

631.3-19  
L293 L

최      중  
연구보고서

**농업 시설의 환경 계측을 위한 박막형 가스 센서와  
현장 적용 기술 개발**

Development of thin-film gas sensor for agricultural  
environmental monitoring and its field test

연구기관

동양물산기업주식회사  
동양중앙기술연구소

농 립 부



## 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “농업환경 계측을 위한 박막형 가스 센서와 현장 적용 기술 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001년 11월 19일

주관연구기관명 : 동양물산기업(주) 중앙기술연구소

총괄연구책임자 : 남 상 일

세부연구책임자 : 최 용 삼

연 구 원 : 성 정 훈

연 구 원 : 김 창 일

협동연구기관명 : 농업기계화연구소

협동연구책임자 : 최 규 흥

# 여 백

## 요 약 문

### I. 제목

농업 시설의 환경 계측을 위한 박막형 가스 센서와 현장 적용 기술 개발

### II. 연구개발의 목적 및 중요성

인간생활이나 산업활동에서와 마찬가지로 농업생산과정에서도 수많은 유무해 가스가 발생된다. 가스가 발생하는 경우는 가축의 호흡, 가축 배설물의 분해, 짚이나 톱밥 등 농업 부산물의 부숙, 청과물의 성숙이나 부패 등이며, 발생하는 가스의 종류는 에틸렌가스, 탄산가스에서부터 메탄가스, 암모니아가스, 황화수소 등 악취에 이르기까지 매우 다양하다. 이러한 배출가스의 성분과 농도는 축사 내부의 환경상태, 축분의 부패정도, 청과물의 성숙도등을 간접적으로 파악해낼 수 있다는 점에서 높은 관심의 대상이 되어왔다.

암모니아는 동물의 신진대사가 만들어내는 냄새나는 가스중의 하나이다. 분비물에 들어있는 질소는 주로 암모니아와 유기질소의 형태로 존재하고 유기물은 박테리아에 의해 질산암모니아로 감성(感成)되어 변화되며, 그 결과 동물이 배설한 질소의 거의 대부분은 암모니아 가스로 휘발하고, 휘발된 암모니아는 공기중에서 다양한 산화체에 의해 산화되며, 산성비의 주범으로 널리 알려진 질소 산화물을 만든다. 오늘날 세계 도처에서 암모니아 방출을 엄격하게 제한하고 있는 것도 이러한 문제점들 때문이다.

황화수소 및 메틸메르캅탄 등을 포함한 휘발성 황화물계 가스들은 극소량으로도 악취를 느끼게 하며, 독성을 발하는 유독 가스이다. 일례로, 축사에서 발생하는 가스에서, 악취 감도 하한값이 가장 낮은 10가지 화합물 중 6가지 화합물은 황을 포함하고 있다. 이중 황화 수소는 가축의 뇨에서 발생하는 가스로, 독성이 매우 강하고, 악취가 심한 가스로 알려져 있다.

이러한 암모니아, 황화수소와 같은 악취분석법으로는 크게 관능측정법과 화학성분 분석법으로 구분되고, 화학성분분석법은 가스크로마토그래피(Gas Chromatography);

GC)법, 흡광광도분석법, 검지관측정법으로 대별된다. 하지만, 이러한 분석법은 농업 현장에 적용하기에는 많은 시간과 노력과 비용이 소모되거나, 비용 대비 효용성이 낮고, 현실적으로 그 응용에 한계가 있어왔다.

따라서, 본 과제에서는 농업시설 내부환경을 분석하여 주요 가스인자를 발굴하고, 농업 환경에서 발생하는 암모니아와 황화수소의 농도를 현장에서 정밀하게 측정할 수 있는 경제적인 가스 센서 및 검지 시스템을 개발하여, 농업현장에 적용 및 성능평가를 통하여 실용화기술을 개발하고자 하였다. 구체적으로는 1) 국내 표준규격의 돈사 내부에서 포집한 가스를 가스 크로마토그래피로 정성적·정량적으로 분석하여 주요 가스인자를 발굴하고, 2) 1)항의 결과에 기초하여, 농업 현장에서 정밀하게 측정할 수 있는 경제적인 휴대형 가스 센서 소자 및 검지 시스템을 설계, 제작하여 가스센서의 특성을 규명하고, 3) 개발된 가스 센서 및 검지 시스템을 농가현장에 적용, 성능평가를 통하여 관련 실용화기술을 개발하는 것을 목적으로 하였다.

### Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

가스 센서 개발을 위해서는 기존의 가스 센서, 특히 암모니아 센서의 경우, 습식 전기화학식 센서가 갖는 단점을 극복하고, 반도체식 센서가 갖는 장점을 살리기 위해, 이온빔을 이용한 다양한 산화물 검지 박막을 개발하고자 하였으며, 촉매와의 조합 및 촉매 분포 등을 정밀하게 분석하고 제어하여, 보다 향상된 특성의 반도체식 박막 센서를 개발하고자 하였다. 한편, 개발된 센서 재료의 소자화 공정 개발을 위해, 다양한 크기의 기판이 사용되었고, 히터, 전극 등의 적층 기술과 이를 연결하고 패키징화하는 공정 기술이 연구되었다.

이러한 센서의 농업 환경 적용을 위해서, 대상 가스의 유무 및 개략적인 농도 정보를 얻을 수 있는 휴대형 가스 검지기를 개발하고자 하였고, 또한 보다 정밀한 농도 계측 및 환경 제어를 위한 탁상형 가스 계측기 개발을 병행하여 추진하였다. 또한, 황화수소 센서의 경우에는 기존에 개발된 본 주관기관에서 확보 중인 기술을 활용하여, 보다 용이하게 농업용 환경 센서 사양으로 개발하고자 하였으며, 이 센서 또한 휴대형 검지기 및 탁상형 계측 시스템으로 개발을 시도하였다.

한편, 그 동안 국내에서 수행된 축사내부 환경 및 유해가스측정은 특정 또는 임의 시간대에 그것도 온습도계, 가스검지관법 등을 이용하여 개별적으로 측정하였고, 출입문이나 측창의 개폐여부, 낮과 밤의 변화가 심한 일일환경변화 등을 감안한 연속적인 측정이 이루어지지 못하여 왔다. 따라서, 본 과제에서는 위와 같은 이러한 문제점을 극복하고, 축사의 환경을 종합적이고 연속적으로 측정하기 위해, 그 구체적인 목적을 다음과 같이 하였다.

첫째, 비육돈사의 환경인자(온도, 습도, 탄산가스, 암모니아, 황화수소)를 연속적으로 측정할 수 있는 축사 실시간 계측시스템을 개발하고,

둘째, 축사 계측시스템을 이용하여 공시축사(슬러리돈사, 스크레퍼돈사)에 설치하여 여러 환경인자를 동시에 실시간으로 측정하며,

셋째, 현재 돼지 사육 과정에서 가장 큰 문제가 되고있는 암모니아 가스농도를 공시축사에서 가스를 포집하여 실험실에서 악취공정분석법에 따라 정량분석 함으로써 암모니아 및 황화수소 가스 센서 및 검지 시스템 개발 및 향후 환경 제어 시스템을 위한 기초자료를 도출하고자 하였다.

#### IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

##### 가. 센서 개발

암모니아 센서 개발을 위해 다양한 문헌 고찰 결과를 토대로 센서 검지 물질로  $WO_3$ 를 선정하였고,  $WO_3$ 의 제작 조건별 특성과 두께별 특성을 조사하였다. 또한  $WO_3$ 의 최적 조건에 대해 다양한 촉매층을 형성하여 그 특성을 조사하였다. 또한 열처리가 센서의 반응 특성 및 기계적인 안정성이 큰 영향을 미치기 때문에 다양한 조건에서 열처리를 하였다.

암모니아 가스를 검출하기 위한  $WO_3$ 의 두께는 1000Å이 가장 적당하였으며, 이  $WO_3$  검지 물질위에 Pt와 Au를 이용하여 촉매층을 형성하였다. Pt는 전자빔 증발법으로, Au는 스퍼터링을 이용하여 최적의 두께로 형성하기 위해 정밀 제어를 통해 형성하였다. 600℃의 온도에서 열처리 시간은 5시간으로 하였고, 승온 온도와 하강 온도는 모두 5℃/min로 맞추었으며, 공기중에서 열처리를 행하였다.

이렇게 제작된 센서 중에서,  $WO_3$ 에 Pt를 적당한 두께로 증착한 센서가 암모니아 가스에 대해 우수한 감응 특성을 보였다. 즉,  $WO_3$ 의 증착 두께는 1000Å로 하고 Pt 촉매층은 전자빔 증발 장치를 이용하여 12Å으로 증착하였을 때 가장 우수한 반응 특성을 보였다. 특성 조사 결과, 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성은 230이상으로 아주 높았으며 10ppm의 저농도에 대해서도 5이상의 감도를 보였다. 또한 각 농도별 감도 특성이 뚜렷이 구별되어 농도별 변별력이 충분히 있음을 보였다. 실제 시스템에의 응용을 위한 반응 특성 및 회복 특성 또한 좋았으며 특히 회복 특성이 30초 이내로 빠른 특성을 보였고, 황화수소 가스에 대해서 반응을 하지 않는 선택성을 가져 센서 시스템으로의 응용이 가능성이 확인되었으며, 안정된 센서 출력 특성을 보여주었다

황화수소 센서는 0.1ppm이하의 희박농도에 대해서도 아주 높은 감도 특성을 보였으며 각 농도별 측정 결과 농도별 감도 특성이 뚜렷이 구별되는 변별력을 보였고 다른 가스에 대해 반응하지 않는 좋은 선택성을 보였다.  $SnO_2$  및  $CuO$ 의 구조적 특성으로 인해 저농도의 황화수소에 대해 좋은 감도 특성과 감응 특성을 보였으며, 다른 가스에 대한 선택성 또한 높게 나타났다. 즉, 가장 반응성이 좋은 것으로 알려진 수소 가스에 대해 반응이 없으며, 탄화수소 계열 가스와 일산화탄소에 대해서도 전혀 반응을 하지 않는 선택성을 부여함으로써, 이 센서를 이용하여 검지 시스템을 만들 경우 충분한 선택성과 성능의 안정성을 기대할 수 있게 되었다.

#### 나. 휴대형 검지 시스템 및 탁상형 가스 검지 시스템 개발

휴대형 검지 시스템은 연산증폭기(Op-Amp, Operational Amplifier)와 마이크로 프로세서( $\mu P$ , Microprocessor)를 이용하였으며, 발광 다이오드(LED, Light Emitted Diode)로 출력을 표시하거나 FND(7-segment LED display)를 이용하여 출력값을 디지털로 나타내도록 제작하였다. 탁상형 검지 시스템은 액정표시기(LCD, Liquid Crystal Display)를 이용하여 출력값을 디지털로 나타내도록 하였으며, 고급 마이크로 프로세서를 이용하여 센서 자체의 초기값의 변화에 상관없이 안정된 출력을 얻을 수 있도록 시스템을 제작하였다.

이러한 휴대형 검지 시스템을 이용하여 돈사내의 대표적인 악취가스인 암모니아 가스와 황화수소 가스의 존재 유무를 확인한 후, 돈사내의 가스량을 측정하기 위해



본 과제에서 개발한 탁상형 검지 시스템을 이용하여 측정하였고, 그 결과를 다양한 기기 분석 및 현장 분석 방법으로 측정한 결과와 비교하여, 그 신뢰성을 검증하였다.

#### 다. 돈사내 유해가스 성분 및 농도 측정

농업 환경 계측 대상으로 삼은 돈사 내부의 유해 가스의 성분과 농도를 분석하기 위해 다음과 같은 연구를 수행하였다.

1) 돈사내부의 온도, 습도, 이산화탄소, 암모니아, 황화수소 등 환경변화를 연속적, 실시간 측정이 가능한 환경계측시스템을 개발하여 슬러리 돈사와 스크레퍼 돈사에 설치하여 시험하였다.

