

폴리우레탄 감지막에 의한 표면탄성파 가스 센서의 감지능 향상

유범근*^{***} · 박용욱** · 최두진*** · 김진상* · 윤석진* · 김현재*[†]

Improved sensitivity of surface acoustic wave gas sensors by using polyurethane absorption layer

Beom-Keun Yoo*^{***}, Yong-Wook Park**, Doo Jin Choi***, Jin-Sang Kim*,
Seok-Jin Yoon*, and Hyun-Jai Kim*[†]

Abstract

This paper presents characteristics of surface acoustic wave (SAW) gas sensor for detecting volatile gases such as ethanol gas by measuring the phase shift of output signal. A delay-line with a center frequency of 400 MHz was fabricated on 128° Y-Z LiNbO₃ substrates. Experimental results, which showed the phase change of the output signal under the absorption of volatile gas on sensor surface, were presented. The sensitivities of SAW delay lines coated with polyurethane films were greatly increased compared to those for uncoated devices. This SAW gas sensor system may be well suited for a high sensitivity electronic nose system.

Key Words : SAW, LiNbO₃, gas sensor, phase shift, electronic nose

1. 서 론

Lord Rayleigh^[1]에 의해 고체 표면에서의 파동 현상이 처음 발견된 1885년 이 후로 표면탄성파(Surface Acoustic Wave; SAW)를 이용한 소자는 RF 통신 등에 주로 사용되어져 왔다. 그리고 표면탄성파를 이용한 가스 센서에 대한 응용연구는 센서 개발에 필요한 복잡하고 정밀한 IC공정 기술이 가능하게 된 70년대 중반 이후에 들어서 본격적으로 이루어지기 시작했다. 근래에 들어서는 1 pico gram의 초고감도 감지능을 구현할 수 있는 표면탄성파를 이용한 다양한 가스 센서가 연구 개발되고 있다^[2]. 표면탄성파와 가스센서의 동작원리는 압전 소자의 표면에 감지하고자 하는 검출대상 가스가 흡착될 때 나타나는 질량의 변화, 온도의 변화 등에 의해서 표면탄성파의 진행이 방해받게 되고 이로

인하여 유발되는 중심 주파수의 변화를 감지하는 것이다^[3-5]. 따라서 표면탄성파 가스센서는 여타의 반도체 세라믹 센서 등과는 달리 주파수 변환회로를 구현하여야 하는 단점을 가지고 있으나 감지능 측면에서는 매우 우수한 특성을 갖기 때문에 감지능을 요구하는 환경에 적합하다. 또한 표면탄성파와 가스 센서가 어떤 특정가스를 검지·정량하기 위해서는 특정가스에 대한 선택성이 있는 흡착물질을 증착하거나, 반응성이 다른 여러 개의 센서를 조합한 어레이를 사용하여야 한다. 이때 각 개별 소자가 반응하는 응답 패턴으로부터 특정 가스의 존재 여부를 검지함과 동시에 정량적으로 측정할 수 있게 된다^[6]. 그러나 이와 같은 방법은 다수의 센서 소자가 필요하며 특정가스의 응답특성에 대한 데이터베이스를 확보하여야 한다.

본 연구에서는 우수한 가스감지 특성을 위해 표면탄성파 가스센서에 폴리우레탄 폴리머 흡착층을 코팅하였으며, 그 감응성을 폴리우레탄이 코팅되지 않은 센서와 비교 분석하였다. 폴리우레탄 흡착층은 가스의 흡착이 용이하고, 극소량의 가스에도 화학적 반응성이 우수하여 감응도의 향상을 기대할 수 있을 것으로 여겨진다. 폴리우레탄 흡착층의 효과를 평가하기 위해 휘발성

*한국과학기술연구원 박막재료연구센터(Thin Film Material Research Center, Korea Institute of Science and Technology)

