

論文2000-37SD-11-2

반도체 가스 센서 어레이의 제작 및 폭발성가스 감응 특성 (Fabrication of Semiconductor Gas Sensor Array and Explosive Gas-Sensing Characteristics)

李大植*, 鄭昊勇*, 潘尙佑**, 李敏鎬**, 許增秀***, 李德東*
(Dae-Sik Lee, Ho-Yong Jung, Sang-Woo Ban, Min-Ho Lee, Jeung-Soo Huh,
and Duk-Dong Lee)

요 약

폭발성 가스의 종류 및 그 양을 검지하기 위한 10개의 개별 센서가 한 기판위에 집적된 센서어레이를 개발했다. 이 센서어레이는 각종 가스에 대해 다양한 감도 패턴을 가지며, SnO₂를 모물질로 하는 10개의 산화물 반도체 가스센서로 구성하였다. 나노사이즈이며 큰 비표면적을 가진 모물질에 서로 다른 첨가물을 첨가하여 감지물질을 제작함으로써 저농도에 대한 감도 및 재현성을 높였고, 센서어레이 전반에서 균일한 온도 분포가 되도록 설계하였다. 400°C에서 동작하는 센서어레이로부터 얻은 감도를 이용하여 주성분 분석 기법을 통해 폭발 하한값의 범위에서 부탄, 프로판 그리고 메탄 등과 같은 폭발성 가스의 종류 및 양을 신뢰성 있게 식별할 수 있었다.

Abstract

A sensor array with 10 discrete sensors integrated on a substrate was developed for discriminating the kinds and quantities of explosive gases. The sensor array consisted of 10 oxide semiconductor gas sensors with SnO₂ as base material and had broad sensitivity to specific gas. The sensor array was designed with uniform thermal distribution and had also high sensitivity and reproductivity to low gas concentration through nano-sized sensing materials with different additives. By using the sensitivity signal of the sensor array at 400°C, we could reliably discriminate the kinds and quantities of explosive gases like butane, propane and methane under the lower explosion limit through the principal component analysis (PCA) method.

I. 서 론

특히 최근 가스의 사용량이 폭증하고 있을 뿐만 아니라 사용되는 가스의 종류도 다양화되어 감에 따라

* 正會員, 慶北大學校 電子電氣工學部, ** 센서기술연구소, *** 金屬工學科

(School of Electronic and Electrical Engineering, Sensor Technology Research Center, Metallurgical Engineering, Kyungpook National University)

※ 본 논문은 과학기술부와 2000년도 경북대학교 Post-
Doc. 연수지원에 의하여 연구되었음

接受日字: 1999年10月7日, 수정완료일: 2000年8月25日

가스 사고의 빈도 또한 높아지고 있다. 따라서 사전에 누출을 탐지하고 대기 또는 실내에서의 특정 가스의 함유량을 정확하게 측정할 필요성이 높아지게 되었으며, 이를 위한 특정가스를 검지·정량화 할 수 있는 센서의 개발이 절실히 요구되고 있다. 특히 최근에는 산화물 반도체 센서에 대한 많은 실험결과가 보고되고 있다^[1-2]. 가스 센서는 현재 사용되고 있는 다양한 센서 중 그 용도와 원리 면에서 화학센서 중 기본이 되는 소자이다. 또한 LPG, LNG 등은 대표적인 폭발성 가스인 부탄, 프로판, 메탄의 혼합물이므로, 이들 혼합가스에서의 특정가스의 검지·정량화를 하는 작업도 현재 절실히 요구되고 있다. 지금까지 이를 위해서는 GC-MS로 가스를 분석하여 왔으나, 그 장비 가격이 비싸며 분석에 오랜 시간이 요구됨으로 현장에서의 가스 누출을

실시간에 검지하기가 사실상 어려운 점이 있다.

최근에는 기존의 개별 센서들에서 문제시되던 선택성 결여와 장기간 사용시의 표동(drift)을 줄이기 위한 시도가 1980년대 초에 Persaud와 Dodd가 특이향을 감지하기 위한 집적화된 센서를 제안됨으로 시작되었다^[3, 4]. 그리고 Gardner가 “Electric nose” 이란 용어를 처음 사용하고 난 후^[5], 식품의 신선도/부패도 측정이나^[6] 주류의 품질관리^[7], 휘발성 유기 화합물 종류 구별^[8,9] 등의 여러 분야에서 다양한 전자코 시스템이 연구 발표되고 있다. 센서 감지물질로 금속 산화물^[9], 프탈로시아닌^[10], Langmuir-Blodgett^[10], 압전 물질^[11] 등의 재료들이 보고되고 있다. 이와 더불어 다양한 센서 어레이 구조가 보고되고 있다^[12-14].

이 논문에서는 서로 다른 종류의 금속 산화물 반도체 가스센서들을 이용하여 고감도의 나노사이즈의 감지 물질 및 멀티 센서 어레이를 제작하므로 기존의 단일 소자가 갖는 초기 저항치의 변동과 선택성 결여를 해소하는 한편, 가스 인식 시스템의 가격을 줄이면서, 현장에서 실시간으로 누출 가스를 감지 할 수 있는 센서 시스템의 핵심 부품인 센서 어레이의 제작 및 주성분 분석 기법에 의한 가스 인식 기술에 대하여 논하고자 한다.