2) 암모니아 가스농도는 슬러리 돈사의 경우 21~39ppm으로 매우 높은 가스농도를 나타냈고, 출입문을 열어놓는 낮에도 크게 떨어지지 않았다. 그러나 스크레퍼 돈사에서는 야간(19:00~08:00)에 20~29ppm까지 높게 올라갔지만, 문을 열어놓는 08:00이후 급격히 떨어지고, 10:00~18:00에는 10ppm 이하를 나타냈다.

3) 온도는 슬러리 돈사의 경우 야간에 14~17℃로 돼지 사육 적정온도인 17℃ 이하였고, 그 이외의 시간대에는 18~21℃를 유지하였다. 스크레퍼 돈사의 온도는 04:00~09:00에 21~22℃, 주간에는 돈사 내부의 온도가 최고 30℃까지 상승하였다.

4) 상대습도는 슬러리 돈사에서 주간에 50~56%RH, 야간에 57~63%RH인 반면에, 스크레퍼 돈사의 경우 각각 31~50%RH와 40~55%RH로, 슬러리 돈사가 스크레퍼 돈사보다 높게 나타났다.

5) 대기오염공정시험법(인도페놀법)에 의해 분석된 암모니아 가스 농도는 공시로 사용된 슬러리 돈사와 스크레퍼 돈사 모두에서 돈사의 중앙이나 출·입구, 즉 돈사의 위치에는 뚜렷한 경향을 나타내지 않았으나, 돈사 바닥보다는 사람의 코 높이(140cm)에서 높게 나타났다.

6) 분진농도는 17~42ppm이었고, 돈사의 형식, 위치 및 높이에 유의차를 보이지 않았다.

#### 라. 본 과제의 가스 검지 시스템을 이용한 돈사내 가스 분석 결과

본 과제에서 제작한 암모니아 검지 시스템과 황화수소 검지 시스템은 다른 가스에

반응하지 않는 우수한 선택성을 가지고 있기 때문에 가스 분석기와 e-Olfactory를 동시에 이용하여 황화수소 가스 농도와 암모니아 가스 농도 측정을 동시에 수행하였다.

탁상형 계측 시스템으로 현장에서 실험을 실시한 결과, 가스 검지관법으로 측정한 결과와 가스 분석기의 측정 결과가 비슷한 범위의 암모니아 농도를 측정하였고 그 경향 또한 유사하게 나타났다. 한편, 돈사내의 황화수소의 농도는 거의 검출되지 않았고 이는 돈사내의 악취 가스 중 많은 부분이 암모니아에 의한 것이며 황화수소 가스에 대한 영향은 거의 없다는 본 과제 의 돈사내 유해 가스분석 결과와도 일치하였다.

#### 다. 활용에 대한 건의

본 과제의 수행으로 현재까지 개발된 센서보다, 탁월한 감도 및 선택성을 갖는 우수한 반도체식 암모니아 및 황화수소 센서가 개발된 것으로 사료된다. 또한, 실험실 내부에서 표준 가스를 이용한 결과, 매우 안정하고 재현성있게 동작하는 새로운 가스 분석 시스템을 개발한 것으로 평가되었다. 하지만, 현장 평가 실험에서 황화수소는 검출되지 않아서 검증을 제한하는 요인이 되었으며, 암모니아 센서는 정성적으로는 그 가능성을 확인할 수 있었으나, 정량적인 평가는 미흡하였다. 그 이유로는 현장에서 신속하게 암모니아의 농도를 연속적으로 비교측정할 적절한 분석 방법이 없다는 점과 본 과제에서 개발된 사양에는 연속운전을 위한 데이터 저장 및 입출력 시스템과 자동 운전 시스템이 부족하다는 점을 들 수 있다. 따라서, 향후 남은 과제로는, 추가 실험을 통하여 장기간에 걸쳐 연속적으로 더 많은 측정을 시도하고 그 결과를 분석하여 본 과제에서 개발된 시스템에 대한 정량적인 평가가 우선 이루어져야 할 것으로 판단된다.

한편, 본 과제를 수행하면서, 현장 적용 실험은 여러 가지 현장 여건 상 (구제역 발병, 광우병 파동 등) 한 곳의 돈사로 국한되었다. 그러나, 돈사 이외에도 다양한 암모니아 및 황화수소 발생 지역, 예를 들면, 계사나 퇴비화 사업장 등에서는 본 과제에서 개발된 암모니아 가스 분석기의 사용이 가능할 것으로 예상된다.

또한, 보다 적극적인 활용을 위해서는 본 과제에서 개발된 가스 분석기와 연동시켜, 적극적으로 농업 현장을 제어할 수 있는 환경 제어 시스템으로의 발전이 시급하다고 판단된다. 이러한 환경 제어 시스템이 개발되면, 무창화 등 선진화 되어가는 농

업 환경 개선 및 발전에 일조할 것으로 판단된다.

장기적인 안목에서는, 보다 편리한 다목적 시스템을 위해서는 암모니아와 황화수소 센서, 그리고 수소 센서 등을 동시에 내장하고, 함께 출력할 수 있는 다목적의 농업용 전자코로의 발전 가능성도 모색해야 할 것으로 판단된다. 이 경우, 악취 발생 지역 이외에 더욱 폭넓은 응용 및 활용도를 찾을 수 있을 것으로 기대된다.

# 여 백

# SUMMARY

## I. Title

Development of thin-film gas sensor for agricultural environmental monitoring and its field test

## II. Objects and importance of works

A large of gases as noxious and innocence gases were occurred in agricultural production process such as human lives and industrial activities. In the case of occurring the gases was respiration of animals, decomposition of cattle's excrement, zymosis of agricultural by-product such as straw or sawdust and maturity or rot of green stuffs. The produced gases were very various as ethylene and from carbonated gases to methane and malodor such as ammonia, hydrogen sulfide. These produced gases were a matter of concern and interest because these states were caught hold of the environmental situation of in animal house, septicity of animal's sewages and ripe grade of green stuffs.

Ammonia was one of the gases produced from metabolic activities of animals. Nitrogen in the excretion was existed in the shape of ammonia and organic nitrogen. And organized matters was converted to sodium ammonia by bacteria, and in the result most of excreted nitrogen was vaporized ammonia gas and the vaporized ammonia was oxidized by oxidase and the produced nitrogenous oxides known as the principal of acid rain. The effluence of this ammonia gas was restricted strictly because of above problems. VSC(Volatile Sulfur Compounds) including hydrogen sulfide and methyl mercaptan was give-off smell bad at the small dose and very toxic. For example, in the productions of the animal house in 6 out of 10 compounds were including sulfur and these compounds had very low limited detection range. Moreover, hydrogen sulfide was produced from stale of animals and this gas was very toxic and smell bad.

Malodor analysis methods for ammonia and hydrogen sulfide were classified as nasal measurement method and chemical component analysis method. The chemical component analysis method was classified as GC(Gas Chromatography), adsorption light analysis, gas tube measurement method. But these analysis methods had much paid time, pain and money or low effectiveness to cost in the field test and the limited applications.

Accordingly in this project, firstly inner environment was analysed in agricultural facilities and found the principal gas factors. And more economic gas sensor and measurement system were developed for measuring the ammonia and hydrogen sulfide gases concentrations produced from agricultural environment. These systems were developed as practical use technique throughout the application and performance test at the agricultural environment. Definitely, first principal gas factors were found throughout the quantities and qualities analyses by using GC the gathering gases at the pigsty of domestic standard, secondly in the basis of above results, the characteristic examination of gas sensors was investigated from designing and fabricating the economic portable gas sensors and measurement systems to accurately measure the agricultural environment, lastly the development of practical use technique was aimed throughout the application and performance test in the agricultural situation of developed gas sensors and measurement systems.

### III. Contents and scopes of research and development

For developing the gas sensor, various oxide sensing thin film was developed using ion beam to overcome the shortcoming of hydrolysis electrochemical sensor and utilize the merits of semiconducting type gas sensor, and more improved semiconducting type thin film sensors was developed from accurate analysis and control of the combination of catalyst and distribution of catalyst.

Besides, for developing the device process of sensor material, various substrate,

heater and layer by layer technique of electrode, etc. and connection of these parts and package process were studied.

For the field application of these sensors, handheld gas detectors were developed to test of be or not and outlined concentration of target gases, and desktop gas measurement systems were developed simultaneously for more precise concentration measurement and environmental control. And, for the hydrogen sulfide sensor, the technique developed and maintained in the TYM was applied and developed to agricultural environmental sensor specification more easily, tried developing to handheld and desktop measurement system also.

Additionally, the test of animal house and hazardous gas detection achieved in domestic were tested respectively by using temperature and humidity test and gas tube method in specific or arbitrary time. The test was not accomplished simultaneously whether or not opening and shutting of entrance and exit gates or side-window, daily environmental variance of day and night various extremely. Accordingly, for overcoming the problems and testing the environmental of animal house synthetically and simultaneously, the definite aim was as follows in this project ;

First, real-time pigsty measurement system was developed to test the environmental factors(for example, temperature, humidity, carbonated gases, ammonia, hydrogen sulfide) of fattened pig continuously,

Second, using the pigsty measurement system, to install the system in public animal house(slurry pigsty, scraper pigsty) measured the various factors simultaneously and real-time,

Third, to gather the gases in the public pigsty of ammonia, the gases were the most problem at the pig raising nowadays, and then according to quantitative analysis as malodor processing analysis method in the laboratory, and lastly basic document was tried to deduced for gas sensors and measurement system development and environmental control system in the future of ammonia and

hydrogen sulfide gases.

#### IV. Results of R&D and proposal for application

##### A. Sensor development

For developing the ammonia gas sensors, various papers were reviewed and the reviewed results were found to select the sensing material. As the results of the review,  $\text{WO}_3$  was selected as sensing material and the characteristics was examined on fabricated condition and thickness. Additionally, at the optimal condition of  $\text{WO}_3$ , various catalyst layers were formed and the characteristics were investigated. And, because heat treatment was affected to sensing characteristic and mechanical stability, the test was accomplished various conditions.

To detect the ammonia gas, the optimal thickness of  $\text{WO}_3$  was formed as 1000 Å and on  $\text{WO}_3$  sensing material catalyst layer was formed using Pt or Au catalysts. The catalyst layer was formed very accurately to mold optimal thickness, that is to say, Pt was formed by electron beam evaporation and Au was ion beam sputtering. Heat treatment was done at 600°C, 5 hours in the air condition, and the raising temperature and falling temperature were 5°C per minute, respectively.

In the fabricated these sensors, Pt on  $\text{WO}_3$  sensor had optimal thickness sensing layer and catalyst layer was good sensing characteristics to ammonia gas. That is, highest sensing characteristics were showed as follow condition, the thickness of  $\text{WO}_3$  was 1000Å and Pt was 12Å by using the electron beam evaporation. In the results of the test, the sensitive characteristic was showed over than 230 at the 50ppm ammonia gas and low concentration as 10ppm showed over than 5. Moreover, sensitive characteristic on concentration was distinguished clearly and discrimination on ammonia gas concentration was good enough.

Response and recovery characteristics were good for real application of the



system, especially the recovery characteristic was rapid as within 30 second. And there was no response to hydrogen sulfide gas, so this system was good selectivity to hydrogen sulfide gas and output characteristic of sensor was very stable.

Hydrogen sulfide gas sensors were good sensitivity at very dilute gas as low as 0.1ppm. The test results on concentration was showed good discrimination and selective characteristic on any other gases was showed good results too.

From the structural property of the combination  $\text{SnO}_2$  and  $\text{CuO}$ , good sensing characteristic was showed low concentration of hydrogen sulfide gas and selectivity was good on any other gases. Namely, there was no response to hydrogen gas, this gas was known as highest activity than any other gases, hydrocarbon gases and carbon monoxide gas. In the measurement system by using this gas sensor, stability was expected to selectivity and performance

#### B. Development of handhold and desktop measurement system

The handhold measurement systems were made by using the Op-Amp(Operational Amplifier) and microprocessor and the output displays were LED(Light Emitted Diode) and FND(7-segment LED Display). The desktop measurement system was made by using higher grade microprocessor and the output display was LCD(Liquid Crystal Display), the system was shown stable output signal regardless of change of initial signal.