**남서울대학교 전자공학과(Dept. of Electronic Engineering, Namseoul University)

***연세대학교 신소재공학과(Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University)

[†]Corresponding author: kimhj@kist.re.kr

(Received : July 3, 2006, Accepted : August 16, 2007)

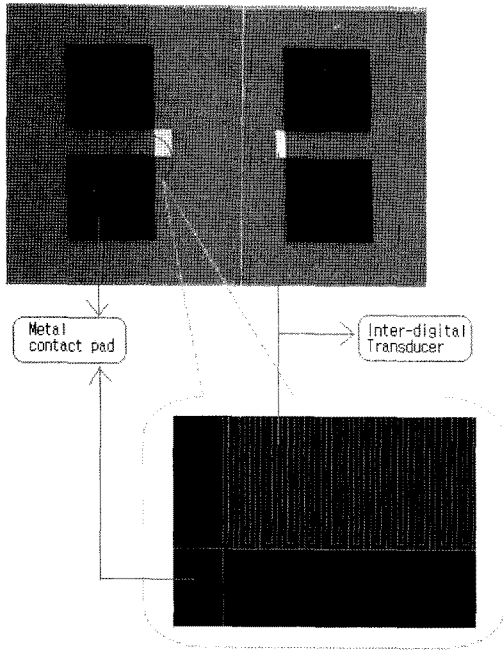


그림 1. 표면탄성과 가스 센서
Fig. 1. SAW gas sensors.

물질인 에탄올(C_2H_5OH)을 질소 가스와 혼합하여 ppm 단위로 센서에 주입하고 그에 따른 출력단의 위상변화를 통하여 센서의 감지능을 알아보았다^[7,8].

2. 실험방법

본 실험에서는 중심주파수 400 MHz를 갖는 표면탄성과 지연선 소자를 설계 제작하였다^[2]. 압전 특성을 갖는 128도 Y-Z 리튬니오베이트($LiNbO_3$; LN) 단결정 기판을 사용하였으며 single electrode 방식으로 제작된 소자의 사진을 그림 1에 나타내었다.

입력 IDT(Inter-digital Transducer)는 50쌍, 출력단은 25쌍이었으며 지연거리는 3mm, 전극 선폴 및 갭은 각각 $2.5 \mu m$, aperture는 $800 \mu m$ 로 제작하였다.

전극 물질로는 알루미늄을 DC 스퍼터링 법으로 리튬니오베이트 단결정 기판 위에 3000 \AA 의 두께로 증착한 후 사진식각 공정 및 습식 식각법으로 SAW 가스센서를 제작하였다. 센서 제작 시 표면탄성과의 전파방향은 기판의 X 축과 평행하게 하였다^[8].

가스의 민감도를 높이기 위해 각 IDT사이의 표면파 전파 영역 전면에 폴리우레탄 흡착층을 증착하였다. 폴리머 계열의 물질은 대부분 포드레지스터와 반응을 일으키기 때문에 선택된 부분만 증착하는 것이 매우 힘들다. 본 연구에서는 우선 탈 이온수(Deionized water)

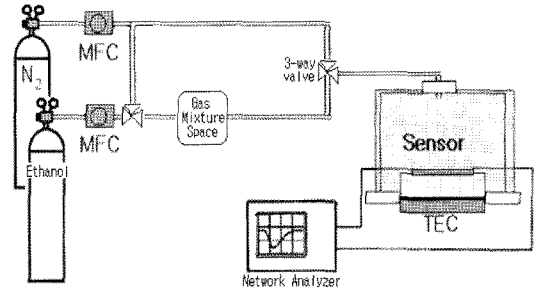


그림 2. 제작된 표면탄성과 센서 측정 시스템
Fig. 2. Experimental setup for testing the SAW sensors.

와 폴리우레탄을 50:1로 희석하여 스핀 코팅법을 이용하여 300 \AA 의 탄성과 소자의 전면에 코팅하였다. 스핀 코팅된 폴리우레탄은 고착을 위해 $50^\circ C$ 의 온도로 5분 동안 열처리 하였으며 전극 패드에 존재하는 폴리우레탄을 아세톤으로 제거 하였다.

