

半導體레이저 및 센서에 의한 高感度 檢出裝置의 現況과 展望

朴辰浩 現代重工業(株) 技術研究所 研究員

머리말

최근 Odor Business(香氣事業)이라는用語가 유행하고 있다. 향기는 快適한 空間의 創造, 일의 效率化를 도모하고 아울러 스트레스解消나 自律神經 失調症의 치료(아로마코로지)에 실제로 이용되고 있다. 이외에 食品의 設計나 惡臭公害분야에서 惡臭를 제거하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

본고에서는 金屬氧化物에 의한 센서의 作動原理와 試作品(日本松下技研(株)제품) 아울러 波長이 다른 2개의 반도체레이저를 이용해서 大氣中의 메탄과 CO₂의 농도를 연속적으로 동시에 측정하는 실험장치(日本東京가스(株))를 간단히 소개하고자 한다.

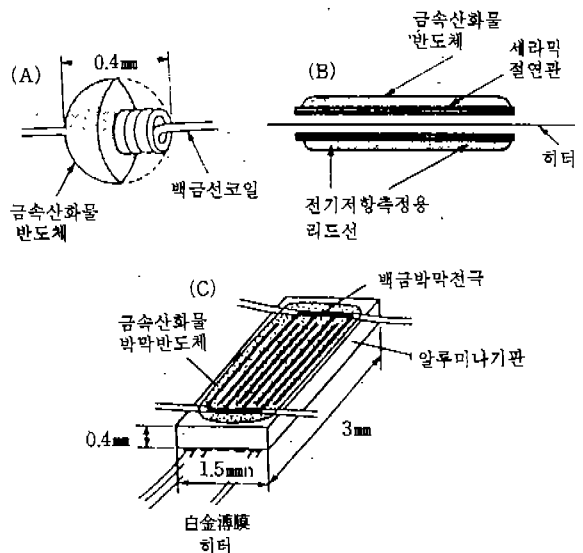
1. 반도체에 의한 향기의 검출

향기(Odor) 또는 냄새의 대부분은 還元性 氣體에 존재하며 향기의 分子는 N, S, H, C, O 등의 元素를 含有한다는 점에 착안하여 東京工業大와 松下技研(株)는 공동으로 金屬산화물 반도체를 센서에 응용하는 연구를 행하였다.

즉 n형 반도체인 SnO₂, ZnO가 환원성 가스에 吸着되면 전기저항이 현저히 감소한다는 성질 이외에 첨가물이나 표면구조에 따라서 전기적 특성이 변화되므로 향기센서로서 적합하다는 것이다.

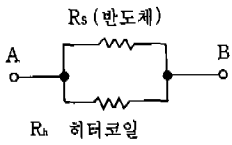
그림 1은 SnO₂을 주성분으로 하는 燒結體 A,B와 眞空蒸着法에 의해서 제작된 박막형 센서C를 나타낸 것이다.

어느 센서에서나 향기에 대한 전기저항의 변화는, 첫째로 指數函數의이며 低濃度에서 민감하고 嗅覺特性이 비슷하다는 것과, 둘째로 센서는 數百°C로 가



<그림1> 금속산화물 반도체에 있어서 센서의 종류

- (A)白金線 코일 히터상에 직접 소결한 것으로서 소비전력이 적고 휴대형 향기센서로서 범용화되어 있다.
- (B)히터와 소결체가 절연판을 통해서 독립되어 있으며 輕質臭의 측정에 적합하다.
- (C)세라믹기판상에 백금히터와 금속산화물 반도체를 증착한 박막형 센서로서 重質臭의 측정에 적합하다.

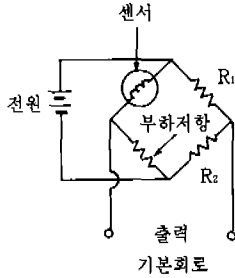


AB양단의 저항(R)

$$R = \frac{R_s \cdot R_b}{R_s + R_b}$$

<그림2> 향기센서의 작동원리

*좌측 그림은 백금선양단에서 본 등가회로로서 합성저항값의 변화를, 우측 그림의 브리지회로에서 읽어 들인다.



열된 상태가 되어도 온도, 습도의 영향이 적으며, 셋째로 물리나 화학적으로 안정된 酸化物이기 때문에 有機膜을 이용한 센서와 비교하여 酸化劣化에 강하며 수명이 길다는 장점을 갖고 있다.

