

가스 크로마토그래피를 부착한 표면탄성과 가스 센서

유범근^{*,***} · 박용욱^{**} · 강종윤^{*} · 윤석진^{*} · 최두진^{***} · 김진상^{*†}

Surface acoustic wave gas sensors by assembling gas chromatography column

Beom-Keun Yoo^{*,***}, Yong-Wook Park^{**}, Chong-Yun Kang^{*},
Seok-Jin Yoon^{*}, Doo Jin Choi^{***}, and Jin-Sang Kim^{*†}

Abstract

This paper presents characteristics of surface acoustic wave (SAW) gas sensor for detecting volatile gases such as acetone, methanol, and ethanol by measuring phase shift of output signal. A delay-line by combining with a center frequency of 200 MHz was fabricated on S-T Quartz substrates. Using gas chromatography column, the selectivity of the SAW gas sensor were introduced. Experimental results, which show the phase change of output signal under the absorption of volatile gas on sensor surface, were presented. This SAW gas sensor system may be well suited for a high performance electronic nose system.

Key Words : SAW, quartz, gas chromatography column, gas sensor, phase shift, electronic nose

1. 서 론

가스센서는 인간의 오감 중 후각기능을 대신하는 것으로 환경 모니터링, 의약품, 산업용 등 다양한 분야에서 널리 응용되고 있다. 가스센서에 대한 연구는 오래 전부터 이루어져 왔으며 다양한 종류의 가스센서가 실용화되어 있다. 다양한 종류의 가스 중에서 VOC(volatile organic compounds) 가스는 각종 실험에 사용되는 유기용제(에탄올, 메탄올, 아세톤 등)뿐 아니라 석유 화학 산업에서 발생하는 탄화수소계 화합물로 대기 환경 공해물질로 규제 대상이 되고 있다. 통상 가스 센서의 검출원리는 소자의 표면에 검출대상 가스가 흡착됨으로 유발되는 화학적, 물리적 변화를 전기신호로 변환하는 것으로 검출 원리에 따라 반도체형, 고체 전해질형, 전기 화학형, 접촉 연소형 등으로 구분되어지고 있다. 근래에 들어서는 1 pico gram의 매우 고감도 감지능

을 구현 할 수 있는 표면탄성과(surface acoustic wave : SAW)를 이용한 다양한 가스 센서가 연구 개발되고 있다^[1-6]. 표면탄성과 가스센서의 동작원리는 검출대상 가스가 압전 소자에 흡착되어 나타나는 미세 질량변화로 인해 표면탄성과의 진행이 방해받게 되고 이로 인하여 유발되는 중심 주파수의 변화를 감지하는 것이다^[5,6]. 따라서 여타의 가스센서와는 달리 주파수 변환회로를 구현 하여야 하는 장치상 단점이 있으나 감지능 측면에서는 매우 우수한 특성을 갖는다. 또한 전자산업의 발달로 표면탄성과를 이용한 센서 어레이 구조를 갖는 센서시스템을 개발하여 여러 혼합된 가스를 구분하고 정량 할 수 있는 전자코(electronic nose) 센서 시스템에 대한 연구개발이 매우 활발하게 진행되고 있다^[3,7,8]. 기존의 탄성표면파 가스 센서의 경우 어떤 특정가스를 감지, 정량하기 위해서는 특정가스에 대한 선택성이 있는 흡착물질을 증착하고, 여러 개의 센서를 조합한 어레이를 사용하여 각 개별소자가 반응하는 응답패턴으로부터 특정가스의 존재여부를 인식함과 동시에 정량할 수 있다^[7]. 그러나 이와 같은 방법은 다수의 센서 소자가 필요하며 특정가스의 응답특성에 대한 데이터베이스를 확보하여야 한다. 그리고 흡착물질로 대부분 폴리머 계열 물질을 사용하기 때문에 일정시간 사용 후 피