그림 2와 같은 표면탄성과 센서 측정시스템을 사용하여 에탄올의 농도에 따른 감지 특성을 측정하였다. 표면탄성과 센서는 열전 냉각소자를 이용하여 온도를 일정하게 유지시켰다.

에탄올은 상온에서 액체상태로 존재하나 1000 ppm의 에탄올 가스를 질소 가스와 부피비를 조절하여 농도를 조절하였다. 즉 500 ppm의 에탄올 가스는 질소와 에탄올 1000 ppm을 1:1의 비율로 유량제어기(MFC; mass flow controller)를 이용하여 제어 및 제조한 것이다. 그리고 측정 시스템에 주입되는 가스의 유량은 항상 50 sccm으로 일정하게 흘러주었다. 에탄올 측정 가스는 250, 500, 750, 1000 ppm의 농도로 주입하였다. 가스 반응 측정 후 측정 시스템에 존재 할 수 있는 잔여 가스를 모두 제거하기 위해 이송 가스인 질소 가스를 5분간 주입하여 잔류가스를 제거 하였다. 본 연구에 사용된 측정 시스템에서 표면탄성과 센서가 부착되는 메탈 하우징의 부피는 약 3 cm^3 이었고 Agilent사의 8753ES 네트워크 어널라이저(Network Analyzer)를 사용하여 제작된 센서의 동작특성 및 시간에 따른 S_{21} 위상변화를 측정 분석하였다^[9].

3. 실험결과

그림 3의 결과는 리튬니오베이트 단결정 기판 위에 제작된 표면탄성과 센서의 주파수에 따른 S_{21} 의 위상변화를 보여주고 있다. 제작된 센서의 중심주파수는 399.145 MHz, 삽입손실은 -13 dB 였다. 측정된 중심주파수는 설계된 중심주파수 400 MHz와 거의 일치하는 것을 보여준다. 설계된 중심주파수와 제작된 센서의

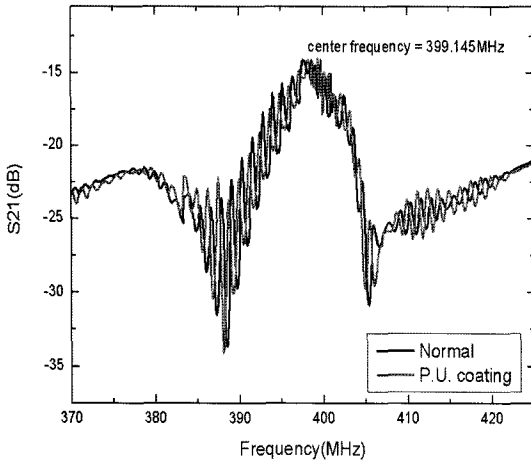


그림 3. 리튬니오베이트 기판위에 제작된 표면탄성과 센서의 주파수 응답 특성

Fig. 3. Output signal of fabricated SAW sensor on LiNbO₃ substrate.

중심주파수의 변화 및 측정대역에 발생된 작은 리플파형들은 single IDT간의 간섭에 의해서 발생된 것으로 여겨진다. 그러나 본 연구는 표면탄성과 소자 출력단의 위상변화를 측정하는 것으로 다소 높은 삽입손실이나 작은 리플이 가스 감지 특성에 큰 영향을 주지 않을 것으로 판단된다. 그림 3에서 보듯이 폴리우레탄 코팅된 시료의 경우도 삽입손실은 동일하게 -13 dB 손실값을 가졌다. 이것은 코팅층의 두께가 얇아 품질인자(quality factor; Q-factor) 및 삽입손실에 거의 영향을 미치지 않았기 때문으로 여겨진다⁹⁾.