燒結體센서는 多孔質이며 가스에 대한 反應面積은 박막형센서보다 매우 넓고 향기에 대해서는 알콜냄새와 같은 輕質臭에 민감하다.

또한 박막센서는 重質臭에 대해서 민감하므로 양쪽의 센서를 一體化시켜 폭넓게 향기의 質을 측정할 수 있다.

한편 燒結體센서는 그림1과 같이 白金線의 히터상에 직접 酸化物 半導體를 소결시킨 A와 세라믹 절연관을 통해서 분리된 B형으로 되어 있다.

이들은 맛(Flavor)이나 향기(Fragrance) 그리고 일상적인 생활권내에서 각종 냄새에 민감하게 작용하므로 범용형의 센서로서 사용되고 있다.

특히 센서 A는 熱線形 半導體센서라고 하며 소비 전력은 150mW정도에서 작동할 수 있어 휴대형 향기센서로서 실용화되고 있다.

그림 2는 燒結體에 있어서 센서A의 작동원리를 나타내며, 센서의 구조를 전기적으로 보면 코일저항(Rn)과 반도체의 저항(Rs)이 병렬회로로 형성되어 있다.

센서는 白金線코일에 흐르는 전류의 發熱에 의하여 약 300~450℃로 가열된 상태가 된다. 이 경우 반도체가 환원성의 향기 분자를 흡착하면 반도체의 전자 농도가 증가하고 반도체의 放熱이 잘되어 온도가 내려간다.

온도가 내려가면 백금선의 저항값이 내려가게 되며 반도체에 대해서 향기분자가 접촉하면 반도체자신의 저항값도 저하하게 된다.

이상과 같은 相乘효과로서 AB양단의 합성저항(R)이 현저하게 감소되는데 이 변화는 브리지회로에 의한 偏差電壓으로서 나타나게 된다.

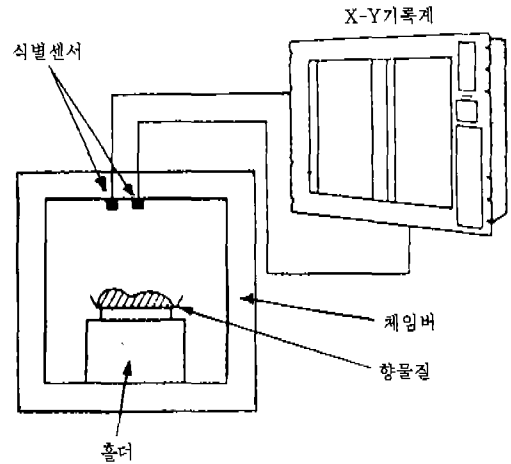
2. 향기識別裝置

單一센서에서는 향기의 強度를 취할 수 있으나 향기의 質을 감지할 수 없다. 이 때문에 향기의 質을 감지하고 식별하는데는 향기에 대한 感應特性이 서로 다른 여러 개의 센서를 一體化할 필요가 있다.

그림1의 소결체센서 A와 박막센서 C로서 식별센서가 구축되었으며 日本의 松下技研(株)에서 試作品을 내놓았다.

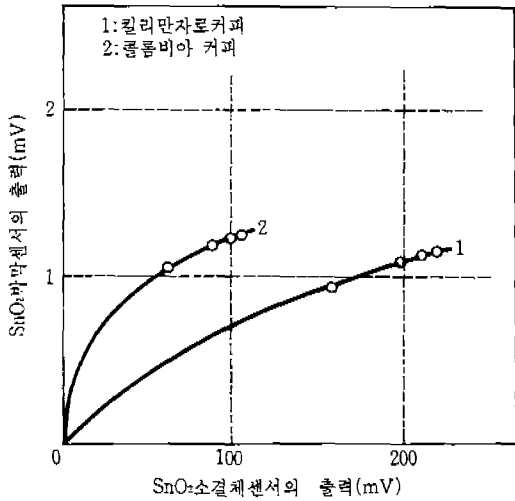
그림 3은 實用화된 2개의 센서를 이용한 향기識別裝置의 블록도로서 試料가 있는 糞物質을 支持하는 홀더를 구비한 চে임버내의 上部에 燒結體와 薄膜센서를 설치하고 각 센서의 신호를 X-Y기록계로서 기록한다.