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

**남서울대학교 전자공학과 (Namseoul University)

***연세대학교 신소재공학과 (Yonsei University)

†Corresponding author: jskim@kist.re.kr

(Received : November 8, 2006, Accepted : December 1, 2006)

로 및 노화 현상이 일어나는 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 압전 소자에서 가스 흡착에 따른 출력단의 위상변위로부터 특정 가스 존재여부를 인식할 수 있는 SAW 센서에 가스 크로마토그래피(gas chromatography : GC) 컬럼을 추가하여 혼합된 가스에서 특정가스를 구분해 낼 수 있는 표면탄성과 가스센서 시스템을 제작 하였다. 일차적으로 GC 컬럼에서 가스가 분리되고, 이렇게 분리된 가스를 SAW 센서로 검출하므로 선택성을 부여하고자 하였다⁸⁾. 또한 표면탄성과 소자를 제작하기 위해 온도변화에 덜 민감한 석영 기판을 사용함으로써 온도에 의해 유발되는 출력신호의 변화를 최소화하고자 하였다^{9,10)}.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 표면탄성과 센서를 제작하기 위하여 온도 특성이 우수한 42° ST-cut(Standard-cut) 석영(quartz) 단결정 기판을 사용하였다. 중심주파수 200 MHz의 표면탄성과 지연선(delay line)을 설계 제작하였으며 제작된 석영 표면탄성과 압전소자는 그림 1과 같다. 우수한 출력 파형 특성을 위하여 전극들 간의 반사를 최소화 할 수 있는 double electrode IDT(inter-digital transducer)방식을 사용하였다. 입력 IDT는 36쌍, 출력단은 24쌍이었으며 지연거리는 2.5 mm, 전극 선폭 및 갭은 각각 $2 \mu\text{m}$, Aperture는 1.3 mm로 제작하였다.

IDT를 제작하기 위해 전극 물질로 알루미늄을 RF 스퍼터링 법으로 석영 기판 위에 3000 Å의 두께로 증착한 후 사진식각 공정 및 습식식각법으로 SAW 센서를 제작하였다. 센서 제작 시 표면탄성과의 전파방향은

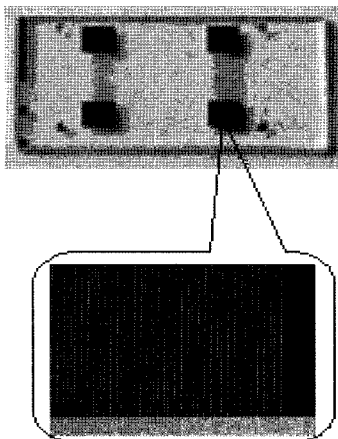


그림 1. 표면탄성과 센서
Fig. 1. SAW sensor.

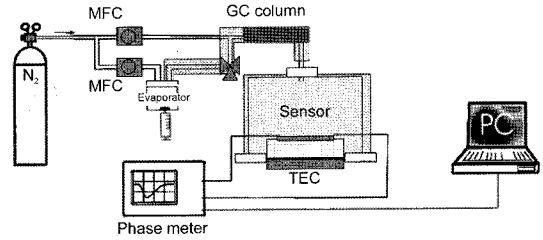


그림 2. 제작된 SAW 센서 측정시스템
Fig. 2. Experimental setup for testing the SAW sensors.

석영 기판의 x 축과 평행하게 하였다.

제작된 가스센서의 특성 평가를 위해 Supelco사의 3% OV-1 on Chromosorb WHP GC 컬럼(길이 30 cm)이 부착된 그림 2와 같은 SAW 센서 측정시스템을 사용하여 휘발성 가스 감지 특성을 측정하였다. 측정 시 온도 변화에 따른 SAW 센서의 특성 변화를 제어하기 위해 온도를 정밀하게 제어할 수 있는 열전냉각 소자 위에 센서를 위치시켜 측정하였다. 측정가스를 챔버로 이동시키기 위해 질소가스를 이송가스로 사용하였으며 유량 조절기(mass flow controller)로 50 sccm의 유량으로 일정하게 흘려주었다. GC 컬럼 및 가스 주입라인은 히터를 사용하여 70°C 로 유지시킴으로 감지하고자 하는 물질이 충분히 증발 할 수 있는 환경을 조성하였다.