표면탄성과 가스 센서에서 탄성과의 전달 속도는 압전체 표면에 흡착되는 물질로 인한 질량변화, 센서 표면의 온도변화, 주변의 입력 변화 등에 의해 영향을 받게 된다. 이에 따라 중심주파수는 저주파 방향으로 이동되며 통상적인 가스 센서는 이 중심주파수의 이동을 감지하는 방식이다. 표면탄성과가 전달되는 부위의 질량 변화에 따른 중심주파수의 변화(f)는 다음의 식 (1)로 표현된다.

$$\Delta f = -Cf_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

여기서 C는 물질 상수이며 Δm 은 센서표면에 흡착되는 물질의 무게, A는 흡착부위의 면적이다. 중심주파수가 Δf 만큼 변화할 때 나타나는 위상의 변화 $\Delta \psi$ 는 아래의 식 (2)로 표현된다¹⁰⁾.

$$\Delta \psi = \frac{360Q_{Load}\Delta f}{\pi f_0} \quad (2)$$

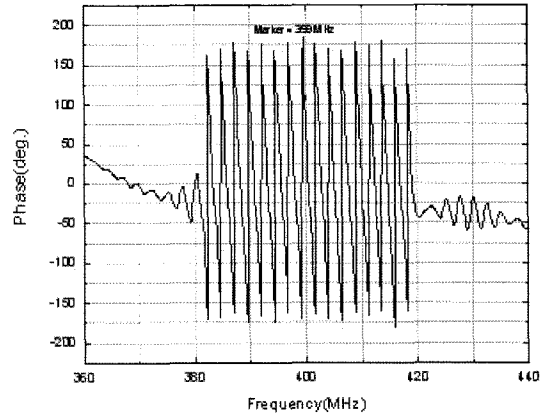


그림 4. LiNbO₃ 기판위에 제작된 표면탄성과 센서의 주파수에 따른 위상변화

Fig. 4. Phase shift of fabricated SAW sensor on LiNbO₃ substrate.

Q_{Load} 는 부하가 있을 때의 쿨인자 값이다. 따라서 중심주파수 변화를 감지하는 방식에서 감응도가 중심주파수의 제곱에 비례하는 것과 달리 위상변화를 감지하는 방식은 가스가 인가되었을 때 발생하는 Q_{Load} 값의 변화에 따라 큰 위상변화를 유발할 수 있다.

그림 4는 통과대역 주파수에서 위상변화 특성을 나타낸 것으로 주파수의 변화에 따라 위상이 선형적으로 변화하는 것을 보여준다. 따라서 이와 같은 위상변화 특성을 바탕으로 통과대역 주파수에서 가까운 부분 중 변화가 선형적으로 일어나는 90° 부분에 해당하는 특정 주파수를 선택하여 측정 가스를 주입하였을 때 나타나는 위상변화를 관찰하였다.

그림 5는 폴리우레탄 흡착층이 코팅되지 않은 소자의 위상변화를 보여준다. 그림 1의 측정시스템에서 에탄올 가스를 각각 250, 500, 750, 1000 ppm의 농도로 주입하였을 때 표면탄성과 가스 센서의 출력 위상변화를 시간에 따라 관찰하여 보았다. 그림에서 보는 바와 같이 모두 가스 주입 스위치를 작동함과 동시에 반응하므로 각 가스 초기 반응하는 시간(response time)이 무척 짧음을 확인 할 수 있었다. 주입된 가스의 농도에 따라 위상변화 크기는 선형적으로 증가하였음을 그림 5의 결과에서 알 수 있다. 에탄올 가스 250 ppm을 주입하였을 때 위상은 2.4°의 변화폭을 보였고, 500 ppm의 에탄올 가스를 주입하였을 때 2.5°, 750 ppm의 가스를 주입하였을 때는 2.6°, 1000 ppm의 경우는 2.9°의 위상변화를 보였다. 가스의 농도가 높아질수록 위상의 변화량도 그만큼 증가하는 것을 보아, 에탄올 가스 분자가 더 많을수록 표면탄성과의 진행에 더 많은 영향을 주어 위상을 변화시키는 것을 알 수 있었다. 그