측정법은 定量的의 試料를 চে임버에 넣어 밀폐시키고 চে임버내에서 발취되는 향기농도를 시간과 더불어 X-Y기록계로서 기록하는데 이때 체적의 相違에 의하여 향기의 質을 알 수 있다.



<그림3> SnO₂의 소결체 센서와 박막센서를 이용한 향기의 식별장치

* 각 센서출력은 X-Y기록계에 의한 제각의 차이로서 향기의 質의인 변화를 취한 것임.



<그림4> X축에 SnO₂소결체센서, Y축에 SnO₂박막센서 출력을 입력하고 X-Y기록계로서 커피향의 궤적을 추적한 것

*1은 킬리만자로, 2는 콜롬비아커피 여기서 ○표시는 150초마다 플로트된 타임마크이다.

X축에 燒結體 센서 A, Y축에 박막센서 C를 사용하여 커피향기의 상위를 측정된 결과가 그림 4이다.

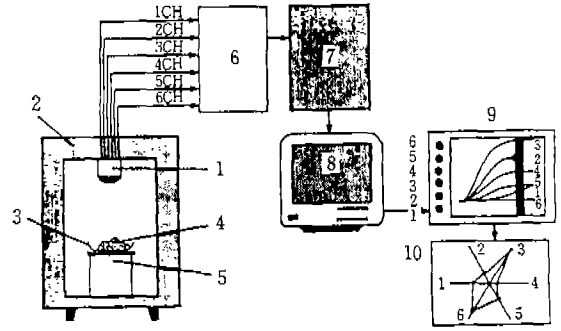
이상에서 설명한 2개의 센서는 SnO₂로 되어 있으나 똑같은 n형의 금속산화물반도체로서 ZnO를 사용하고 특성이 다른 6개의 센서로서 향기의 식별센서를 試作한 바 快, 不快臭에 대하여 각각 센서가 규칙적으로 변화되었음을 알 수 있었다.

그림 5는 특성이 다른 6개의 센서가 향기에 대해서 변화하는 신호를 시간과 더불어 차트에 플로트하고 해석을 쉽게 하는 시스템의 블록圖이다.

측정법은 기본적으로 2개의 센서를 사용한 X-Y기록법과 동일하였다. 上部에 6개의 센서를 一體化한 識別센서 1과 下部에 試效支持臺 5개를 설치한 체임버 2개 이외에 試料 4개를 넣고 밀폐시켰을 때 각 센서에서 취한 電氣抵抗의 變化를 브리지회로 또는 증폭기 6을 경유하여 데이터레코더 7에 입력한 후 CRT 8 또는 플로터 9에서 시간과 더불어 표시한 것이다.

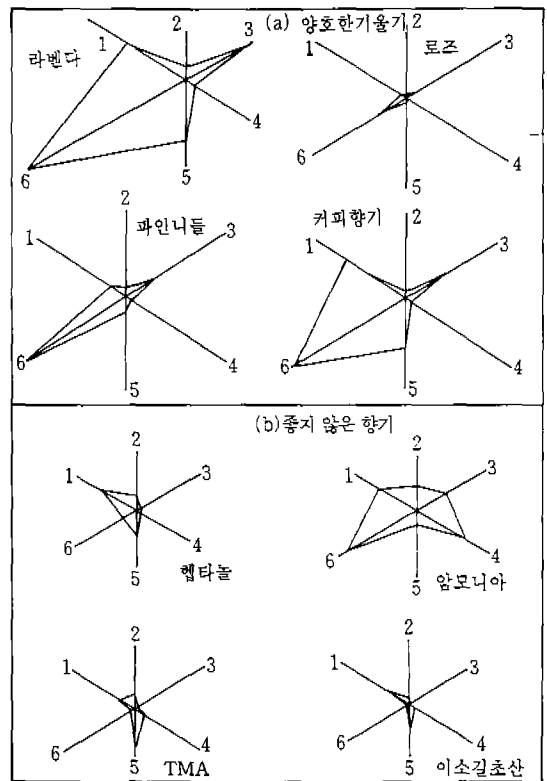
여기서 향기의 質을 視覺化하고 해석하기 쉽게 하기 위하여 각 센서의 출력은 시간과 함께 차트에 플로트되었다.