Using these handhold measurement system firstly examined existence whether or not of the ammonia gas and hydrogen sulfide gas, these gases were representative noxious gases, then conformed in pigsty and the results was compared to results of various apparatus analysis and field analysis method and verified the confidence.

#### C. Components of noxious gas and measuring the concentration in pigsty

To analyse the components of noxious gas and measuring the concentration in pigsty to subject agricultural environmental measurement, the study was as follows;

First, environment measurement systems were developed to measure the environmental variation in continuous and real-time such as temperature, humidity, carbon dioxide, ammonia, hydrogen sulfide in the pigsty. And these systems were installed slurry and scraper pigsty.

Second, ammonia gas concentration was high as 21~39ppm in slurry pigsty and the value was not declined at day in the entrance and exit gate was opened. But in scraper pigsty, the value was increased as 20~29ppm at night(19:00~08:00) and the value was declined as low as 10ppm at 10:00~18:00 in opening state.

Third, in the case of temperature, the temperature in the slurry pigsty was maintained 14~17°C as low as 17°C at night and 18~21°C in different time. In the scraper pigsty, the temperature was maintained 21~22°C at 04:00~09:00 and increased maximum 30°C at day inner pigsty.

Fourth, in the case of RH(Relative Humidity), the RH in the slurry pigsty was 50~56%RH at day and 57~63%RH at night. But in the scraper pigsty, the value was showed 31~50%RH and 40~55%RH, respectively. In relative humidity, slurry pigsty was higher than scraper pigsty.

Fifth, in the ammonia gas concentration analysed by air pollution processing testing method, tendency was not showed on position in both slurry and scraper pigsty, but the value of 140cm height was higher than that of the bottom.

Sixth, the dust concentration was 17~42ppm, and the significant identification difference was not showed in both pigsty, position and height of pigsty.

#### D. Gas analysis results in the pigsty using the gas measurement system

Ammonia detecting system and hydrogen sulfide detecting system were made in this project, were not response to any other gases and these systems had good

selectivity. So the ammonia gas and hydrogen sulfide gas were measured by the Gas Analyzer and e-Olfactory simultaneously.

At the results of on-site test using the desktop measurement system, measured ammonia gas concentration ranges was showed similar results in both case of gas tube method and Gas Analyzer and the tendency was alike. While, the hydrogen sulfide gas was not measured. These results were showed that bad smell was from ammonia gas mostly and there was no effect of hydrogen sulfide gas. And these results were coincided the results of noxious gas analysis in pigsty.

#### E. Proposal for application

As the accomplishment of this project, these sensors such as semiconducting thin film ammonia and hydrogen sulfide gas sensors had prominent sensitivity and selectivity than any other developed sensors. And the results of evaluating the systems by using standard gas calibration system, these new gas analyses systems developed had very stable and good repetition.

But, in the field evaluation test, hydrogen sulfide gas was not detected and this was the factor to restrict the system's identification. Ammonia sensor was confirmed the possibility qualitatively, but quantitative evaluation was insufficient. The reason was as follow; there were no suitable analysis method to compare and measure and data memory part, input/output system and automatic operation system in this developed systems. Accordingly, more experiment was need to measure in continuous throughout long period and analyze the results and above all, quantitative evaluation was achieved in the developed system in the future. Besides, field application test was limited at on site because of foot-and-mouth disease and BSE(Bovine Spongiform Encephalopathy).

But, ammonia Gas analyzer, developed in this project was expected to use in ammonia gas occurrence area such as a henhouse, composting establishment. And for more progressive application, the growth of agricultural environmental control

system work together with Gas Analyzer was urgent.

These agricultural environmental control systems could help in windowless, etc. agricultural environmental improvement and development. For more convenient multipurpose system, there were needed to the progressive as a multiple-purpose agricultural electronic nose system ammonia, hydrogen sulfide and hydrogen sensors insided and output at the same time a long term insight. In this case, the applications of these systems would be more extensive including the malodor occurrence area.

# Contents

Chapter 1 Introduction .....	1
Section 1 Backgrounds of the project .....	1
Section 2 Objects and ranges of the project .....	5
Chapter 2 Gas sensor development for agricultural environmental monitoring .....	8
Section 1 Prologue .....	8
1. backgrounds of sensor development .....	8
A. Technological aspects .....	8
B. Economical & industrial aspects .....	8
C. Social & cultural aspects .....	9
2. Analysis of gas sensor technologies and specification for development of sensor & system .....	10
Section 2 Theoretical reviews of agricultural malodor gases .....	11
1. Characteristics of malodor originated in pigsty .....	11
2. Sources and quantities of malodor .....	11
A. Sources .....	11
B. Quantities .....	12
C. Components .....	12
3. Characteristics of ammonia gas .....	12
4. Characteristics of hydrogen sulfide gas .....	13
A. Sources .....	14
B. Toxicity .....	14
Section 3 Theoretical reviews of gas sensors .....	17
1. History of gas sensors .....	17
2. Classifications & characteristics on gas detecting methods .....	18

A. Classifications of gas sensors .....	18
B. Principles of electrochemical sensors .....	20
C. Classifications & characteristics of semiconducting gas sensors .....	22
3. Theoretical reviews of semiconducting gas sensors .....	23
A. Basic principles of space charge model .....	23
B. Quantitative analyses of space charge model .....	27
C. Sensitive equations on thickness of single crystal thin films .....	29
D. DIBS & Kaufman Ion Sources .....	29
E. Arrival ratio calculation of atom to ion .....	35
4. Literature review and developing strategy on ammonia gas sensor .....	36
5. Literature review and developing strategy on hydrogen sulfide gas sensor ...	38
Section 4 Experiment .....	42
1. Thin film fabricating process for sensor .....	42
A. structure of sensor devices .....	42
B. Dual ion beam sputtering System .....	43
C. Sensor fabrication using DIBS .....	44
D. Thin film heat treatment .....	47
2. Device processing of sensors .....	47
A. Package processing of sensor devices .....	47
B. Measuring system of sensor devices .....	49
Section 5 Results of sensor development .....	52
1. Ammonia sensor development .....	52
A. Abstract .....	52
B. Pt-WO <sub>3</sub> sensors .....	52
C. Double layer oxides structure .....	56
D. Au-WO <sub>3</sub> sensors .....	58
E. Optimal Pt-WO <sub>3</sub> sensor .....	59
2. Hydrogen sulfide sensor development .....	62

A. Abstract .....	62
B. Double structure using NiO, CuO .....	63
C. Operational characteristics of CuO-SnO <sub>2</sub> .....	65
D. Performance of optimal Hydrogen sulfide sensor .....	71
E. Selectivity evaluation of hydrogen sulfide .....	73
3. Summary of principal experimental results .....	75
A. Results of ammonia gas sensor development .....	75
B. Results of hydrogen sulfide gas sensor development .....	76
4. Conclusions .....	77
Chapter 3 Development of detecting system for agricultural-environmental monitoring ...	78
Section 1 Backgrounds of research & development .....	78
1. Backgrounds of research .....	78
2. Objects & ranges of research .....	79
Section 2 System design & manufacture .....	80
1. Detecting system design .....	80
2. Developments of handheld detecting system .....	81
3. Design of desktop detecting system .....	84
A. Design & manufacture of ammonia gas detecting system .....	88
B. Design & manufacture of hydrogen sulfide gas detecting system .....	92
Section 3 Field application tests on agriculture & environment .....	97
1. Qualitative gas analyses in pigsty .....	97
2. Qualitative & quantitative gas analyses using gas measurement system .....	100
3. Results & prospects .....	103
Chapter 4 Study on pigsty environmental measurement .....	105
Section 1 Prologue .....	105
Section 2 Influential check on gas concentration & variation of pigsty .....	108

1. Components & characteristics of malodor .....	108
2. Influence on social & economic of malodor .....	109
3. Malodor originated facts of livestock raising .....	110
4. Steps on malodor generational source on the hog raising industry .....	111
A. Pigsty .....	111
B. Pigsty structure & excretory habits .....	111
5. Steps on malodor generation on pigsty .....	112
A. Case of malodor generation in pigsty .....	112
B. Report on pig raising in Japan .....	113
Section 3 System development for pigsty environmental measurement .....	114
1. Structure of measuring system .....	114
2. Preliminary test & complement of trial equipment .....	117
3. Evaluation of measurement system .....	119
4. Ammonia gas quantitative analyses .....	121
Section 4 Environmental measurement of fattening pig .....	125
1. Public pigsty .....	125
2. Experiment .....	125
3. Results & investigations .....	128
A. Daily environmental variation of in pigsty .....	129
B. Ammonia gas concentration on processing analysis .....	131
C. Dust concentration .....	134
4. Summary .....	135
Reference .....	137



## List of table

Table 2-2-1 Objects & contents of first period research & development .....	6
Table 2-2-2 Objects & contents of second period research & development .....	7
Table 2-2-3 Poisonous influences on ammonia concentration .....	13
Table 2-2-4 Influences on human body on hydrogen sulfide concentration .....	15
Table 2-2-5 Properties of ammonia & hydrogen sulfide gases .....	16
Table 2-3-1 Developing history of gas sensors .....	18
Table 2-3-2 Classification on detecting method of gas sensors .....	20
Table 2-5-1 Characteristic results of ammonia sensor on various test conditions	76
Table 3-2-1 Specifications of detecting system .....	85
Table 3-2-2 CPU specifications used for making detection system .....	86
Table 3-2-3 Inner specifications of desktop detection system .....	87
Table 3-3-1 Comparisons of tested concentration ammonia gas in pigsty .....	101
Table 4-2-1 Influence on human & livestock of malodor .....	108
Table 4-2-2 Present status of public resentment related to malodor(Wales, UK)	109
Table 4-2-3 Critical permissible dose of air pollution in pigsty .....	109
Table 4-2-4 Growth of pig on exposing ammonia gas 4 times at 20 minutes per day in raising pig .....	110
Table 4-2-5 Variations of poisonous gases in season(R.D.A, NLRI, 1995) .....	111
Table 4-3-1 Components & principal sources of pigsty measuring system .....	114
Table 4-4-1 Ammonia gas concentrations on measuring position & height in slurry pigsty .....	132
Table 4-4-2 Ammonia gas concentrations on measuring position & height in scraper pigsty .....	132
Table 4-4-3 Significant identification results of Ammonia gas concentration on measuring position & height in slurry pigsty .....	133

Table 4-4-4 Significant identification results of Ammonia gas concentration on  
measuring position & height in scraper pigsty ..... 134

Table 4-4-5 Public pigsty, dust concentrations on measuring position & height 135