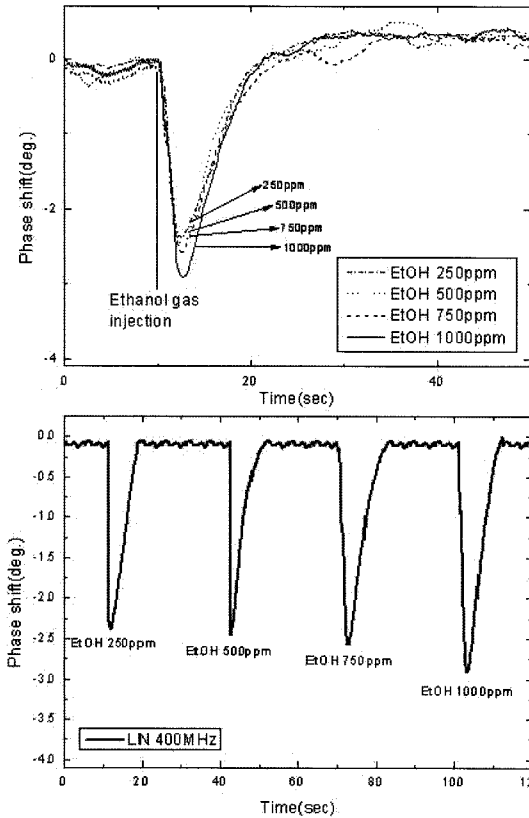


그림 5. 표면탄성과 센서에서의 에탄올 가스의 농도에 따른 출력단의 위상변화
 Fig. 5. A phase change of the output group by the density of ethanol gas with the SAW sensor

리고 표면탄성과 가스 센서에 영향을 준 가스는 흡착 후 바로 탈착되는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 에탄올의 휘발성으로 인해 흡착과 탈착이 매우 신속히 이루어졌기 때문이라 판단된다.

소자에 폴리우레탄 흡착층을 장착한 표면탄성과의 에탄올 가스 감지 특성을 그림 6에 나타내었다. 에탄올 가스를 각각 250, 500, 750, 1000 ppm의 농도로 주입 하였을 때 표면탄성과 가스 센서의 출력 위상변화를 시간에 따라 나타낸 것이다. 그림 6의 결과에서도 폴리우레탄 흡착층이 없는 표면탄성과 센서의 반응 결과와 동일하게 가스 주입 스위치를 작동함과 동시에 반응하였으며 위상변화의 크기도 주입된 가스의 농도에 따라 선형적으로 변화하였음을 볼 수 있었다. 에탄올 가스 250 ppm을 주입하였을 때 센서의 출력단의 위상은 3.5°의 변화를 가졌고, 500 ppm의 에탄올 가스를 주입 하였을 때 3.7°, 750 ppm의 가스를 주입하였을 때는 3.9°, 1000 ppm의 경우는 4.1°의 위상변화를 보였다.