본 연구에 사용된 측정 시스템에서 메탈 하우스의 부피는 약 6 cm^3 였고 HP사의 8753ES 네트워크 어널라이저를 사용하여 제작된 센서의 동작특성 및 시간에 따른 S_{21} 위상변화를 측정 분석하였다.

3. 실험 결과

그림 3은 제작된 SAW 센서의 주파수 응답특성을 보여주고 있다. 측정된 결과에서 제작된 센서의 중심주파수 및 삽입손실은 각각 198 MHz 및 32.5 dB였다. 측정된 중심주파수는 설계된 중심주파수 200 MHz 보다 약간 감소한 특성을 보이나 설계된 값과 거의 일치하는 것을 보여준다. 삽입손실은 32.5 dB로 다소 큰 손실 값을 가지나 이는 본 실험에서 사용한 ST-cut 석영 단결정 기판의 낮은 기계적 품질 계수 및 메탈하우스의 전기적 신호 연결을 위해 사용되는 전극의 길이가 증가하여 발생하는 결과로 여겨진다. 또한 설계된 중심주파수와 제작된 센서의 중심주파수의 변화 및 측정대역에 발생한 작은 리플파형은 표면탄성과 센서 제작공정에서 발생하는 선폭의 불균일성 때문에 발생한 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 표면탄성과 디바이스를 가스센서용으로 사용하기 때문에 다소 높은 삽입손

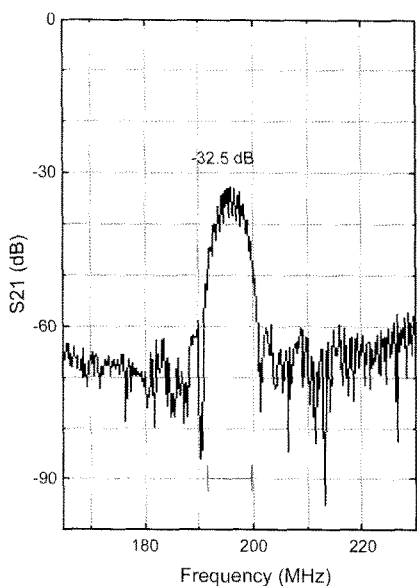


그림 3. Quartz 기판위에 제작된 SAW 센서의 주파수 응답 특성

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

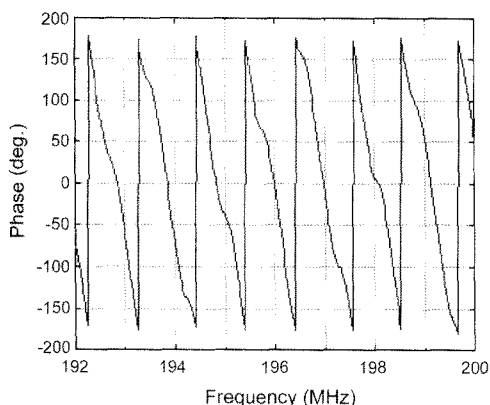


그림 4. Quartz 기판위에 제작된 SAW 센서의 주파수에 따른 위상변화

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

실이나 작은 리플이 휘발성 가스 감지 특성에 큰 영향을 주지 않을 것으로 판단된다.

그림 4의 결과는 석영 기판위에 제작된 SAW 센서의 주파수에 따른 S_{21} 의 위상변화를 보여주고 있다.