## List of figure

Fig. 2-3-1. Band model for n-type semiconductor leading to a negatively charged surface. ....	24
Fig. 2-3-2. Model for potential barrier at grain boundary. ....	25
Fig. 2-3-3. Schematic models for the grain size effects. ....	26
Fig. 2-3-4. Representative energies of electrons, ions, and atoms, in an ion beam sputtering system operating with 500eV ion energy and 50V discharge voltage. ....	31
Fig. 2-3-5. Schematic diagram of a broad beam multi-aperture ion source. ....	33
Fig. 2-3-6. Energy band diagram by CuO & SnO <sub>2</sub> junction. ....	41
Fig. 2-4-1. Heater & electrode patterns of sensor device. ....	43
Fig. 2-4-2. Schematic of dual ion beam sputtering for thin film sputtering. ....	44
Fig. 2-4-3. Block diagram for sensor characteristic investigation. ....	51
Fig. 2-5-1. Characteristic of sensitivity for 50ppm ammonia of Pt/WO <sub>3</sub> sensing material. (thickness of sensing material 2000Å, heat treatment 400°C /5hr) ....	53
Fig. 2-5-2. Characteristic of sensitivity for 50ppm ammonia of Pt/WO <sub>3</sub> sensing material. (thickness of sensing material 2000Å, heat treatment 600°C /5hr) ....	54
Fig. 2-5-3. Characteristic of sensitivity for 50ppm ammonia of Pt(5Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å)sensing material. (heat treatment 400°C/5hr) ....	55
Fig. 2-5-4. Characteristic of sensitivity for 50ppm ammonia of Pt(8Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å)sensing material. (heat treatment 600°C/5hr) ....	55
Fig. 2-5-5. Characteristic of sensitivity for 50ppm ammonia of Pt(10Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å)sensing material. (heat treatment 600°C/5hr) ....	56
Fig. 2-5-6. Characteristic of sensitivity for 50ppm ammonia by fabricating as layer	

by layer structure of various oxides. (WS-20:WO <sub>3</sub> (20 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), WS-10:(WO <sub>3</sub> (10 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), ZS-20:(ZnO(20 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), ZS-10:(ZnO(10 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), SW-10:SnO <sub>2</sub> (10 Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å))	..... 57
Fig. 2-5-7. Characteristic of sensitivity for 50ppm ammonia by fabricating as layer by layer structure of various oxides. (ZS-15:ZnO(15 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), ZS-5:ZnO(5 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å),WS-25:WO <sub>3</sub> (25 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), WS-15:WO <sub>3</sub> (15 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), SW-7:SnO <sub>2</sub> (7 Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å))	..... 58
Fig. 2-5-8. Characteristic of sensitivity for ammonia gas for WO <sub>3</sub> sensor used Au catalyst.	..... 59
Fig. 2-5-9. Characteristic of sensitivity for ammonia gas for WO <sub>3</sub> sensor used Pt catalyst, thickness of 10 Å, of low power consumption & high sensitivity.	..... 60
Fig. 2-5-10. Characteristic of sensitivity for ammonia gas for WO <sub>3</sub> sensor used Pt catalyst, thickness of 12 Å, of low power consumption & high sensitivity.	..... 61
Fig. 2-5-11. Characteristic of sensitivity on ammonia gas concentration for Pt(12 Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å) sensor.	..... 62
Fig. 2-5-12. Characteristic of response on 20ppm hydrogen sulfide gas for CuO & NiO thin films by ion beam sputtered.(300°C)	..... 64
Fig. 2-5-13. Characteristic of response on 20ppm hydrogen sulfide gas for CuO & NiO thin films by ion beam sputtered.(150°C)	..... 64
Fig. 2-5-14. Characteristic of response on hydrogen sulfide concentration for CuO/SnO <sub>2</sub> double layer thin films at 160°C operation temperature.	..... 65
Fig. 2-5-15. Characteristic of response on hydrogen sulfide concentration for CuO/SnO <sub>2</sub> double layer thin films at 140°C operation temperature.	..... 66
Fig. 2-5-16. Characteristic of response on 1ppm hydrogen sulfide for CuO/SnO <sub>2</sub> sensor as operation temperature.	..... 67
Fig. 2-5-17. Characteristic of response on hydrogen sulfide concentration for	

CuO/SnO <sub>2</sub> sensor at 160°C operation temperature. ....	67
Fig. 2-5-18. Characteristic of response on 1ppm hydrogen sulfide for CuO/SnO <sub>2</sub> sensor as operation temperature. ....	68
Fig. 2-5-19. Characteristic of response on hydrogen sulfide concentration for CuO/SnO <sub>2</sub> sensor at 180°C operation temperature. ....	69
Fig. 2-5-20. Characteristic of response on 1ppm hydrogen sulfide for CuO/SnO <sub>2</sub> sensor as operation temperature. ....	70
Fig. 2-5-21. Characteristic of response on hydrogen sulfide concentration for CuO/SnO <sub>2</sub> sensor at 180°C operation temperature. ....	70
Fig. 2-5-22. Characteristic of response on hydrogen sulfide concentration for CuO/SnO <sub>2</sub> sensor. ....	71
Fig. 2-5-23. Characteristic of response on hydrogen sulfide concentration for CuO/SnO <sub>2</sub> sensor. ....	72
Fig. 2-5-24. Characteristic of response on hydrogen sulfide concentration for CuO/SnO <sub>2</sub> sensor. ....	73
Fig. 2-5-25. Selectivity for CuO-SnO <sub>2</sub> sensor at 400ppm hydrogen gas.(180°C) ....	74
Fig. 2-5-26. Selectivity for CuO-SnO <sub>2</sub> sensor at HC series & CO gases. ....	74
Fig. 3-2-1. Block diagram for detecting system. ....	80
Fig. 3-2-2. Measuring data for fabricating ammonia detection system. ....	89
Fig. 3-2-3. Characteristic of response on concentration for hydrogen sulfide gas sensor. ....	93
Fig. 3-2-4. Measuring data for fabricating hydrogen sulfide detection system. ....	94
Fig. 3-3-1. Comparison of ammonia concentration measured in pigsty. ....	101
Fig. 4-3-1. Component outline of pigsty measuring system. ....	116
Fig. 4-3-2. Pigsty measuring system.(prototype) ....	116
Fig. 4-3-3. Situation installation of measuring system. ....	117
Fig. 4-3-4. Block diagram of gas/air automatic suction equipment. ....	118
Fig. 4-3-5. Inner case of pigsty measuring system.(second system) ....	118

Fig. 4-3-6. Second system of prototype & indoor experiment view. ....	119
Fig. 4-3-7. Test results for ammonia sensor at indoor. ....	120
Fig. 4-3-8. Test results for ammonia sensor at pigsty. ....	121
Fig. 4-3-9. Quantitative analysis of ammonia gas. ....	122
Fig. 4-3-10(a). Public pigsty. ....	123
Fig. 4-3-10(b). Gas gathering. ....	123
Fig. 4-3-10(c). Pre-treatment & reaction. ....	123
Fig. 4-3-10(d). Adsorption measurement. ....	123
Fig. 4-3-11. Component diagram of gas gathering system. ....	124
Fig. 4-4-1. Situation installation of measuring system at pigsty. ....	125
Fig. 4-4-2. Structure & size of slurry pigsty. ....	126
Fig. 4-4-3. Structure & size of scraper pigsty. ....	128
Fig. 4-4-4. Results of environmental measurement of slurry pigsty[2001. 3. 14~ 15]. ....	130
Fig. 4-4-5. Results of environmental measurement of scraper pigsty[2001. 4. 19~ 20]. ....	131

## List of photographs

Photo. 2-4-1 Sensor device made by handmade .....	48
Photo. 2-4-2 Sensor device made by bonding machine .....	48
Photo. 2-4-3 Measurement system for investigating sensor characteristics .....	50
Photo. 3-2-1 System fabricated using microprocessor .....	83
Photo. 3-2-2 System fabricated using Op-Amp .....	83
Photo. 3-2-3 Handhold detecting system for prototype .....	84
Photo. 3-2-4 Inner Photo. of ammonia detection system(Gas Analyzer) .....	90
Photo. 3-2-5 Standby mode Photo. of Gas Analyzer .....	91
Photo. 3-2-6 Measuring mode Photo. of Gas Analyzer .....	91
Photo. 3-2-7 Front Photo. of hydrogen sulfide detection system(e-Olfactory) .....	95
Photo. 3-2-8 Rear Photo. of e-Olfactory .....	95
Photo. 3-2-9 Outward appearance Photos of Gas Analyzer & e-Olfactory .....	96
Photo. 3-3-1 Panoramic view of slurry pigsty .....	97
Photo. 3-3-2 Inner panoramic view of slurry pigsty .....	98
Photo. 3-3-3 Appearance of measuring using detection system in pigsty .....	98
Photo. 3-3-4 Gas measuring using Gas Analyzer .....	100

# 여 백



# 목 차

제 1 장 서 론 .....	1
제 1 절 연구개발의 배경 .....	1
제 2 절 연구개발의 목적과 범위 .....	5
제 2 장 농업환경 계측용 가스 센서 개발 .....	8
제 1 절 서 언 .....	8
1. 센서 개발의 배경 .....	8
가. 기술적 측면 .....	8
나. 경제·산업적 측면 .....	8
다. 사회·문화적 측면 .....	9
2. 센서 기술 현황 분석 및 본 과제의 센서 및 시스템 개발 사양 .....	10
제 2 절 농업용 악취 가스의 이론적 고찰 .....	11
1. 축사내 악취발생의 특징 .....	11
2. 악취의 발생원과 발생량 .....	11
가. 발생원 .....	11
나. 악취발생량 .....	12
다. 악취성분 .....	12
3. 암모니아 가스의 특성 .....	12
4. 황화수소 가스의 특성 .....	13
가. 발생원 .....	14
나. 독성 .....	14
제 3 절 가스 센서의 이론적 고찰 .....	17
1. 가스 센서 개발의 역사 .....	17
2. 가스 검지방식에 따른 분류 및 특성 .....	18
가. 가스 센서의 종류 .....	18

나. 전기화학식 센서의 원리 .....	20
다. 반도체식 가스 센서의 종류와 특징 .....	22
3. 반도체식 가스센서의 이론적 고찰 .....	23
가. 공간 전하 모델의 기초 이론 .....	23
나. 공간 전하 모델의 정량적 해석 .....	27
다. 단결정 박막 센서에서 두께에 따른 감도 식 .....	29
라. DIBS와 Kaufman Ion Source .....	29
마. 원자대 이온 도달비 계산 .....	35
4. 암모니아 센서의 문헌 연구와 개발 전략 .....	36
5. 황화수소 센서의 문헌 연구와 개발 전략 .....	38
제 4 절 실험 방법 .....	42
1. 센서용 박막 증착 공정 .....	42
가. 센서 소자의 구조 .....	42
나. 이중 이온빔 스퍼터링 시스템(DIBS System) .....	43
다. DIBS를 이용한 센서 제작 .....	44
라. 박막의 열처리 .....	47
2. 센서 소자화 공정 .....	47
가. 센서 소자 패키징 공정 .....	47
나. 센서 소자 측정 시스템 .....	49
제 5 절 센서 개발 결과 .....	52
1. 암모니아 센서 개발 .....	52
가. 개요 .....	52
나. Pt-WO <sub>3</sub> 센서 .....	52
다. 이중 산화물 적층 구조 .....	56
라. Au-WO <sub>3</sub> 센서 .....	58
마. 최적화된 Pt-WO <sub>3</sub> 센서 .....	59
2. 황화수소 센서 개발 .....	62
가. 개요 .....	62

나. NiO, CuO를 이용한 적층 구조 .....	63
다. CuO-SnO <sub>2</sub> 의 동작 특성 .....	65
라. 최적화된 황화수소 센서의 성능 .....	71
마. 황화수소 센서의 선택성 평가 .....	73
3. 주요 실험 결과 요약 .....	75
가. 암모니아 가스 센서 개발 결과 .....	75
나. 황화수소 가스 센서 개발 결과 .....	76
4. 결론 .....	77
제 3 장 농업 환경 계측용 측정 시스템 개발 .....	78
제 1 절 연구 개발 배경 .....	78
1. 연구 개발의 배경 .....	78
2. 연구 개발의 목적 및 범위 .....	79
제 2 절 시스템 설계 및 제작 .....	80
1. 검지 시스템 설계 .....	80
2. 휴대형 검지 시스템 개발 .....	81
3. 탁상형 검지 시스템 설계 .....	84
가. 암모니아 가스 검지 시스템 설계 및 제작 .....	88
나. 황화수소 검지 시스템 설계 및 제작 .....	92
제 3 절 농업환경에의 현장 적용 실험 .....	97
1. 돈사내 가스의 정성 분석 .....	97
2. 가스 검지 시스템을 이용한 정성 및 정량 분석 .....	100
3. 결론 및 전망 .....	103
제 4 장 축사 환경계측에 관한 연구 .....	105
제 1 절 서언 .....	105
제 2 절 축사의 가스농도별 종류별 영향조사 .....	108
1. 악취의 성분 및 특성 .....	108