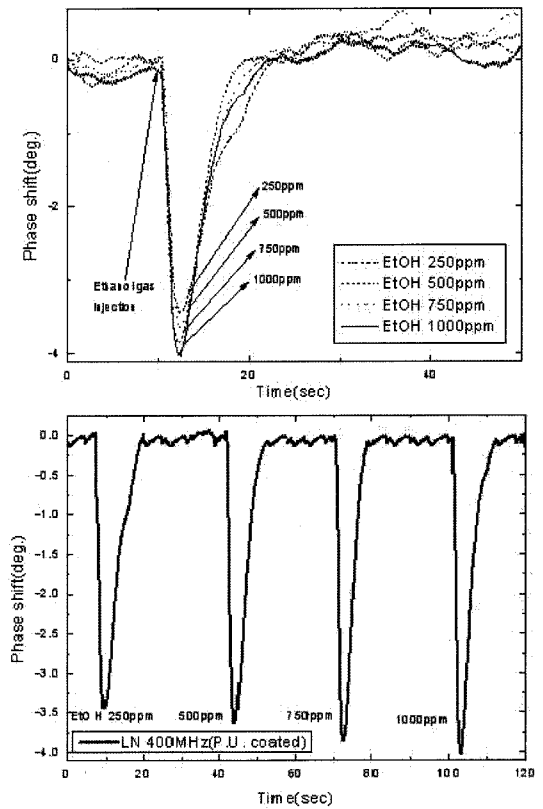


그림 6. 폴리우레탄이 코팅된 표면탄성과 센서에서의 에탄올 가스의 농도에 따른 출력단의 위상변화
 Fig. 6. A phase change of the output group by the density of ethanol gas with the SAW sensor with polyurethane absorption layer

가스의 농도가 높아질 수록 위상의 변화도 선형적 증가하였다.

그림 5와 6의 결과에서 볼 수 있듯이 측정 범위에서 가스의 농도에 따른 위상 변화량은 선형적으로 변화하지만 그래프를 확장 할 경우 0 ppm의 가스에 대해서 위상 변화량이 0이 되지 않음을 알 수 있다. 이는 탄성과 소자의 감지능의 한계가 존재하기 때문으로 여겨진다. 즉, 어느 정도의 농도 이상이 되어야 감지가 가능하기 때문인 결과로 여겨진다.

폴리우레탄 흡착층의 유무에 따른 에탄올 1000 ppm의 동일한 가스농도에 대하여 위상변화 특성을 측정된 결과를 비교해 볼 때 각각 2.9°와 4.1°의 위상 변화를 보여 약 40% 정도 감지능이 향상되었음을 알 수 있다. 에탄올 가스가 폴리우레탄이 코팅되지 않은 리튬니오베이트 소자 표면에 흡착되는 것보다 폴리우레탄이 코팅된 소자에 흡착이 더욱 많아졌음을 알 수 있으며 이는 폴리우레탄이 가지는 고유 성질 중 흡착성에 기인한

것으로 판단된다. 본 연구에서 제작한 표면탄성과 가스 센스 시스템은 에탄올과 같은 휘발성 가스 감지에 효과적이며 폴리우레탄을 흡착층으로 사용하면 에탄올에 대한 감응성이 좀 더 증가됨을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리우레탄 흡착층을 코팅한 표면탄성과 가스 센서의 에탄올 가스에 대한 위상변화 특성을 관찰하였다. 폴리머 물질인 폴리우레탄을 가스 흡착층으로 코팅함으로써 에탄올 가스에 대한 감도는 약 40% 정도 증가 시킬 수 있었다. 이러한 감응성 증가는 폴리우레탄이 가지는 고유의 흡착성에 기인한 것으로 판단된다. 좀 더 명확한 흡착 메커니즘을 알아내기 위해서는 본 시험에 사용한 에탄올 이외에 아세톤, 메탄올 등 다양한 종류의 가스에 대한 감응 특성 분석이 요구되고 있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 핵심기술 연구개발 사업으로 지원되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

[1] L. Rayleigh, Proc. London Math. Soc. 7, 4, 1985.
 [2] J-S Kim, Y-C Jung, C-Y Kang, D-Y Kim, C-W Nam, and S-J Yoon, "Surface acoustic wave gas sensors by utilizing the phase change", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 14, no. 3, pp. 186-190, 2005.
 [3] S. Bender, F. L. Dickert, W. Mokwa, and P. Pachatz, "Investigation on temperature controlled monolithic