II. 센서제조 및 실험

1. 원료 물질의 제조

가스센서 시스템에서 감지 센서가 저농도에서도 고감도를 유지하면서 안정한 신호를 나타내면서 다양한 가스 응답 특성을 갖는 것이 신뢰성 있는 가스인식을 위해서는 매우 중요하다. 이와 같은 조건을 만족하는 감지 물질 제조 및 처리 공정이 중요하다.

가스감지소자의 모물질이 되는 원료분말은 제조회사에서 대량으로 구입할 수 있으나, 보통 입자의 크기가 가스에 대한 양호한 감응특성을 나타내기에는 큰 편이고, 첨가물을 혼합할 때 균질한 혼합분말 형성에 많은 시간이 소요되는 등의 문제가 있다. 이런 이유로, 이 실험에서는 산화주석의 미세분말을 습식법을 이용하여 제조하였다. 첨가물을 모물질과 함께 공침법(coprecipitation method)으로 침전시켜 균일하게 분산시킴으로서, 소자 제작시 구성물질의 조성이 균일하게 되도록 하였다. 감지물질의 모물질로 사용되는 분말은 후막 또는 벌크형 감지체로 형성되기 전에 하소

(calcining) 과정을 거쳤다. 이 때 하소 결과 성장된 입자의 크기가 작을 수록 센서의 감응특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 특히 최근에는 나노 크기의 입자를 가진 센서 감지막의 우수한 특성들이 보고 되고 있다. 결국 Ca에 의한 입자성장 억제 및 Pt에 의한 스피로버(spillover) 현상을 통해 고감도의 감지 물질을 얻을 수 있도록 첨가물을 결정하였다^[15-16].

모물질을 제작하기 위하여 SnCl₄, 칼슘염((CH₃COO)₂Ca · xH₂O) 및 연화백금산(H₂PtCl₆ · 6H₂O)을 사용하였다. 이들 수용액을 제작하여 혼합시키고 NH₄OH를 떨어뜨리면서 수용액의 pH값을 9.5로 조정하여 Sn(OH)₄, Pt(OH)₂, Ca(OH)₂ 혼합침전물을 얻었다. 이 때 Ca 및 Pt의 첨가량은 각각 SnCl₄의 0.1 wt.%가 되도록 하였다. 침전된 수화물 현탁액을 0.1M NH₄NO₃수용액으로 3일간 세척하여 염소기를 제거하였다. 염소기가 제거된 수화물 현탁액을 100℃의 대류 오븐에서 24시간 건조한 후, 600℃의 전기로를 이용하여 대기중에서 1시간동안 하소하여 SnO₂/Pt, SCa 분말을 얻었다. 이렇게 얻어진 분말을 모물질로 하여 서로 다른 첨가물을 0~5wt.% 범위에서 단순 혼합법으로 첨가하여 1시간 불밀함으로써 10가지의 서로 다른 감지 물질(SnO₂+Pd, SnO₂+Pt, SnO₂/Au,Pt, SnO₂+Pt+Pd, SnO₂+CuO, SnO₂+La₂O₃, SnO₂+Sc₂O₃, SnO₂+TiO₂, SnO₂+WO₃)을 제조할 수 있었다. 첨가물은 이 전 실험 결과에서 폭발성 가스에 대한 결과에 바탕을 두었다^[17-20]. 그림 1은 위의 전체 공정을 나타내었다.

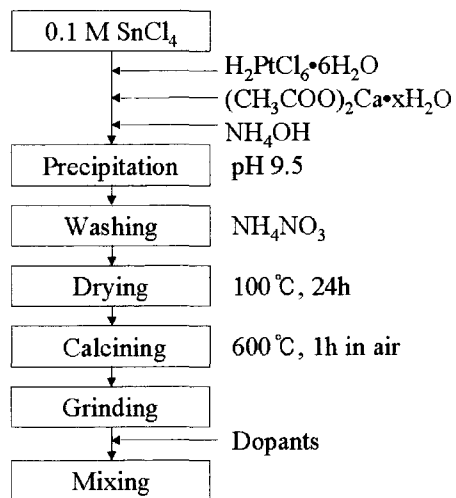


그림 1. 모물질의 합성 공정도
Fig. 1. Process chart for raw material.

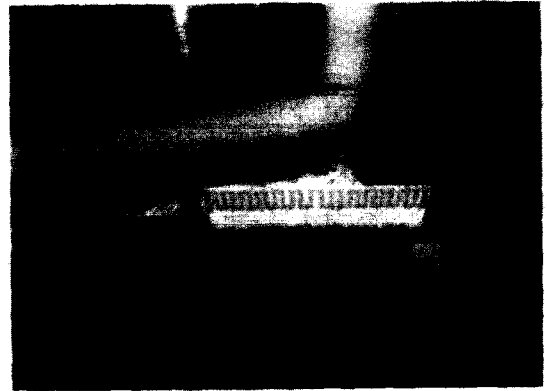
2. 소자 제작

본 연구에서 제조한 감지 분말들을 이용하여 폭발성 가스의 검지를 위한 소자를 제작하였다. 소자의 제작은 크게 두 부분으로 나눌 수 있어 0.4mm 두께의 알루미늄 기판위에 감지막을 형성하는 부분과 전극 및 히터를 형성한 부분으로, 모두 스크린 프린팅법 (screen-printing method)으로 형성했다.