2. 유해가스가 사회·경제에 미치는 영향 .....	109
3. 축산에서의 악취발생 인자 .....	110
4. 양돈업의 악취발생원대책 .....	111
가. 축사 .....	111
나. 돼지우리구조와 돼지 배설 습관 .....	111
5. 양돈장 악취발생 대책 .....	112
가. 축사내에서 악취가 발생하는 경우 .....	112
나. 일본의 돼지 사육에 관한 보고 .....	113
제 3 절 축사 환경 계측 시스템 개발 .....	114
1. 계측시스템 구성 .....	114
2. 시작기 예비실험 및 보완 .....	117
3. 계측시스템 평가 .....	119
4. 암모니아 가스 정량분석시험 .....	121
제 4 절 비육돈사의 환경계측 .....	125
1. 공시 돈사 .....	125
2. 시험방법 .....	125
3. 결과 및 고찰 .....	128
가. 돈사내부의 1일 환경변화 .....	129
나. 공정분석법에 의한 암모니아 가스농도 .....	131
다. 분진농도 .....	134
4. 적요 .....	135
참고 문헌 .....	137

## 표 목 차

표 2-2-1 1차년도 연구개발 목표 및 내용 .....	6
표 2-2-2 2차년도 연구개발 목표 및 내용 .....	7
표 2-2-3 암모니아의 농도에 따른 독성 영향 .....	13
표 2-2-4 황화수소의 농도별 인체에 미치는 영향 .....	15
표 2-2-5 암모니아와 황화수소 가스의 성질 .....	16
표 2-3-1 가스 센서의 발전사 .....	18
표 2-3-2 가스 센서의 검지 방법에 따른 분류 .....	20
표 2-5-1 다양한 실험 조건에 따른 암모니아 센서 특성 결과 .....	76
표 3-2-1 검지 시스템 사양 .....	85
표 3-2-2 검지 시스템에 사용된 중앙 처리 장치 사양 .....	86
표 3-2-3 탁상형 검지 시스템 내부 사양 .....	87
표 3-3-1 돈사내의 암모니아 가스 측정 농도 비교 .....	101
표 4-2-1 유해가스가 인간과 가축에 미치는 영향 .....	108
표 4-2-2 악취관련 민원발생 현황(영국 Wales 지역) .....	109
표 4-2-3 돈사의 공기오염도 한계 허용량 .....	109
표 4-2-4 육성돈을 1일 20분씩 4회 암모니아에 노출시킨 돼지의 발육 .....	110
표 4-2-5 계절별 유해가스 변화량(농촌진흥청, 축기연 1995) .....	111
표 4-3-1 축사 계측시스템 구성요소 및 주요제원 .....	114
표 4-4-1 슬러리 돈사의 측정위치 및 측정 높이별 암모니아 가스 농도 .....	132
표 4-4-2 스크레퍼 돈사의 측정위치 및 측정높이별 암모니아 가스농도 .....	132
표 4-4-3 슬러리 돈사의 측정위치 및 측정높이별 암모니아가스 유의성검정 결과 ..	133
표 4-4-4 스크레퍼 돈사의 측정위치 및 측정높이별 암모니아가스 유의성검정 결과	134
표 4-4-5 공시 돈사, 측정위치 및 측정높이별 분진농도 .....	135

# 여 백

## 그림 목 차

그림 2-3-1. n형 반도체의 흡착에 따른 표면에서의 에너지 준위 변화. ....	24
그림 2-3-2. 결정립 경계에서의 전위 장벽 모델. ....	25
그림 2-3-3. 결정립의 크기에 따른 효과를 나타낸 그림. ....	26
그림 2-3-4. 50V의 방전 전압으로 500eV의 이온 에너지를 갖는 이온 빔 시스템에서 의 전자, 이온 및 원자들의 대표적인 에너지 범위. ....	31
그림 2-3-5. Kaufman형의 광폭 이온원의 개략도와 회로도. ....	33
그림 2-3-6. CuO와 SnO <sub>2</sub> 의 접합에 의한 에너지 밴드 다이어그램. ....	41
그림 2-4-1. 센서 소자의 히터 및 전극 패턴. ....	43
그림 2-4-2. 박막 증착을 위한 이중 이온빔 스퍼터링의 개략도. ....	44
그림 2-4-3. 센서 특성 조사 블록 다이어그램. ....	51
그림 2-5-1. Pt/WO <sub>3</sub> 감지 물질의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성 (감지물질 두께 2000 Å, 400°C/5시간 열처리) ....	53
그림 2-5-2. Pt/WO <sub>3</sub> 감지 물질의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성. (증착 두께 2000 Å, 600°C/5hr 열처리) ....	54
그림 2-5-3. Pt(5 Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å)으로 제작된 센서의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성. ( 600°C/5시간 열처리) ....	55
그림 2-5-4. Pt(8 Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å)으로 제작된 센서의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성. ( 600°C/5시간 열처리) ....	55
그림 2-5-5. Pt(10 Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å)으로 제작된 센서의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성. (600°C/5시간 열처리) ....	56
그림 2-5-6. 다양한 산화물을 층상구조로 증착하여 제작한 센서의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성. (WS-20:WO <sub>3</sub> (20 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), WS-10:WO <sub>3</sub> (10 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), ZS-20:ZnO(20 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), ZS-10:ZnO(10 Å)/SnO <sub>2</sub> (1000 Å), SW-10:SnO <sub>2</sub> (10 Å)/WO <sub>3</sub> (1000 Å)) ....	57
그림 2-5-7. 다양한 산화물을 층상 구조로 제작하여 암모니아 50ppm에 대한 감도 특	

성. (ZS-15:ZnO(15Å)/SnO <sub>2</sub> (1000Å), ZS-5:ZnO(5Å)/SnO <sub>2</sub> (1000Å), WS-25:WO <sub>3</sub> (25Å)/(SnO <sub>2</sub> (1000Å), WS-15:WO <sub>3</sub> (15Å)/SnO <sub>2</sub> (1000Å), SW-7:SnO <sub>2</sub> (7Å)/WO <sub>3</sub> (1000Å)) .....	58
그림 2-5-8. Au를 촉매로 사용한 WO <sub>3</sub> 센서의 암모니아 가스에 대한 감도 특성. ....	59
그림 2-5-9. 10Å의 Pt를 촉매로 사용한 WO <sub>3</sub> 센서의 저전력형 및 고감도센서의 암모니아 가스에 대한 감도 특성. ....	60
그림 2-5-10. 12Å의 Pt를 촉매로 사용한 WO <sub>3</sub> 센서의 저전력형 및 고감도센서의 암모니아 가스에 대한 감도 특성. ....	61
그림 2-5-11. Pt(12Å)/WO <sub>3</sub> (1000Å)센서의 암모니아 가스 농도별 감도 특성. ....	62
그림 2-5-12. 이온빔으로 증착한 CuO 및 NiO 박막의 20ppm 황화수소에 대한 응답 특성.(300℃) .....	64
그림 2-5-13. 이온빔으로 증착한 CuO 및 NiO 박막의 20ppm 황화수소에 대한 응답 특성.(150℃) .....	64
그림 2-5-14. CuO/SnO <sub>2</sub> 다층 박막의 동작온도 160℃에서의 황화수소 농도별 응답 특성 .....	65
그림 2-5-15. CuO/SnO <sub>2</sub> 다층 박막의 동작온도 140℃에서의 황화수소 농도별 응답 특성 .....	66
그림 2-5-16. CuO/SnO <sub>2</sub> 센서의 동작 온도별 황화수소 1ppm에 대한 반응 특성. ....	67
그림 2-5-17. 160℃에서의 CuO/SnO <sub>2</sub> 센서의 황화수소 농도별 반응 특성. ....	67
그림 2-5-18. CuO/SnO <sub>2</sub> 센서의 동작 온도별 황화수소 1ppm에 대한 반응 특성. ....	68
그림 2-5-19. 180℃에서의 CuO/SnO <sub>2</sub> 센서의 황화수소 농도별 반응 특성. ....	69
그림 2-5-20. CuO/SnO <sub>2</sub> 센서의 동작 온도별 황화수소 1ppm에 대한 반응 특성. ....	70
그림 2-5-21. 160℃에서의 CuO/SnO <sub>2</sub> 센서의 황화수소 농도별 반응 특성. ....	70
그림 2-5-22. CuO/SnO <sub>2</sub> 센서의 황화수소 농도별 감도 특성. ....	71
그림 2-5-23. CuO/SnO <sub>2</sub> 센서의 황화수소 농도별 감도 특성. ....	72
그림 2-5-24. CuO/SnO <sub>2</sub> 센서의 농도별 감도 특성. ....	73
그림 2-5-25. CuO-SnO <sub>2</sub> 센서의 수소 400ppm에 대한 선택성(180℃). ....	74
그림 2-5-26. CuO-SnO <sub>2</sub> 센서의 HC 및 CO에 대한 선택성. ....	74



그림 3-2-1. 검지 시스템 블록 다이어그램. ....	80
그림 3-2-2. 암모니아 검지 시스템 제작용 측정 데이터. ....	89
그림 3-2-3. 황화수소 센서의 농도별 감도 특성 조사. ....	93
그림 3-2-4. 황화수소 검지 시스템 제작을 위한 측정 데이터. ....	94
그림 3-3-1. 돈사내에서 측정한 암모니아 농도 비교. ....	101
그림 4-3-1. 축사 계측시스템 구성선도. ....	116
그림 4-3-2. 축사 계측시스템(1호기). ....	116
그림 4-3-3. 계측시스템 현장설치. ....	117
그림 4-3-4. 가스/공기 자동흡인장치 구성도. ....	118
그림 4-3-5. 축사 환경계측시스템(2호기) 내부. ....	118
그림 4-3-6. 시작기 2호기 및 실내실험 광경. ....	119
그림 4-3-7. 실내에서의 암모니아 센서 실험결과. ....	120
그림 4-3-8. 돈사에서 암모니아 센서 실험결과. ....	121
그림 4-3-9. 암모니아 가스 정량분석법. ....	122
그림 4-3-10(a). 공시돈사. ....	123
그림 4-3-10(b). 가스포집. ....	123
그림 4-3-10(c). 전처리 및 반응. ....	123
그림 4-3-10(d). 흡광도 측정. ....	123
그림 4-3-11. 가스 포집장치 구성도. ....	124
그림 4-4-1. 계측시스템 돈사 현장설치. ....	125
그림 4-4-2. 슬러리 돈사의 구조 및 크기. ....	126
그림 4-4-3. 스크레퍼 돈사의 구조 및 크기. ....	128
그림 4-4-4. 슬러리 돈사의 환경계측 결과[2001. 3. 14~15]. ....	130
그림 4-4-5. 스크레퍼 돈사의 환경계측 결과[2001. 4. 19~20]. ....	131

# 여 백

## 사 진 목 차

사진 2-4-1. 수작업으로 제작된 센서 소자. ....	48
사진 2-4-2. 본딩머신으로 제작한 센서 소자 .....	48
사진 2-4-3. 센서 특성 조사를 위한 측정 시스템. ....	50
사진 3-2-1. 마이크로 프로세서를 이용하여 제작한 시스템. ....	83
사진 3-2-2. 연산증폭기를 이용하여 제작된 시스템. ....	83
사진 3-2-3. 시제품으로 제작된 휴대형 검지 시스템. ....	84
사진 3-2-4. 암모니아 검지 시스템(가스 분석기, Gas Analyzer) 내부 사진. ....	90
사진 3-2-5. 가스 분석기의 측정 대기 상태 사진. ....	91
사진 3-2-6. 가스 분석기의 측정 상태 사진. ....	91
사진 3-2-7. 황화수소 검지 시스템(e-Olfactory)의 전면 사진. ....	95
사진 3-2-8. e-Olfactory의 기기 후면 사진. ....	95
사진 3-2-9. 가스 분석기 및 e-Olfactory 기기 외형 사진. ....	96
사진 3-3-1. 슬러리 돈사의 전경. ....	97
사진 3-3-2. 슬러리 돈사의 내부 전경. ....	98
사진 3-3-3. 돈사내에서 측정 시스템을 이용하여 측정하는 모습. ....	98
사진 3-3-4. 가스 분석기의 가스 측정. ....	100

# 여 백

# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구개발의 배경

인간생활이나 산업활동에서와 마찬가지로 농업생산과정에서도 수많은 유무해 가스가 발생된다. 가스가 발생하는 경우는 가축의 호흡, 가축 배설물의 분해, 짚이나 톱밥 등 농업 부산물의 부숙, 청과물의 성숙이나 부패 등이며, 발생하는 가스의 종류는 에틸렌가스, 탄산가스에서부터 메탄가스, 암모니아가스, 황화수소 등 악취에 이르기까지 매우 다양하다. 이러한 배출가스의 성분과 농도는 축사 내부의 환경상태, 축분의 부패정도, 청과물의 성숙도 등을 간접적으로 파악해낼 수 있다는 점에서 높은 관심의 대상이 되어왔다.