사용된 센서는 선택성은 없었으나 각종 암모니아,



<그림5> 6개의 다른 특성을 갖는 금속산화물 반도체 SnO₂, ZnO를 사용하고 향기에 대해서 6개의 센서를 나타내는 출력변화를 시간과 더불어 기록하는 장치

*여기서 1:식별센서, 2:챔버, 3:용기, 4:시료, 5:시료지지대, 6:브리지회로 또는 증폭기, 7:데이터 기록기 8:CRT, 9:플로터, 10:차트플로터



<그림6> 특성이 다른 6개의 센서를 사용해서 快(양호한 기울기)(a)와 不快臭(b)를 측정된 차트

*기타 향기와 맞은 대부분은 (a)와 같이 대부분이 楡(화살)형의 패턴을 나타낸다.

硫化水素, 炭化水素, 芳香族, 鹽素와 酸素에 특히 감도가 높은 SnO₂, ZnO를 主成分으로 하는 燒結體와 薄膜形의 센서를 사용하였으며 그림 6은 實測한 각종 향기의 패턴을 나타낸다.

그림 6에서 (a)는 일반적으로 양호한 기울기를 갖는 화살형태의 패턴을 나타내는데 반하여 (b)는 惡臭를 나타내는 것으로서 화살형태 이외의 각종 패턴을 지시하고 있다. 일반적으로 快的한 향기는 거의 대부분이 화살형의 패턴을 취하고 있다.

여기에 소개한 검출센서는 實用化되어 있으나 완전한 것은 아니며 앞으로 惡臭公害面, 향기의 설계, 火災防止面 및 食品의 品質監視面에서 연구가 진행될 것이다. 특히 物質文明의 進歩와 더불어 人間의 五感의 하나인 후각은 食物을 섭취할 때나 毒性의 如否를 판단하는 중요한 閘門으로서 電子的으로는 n형 반도체인 SnO₂, ZnO, Fe₂O₃, TiO₃ 등이 향기나 악취를 검출하는 센서에 적합하다고 생각된다.

3. 반도체레이저에 의한 大氣汚染檢出

자연대기에는 평균해서 1.7ppm의 메탄이 함유되어 있으며 330ppm이 포함된 CO₂와 더불어 그 증가는 地球溫暖化의 한 要因이 되고 있어 감시가 중요시되고 있다.

메탄의 人爲的, 自然的 發生의 狀況을 파악하기 위해서는 濃度의 地域的, 時間的 變化를 實時間으로 정확히 측정할 필요가 있다. 그러나 氣體試料에 微量으로 함유된 成分만을 검출하거나 농도만을 단시간에 정확히 측정하는 것은 일반적으로 難거로운 일이다.

도시가스의 누설검지 등에 종래부터 사용되고 있는 水素炎 이온化 檢知器(FID)이 接觸燃燒式 檢出機로서는 메탄을 기타 가스와 명확히 구분해서 검출할 수 없을 뿐만 아니라 定量的인 측정이 곤란하였다.

이를 위해서 微量의 메탄 측정에는 가스크로마토그래프法과 FID를 조합해서 사용하는 방법을 취하였으나 1회의 측정에 적어도 5분 정도가 걸리며 순도가 높은 캐리어가스의 공급, 장치의 보수면에서 리얼타임이나 장시간의 측정에는 적합치 않다.

그런데 單色性이 우수한 레이저를 사용하면 물질이 각각 固有 波長의 吸收線을 갖는다는 것을 이용하여

특정 성분의 측정이 가능하다. 리얼타임으로 할 수 있다는 것은 물론 大氣中에 光을 통과시킴으로써 試料를 채집하는 것이 아니고 원격측정할 수 있는 장점을 갖고 있다.

레이저를 사용한 메탄의 검출은 Moore씨에 의해서 최초로 제안된 것으로서 이것은 메탄 吸收線의 하나가 He-Ne레이저의 3.39 μ m發振線과 잘 합치한다는 것을 이용한 것이다. 우연의 일치는 差分吸收라이더나 2波長 發振 He-Ne레이저를 光源으로 하는 원격 메탄 검출에도 응용되었다.

반도체레이저는 고감도 측정을 실현하기 위한 한가지 조건인 高周波 變調가 쉽다는 것이며 또한 유지보수가 간단하고 소형, 경량으로 소비전력이 적으며 기계적 진동에도 강하므로 휴대형 장치의 光源으로도 적합하다고 한다.