integrated surface acoustic wave gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 93, pp. 164-168, 2003.
 [4] Y. J. Lee, H. B. Kim, Y. R. Roh, H. M. Cho, and S. Baik, "Development of a SAW gas sensor for monitoring SO₂ gas", *Sensors and Actuators A*, vol. 64, pp. 173-178, 1998.
 [5] R. Andrew McGill, Douglas B. Chrisey et al, "Performance of optimization of surface acoustic wave chemical sensors", *IEEE International Frequency Control Symposium*, pp. 140-146, 1997.
 [6] F. Bender, N. Barie, G. Romoudis, A. Voigt, and M. Rapp, "Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring", *Sensors and Actuators B*, vol. 93, pp. 135-141, 2003.
 [7] B-K Yoo, Y-W Park, C-Y Kang, S-J Yoon, and J-S Kim, "Surface acoustic wave sensors to detect volatile gases by measuring output phase shift", *J. of electroceramics*, vol. 17, no. 2/4, pp. 1013-1017, 2006.
 [8] I. D. Avramov, S. Kurosawa, M. Rapp, P. Krawczak, and E. I. Radeva, "Investigations on plasma-polymer-coated SAW and STW resonators for chemical gas-sensing applications", *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, vol. 49, no. 4, pt. 2, pp. 827-837, 2001.
 [9] B-K Yoo, Y-W Park, C-Y Kang, S-J Yoon, D. J. Choi, and J-S Kim, "Surface acoustic wave gas sensors by assembling gas chromatography column", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 16, no. 1, pp. 39-43, 2007.
 [10] R. G. Kryshtal and A. V. Medved, "Sensors based on saw resonator with 'nontraditional formats' of output signal", *J. of electroceramics*, vol. 17, no. 2/4, pp.987-993, 2006.



유 범 근

- 2005년 수원대학교 공과대학 전자재료공학과 졸업(공학사)
- 2005년~현재 연세대학교 공과대학 신소재공학과 석사과정, 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 학생연구원
- 주관심분야 : 가스센서



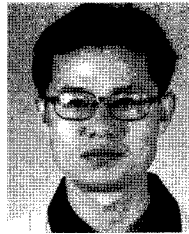
박 용 욱

- 1989년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학사)
- 1991년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학석사)
- 1999년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학박사)
- 2003년~2005년 미국 Cornell University Post-doc.
- 2000년~현재 남서울대학교 전자공학과 교수
- 주관심분야 : 가스센서, 압전 디바이스



최 두 진

- 1979년 연세대학교 공과대학 요업공학과 졸업(공학사)
- 1986년 Material Science & Engineering, University of Washington, USA(Ph.D.)
- 1986년~1987년 Research Associate, University of Washington, USA, Post-doc.
- 1987년~1992년 한국과학기술원 선임연구원
- 1998년~1999년 Visiting Professor, North Carolina State University, USA
- 2005년~2006년 Visiting Professor, University of Oregon, USA
- 1998년~현재 연세대학교 신소재공학과 교수
- 주관심분야 : CVD SiC 코팅, High-k gate material, PRAM, CVD SiC whisker, 핵연료용 TRISO 코팅



김 진 상

- 1986년 서울대학교 공과대학 무기재료공학과 졸업(공학사)
- 1988년 서울대학교 공과대학 무기재료공학과 졸업(공학석사)
- 1997년 서울대학교 공과대학 재료공학과 졸업(공학박사)
- 1998년~1999년 일본 이화학연구소 반도체공학연구소 객원연구원
- 현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 책임연구원
- 주관심분야 : II-VI 화합물 반도체, 에피박막 성장, 적외선 센서, 가스센서, 열전 재료



윤 석 진

- 1983년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학사)
- 1985년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학석사)
- 1992년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학박사)
- 1992년~현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 책임연구원
- 2001년~현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 센터장
- 주관심분야 : 액츄에이터, 고주파 유전체



김 현 재

- 1975년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학사)
- 1977년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학석사)
- 1985년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학박사)
- 1985년~현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 책임연구원
- 주관심분야 : 고주파 유전체, 압전 세라믹 관련 분야