센서어레이 소자는 53×15mm의 크기의 기판 위에 백금 paste를 이용하여 히터를 스크린프린팅하여 건조시켰다. 이 후에 850℃에서 10분간 열처리함으로 히터를 형성하였다. 다음으로 감지막 전극을 형성하기 위해 히터가 형성된 기판의 반대면에 백금 페이스트를 1mm 간격으로 스크린프린팅하여 열처리하였다. 이렇게 제작된 전극 위에 감지물질을 PVA와 탈이온수를 적절히 혼합하여 슬러리를 만든 다음 스크린프린팅법으로 감지막을 형성하여 100℃오븐에서 24시간 말린 후에 800℃에서 2시간동안 열처리하였다. 이렇게 완성된 소자를 stem위에 bonding 시켰다. 제작된 소자의 히터 및 전극의 구조와 최종 사진을 그림 2에 나타내었다.

3. 소자의 특성 측정 방법

제작된 소자의 전기적 및 가스 감지 특성을 조사하기 위하여 배치형(batch type) 가스 주입식 측정장치로서 20리터의 스테인레스 챔버를 이용하였다. 소자의 특성은 소자에 직렬로 부하저항을 연결하고 직류 정전압을 인가한 후, 부하저항 양단의 전압 변화를 PC를 이용하여 측정하는 방법으로 행하였으며, 이를 이용하여 가스 농도의 함수로 결정되는 소자의 저항 변화를 계산하였다. 소자의 특성 측정 장치도는 그림 3과 같다. 여기서 측정가스로는 메탄, 프로판 혹은 부탄을 이용하였다. 센서의 감도 측정을 위해서 전압 측정법을



(c)

그림 2. 센서어레이의 구조 (a) 전극부(앞면), (b) 히터 부(뒷면), (c) 소자 사진

Fig. 2. Structure of the sensor array (a) electrode (front), (b) heater(rear), (c) photograph of device.

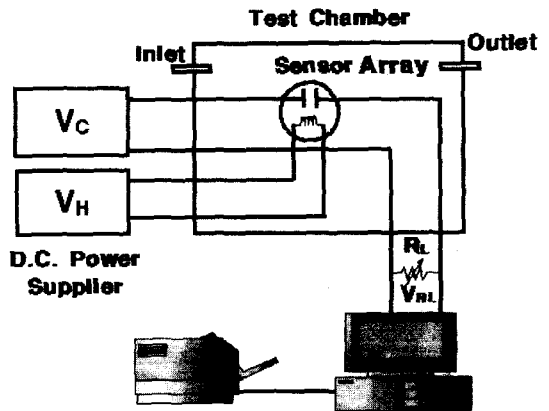


그림 3. 센서어레이 특성 측정 장치도

Fig. 3. Schematic diagram for measuring properties of sensor array.

사용하였다^[21]. 부하 저항(RL)에서 전압을 측정하여 센서 어레이 상의 개별 센서의 저항을 다음 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 센서 감도는 다음 식 (2)으로 정의하였다. 식 (2)에서 Ra는 가스 주입 전 센서 어레이 상의 개별 소자 저항이며, Rg는 가스 주입 후 센서 어레이 상의 개별 소자 저항이다.

$$R_s = R_L \left(\frac{V_c}{V_{RL}} - 1 \right) \tag{1}$$

$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \tag{2}$$



(a)



(b)

III. 결과 및 고찰

1. 감지 물질의 물성 분석

저농도의 가스에 대해서 뛰어난 감지 능력을 가지려면 센서가 고감도의 특성을 가져야 할 것이다. 특히 고감도를 위해서는 센서 물질의 입자 크기, 비표면적 그리고 결정성 등이 주요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그래서, 모물질로 사용된 SnO₂/Pt,Ca(0.1 wt.%) 분말의 결정성, 입자 크기, 비표면적, 온도에 따른 화학적인 변화 그리고 제조된 분말에 대한 조성 및 첨가물의 유무 등의 특성을 조사하기 위하여 XRD, TEM, BET 등의 분석을 실시하였다.

600℃에서 1시간 하소한 SnO₂/Pt,Ca(0.1wt.%) 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 결정의 성장이 빠르게 진행되며 이 때 SnO₂의 분말은 루타일(rutile) 구조(JCPDS 21-1250)를 가지고 있었다. 이것은 상용 powder(99.9%, Aldrich Co.)와 그 피크가 정확히 일치하는 것을 확인하였다.

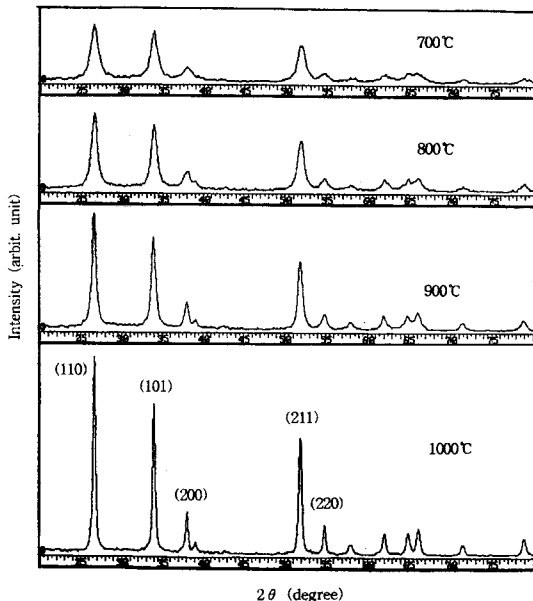


그림 4. SnO₂/Pt, Ca(0.1wt.%) 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴

Fig. 4. XRD patterns of SnO₂/Pt, Ca(0.1 wt.%) powder for treating temperature.

