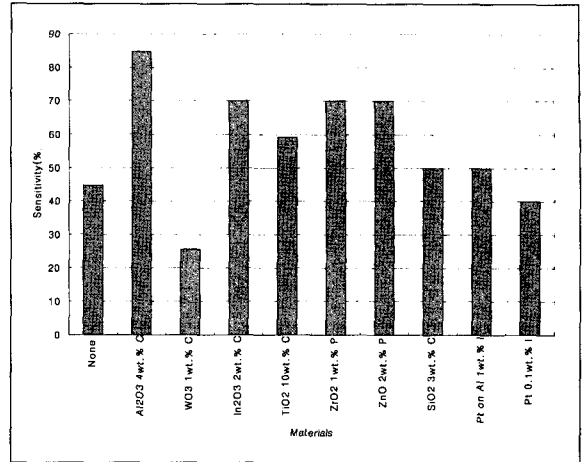
XRD 분석 결과에서 제조된 모든 물질은 JCPDS card에서 보여주는 산화주석 피크와 동일한 피크를 나타내었다[13~15]. 하지만, 아주 적은 양의 촉매를 사용하였기 때문에 XRD패턴에서는 촉매에 대한 피크는 볼 수 없었다.

나. 가스 응답 특성

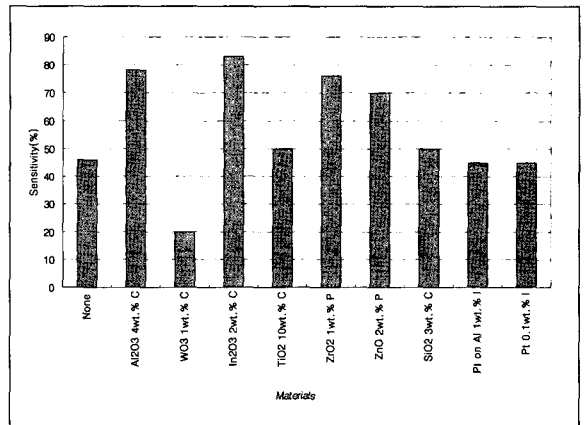
네 가지 가스에 대한 응답 특성은 각각 다른 측정 온도와 가스농도에 대하여 실험하였다. 측정가스의 응답 특성에 대한 결과는 그림 2에 보였다. 0.5ppm의 농도와 300℃ 동작온도에서 측정되었다. 혼합가스의 습도는 40%였다. 대부분의 센서들은 화학작용제에 대하여 50%이상의 높은 감도를 나타내었다. 반복성 실험에서도 3% 이내의 오차를 나타내는 좋은 결과를 얻었다. 센서에 대한 모든 데이터들 중에서 중요한 의미를 가지는 있는 데이터만 그림 2에 표시하였다. 감도를 구하는 공식은 식 (3)과 같이 정의하였다.

$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (3)$$

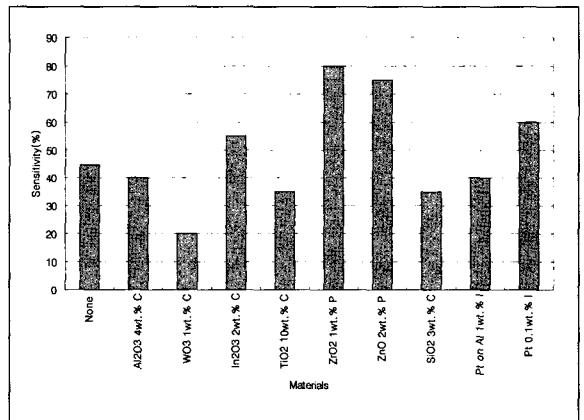
그림에서 보듯이, 산화주석 하나보다는 금속이나 금속산화물에 첨가된 물질들이 더욱 높은 감도를 보였다. 이것은 촉매가 센서의 표면에 더욱 더 많은 활



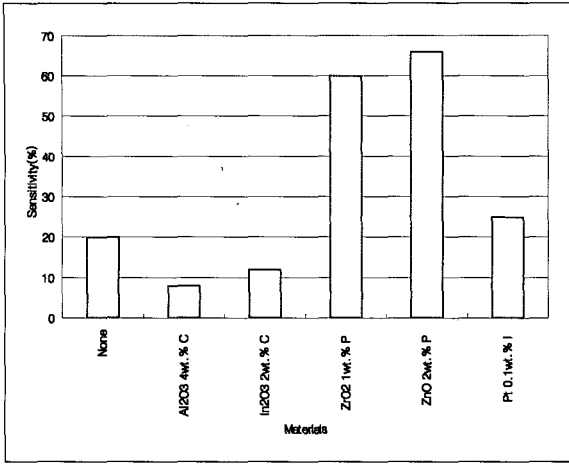
(a) DMMP



(b) DPGME



(c) CH₃CN



(d) CH₂Cl₂

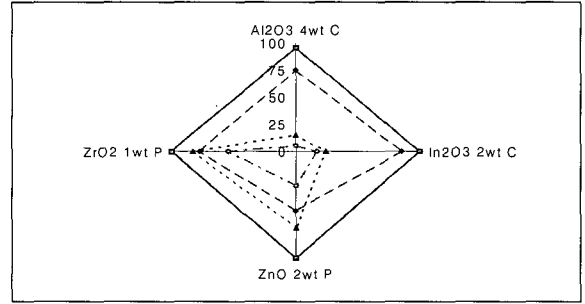
* C, P와 I는 각각 공침법과 불-밀링법 그리고 합침법을 의미한다.