위상변화 특성이 센서의 통과대역 주파수에서 주파수의 변화에 따라 위상이 선형적으로 변화하는 것을 보여준다. 따라서 이와 같은 위상변화 특성을 바탕으로

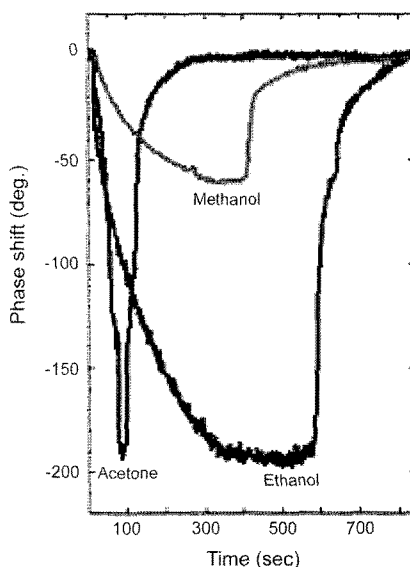


그림 5. GC 컬럼을 통과한 각 Gas의 주입량에 따른 출력단의 위상변화

Fig. 5. Measured response of the sensor to gas by GC column.

통과대역 주파수에서 위상의 변화가 가장 크게 일어날 수 있는 위상 90°에 해당하는 주파수 195.6 MHz를 선택하여 아세톤(CH_3COCH_3), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 메탄올(CH_3OH) 및 혼합된 가스를 주입하였을 때 나타나는 위상변화 특성을 관찰하였다.

그림 5는 그림 1의 측정시스템에서 마이크로 주사기를 사용하여 아세톤, 에탄올 및 메탄올 각각 10 μl 주입하였을 때 표면탄성과센서의 출력 위상변화를 시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 각 가스 초기 반응하는 시간(response time)은 10여초 정도로 비슷했다. 그러나 GC 컬럼을 통하여 주입된 혼합 가스의 위상변화 크기 및 모양은 가스마다 서로 다르게 나타나고 있음을 확인 할 수 있다.

본 연구에서 사용한 세 가지 물질을 각각 10 μl 주입하였을 때 센서의 출력단에서의 최대 위상변화 값은 아세톤은 90초에 195°, 메탄올은 300초에 65°, 에탄올은 400초에 200°의 변화를 보여 에탄올의 경우가 가장 감도가 좋게 나타났다. 이러한 결과는 각각의 휘발성 물질의 평형증기압에 크게 의존하는 것으로 여겨진다. 20°C에서 아세톤, 메탄올, 에탄올의 평형증기압은 180, 97.2 및 40 Torr로 알려져 있다. 아세톤의 경우 높은 평형 증기압으로 인해 센서의 표면에 흡착 및 탈착이 여타 물질에 비하여 매우 빨리 일어난 것으로 판단되며 또한 흡착량도 작은 것으로 여겨진다. 반면 메탄

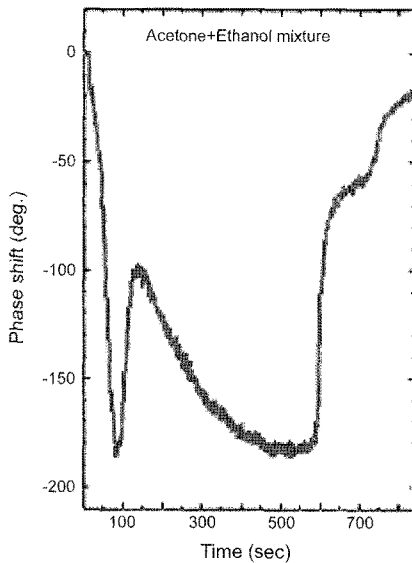


그림 6. 아세톤 및 에탄올 주입량에 따른 출력단의 위상변화
Fig. 6. Measured response of the sensor to acetone and ethanol.

올 및 에탄올의 경우 낮은 평형증기압으로 인해 흡착 및 탈착이 매우 서서히 일어나며 메탄올보다 에탄올의 평형증기압이 낮아 가장 늦게 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 GC 컬럼을 통과한 각 휘발성가스의 위상반응 특성이 반응시간 및 위상변화값이 다른 특성을 가져 본 표면탄성과 가스센서는 다양한 휘발성 가스를 검출할 수 있음을 알 수 있다.