그림 5는 Ca를 첨가하지 않는 경우와 첨가한 경우의 SnO₂ 분말에 대해 600℃에서 1시간 하소한 경우

의 TEM 사진을 나타낸 것이다. Ca를 첨가한 경우 결정 성장이 억제된 것을 확인할 수 있었다. 결국 C.Xu 등이 발표한 바와 같이 입자의 크기가 작아짐으로 고감도를 나타낼 것으로 기대되어^[15-16] 저농도의 폭발성 가스를 안정하게 검지할 수 있을 것으로 생각된다.

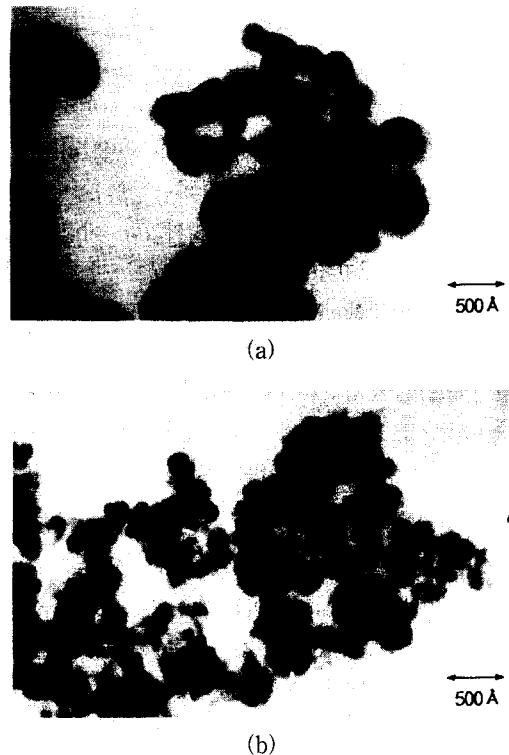


그림 5. 600℃에서 1시간 열처리한 (a) SnO₂와 (b) SnO₂/Pt,Ca(0.1wt.%) 분말의 TEM 사진

Fig. 5. TEM photographs of (a) pure SnO₂ and (b) SnO₂/Pt, Ca(0.1 wt.%) powders after calcining at 600 °C for 1 h.

제조된 센서 모물질의 입자의 크기가 작을 수록 가스 감지가 뛰어나다고 발표된 것^[6]에 기초하여, 상용 SnO₂, 침전 SnO₂, SnO₂/Ca,Pt 입자의 평균 크기를 XRD와 TEM 분석을 이용하여 비교하였다. 감지 물질의 결정의 크기는 가스의 감도에 큰 영향을 미치게 됨으로 XRD 패턴 피크의 반가폭(FWHM)를 측정하여 Scherrer 식을 이용하여 입자의 크기를 구하였다^[22]. 그리고 20만배로 확대한 TEM 사진에서 실측하여 비교한 것을 표 1에 나타내었다. 표 1에서 보는 것처럼 TEM에서 관측된 입자의 크기가 XRD에서 관측된 크기보다 큰 이유는 TEM관측시의 전처리로 인한 것으

로 생각된다. 여기에서 보듯이 합성한 SnO₂ 분말의 크기가 상용 분말보다 더 작고, SnO₂/Pt,Ca 분말의 입자크기가 가장 작아서 600℃에서 1시간 동안 하소한 후에는 약 7nm 정도의 크기를 가진 것을 확인할 수 있다.

표 1. 열처리 온도에 따른 SnO₂ 와 SnO₂/Pt, Ca(0.1 wt. %) 분말의 입자 크기

Table 1. Particle size of SnO₂ and SnO₂/Pt, Ca powder for the heating temperature.

Calcining temperature (°C)	Pure SnO ₂ (nm)		Commercial SnO ₂ (nm)		SnO ₂ /Pt,Ca (0.1wt.%) (nm)	
	XRD	TEM	XRD	TEM	XRD	TEM
room temp.	5	5.5	15.8	16.5	2.5	2
500					5.6	5
600	9	10	34.8	35	7.2	7.5
700	15	15.5			10.8	10
800	20	20			12.1	12.5
900	24	24.5			17.6	18
1000	28	29			26.5	27

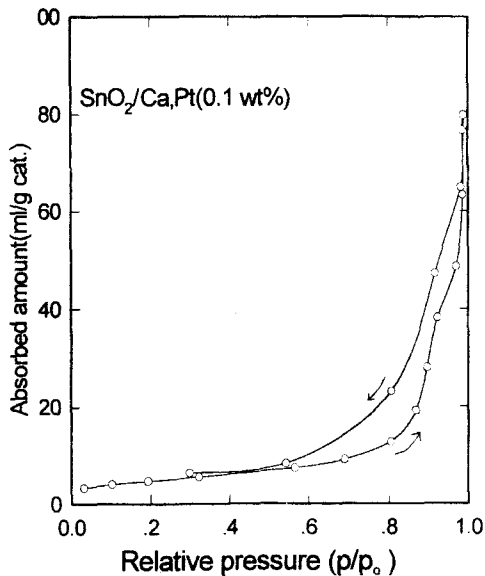


그림 6. SnO₂/Pt, Ca(0.1 wt. %) 분말의 BET 분석
Fig. 6. BET analysis of SnO₂/Pt, Ca(0.1 wt. %) powder.