냄새에 대한 반응은 사람마다 다르게 느낄 뿐만 아니라 생소한 냄새는 익숙한 냄새에 비하여 쉽게 감지하고 불쾌감을 더욱 유발시킬 수 있으며, 한 종류의 냄새에 오랫동안 노출되면 그 냄새에 익숙하게 되어 더 큰 농도로 변화될 때 그 냄새를 알 수 있게 된다. 취기물질의 발생에 관여하는 물리적인 인자로서 취기물질의 휘발성, 증기압, 기체 장력, 물에 대한 용해도, 수온, 기온, 습도 등이 상호 상관관계를 가지고 있다.

분뇨처리장이나 축산폐수처리장, 하수처리장 등의 악취는 황화수소( $H_2S$ )가 주된 오염 물질이지만 분뇨, 축산, 하수중에는 그 외에도 암모니아( $NH_3$ ), 메틸메르캡탄( $CH_3SH$ ), 아민류 및 저급 지방산 등의 물질이 함유되어 악취강도를 상승시키게 된다. 이와는 반대로 혼합된 악취물질은 서로 취기강도를 감소시키거나 중화시키는 작용을 나타낼 수 있다.

악취물질은 발생원별로 여러 가지 복합된 화합물이 원인이 되어 악취를 유발하며 단위 화합물질로서 황화수소( $H_2S$ )는 계란썩는 냄새, 메르캡탄(Mercaptan)류는 야채썩는 냄새, 아민(Amine)류는 생선냄새 등의 특이한 냄새를 유발하고 그에 따른 최저 감지값은 물질별로 상당한 차이를 나타내고 있다. 황화수소 및 메틸메르캡탄 등을 포함한 휘발성 황화물계 가스들은 극소량으로도 악취를 느끼게 하며, 독성을 발하는 유독

가스이다. 사람의 경우 8시간 작업 기준 최대 허용 농도는 10ppm이며, 단기간 노출 한계는 15ppm에서 15분간이다. 300ppm의 황화 수소에 노출되면 30분 이내에 사망하는 것으로 보고되었다.

우리나라에서도 대기환경보전법과 대기오염공정시험방법에서는 악취를 "황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 기타 자극성있는 기체성 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 말한다"라고 정의<sup>1)</sup>하고, 관능법에 의한 6단계 악취강도 측정법과 식염수법에 의한 취기농도 측정법을 정하여 사용하였으며 1993년 이후에는 황화수소(H<sub>2</sub>S)를 포함한 8종류의 대표적 악취물질에 대한 배출허용기준을 정하여 대기환경보전법에서 농도규제를 실시하고 있다<sup>2)</sup>.

이에 따라 대기오염공정시험방법에서는 화학분석측정법을 도입하여 측정분석하고 있는 상황이다. 이러한 암모니아와 황화수소와 같은 악취를 분석하는 방법으로 크게 관능측정법과 화학성분 분석법이 있고 화학성분 분석법은 검지관법, 흡광광도분석법, 가스크로마토그래피(GC, Gas Chromatography)법 등으로 대별된다.

먼저, 관능측정법은 인간의 후각을 이용한 측정법으로 6단계 및 9단계 취기표시법, ASTM주사기법<sup>3)</sup>, Olfactometer법, Scentometer법, 식염수 평형법 등으로 구분할 수 있다. 악취는 미량의 여러 악취물질이 혼합된 것으로서 각 성분간의 상승, 상쇄 등의 복합작용으로 인하여 단일 성분만으로는 악취강도를 평가할 수 없으며 후각의 차이에 따른 개인의 주관 개입과 정성적인 측정에 국한된다는 한계성을 가지고 있으나, 우리나라에서는 관능측정법을 기본적으로 사용하고 있다. 또한 악취의 주요 피해대상은 발생원 부근의 지역 주민과 관련 종사자로서 사람이 판단하고 주체라는 점이 관능법의 도입취지에도 상당한 설득력을 가지고 있으며 사람의 후각도 아주 민감한 측정분석기기 역할을 수행할 수 있다. 악취조사 판정 대상인원은 인근 지역주민 중 후각이 정상이고 건강한 5인을 선정하여 6단계 취기강도 표시법에 의해 판단하며 2도 이하이면 적합이고 3도 이상이면 부적합으로 판정한다.

식염수법에서는 악취가스가 1% 식염수층을 통과할 때 그 가스는 대기중의 가스분압에 비례하여 포화되는 것을 이용한다. 즉, 악취가스가 포화평형에 도달했을 때 식염수에서 발생하는 가스는 그 때 대기중에 존재하는 가스의 농도와 같아지는 원리를 이용하여 악취를 측정한다. 가스채취시간은 약 2시간 정도이며 가스흡입량을 고려할 필

요가 없고 회석배율을 임의로 취할 수 있는 장점이 있으나 식염수에 용해되지 않은 가스는 사용할 수 없으며 순간 최고농도의 판정이 불가능하고 모든 취기물질이 식염수에서의 용해도와 발산도가 같지 않은 단점이 있다. 5명의 취기판정자에 의해 감지된 취기 회석배수치( $T_0$ )를 평균하여 30이하이면 적합, 30을 초과하면 부적합으로 판정한다.

검지관법은 측정하고자 하는 악취가스를 검지관을 통해 흡인하여 악취가스와 검지관내의 검지제와 화학반응에 의하여 증진된 검지제를 변색시켜 악취가스의 농도에 따라 공기 흡입구로부터 변색층의 길이가 다르게 나타나는 것을 이용한 방법이다. 검지관은 내경 2~6mm의 가는 유리관속에 일정량의 검지제를 채우고 그 양단을 밀봉한 것으로, 검지제는 정제된 실리카겔, 활성알루미늄, 유리 알갱이 등의 작은 알갱이에 시약을 흡착시켜서 건조한 것이다. 검지관 전단에 설치한 반응관은 방해가스나 수분을 제거하기 위한 제거제와 측정가스를 검지관에 통 하여 전에 반응관 속에서 분해시키기 위한 산화제를 충전한 것이며 가스채취기는 흡인 내용적이 100ml의 금속제 핸드펌프이다. 검지관은  $H_2S$ ,  $NH_3$  등 아주 다양한 종류가 있으며 사용이 간편하고 신속하며 저렴한 반면, 일회용이어서 측정시 비용이 많이 소모되며 순간농도 측정치로서 평균농도 측정은 여러 번 시험을 시행해야 하는 단점이 있다.

흡광광도분석법<sup>4)</sup>은 일반적으로 광원에서 나오는 빛을 단색화장치(Monochrometer) 또는 필터(Filter)에 의하여 좁은 범위의 파장만을 선택하여 측정액층을 통과시킨 다음 광전측광으로 흡광도를 측정하여 악취가스 성분농도를 정량하는 방법이다. 흡광광도법의 빛에 대한 파장범위는 가시부, 근적외부, 자외부 범위로 보통 200~1,200nm의 파장범위가 이용되고 있다.  $H_2S$ ,  $NH_3$  유기화합물 등의 분석에 사용되며 용량분석법이나 중량분석법에 비하면 그 감도가 훨씬 높고 조작도 간단한데다가 재현성도 좋으므로 미량분석에 널리 쓰이고 있다. 그러나 구입 비용과 운전 비용이 고가이고 휴대가 불편하여 농업 환경에 사용하기가 부적절하다.

가스크로마토그래피법<sup>5)</sup>은 기체시료 또는 기화한 액체나 고체시료를 운반가스(Carrier Gas)에 의하여 분리, 관내에 전개시켜 기체상태에서 분리되는 각 성분을 크로마토그래피적으로 분석하는 방법이다. 어떤 시료를 분리관에 도입시킨 후 그중 어떤 성분이 검출되어 기록지상에 검량선의 피이크(Peak)로 나타날 때까지의 시간을 보

유시간(Retention Time)이라 한다. 이 값은 그 성분 물질마다 고유한 값을 나타내므로 정성분석을 할 수 있으며, 기록지에 그려진 곡선의 높이 또는 피크의 높이는 시료 성분량과 일정한 관계가 있기 때문에 정량분석도 할 수가 있다. 그러므로 GC법은 악취물질의 다성분 혼합시료의 분리 분석과 정밀한 분석이 가능하나, 구입 비용과 운전 비용이 고가이고 고도의 숙련도가 필요하다는 단점이 있다.

현재까지는 암모니아와 황화 수소가 독성 및 악취 때문에 손쉽고 정확하게 측정되어야 함에도 불구하고, 이에 적합한 측정 방법이나 검지 장비가 개발되지 않았다고 볼 수 있으며, 이에 본 과제가 기획, 수행되었다. 본 과제에서는 반도체식 가스 센서를 이용하여 농업환경에서 발생하는 암모니아와 황화수소가스의 측정을 쉽게 하고 이의 구입 및 운전 비용을 저렴하게 하며, 숙련도가 필요없는 일반인이 사용 가능한 검지 시스템을 개발하기 하고자 하였다.



## 제 2 절 연구개발의 목적과 범위

본 과제에서는 농업시설 내부환경을 분석하여 주요 가스인자를 발굴하고, 농업 환경에서 발생하는 암모니아와 황화수소의 농도를 현장에서 정밀하게 측정할 수 있는 경제적인 가스 센서 및 검지 시스템을 개발하여, 농업현장에 적용 및 성능평가를 통하여 실용화기술을 개발하고자 하였다. 구체적으로는 1) 국내 표준규격의 돈사 내부에서 포집한 가스를 가스 크로마토그래피로 정성적·정량적으로 분석하여 주요 가스인자를 발굴하고, 2) 1)항의 결과에 기초하여, 농업 현장에서 정밀하게 측정할 수 있는 경제적인 휴대형 가스 센서 소자 및 검지 시스템을 설계, 제작하여 가스센서의 특성을 규명하고, 3) 개발된 가스 센서 및 검지 시스템을 농가현장에 적용, 성능평가를 통하여 관련 실용화기술을 개발하는 것을 목적으로 하였다.

상기의 연구 목적을 달성하기 위하여 1차년도에서는 암모니아 가스 센서를 개발한 후, 개발된 센서를 사용하여 암모니아 가스 측정 시스템을 제작하였다. 또한 2차년도에는 이미 개발된 황화수소 센서를 이용하여 저농도의 가스를 측정할 수 있는 측정 시스템을 제작하였다. 개발된 측정 시스템의 현장 성능을 검증하기 위해, 제작된 측정 시스템을 이용하여 돈사내의 암모니아 가스 농도 측정 및 황화수소 가스 농도 측정을 수행하였다.

측정된 결과는 가장 일반적으로 사용되고 있는 가스 검지법인 검지관법을 이용하여 그 결과를 현장에서 비교·분석하였다. 그러나, 가스 검지관법은 절대값의 신뢰도가 분석기기를 사용한 방법에 비해 낮으므로, 가스 검지관은 정성적인 경향을 파악하는 자료로 쓰였으며, 보다 정밀한 측정값은 흡광도 분석법과 가스크로마토그래피를 이용한 기기 분석에 의존하였다.

돈사에서 실시한 현장 실험 결과, 본 과제에서 개발된 검지 시스템으로 돈사내 암모니아 농도를 검출할 수 있었으며, 황화수소는 검출되지 않았는데, 그 경향은 기기분석으로 수행한 측정 결과와 일치하였다. 또한, 본 과제에서 개발된 암모니아 검지 시스템으로 측정한 결과를 돈사 내부 기기 분석 결과와 비교한 결과, 정성적으로 유사한 경향을 보였으며, 정량적으로도 본 기기가 신뢰할 만한 수준인 것으로 판단되었다.