[그림 2] 네 가지 작용제에 대한 감도변화 결과

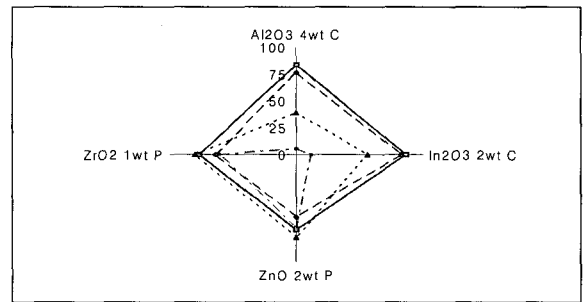
성화된 자리(site)를 만들어서 많은 흡착이 일어난 결과이다. DMMP와 DPGME는 Al₂O₃, In₂O₃, ZnO, ZrO₂의 네 가지 물질에 대부분 높은 감도를 나타내었다. CH₃CN과 CH₂Cl₂은 ZnO와 ZrO₂에 대하여 좋은 감도를 나타내었다. 하지만 Al₂O₃와 In₂O₃는 반응이 좋지 않았다. 이상의 결과로부터 센서 어레이로 사용되어질 네 가지의 물질을 선택하였다. 선택되어진 물질들은 각각 4wt.%-Al₂O₃, 2wt.%-In₂O₃, 2wt.%-ZnO와 1wt.%-ZrO₂ 이다.

다. 센서어레이를 이용한 가스분류

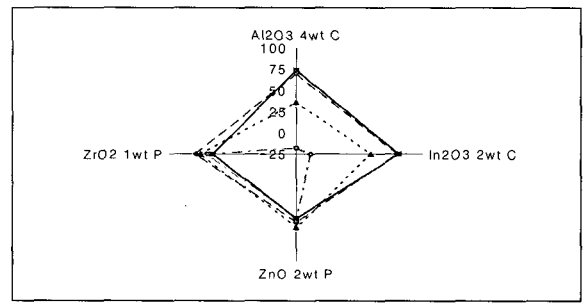
센서 어레이의 전면은 네 쌍의 전극과 후면은 10Ω의 저항을 가지는 히터로 제작하였다. 제작되어진 소자의 전체 크기는 10×10×0.25mm이며 감지막 크기는 2×2mm였다. 총 소비전력은 300℃의 동작온도에서 2W가 소비되었고, 개별센서에 대한 소비전력은 대략 500mW가 되었다. 동작온도에 따른 감도 그래프는 그림 3에 나타내었다. 동작온도는 250℃에서 400℃로 증가하면서 측정하였다. 가스주입 농도는 0.5ppm으로 일정하게 하였다. 동작온도의 변화에 따라 반응 그래프가 달라짐을 알 수 있다.



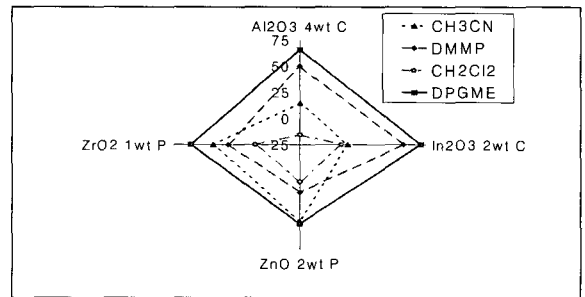
(a) 250℃



(b) 300℃



(c) 350℃



(d) 400℃

[그림 3] 센서 어레이의 동작온도 변화에 따른 감도 변화

주성분 분석(PCA)에 대한 결과는 그림 4에 나타내었다. PCA는 여러 개의 의미있는 데이터 중에서 가장 큰 의미를 가지는 2개 혹은 3개의 데이터를 추출하여 2차원이나 3차원으로 그래프를 그려주는 통계방식이다^[8]. PCA는 화학작용제의 분류에 적합한 방법이다. 그림 4(a)에서는 다양한 가스의 분류에 대하여 나타냈으며, 그림 4(b)에서는 화학작용제에 대한 분류를 나타냈다. 그림 4에서 숫자는 농도를 의미하고, first PC의 값이 매우 큰 것은 x축이 포함하는 내용이 y축의 내용보다 더 큰 의미를 표시하는 것을 의미한다. 그림에서 볼 수 있듯이 센서 어레이를 사용하면 쉽게 화학작용제를 분류할 수 있다.