그림 6은 Brunauer, Emmett, Teller(BET)법에 의한 모물질의 질소가스의 흡탈착 특성을 나타내었다. 흡탈착 곡선에서 히스테리 특성이 나타나는 것을 확인

하였는데, 이는 결국 센서 감지 모물질내에 기공 (pore)이 많이 있는 것을 의미하며 이것으로 말미암아 센서 어레이의 폭발성 가스에 대해 고감도 특성을 가질 것으로 기대할 수 있었다.

BET법으로 측정된 합성 분말의 비표면적을 표 2에서 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 비표면적이 줄어들었으며, SnO₂에 Ca과 Pt를 공침함으로 비표면적이 더욱 증가된 것을 확인할 수 있었다. 분말의 비표면적 증가는 바로 검지 가스의 흡착점 (adsorption sites)의 밀도를 증가시킴^[16]으로 검지 가스 존재시 큰 저항 감도 즉 고감도를 나타내게 될 것으로 생각된다.

표 2. 열처리 온도에 따른 SnO₂와 SnO₂/Pt, Ca(0.1 wt. %)분말의 비표면적

Table 2. Specific surface area of SnO₂ and SnO₂/Pt, Ca powder for the heating temperature.

Condition	SnO ₂ (m ² /g)	SnO ₂ /Pt,Ca(m ² /g)
Calcination at 600°C, 1h	25.5	35
Sintering at 800°C, 1h (after calcination)	19.8	26

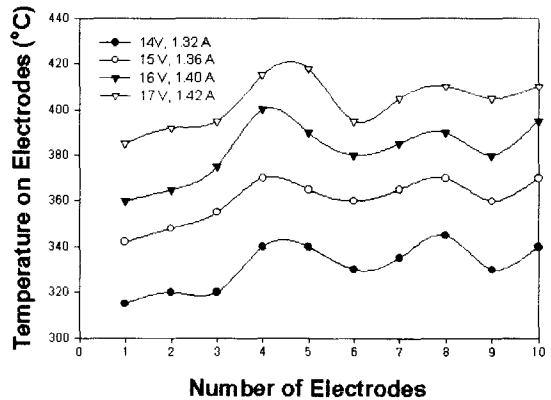


그림 7. 제조된 센서어레이의 인가전압에 따른 발열특성
Fig. 7. Exothermic properties of fabricated sensor array for applied voltages.

2. 센서 어레이의 히터 특성 및 가스검지특성

제작된 센서어레이의 히터의 발열특성을 그림 7에 나타내었다. 동작온도 400℃에서 약 24W 정도의 전력 소모를 보이고 있다. 온도 편차는 ±5%로 비교적 전체적으로 균일한 온도 분포를 보여 주었다. 이런 구

조를 이용함으로 개별 소자를 각각 따로 만드는 데 비하여 제작 공정이 간단해졌으며, 동작온도가 균일해짐으로 센서 감도에 미칠 주변 온도 영향이 모든 소자에 같은 조건으로 미치게 됨으로 감도 패턴에서 외란(disturbance)의 영향이 줄어들 것이다.

완성된 센서 어레이의 10가지의 서로 다른 감지 물질의 폭발성가스에 대하여 얼마나 빨리 반응하는가 하는 것은 가스 검지 및 인식 시간과 직접적으로 관련되어 있다. 그림 8에서 프로판 4000 ppm에 대한 시간 응답특성을 보면, 가스 주입 후에 2-3초의 반응 시간 후에 반응이 포화되기 시작하였으며, 탈착은 30초 이내에 거의 끝나는 것을 확인할 수 있었고, 실제 가스 검지 및 인식시간도 1-2분 정도 소요되는 것을 확인하였다. 그리고 센서 마다 고유한 감도특성을 보이며 전체적으로 넓은 범위의 감도 특성을 보이는 것도 관찰하였다.

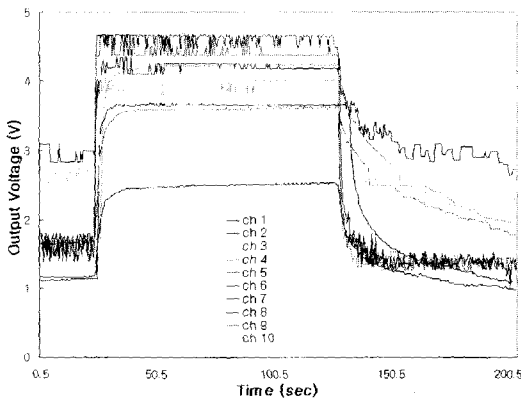
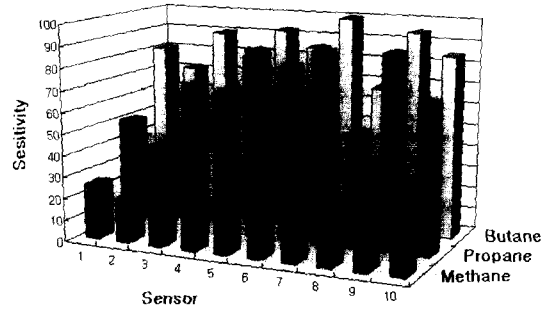