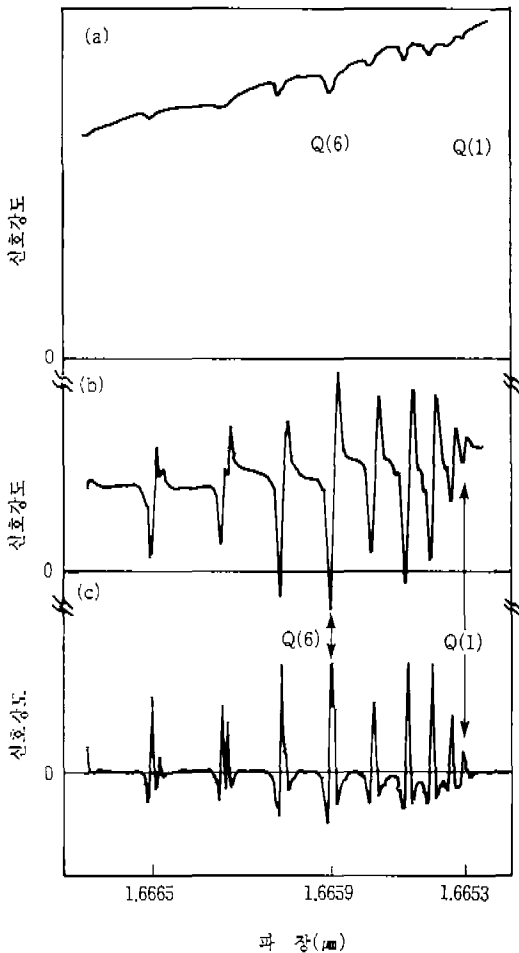
이외에 波長을 자유로이 선택할 수 있고 同種의 裝置로서 素子를 교환할 수 있으며 각종 성분의 검출에도 사용이 가능하여 화학플랜트 등에 이용될 것이다.

메탄은 3.3 μ m와 7.7 μ m을 중심으로 하는 흡수가 강한 1/3와 1/4와 밴드가 있으나 조작이나 유지·보수가 용이한 室溫動作의 반도체레이저를 사용한다면 약 2 μ m 이하의 파장범위로 하는 것이 좋다.

이 영역에서의 메탄의 흡수계수는 상기한 밴드에 비하여 매우 적다. 그런데 Mohehati씨가 1.33 μ m InGaAsP多모드레이저를 사용한 差分吸收檢出 시스템을 개발하였으나 檢出感度は 1m의 光路길이에 2000ppm이었다고 한다.

한편 일본의 동경가스(주)와 게이오大學이 공동으로 특별히 개발한 波長 1.7 μ m의 分布歸還形(DFB) 반도체레이저를 光源으로 하는 고감도 메탄농도측정 장치에 시료를 투과시킨 후 흡수량을 측정할 때 흡수 이외의 원인에 의한 신호변동을 보상할 수 있었다고 한다.

또한 레이저광을 시험영역 또는 흡수셀에 통과시키고 투과된 광을 受光器로 받는 透過方式과 適當한 粗面으로부터 反射光을 이용하는 反射方式의 양쪽을 시험한 결과 長光路셀을 이용한 투과방식에 있어서 5ppb의 檢出感度和 精度를 달성하였다고 한다.



<그림7> 1기압에서 메탄의 $2\nu_3$ 밴드 Q지의 흡수스펙트럼
 (a) 직접 흡수신호 (b) 기본과 검파신호(f 신호)
 (c) 2배파 검파신호($2f$ 신호)
 셀길이: 2cm, 메탄농도: 1%, 변조주파수: 5.35MHz

3·1 메탄의 흡수 스펙트럼과 1.7 μm 반도체레이저

2 μm 이하의 파장 영역에서 메탄이 가장 강한 흡수대는 1.665 μm 을 중심으로 하는 $2\nu_3$ 밴드이다.

그러나 종래부터 제조되고 있는 실은 동작의 반도체 레이저 파장은 1.55 μm 이하로 한정되었다. 금번 일본 동경가스(주)와 게이오대에서는 1.66 μm 영역에서 단일-모드로 발진하는 InGaAsP의 분포계환형 레이저를 공동으로 개발하였다.