표 2-2-1과 표 2-2-2에 연도별 연구개발 목표 및 내용을 나타내었다.

표 2-2-1 1차년도 연구개발 목표 및 내용

구분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위
1 차 년도	○ 농업시설 내부의 가스성 분 및 농도 조사	○ 농업시설 가스 및 악취발생 계측/분석 - 조사대상 : 축사 - 주요가스인자 : NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> - 포집 백에 의한 가스 채집 및 GC 분석 - 농업 현장의 가스 농도별 종류별 영향 조사
	○ NH <sub>3</sub> 가스센서용 센서 소자 개발	○ 박막형 가스센서 설계 및 증착 실험 - 가스 센서의 모물질과 촉매 물질 선정 - 산화물 박막의 증착과 재료 분석 - 촉매 물질의 도포 방법 개발 - 센서 사양 결정 및 고성능 센서 개발 (기판두께 0.4 mm, 크기 2.5 × 5 mm 이하)
	○ NH <sub>3</sub> 가스센서 소자의 패키징 기술 개발	○ 박막 센서의 단일 소자화 기술 개발 - 센서 전극의 와이어 본딩 기술 개발 - 전극 와이어의 핀 용접 기술 개발 - 기판 상하부의 연결 및 작업 방법 개발 - 센서 케이스 설계 및 사양 설정 (소자 크기 20 × 20 × 20 mm 이하 연결 단자: 4 개 (2개-전원용, 2개-신호용))
	○ NH <sub>3</sub> 가스센서 센서를 이용한 검지시스템 개 발	○ 검지 시스템 설계 및 실험실 성능시험 - 센서를 이용한 NH <sub>3</sub> 검지 시스템 개발 - 평가인자 : 정확도, 해상도, 응답특성, 검출 농도범위
	○ NH <sub>3</sub> 가스센서시스템의 현장적용 성능평가 시 험	○ 개발된 검지시스템의 현장 평가시험 - 설치장소 : 축사 - 성능평가인자 : 정확도, 선택성, 내구성 - 문제점 및 개선사항 도출

표 2-2-2 2차년도 연구개발 목표 및 내용

구분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위
2 차 년도	○ 농업시설 내부의 가스성 분 및 농도 조사	○ 농업시설 가스 및 악취발생 계측/분석 - 조사대상 : 축사 - 주요가스인자 : NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> - 발생 가스 채집 및 GC 분석 - 가스 농도 및 종류별 농업환경 영향 평가
	○ H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> 및 NH <sub>3</sub> 가스센 서용 초소형 소자 개발	○ 박막형 가스센서 설계 및 증착 실험 - 가스 센서의 모물질과 촉매 물질 선정 - 산화물 박막의 증착과 재료 분석 - 촉매 물질의 도포 방법 개발 - 저소비 전력형 초소형 센서 소자 개발 (기판두께 0.4 mm, 크기 2×2 mm 이하)
	○ H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> 및 NH <sub>3</sub> 가스센 서용 초소형 소자의 패 키징 및 검지 시스템 개발	○ 초소형 가스 센서 소자의 패키징 기술 개발 - 초소형 소자의 와이어 본딩, 용접 기술 개발 - 초소형 소자용 케이스 개발 ○ H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> 가스용 검지 시스템 개발 - H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> 가스용 검지 시스템 개발 - 실험실 성능시험
	○ 농업시설 내부의 가스성 분 및 농도 조사  ○ H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S 가스 센서시스 템의 현장적용 성능평 가 시험	○ 농업시설 가스 및 악취발생 계측/분석 - 조사대상 : 돈사 - 주요가스인자 : NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> - 포집백에 의한 가스채집 및 GC분석 ○ 개발된 검지시스템의 현장 평가시험 - 설치장소 : 돈사, 계사 - 성능평가인자 : 정확도, 선택성, 내구성 - 문제점 및 개선사항도출
	○ NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> 가스센서 시스템의 실용화 기술 개발	○ 미비점 보완 및 성능향상에 따른 최적화 - 소자, 패키징, 케이스, 검지 시스템 개선 - 각 부분의 현장 실증 실험의 feed back에 의한 최적 성능 도출

## 제 2 장 농업환경 계측용 가스 센서 개발

### 제 1 절 서언

#### 1. 센서 개발의 배경

##### 가. 기술적 측면

현재의 축사 환경제어는 유해가스농도 계측을 배제하고 단지 온도만을 고려하고 있는데, 이는 열 환경이 적절하다 해도 유해가스농도 허용한계치를 초과하여 생산성의 저하 및 건강에 악영향을 초래할 가능성이 높다. 더욱이 가축의 사육밀도는 더욱 증가할 점을 감안할 때 금후 축사의 환경제어는 열뿐만 아니라 유해가스, 상대습도 등을 고려한 복합환경제어시스템개발이 절실히 요구되고 있다.

그러나, 이러한 악취 유해 가스의 계측은 전문적인 기술을 요하는 gas trapping method<sup>나</sup> 고가의 검지 시스템에 의존하고 있어<sup>7)</sup>, 고감도이면서도 일반인들이 사용하기 쉽고, 경제성있는 센서 소자나 검지기의 개발이 시급한 실정이다. 일례로, 일부에서 쓰이고 있는 전기화학식 센서의 경우, 소자의 가격만 25만원-100만원 이상이며, 6개월 마다 주기적으로 전해액이나 투과성 막을 교환해야 하는 불편이 따르고, 검지 시스템의 경우 가격이 단순한 경보기 수준은 125만원 이상이나 농도를 측정할 수 있는 기기는 300만원 이상의 고가로서, 농업 현장에 보급하기에는 적합하지 않았다.

한편, 본 과제에서 개발하려는 반도체식 가스 센서는 박막형 가스 센서로서 분말 소결형이나 후막형과는 달리, 선진국에서도 최근 개발되기 시작한 것이며, 소형화, 안정화, 경제성 등의 장점으로 유망한 센서 개발 기술로 주목받고 있다.

##### 나. 경제·산업적 측면

센서는 전자·자동차는 물론 공장자동화·환경예측·의료분야 등 거의 모든 산업 분야에 폭넓게 활용되면서 그 중요성이 부각돼 이제는 어디서나 쉽게 들을 수 있는 보통명사가 됐다. 정보혁명의 시대로도 대변되고 있는 최근의 산업동향에 비추어 볼

때 물리량 등 정보의 감지(Sensing) 및 이의 변환 기술은 절대적으로 중요한 위치를 차지하게 돼, 이제 곧 도래하는 21세기의 산업계는 첨단센서의 각축장이 될 것이라는 전망도 나오고 있다. 일부 전문가들은 반도체와 함께 센서가 2000년대 핵심산업의 하나로 부상할 것으로 내다보기도 한다.

통상산업부의 최근 자료에 따르면 지난 95년 240억 달러를 기록한 것으로 추산되는 세계 센서시장은 오는 2000년까지 평균 9~10%씩 성장, 시장규모가 363억 달러에 달할 전망이다. 이중 미국시장이 143억 달러로 전체 시장의 40%를 차지하고, 유럽연합과 일본이 각각 102억 달러와 66억 달러의 시장을 형성할 것으로 전망됐다.

또한 90년대 이후 연평균 18%씩 급성장하고 있는 국내 센서시장은 지난 95년 2억 5000만 달러에서 센서시스템의 시장확장에 따라 2000년에는 약 6억 6000만 달러로 늘어날 것으로 예측됐다. 국내의 센서 시장은 주로 음주검지기와 도시가스 연료인 LNG 및 LPG 그리고 일산화탄소와 이산화탄소 감지 센서를 제작하는 몇몇 업체에 의해 제한된 공급을 보여왔다. 또한 대부분의 센서는 수입에 의존하고 있으며, 특히 농업용에 적합한 가스센서는 국내 센서 제조 업체가 없어 전량을 수입에 의존하고 있는 실정이다.

본 과제에서는 현재 실용화되고 있는 후막형 및 소결형의 고감도와 빠른 응답특성 등의 장점을 살리면서 박막형 센서의 주요 장점인 감지막의 내구성 및 안정성 그리고 재현성있는 센서의 대량생산을 통해 가격을 현실화하고자 하였다.

#### 다. 사회·문화적 측면

가축분뇨로 인한 환경오염이 사회적 관심사로 대두되면서 친환경적 축산경영의 필요성이 강하게 요구되고 있다. 지금까지는 가축분뇨가 오염원으로서 토양과 수질에 미치는 영향에 관심의 초점이 맞추어져 왔으나, 축사시설 및 퇴비사에서 발생하는 휘발성 유기탄소를 비롯한 각종 가스 또한 향후 중요한 연구과제로 대두되었다.

축사와 축분시설에서 발생하는 악취물질은 가축의 호흡기 질병을 비롯한 각종 질환을 야기하여 가축의 생산성을 저하시키는 피해가 우려된다. 또한 냄새발생 물질로 인한 악취는 민원을 야기시킬 우려가 있고, 대기오염의 원인물질로 작용할 수 있기 때문에 금후 악취가스를 줄이거나 해소할 수 있는 적절한 기술개발이 요구되었다.

## 2. 센서 기술 현황 분석 및 본 과제의 센서 및 시스템 개발 사양

현재 반도체식 가스 센서는 일본의 Figaro라는 업체가 세계 시장을 주도하고 있으며, 영국의 Capteur라는 업체도 그 뒤를 이어 등 가스 센서를 공급 중이다. 위 업체의 상용화된 제품 중에서 현재 농업 시설의 환경 계측을 위한 센서로는 적합한 것이 없다. 일례로, 황화 수소의 경우 Figaro에서는 감지 농도 하한이 5ppm으로, 관능적으로 검사가 가능한 범위보다 너무 높아 효용성이 떨어진다. 암모니아의 경우에도 하한값이 30ppm으로 농업용으로 필요한 10~20ppm의 감지 범위를 충족시키지 못하고 있어, 농업 현장 적용이 불가능하다.

한편, 암모니아의 독성은 돈사내의 적정 농도 이상이 되면 돼지의 생육과 밀접한 관계를 가지게 되어 생산력이 떨어진다. 또한, 황화수소는 그 농도가 매우 낮은 상태에서도 독성과 악취가 매우 강한 특징을 갖는다.

이에 본 과제에서 개발한 센서는 암모니아 농도를 10ppm이하까지, 황화수소 농도를 0.1ppm이하까지 검지할 수 있고, 그 이상의 농도 범위에서 농도별 변별력이 있는 센서를 개발하고자 하였고, 이를 이용하여 현장에서 측정가능한 검지 시스템을 개발하게 되었다.

또한 농업현장에서 필요한 센서는 고감도의 우수한 성능에 못지 않게 열악한 농업 환경 즉, 고농도의 암모니아 가스와 기타 유독 가스에 대해 선택성이 있어야 하며 높은 수분이나 습도, 분진이나 먼지 등으로 인해 센서의 기계적인 특성에 영향을 주는 환경에서 견딜 수 있는 견고한 센서를 제작할 필요가 있었다. 전기 화학식 센서는 일회 측정시 많은 시간이 걸리며 몇 차례 반복 측정시 센서에 과부하(Overload)가 걸리는 현상이 발생하였다. 특히, 암모니아 센서의 경우는 전해액을 사용하는 습식 센서가 주류를 이루어 취급이 까다롭고, 주기적인 유지 및 보수가 요구되는 단점이 있었다.

따라서 본 과제에서는 기존의 반도체식 센서의 장점은 살리고, 단점은 극복한 새로운 개념의 반도체식 박막 가스 센서를 개발하였으며, 아울러 열악한 계측 환경에서 견딜 수 있으며 반복 측정시 야기되는 과부하 문제를 해결하여 보다 안정된 출력을 보이는 가스 센서 및 검지 시스템을 개발하게 되었다.