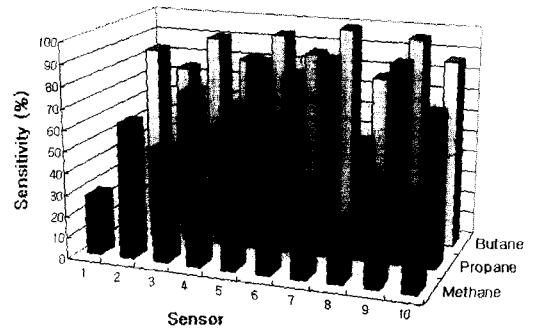
그림 8. 센서어레이의 프로판가스(4000 ppm)에 대한 시간 응답특성
 Fig. 8. Time response of sensor array for 4000 ppm propane gas.

위에서 제작된 센서어레이를 부탄, 프로판 그리고 메탄 각각의 폭발 하한값(1.8%, 2.12%, 5%)이내에서 충분히 검지 가능하도록 10,000ppm이하에서 가스 반응 특성을 알 수 있도록 2000, 4000, 6000ppm 각각에서의 가스 감도를 3회 반복 측정하여 그 평균값을 그림 9에 나타내었다. 여기에서 전체적으로 20-100%의 가스 감도를 나타내고 보였고, 가스량에 증가에 따른 감도의 단조 증가를 확인할 수 있다. 이 결과로부터 각 개별 소자에서의 첨가물 효과도 알 수 있어서, 부탄에 대해서는 TiO_2 를 첨가한 경우에 최고 감도를, 프로판에 대해서는 TiO_2 와 WO_3 을 첨가한 것이 최고

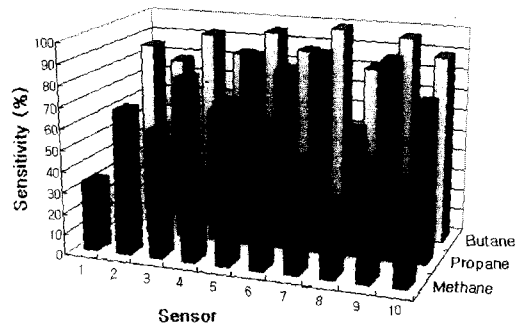
감도를, 메탄에 대해서는 La_2O_3 을 첨가한 것이 최고 감도를 보이는 것을 확인하였다. 이렇게 10개의 센서에서 나타나는 고유한 감도 패턴을 이용하여 가스의 종류 및 그 양을 선택적으로 구별해 낼 수 있을 것으로 생각된다.



(a)



(b)



(c)

그림 9. 센서어레이의 여러 가지 가스 및 그 농도에 따른 감도 특성
 Fig. 9. Sensitivity of sensor array for various gases and the concentration. (a) 2000 ppm, (b) 4000 ppm, (c) 6000 ppm

3. 주성분 분석기법을 통한 가스 인식

주성분 분석기법(Principal component analysis

(PCA))은 다차원의 신호를 갖는 데이터를 최소한의 정보 손실을 가지며 보다 저차원의 데이터로 적절히 표현하는데 가장 효과적인 방법이라고 알려져 있다. 주성분 분석기법은 우리가 이해하기 힘든 다차원으로 주어진 데이터를 제 1주성분과 제 2주성분의 2차원으로 표현하여 가시적으로 나타냄으로써 대상 시스템의 특성을 이해하고 분석하는데 유용한 수단이다. 폭발성 가스 센서 시스템을 설계하고 제작하기 전에 가스 센서 어레이로부터 얻어지는 다차원의 데이터를 주성분 분석기법으로 분석함으로써 가스 센서 어레이의 특성에 가장 적합한 인식 알고리즘 및 하드웨어 설계하는 것이 가능할 것이다.

그림 9와 같은 실험을 3회 반복함으로써 각각의 가스의 종류 및 그 양을 신뢰성 있게 구별이 가능한 가를 주성분 분석기법을 통해서 그림 10과 같이 나타내어 보았다. 우선 모든 센서에서 받은 신호를 규정화 (Norm_i)하여 다음과 같은 센서 감도 데이터 베이스 (Data Base, DB) 행렬 X_{ik} 로 나타내었다. 여기서 i 은 감지패턴의 수 그리고 k 는 센서의 수를 나타낸다. 주성분 분석기법을 적용시킨 과정은 다음 식들을 이용하여 가스의 종류 및 그 양에 따른 그룹화가 가능하였다. 우선 평균 (\bar{X}_k)을 다음 식과 같이 구하였다.