이에 대한 주된 대표값은 최대출력이 약 7mW, 온도 및 구동전류에 의한 파장변화율이 각각 약 0.1nm/ $^{\circ}\text{C}$ 와 0.01nm/mA였다.

그림 7(a)는 반도체레이저의 온도를 변화시켜서 측

정한 것으로 1기압($1 \times 10^5 \text{Pa}$)의 질소와 혼합한 메탄의 $2\nu_3$ 밴드 Q지의 흡수 스펙트럼이다.

Q지에서는 Q(6)선이 가장 강하나 대기압에서 이선의 흡수계수는 $0.4 \text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ 이 되었고 3.39 μm 의 흡수선은 약 25분의 1에 불과하였다.

이와 같이 미약한 흡수를 고감도로서 측정하는데는 광원의 주파수를 변조해서 위치 민감 검파를 이용할 필요가 있다.

반도체레이저에는驅動電流를 변경시킴으로써 용이하게發振周波數를變調할 수 있으나 동시에強度도 변조된다는 불합리한 성질도 갖고 있다.

그러나 역으로 다음과 같은 성질을 정확히 정량적으로 측정하여 이용할 수 있다. 그림 7(b)와 (c)는 전류를 주파수 $f=5.35 \text{MHz}$ 로 변조하였을 때 Q지의 기본파 검파신호(f 신호)와 2배파 검파신호($2f$ 신호)가 된다.

$2f$ 신호의 음세트는 적으나 f 신호에는強度變調에 기인하는 큰 음세트가 중첩되는데 이것이檢出器의受光強度에 비례하게 된다.

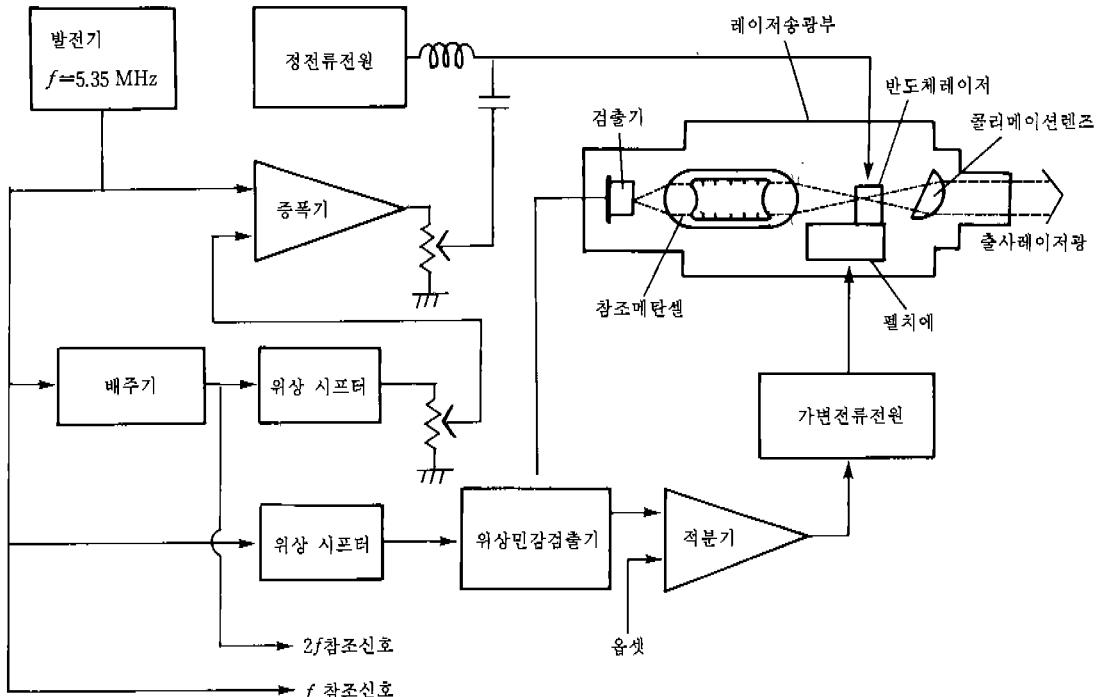
여기서 파장을 하나의 흡수선 중심에 합쳐두면 $2f$ 신호의 크기로부터 흡수량을 알 수 있고 다시 $2f$ 신호를 f 신호로 규격화하면受光強度에 의존하지 않는 올바른 흡수량을 얻게 된다. 규격화는光路上의 먼지나 공기의搖動으로서受光強度가 변화하는 경우나反射率이 일정하지 않은 標의을 이용하는 반사방식의 정량측정에서는 유효하다.