그림 6은 아세톤과 에탄올을 50:50의 비율로 섞은 후 증발기를 통하여 10 μ l 주입하였을 때 SAW 센서 출력단에서의 위상변화를 보여주고 있다.

이 결과에서 보여주듯이 아세톤과 에탄올이 혼합하여 존재하는 휘발성 가스도 반응시간 90초에서 위상변화 190°, 400초에 195°의 두 부분에서 위상변화를 나타내었다. 그림 5의 결과와 비교하여 볼 때 아세톤과 에탄올의 위상변화 그래프를 합쳐 놓은 것과 거의 흡사한 형태의 위상변화 특성을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서 제작한 SAW 센스 시스템으로 아세톤과 에탄올이 혼합된 가스에서 각각의 성분을 분리할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 표면탄성과 센서 즉, 가스 흡착에 따른 중심주파수 이동을 감지하는 것과는 달리 GC 컬럼을 추가하여 출력단의 위상변화를 관찰함으로써 휘

발성 가스인 아세톤(CH_3COCH_3), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 메탄올(CH_3OH) 및 혼합된 분석 가스의 흡착 유무를 감지하는 센서를 제작 하였다. GC 컬럼을 이용하여 선택성을 부여 하였으며, 감도면에서도 우수한 감지특성을 보였다. 센서 내에 특정물질을 감지할 수 있는 흡착물질이 존재하지 않아 궁극적으로 센서의 노화 등의 문제가 발생할 가능성이 없다. 또한 다양한 가스 감지를 위하여 다수의 센서 어레이를 구성하여 특정 가스의 존재나 그 양을 감지·정량할 수 있던 기존의 복합가스 측정 시스템과는 달리 GC 컬럼을 사용한 복합가스 검출 센서 시스템으로도 충분히 대체 가능할 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 핵심기술 연구개발 사업으로 지원되었으며 이에 감사를 드리며, 저자 박용욱은 2003년도 한국과학재단 해외 post-doc 연구지원으로 본 연구를 수행하여 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 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.
- [2] 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.
- [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 SO_2 gas", *Sensors and Actuators A*, vol. 64, pp. 173-178, 1998.
- [5] 전춘배, 박효덕, 최동환, 이덕동, "SAW 가스센서의 제작 및 특성", *센서학회지*, 제3권, 제1호, pp. 40-45, 1994.
- [6] 이찬우, 노용래, 정종식, 백성기, "SOx 가스감지용 SAW 가스 센서 개발", *센서학회지*, 제5권, 제3호, pp. 41-48, 1996.
- [7] 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.

- [8] 노봉수, 오세연, "GC/SAW를 바탕으로 한 전자코 응용", *Food Science and Industry*, vol. 35, no. 3, September, pp. 50-57, 2002.
- [9] M. B. Schultz, B. J. Matzinger, and M. G. Holland, "Temperature dependence of surface acoustic wave

velocity quartz", *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 7, pp. 2755-2765, 1970.

- [10] S. Ballandras and E. Bigler, "Doubly rotated SAW quartz cuts with low sensitivity to stress and temperature effects exhibiting a power flow angle close to zero", *J.A.S.A.*, vol. 95, no. 3, pp. 1390-1395, 1994.

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

강 종 윤



- 1993년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학사)
- 1995년 연세대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학석사)
- 2000년 연세대학교 공과대학 전기컴퓨터공학과 졸업(공학박사)
- 2002년~2004년 영국 University of Birmingham, EDT group, Post-doc.
- 현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 선임연구원
- 주관심분야 : 압전 액츄에이터, 마이크로파 소자, 마이크로파 강유전체, 가스센서

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
- 2001~현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 센터장
- 주관심분야 : 액츄에이터, 고주파 유전체

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 반도체공학연구실 객원연구원
- 현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 책임연구원
- 주관심분야 : II-VI 화합물 반도체, 에피박막 성장, 적외선 센서, 가스센서, 열전 재료