$$Norm_i = \frac{\Delta R_i}{R_i} \quad (3)$$

$$\sum_{i=0}^m \left| \frac{\Delta R_i}{R_i} \right|$$

$$\bar{X}_k = \frac{1}{m} \sum_{i=0}^m X_{ik} \quad (4)$$

여기서, i 는 현재센서지수, ΔR 는 저항 변화율, R 은 초기저항, n 은 센서의 갯수, m 은 실제 적용된 패턴 수이다. 그리고, 감도 DB (X_{ik})에 대한 공분산 (C)은,

$$C_{ij} = \sum_{i=0}^m (X_{ii} - \bar{X}_i)(X_{ij} - \bar{X}_j)^T / m \quad (5)$$

여기서 i, j 는 센서의 수를 나타낸다. 이렇게 구한 공분산을 이용하여 고유 벡터(μ_k)와 고유치(λ_k)를 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$C_{ik} = \lambda_k \mu_k \Rightarrow \mu_k (C - \lambda_k I) = 0 \quad (6)$$

분산도가 가장 큰 두 개의 고유치(λ_1, λ_2)에 해당하는 고유벡터 (μ_1, μ_2)를 선택하여, 감도 DB값과 곱하여 두 개의 특징성분을 포함하는 주성분 (P_k)을 선택적

으로 구할 수 있었으며, 이를 2차원에 좌표계에 표현하여 그림 10과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$P_k = \sum_{i=0}^m X_{ik} \mu_k \quad (7)$$

여기서 k 은 1, 2로 차원을 나타낸다.

그림 10에서 각각의 가스의 종류별로 그리고 농도 별로 그룹화 (grouping)가 가능한 것을 확인하였다. 미지의 폭발성 가스에 대해서도, 주성분 분석을 적용한 다음, 이미 분석하여 알고 있는 특정 좌표상의 그룹들과 비교함으로써, 대상 폭발성 가스의 종류 및 정량을 신뢰성 있게 인식할 수 있었다. 결국 10개의 센서 어레이와 주성분 분석법을 이용함으로써, 단일 가스 센서가 갖지 못했던 선택성을 부여할 수 있음을 확인하였다. 그리고, 이 결과를 바탕으로 오류 역전과 신경망을 이용하여 인식 알고리즘 및 하드웨어를 설계할 수 있었다.

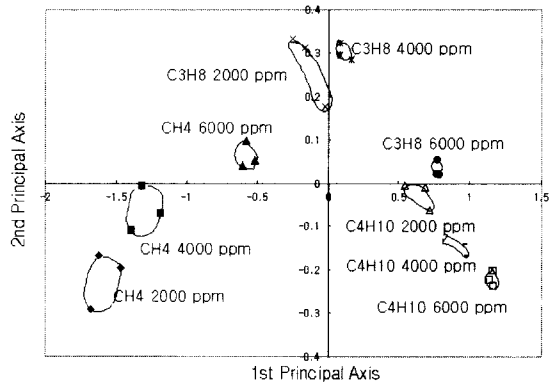


그림 10. 센서 어레이의 폭발성 가스에 대한 감도를 이용한 PCA 결과

Fig. 10. PCA results using sensitivity value obtained from a sensor array.

IV. 결 론

폭발성 가스의 종류 및 그 양을 검지하기 위한 10개의 개별 반도체 가스 센서가 한 알루미늄 기판위에 집적된 센서어레이를 개발했다. 이 센서어레이의 개별 소자는 SnO₂/Pt,Ca를 모물질로 하는 10개의 산화물 반도체 가스센서로 구성하였다. 제작된 모물질은 60 0℃에서 1시간 하소시 약 7nm정도의 크기를 가졌고, 35m²/g의 큰 비표면적과 기공을 가지고 있었다. 이 모물질에 Pd, Au, CuO, La₂O₃, Sc₂O₃, TiO₂ 그리고