잡음면에서 일반적으로 변조주파수 등을 높이는 것이 유리하나 너무 높게 해서는 안된다.

가령 $f=100 \text{MHz}$ 로 하면 對應하는 파장은 3m가 되며 全光路長은 극히 적은 75cm 정도 변하고 位相이 90度 회전함으로써 位相敏感度檢波에 부적합하다고 한다.

특히 일부 동경가스(주)와 게이오대학이 공동으로 연구한 5.35MHz를 선택한 것은 그 2배가 FM수신기의 중간주파에 일치해서 同調增幅回路 등을 제작하기 쉽기 때문인 것이다.

그림 8은 레이저透光部의 구조와 흡수선의 중심에 파장이 일치하고 한층 변조된 레이저광을 얻기 위한 회로를 나타낸다.



<그림8> 레이저 송광부의 구조와 제어 및 변조부의 회로 구성

레이저의 驅動電流에 5.35MHz의 變調電流를 重疊하고 레이저칩 後面으로부터 나온 光을 參照메탄센에 통과시키고 투과광의 기본파신호로부터 옴세트를 除한 信號에 의해서 레이저의 온도를 제어, 波長을 安定化한 것이다.

前方에서 나온 광이 검출용 광이 되는데 변조전류의 파형에 비하여 2倍波成分이 되면 吸收信號과 區別이 된다. 여기서 파형의 외곡을 수정하기 위하여 적당한 진폭과 위상을 갖는 2倍波를 變調電流에 중첩시켰으며 메탄의 측정은 전부 Q(6)線을 이용한 것이다.

3.2 실험장치

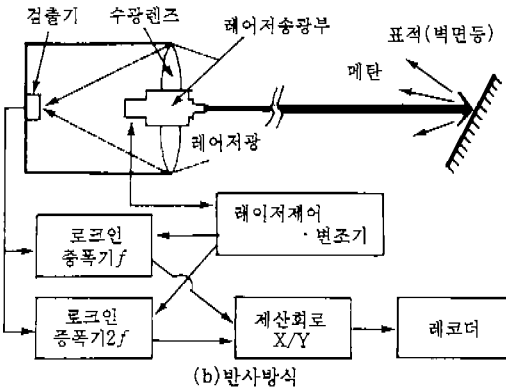
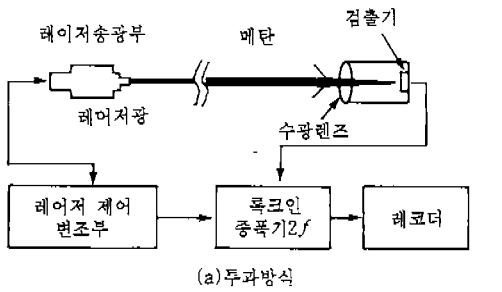
그림 9(a),(b)는 각각 透過方式과 反射方式의 장치구성을 나타낸다. 투과방식에서는 送光部와 受光部 사이는 開放된 空間 그대로 長光路셀 등을 놓아두어도 좋다. 吸收 以外의 原因으로 受光強度가 變化할 염려가 없는 경우에는 표준가스에 의해서 한번 校正된 다면 2f신호에서 측지 光路上에 존재하는 메탄량을

측정할 수 있다.

反射方式에서는 受光렌즈가 큰 쪽이 당연히 檢出感도가 높다. 本 裝置에는 반사방식의 受光部에 直徑 12cm, 集点距離 19cm의 렌즈를 사용하고, 렌즈의 중앙구멍에 送光部를 삽입해서 出射레이저光이 受光部의 光軸과 충분히 平行하도록 콜리메이션 렌즈(Collimation Lens)를 조정한다. 光檢出機로서는 直徑 1mm의 受光面을 갖는 InGaAs Pin 포토다이오드를 使用하였다.

한편 투과방식에서 검출감도와 精度를 평가하기 위하여 그림 9(a)와 같이 送光部와 受光部 사이에 길이 50cm의 셀을 설치하고 1기압의 純窒素와 메탄 100ppm을 포함한 1기압의 질소를 상호 流入하였다. 이때의 2f신호는 그림 10과 같다.