4. 결 론

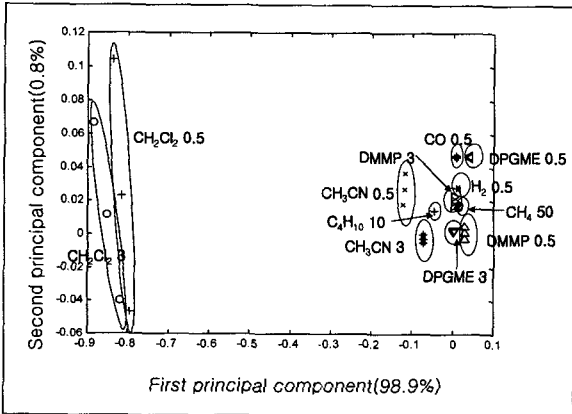
산화주석을 모물질로 하여 가스센서 어레이를 제작하였다. 감지물질들은 XRD와 SEM과 BET를 이용하여 분석하였고 측정가스에 대한 응답특성을 알아보았다. 산화주석을 일원계로 사용하는 것보다 금속이나 금속산화물을 촉매를 사용하면 더욱 높은 감도를 나타낼 수 있었다. 마지막으로 선택되어진 감지물질을 이용하여 센서 어레이를 제작하고 PCA를 적용하여 대상가스를 분류하였다.

감사의 글

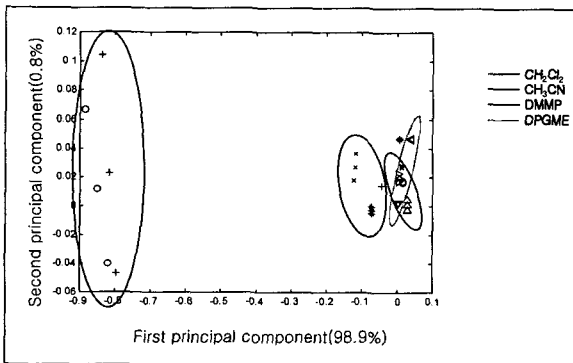
본 연구는 과학기술부 국책연구개발사업(생화학테러대미기술개발사업)과 국가지정연구실 사업비에 의해서 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] T. C. Marrs, R. L. Maynard and F. R. Sidell, *Chemical warfare agents : Toxicology and treatment*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [2] J. C. Lee, J. Korea Solid Wastes Engineering Society 16, 207, 1999.
- [3] D. S. Lee, D. D. Lee, J. Korean Phys. Soc. 35, 1092, 1999.
- [4] Y. S. Lee, B. S. Joo, N. J. Choi, B. H. Kang and D. D. Lee, J. Korean Phys. Soc. 37, 862, 2000.
- [5] N. J. Choi, C. H. Shim, K. D. Song, B. S. Joo, J. K. Jung, O. S. Kwon, Y. S. Kim and D. D. Lee, J. Korean Phys. Soc. 41, 1058, 2002.
- [6] T. J. Lee, H. Y. Song and D. J. Chung, J. Korean Phys. Soc. 42, 814, 2003.
- [7] W. Y. Chung, J. Korean Phys. Soc. 41, L181, 2002.



(a) PCA for each gas



(b) PCA for four simulant gases

[그림 4] PCA분석법을 이용한 가스분류

- [8] N. Yamazoe and N. Miura, *Sensors and Actuators B* 20, 95, 1994.
- [9] J. W. Gardner, *Electronic noses : principles & applications*, Oxford University Press, New York, 154-156, 1999.
- [10] W. R. Dillon and M. Goldstein, *Multivariate analysis method and applications*, Wiley & Sons, New York, 1984.
- [11] S. Haykin, *Neural Network*, Macmillan College, New York., 1984.
- [12] W. S. Lee, J. J. Park, H. K. Jun, S. C. Lee, N. J. Choi, D. D. Lee, W. W. Baek, J. S. Huh and J. C. Kim, *Proceedings of KICChE Meeting*, 129, 2003.
- [13] N. J. Choi, T. H. Ban, J. H. Kwak, W. W. Baek, J. C. Kim, J. S. Huh and D. D. Lee, *J. Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers* 16, 1218, 2003.
- [14] W. W. Baek, K. Y. Yun, S. T. Lee, N. J. Choi, J. C. Kim, D. D. Lee and J. S. Huh, *J. Korea Institute of Military Science and Technology* 6, 489, 2003.
- [15] K. Y. Yun, W. W. Baek, S. T. Lee, N. J. Choi, D. D. Lee, J. C. Kim and J. S. Huh, *J. Korea Institute of Military Science and Technology* 6, 497, 2003.
- [16] M. K. Park, S. G. Ryu, H. B. Park, H. W. Lee and G. W. Lee, *J. Korea Institute of Military Science and Technology* 6, 819, 2003.
- [17] NIST chemistry WebBook, 2003.
- [18] R. I. Hegde, C. M. Greenlief, J. M. White, *J. Phys. Chem* 89, 2886, 1985.
- [19] D. Y. Kwak, *LabVIEWTM Control of computer based and measurement solution*, Ohm, Seoul, 2002.