WO₃ 등의 첨가물을 0.1-5wt.% 범위로 첨가함으로써 각종의 가스에 대한 넓은 감도, 저농도에 대한 고감도를 가졌다. 히터의 구조를 최적화함으로써 기판 전반에서 균일한 동작온도 분포(400±20℃)가 되도록 센서어레이를 설계함으로써 제작 공정의 단순화 및 외란의 영향을 줄일 수 있었다. 400℃에서 동작하는 센서어레이에서 얻은 감도를 이용하여 주성분 분석법을 통해 폭발 하한값의 범위에서 부탄, 프로판 그리고 메탄 등과 같은 폭발성 가스의 종류 및 양을 신뢰성 있게 식별할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Noboru Yamazoe, Norio Miura, "Development of gas sensors for environmental protection", *Proc. of Int. Conf. on Electronic Components and Materials*, pp. 1-6, 1992.
- [2] H. Baltes, W. Gopel, *Sensors Update*, Vol 2, VCH, p. 2-36, 1996.
- [3] S. Zarcomb and J.R. Stretter, "Theoretical basis for identification and measurement of air contaminants using an array of sensors having partially overlapping sensitivities", *Sensors and Actuators*, vol.6 pp. 225-243, 1984.
- [4] K. Persaud, G.H. Dodd, "Analysis of discrimination mechanics in the mammalian olfactory system using a model nose", *Nature(London)*, 299 (1982) 352-355.
- [5] J.W. Gardner and P.N. Bartlett, Ed., "Sensors and Sensory systems for an electronic nose", *NATO Advanced Research Workshop, Reykjavik*, 1991.
- [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, 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] 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. 136-139, 1985.
- [9] M. C. Horrillo, J. Getierrez, I. Sayago, "Measurements of VOCs in soils through a tin oxide multisensor system", *Sensors and Actuators B* 43 pp.193-199, 1997.
- [10] B. Bott and T.A. Jones, "The use of multisensor systems in monitoring hazardous environments", *Sensors and Actuators*, vol.9, pp 19-25, 1986.
- [11] W. P. Carey, K. R. Bebe ad B. R. Kowalski, "Multicomponent analysis using an array of piezoelectric crystal sensors", *Anal. Chem.*, vol. 59, pp. 1529-1534, 1987.
- [12] P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann, H.J. Ache, "Multisensor microsystem for contaminants in air", *Sensors and Actuators B* 33, pp. 72-76, 1996.
- [13] H.-K. Hong, H.-W. Shin et al. "Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition", *Sensors and Actuators B* 33, pp.68-71, 1996.
- [14] Henry Baltes, Dirk Lange, Andreas Koll, "The electronic nose in Lilliput", *IEEE Spectrum September*, pp. 35-38, 1998.
- [15] C.Xu, J. Kurokawa, N. Miura, N. Yamazoe, "Stabilization of SnO₂ ultrafine particles by additives", *J. Mater. Sci.*, 27, pp.963-971, 1992.
- [16] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Relationship between Gas Sensitivity and Microstructure of Porous SnO₂", *Denki Kagaku*, 58(12), 1990.
- [17] D.-D. Lee, W.-Y. Chung, "Gas-sensing characteristics of SnO_{2-x} thin film with added Pt fabricated by the dipping method", *Sensors and Actuators*, B1, pp. 301-305, 1989.
- [18] W.-Y. Chung, D.-D. Lee, "effects of added TiO₂ on the characteristics of SnO₂ based thick film gas sensors", *Thin Solid Films*,

221, pp. 304-310, 1992.

[19] 홍영호, 이덕동, "Pt 전극을 사용한 SnO₂(Ca)/Pt 후막소자의 탄화수소계에 대한 감응특성", *한국센서학회지* 제 4권 제 2호, pp. 1-7, 1995

[20] J.-H. Sung, Y.-S. Lee, B.-H. Kang, J.-W. Lim, D.-D. Lee, "Sensing Characteristics of Tin dioxide/gold sensor prepared by copre-

cipitation method", *7th Int. Conf. of Chemical Sensors, Beijing, China*, pp. 819-821, 1998.

[21] T. Seiyama, *Denki Kagaku*, 40, pp.244, 1972.

[22] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison Wesley, London, 1978.

저 자 소개



李 大 植(正會員)

1970년 7월 8일생, 1995년 경북대학교 전자공학과 공학사, 1997년 경북대학교 대학원 전자공학과 공학석사, 2000년 6월 경북대학교 대학원 전자공학과 공학박사, 2000년 8월~현재 경북대학교

Postdoc. 연구원 <주관심 분야: 환경가스센서, 패턴 인식, 전자코 시스템>



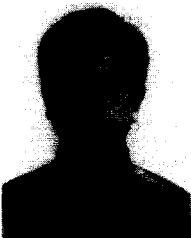
鄭 吳 勇(正會員)

1971년 9월 16일생, 1999년 경북대학교 전자전기공학부 공학사, 현재 경북대학교 대학원 전자공학과 석사과정 <주관심분야 : 반도체 가스센서, 마이크로 센서>



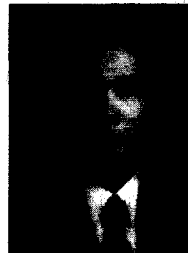
潘 尚 佑(正會員)

1969년 10월 31일생, 1992년 8월 경북대학교 전자계산학과 이학사, 1995년 2월 경북대학교 전자계산학과 이학석사, 1995년 3월~현재 경북대학교 센서기술연구소 연구원, <주관심분야: 신경 회로망, 전자코 시스템, 지능형 센서 시스템 및 응용, 뇌과학>



許 增 秀(正會員)

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 조교수 <주관심 분야: 환경가스센서, Display 재료 및 부품>



李 德 東(正會員)

1942년 12월 21일생, 1966년 경북대학교 자연대 물리학과 이학사, 1974년 경북대학교 대학원 전자공학과 공학석사, 1984년 연세대학교 대학원 전자공학과 공학박사, 1974년 12월~현재, 경북대학교 공대 전자·전기공학부 교수, 1979. 11~1980. 2

Stanford대 교환교수, 1980. 8~1981. 8 Cornell대 교환교수, 1987. 7 일본큐슈대 연구교수, 1990. 1~1990. 3 플로리다대 교환교수, 1998. 9~1999 대학전자공학회 반도체 재료부품연구회 위원장, 1999. 6~1999. 9 CWRU대 연구교수, 1991~1993 경북대 전자공학과 학과장, 1991~1995 센서기술연구소 연구본부장, 협력본부장, 1995~1997 경북대 전자기술연구소 소장, 1998. 1~현재 한국센서학회 부회장, 1998. 1~2000. 7 한국센서학회 대구경북지부장, 2000. 3~현재 경북대 공과대학장 겸 산업대학원장, <주관심 분야: 환경 가스센서, 전자코시스템>