여기서 SN比1을 檢出限界로 하면 투과방식에서는 검출한계와 정도가 濃度光路長積에서 0.3ppm·m으로 견적되었다. 이 값은 흡수율로 환산하면 1.2×10^{-5} 가 된다. 또한 그림 10에서 광을 차단할때도 신호에 변동은 없고 變調波形歪曲이 충분히 제거 되었음을



<그림9> 2개 검출방식의 장치구성

* (b)에서 표적으로서 고정된 반사경을 사용한 경우는 투과방식의 한가지 형태임

알 수 있다.

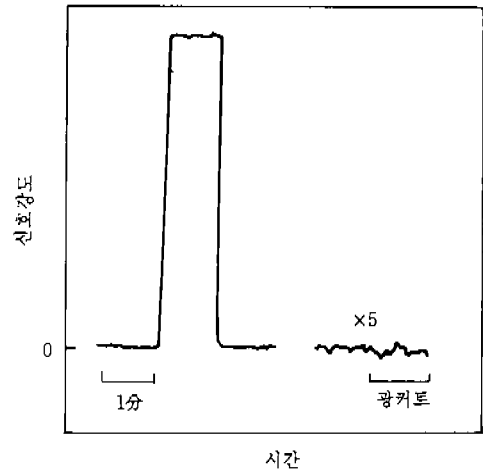
이외에 그림9(b)에서 反射方式의 感度和 精度는 표준이 되는 종류나 거리에 의존하게 되는데 5m 떨어진 나무조각을 標的으로 한 경우 檢出限界는 약 50ppm · m이었다.

만일 全域에 걸쳐서 均일 농도의 메탄이 존재한다면 검출한계농도는 약 10ppm이 되며 또한 광을 조금씩 차단해서 受光感度を 변경하여 f신호와 2f신호의 비를 거의 일정하게 한다면 반사방식에서는 정량 측정을 할 수 있었음을 알 수 있었다.

3·3 大氣中 메탄과 CO₂濃도의 同時連續測定

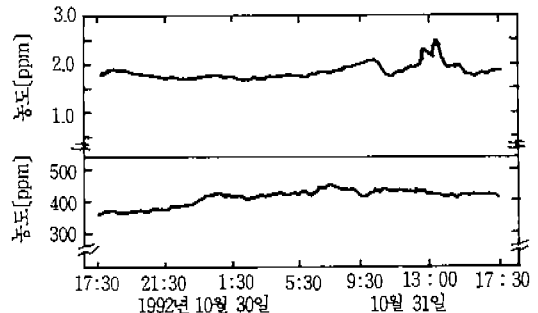
파장 1.66μm의 레이저를 갖는 그림 9와 같은 장치와 CO₂의 3μm밴드에 맞는 1.43μm의 레이저를 구비한 똑같은 장치를 이용하여 대기중의 메탄과 CO₂의 농도를 동시에 측정하였다.

각각 5.35MHz와 5.34MHz로 변조된 양쪽 레이저



<그림10> 투과방식에서 50ppm메탄의 2f신호

* 우측은 5배로 확대한 잡음레벨, 時定數는 1.3초



<그림11> 대기중의 (a) 메탄농도와 (b) CO₂농도의 24시간 연속 동시측정 결과 * (측정장소는 게이오대학 옥상)

광을 重疊시키고 光路長을 85m로 조정한 長光路セル에 통과시킨 후 한개의 검출기로서 받아 별개의 로킹 증폭기로서 농도를 측정한다. 메탄에서는 5ppm, CO₂에서는 2ppm이 되었다. 또한 24시간 연속해서 측정된 결과 그림11(a),(b)와 같이 메탄은 2ppm근방에서 약 35%, CO₂는 400ppm근방에서 약 20% 변동하였음을 알 수 있었다.

그러나 농도(압력비)가 일정하여도 대기의 압력이나 온도에 의해서 흡수신호의 크기는 변화하였다.

또한 대기중에는 상당한 量의 수증기가 함유되어 있으나 수증기는 廣波長範圍에 걸쳐서 吸收線을 가지므로 간섭을 받지 않도록 波長을 선택할 필요가 있다. 이번 東京가스(주)와 게이오대학에서 개발한 메탄과 이산화탄소농도 측정기는 앞으로 개량을 해나갈 예정이라고 한다.