## 제 2 절 농업용 악취 가스의 이론적 고찰

### 1. 축사내 악취발생의 특징

- 주발생원은 돼지의 배설 분뇨 및 분뇨의 부패이지만 발생원이 다양하며
- 돼지의 사육 방법이 다양해짐에 따라 악취 발생원이 자연환경에 의해 많은 영향을 받으며, 기온·습도·바람 등에 영향을 받는다.
- 그러나 축사 구조에 따라 발생상태의 차이가 많으며, 축사 등의 관리 작업 상황, 축사의 구조, 분뇨의 처리 상황에 따라 악취발생 정도에 차이가 많다.
- 배출 분뇨 처리가 부실하면 악취, 모기, 파리의 발생과 돼지의 건강에 악영향을 줌으로써 돼지의 번식률을 저하시킨다.
- 유지관리가 잘 된 양돈장의 경우에 암 돼지 1마리 당 연간 24마리를 출산하여 분뇨처리장 운영 경비 충당할 수 있으므로 이는 매우 중요하다.
- 악취대책으로
  - (1) 축사 내 배출된 분뇨를 신속하고 적절히 처리해야 하며
  - (2) 축사내의 청결 상태를 유지해야 하며
  - (3) 악취를 억제함으로써 생산성의 증대를 가져오며
  - (4) 인근 주민의 고충을 고려해야 한다

### 2. 악취의 발생원과 발생량

#### 가. 발생원

- (1) 가축분뇨는 사료의 질과 관련있으며 사료 자체의 냄새 또는 부패가 악취의 원인이 될 수 있으며
- (2) 사료에 따라 분뇨의 질이 달라지며 일반적으로 사료의 40~60%가 소화되며 소화율은 사육장의 환경과 밀접한 관계가 있다.
- (3) 남긴 음식물, 식품 가공장 잔사료 사료의 경우 분뇨보다 사료의 냄새가

강할 수 있다.

- (4) 사육장 바닥재는 목분을 쓰는 경우가 많으나 지역에 따라서는 벼겨, 보리겨 등이 이용되나 이들은 악취 발생을 억제시키기 위해 사용되기도 한다. 그러나 그 양이 부족하거나 교환 혹은 빈도가 적을 경우 부패하여 악취 발생원이 될 수 있다.

#### 나. 악취발생량

- (1) 분뇨 배설량은 사료 공급량과 사육 규모에 관계되지만, 돼지 사육 방식이나 관리 기술의 수준과도 관계가 있다.
- (2) 양돈 경영은 새끼돼지 양산, 비육, 일괄경영의 3가지로 나누지만 일괄경영이 대부분이다. 따라서 배분뇨량은 1마리당 약 3kg/일이며, 악취발생은 사료 및 관리기술의 차이를 보인다.
- (3) 또한 배분뇨량은 마신 물의 양에 따라 다르며, 기상조건에 따라 큰 차이를 보이며 1마리당 연간 약 1.4톤 정도이다.
- (4) 배설 분뇨량은 일괄경영의 경우 1마리당 연간 약 11.8톤, 비육경영의 경우 새끼돼지 1마리가 출하될 때까지 약 430kg/년이다.
- (5) 잡배수량(주로 청소물)은 1마리당 연간 4.5톤 정도이며 특히 분뇨에 75% 정도 물이 포함되면 발효가 완만하여 상당기간동안 악취가 발생된다.

#### 다. 악취성분

- (1) 분뇨의 악취성분은 주로 암모니아와 메틸메르캅탄, 이황화메틸이며
- (2) 혐기성 상태로 방치되면 황화수소, 저급지방산이 증가하고 암모니아는 감소된다.

### 3. 암모니아 가스의 특성

암모니아는 양돈시설에서 발생하는 악취 중에서 가장 큰 비중을 차지하는 것으로 돼지는 물론 양돈시설 관리자인 사람에게도 여러 가지 부정적인 영향을 미친다. 많은



연구자들이 언급하였듯이 암모니아 조절이 일반적으로 악취 조절과 마찬가지로 통용되었다. 암모니아는 먼지와 함께 양돈시설 내부 공기의 질을 결정하는 주요 성분이다.

암모니아가 영향을 미치는 뚜렷한 두 가지 문제는 폐렴과 성장 지연 현상이라고 하였으며, 관리자의 건강에도 나쁘다고 지적하였다. Donham은 돈사내 암모니아 최대 허용치를 제시하였는데, 작업자에 대해서는 7ppm 이상, 돼지에 대해서는 바닥으로부터 1.2m 높이에서 11ppm, 20cm 높이에서 25ppm이면 건강상 문제가 발생된다고 하였다. 돼지의 성장에 대하여 Stombauch과 Drummond 등은 50ppm 이상의 높은 암모니아 농도는 돼지의 성장률을 떨어뜨린다고 보고하였다. 또한 암모니아 농도와 관련하여 심한 위축성 비염이 나타났다고 하였다. Malayer 등의 자료에 의하면 암모니아와 같은 악취 가스는 후보모돈의 사료섭취나 증체에는 영향을 미치지 않았지만, 후보모돈의 발정을 유도하는 웅돈의 자극 효과를 떨어뜨린다고 하였다<sup>8)</sup>. 표 2-2-3에 암모니아의 농도에 따른 독성 영향을 나타내었다. 10ppm이하에서 냄새를 맡을 수 있으며 30ppm이하에서 가벼운 호흡기 증상을 나타낸다.

표 2-2-3 암모니아의 농도에 따른 독성 영향

농도 [ppm]	농도에 따른 영향
5이하	영향없음
5~10	냄새를 맡을 수 있다
10~15	눈에 가벼운 자극
15이상	눈에 자극으로 눈물이 남
25	장기 제한 농도(8시간)
30	가벼운 호흡기 증상, 점막섬모의 배출력이 저하됨 (동물의 경우)
35	단기제한농도(10분)
200	재채기, 침을 흘리며 식욕 저하 (동물의 경우)

#### 4. 황화수소 가스의 특성

황화수소는 화학공업의 공정 중에서 발생되고 노후담 토양이나 소택지(沼澤地)에서 황을 함유한 단백질이 부패되는 과정 중에서도 발생된다. 이 가스는 천연 화산가스나 광천중에도 함유되어 있어, 그 독성이 문제시되고 있다. 노후담 토양에서 황화수소가 발생되면 수도의 뿌리를 부패시켜 수도의 수량을 감소시킨다. 또한 황화수소는 식물의 가지나 새잎의 성장점에 침입하여 피해를 주는 것이 특징이다.

#### 가. 발생원

##### 1) 인위적 발생원

- (가) 석유 정제공정이나 피혁, 아교, 형광물질 원료 등의 제조과정 중 부산물로 발생
- (나) 펄프공장의 경우, 펄프원료를 수산화나트륨(NaOH)과 황화나트륨( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 존재하에서 증류, 분해하여 셀룰로오스를 얻는데, 이 때 황화수소, 메르캡탄 등을 부산물로 발생
- (다) 염료, 공업약품, 의약품(디메틸 설파이드(DeMethylSulfide), 디메틸 설피록사이드(DeMethylSulphoxide), 황화나트륨)의 원료로 사용
- (라) 그 외 혐기성 발효가 일어날 수 있는 대도시의 하수 또는 쓰레기장 등에서 발생

##### 2) 자연적 발생원

- (가) 화산이나 온천, 납, 석고, 유황 광산 등의 황 또는 황화합물이 존재하는 지각층에서 발생
- (나) 광산에서는 황철광의 분해로 인하여 대기 중으로 발생되거나, 수중에 녹아 있다가 물이 흐르면서 공기 중으로 발산됨
- (다) 유정(油井)의 천연 가스에 섞여 있을 경우 이것의 생산, 수송, 정제시에 발생
- (라) 자연적 발생량(해면 :  $32 \times 10^6$ 톤/년, 육지 :  $72 \times 10^6$ 톤/년)이 인공적 발생량( $3 \times 10^6$ 톤/년)보다 훨씬 많은 것으로 추정
- (마) 그러나, 인위적 발생은 한정된 지역에 국한되기 때문에 피해를 줌

#### 나. 독성

- 1) 황화수소는 독성이 강하며, 고농도 가스를 많이 흡입하면 합철 산화 효소의 파괴로 인하여 세포의 내부 호흡이 정지하여 중추 신경이 마비되어 실신하거나 호흡 정지 또는 질식 증상을 일으킬 수 있음
- 2) 황화수소는 점막에 산으로 작용, 눈이나 호흡기계의 점막을 자극하며 심한 통증을 유발함
- 3) 황화수소의 농도별 인체에 미치는 생리 작용은 표 2-2-4과 같음.

표 2-2-4 황화수소의 농도별 인체에 미치는 영향

농도(ppm)	증상
1-2	취기를 인지함
2.4	명확한 취기를 느끼나 고통스럽지는 않음
3	뚜렷하게 취기를 느낌
5-8	심하게 불쾌한 취기를 느낌
80-120	뚜렷한 증상없이 약 6시간 정도 참을 수 있음
200-300	5-8분 후에는 눈, 코, 목구멍 등의 점막에 강한 통증을 느끼고 30-60분 견딜 수 있음
500-700	약 30분간 호흡하면 아급성 중독을 일으켜 생명이 위험함
1000-1500	즉시 급성 중독을 일으켜 실신하거나 호흡마비로 즉사함

- 4) 저농도의 황화수소는 결막, 코 및 인두에 자극을 주어 광선 현기증, 눈꺼풀의 수축 경련, 재채기, 입안 및 인후의 건조 등을 유발하여, 사람이 눈물을 흘리고 침이 고이는 것을 느낌
- 5) 황화수소에 대한 결막의 반응은 상당히 심한데 많은 양의 눈물이 나오고, 빛을 피하려는 증상(photophobia), 통증, 결막 부종, 눈꺼풀의 외반(eversion) 등을 그 예로 들 수 있고, 눈에 대한 이러한 증상은 노출을 중단시키면 수일 내에 사라짐

6) 50ppm에 장기간 노출되어 있을 경우 비염, 인두염, 기관지염이 발생된 예가 있음

7) 이 가스에 대한 축적 독작용은 없고, 인체에 흡입되면 장, 오줌, 호흡기로 배출 됨

표 2-2-5에 암모니아와 황화수소 가스의 성질을 나타내었다. 1일 8시간 노출 허용 농도가 암모니아는 25ppm, 황화수소는 10ppm이며 황화수소가스는 공기보다 무거우며 암모니아 가스는 공기보다 가벼운 성질을 가지고 있다

표 2-2-5 암모니아와 황화수소 가스의 성질

가스 종류	황화수소(H <sub>2</sub> S)	암모니아(NH <sub>3</sub> )
분자량(g)	34.08	17.13
TLV(ppm)	10	25
비중(공기=1)	1.1859	0.5971
*밀도(g/L)	1.539	0.6(vap), 0.676
융점(℃)	-82.9	-77.7
비점(℃)	-59.6	-33.6
용해물질	에탄올, 이황화탄소	물, 알콜, 에테르
냄새종류	썩은계란냄새	자극성냄새
폭발 범위(%)	4.0~4.4	16 ~25

\* 단, 밀도는 0℃, 1atm

## 제 3 절 가스 센서의 이론적 고찰

### 1. 가스 센서 개발의 역사

산업 혁명 이후 산업계의 발전에 따라 그 부산물인 유독가스(CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>)에 의한 대기오염이 부각되었고, 또한 가스폭발이나 가스중독의 위험성이 증대되었다. 이러한 상황에서 1923년에 Johnson에 의해 촉매 연소식 센서(catalytic combustion - type sensor)가 처음 보고 되었고, 이후 다양한 방식의 가스센서가 개발되었다. 이 중 특히 반도체형 가스센서는 금속산화물 반도체인 SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등의 소결체로서 공기중 특정 가스의 유·무 및 농도를 저항변화로서 측정하는데 1962년에 Seiyama와 Taguchi에 의해 처음 발표되었다. 이러한 반도체식 가스센서는 1968년 일본의 Figaro 사에 의해 상업화된 후 가스누출경보, 가스의 농도측정에 주로 사용되어 왔다. 이 과정 중에 센서는 그것의 재료 및 적용 감지기구의 개량을 통하여 각각의 검지가스 및 용도에 알맞게 진화하였고, 상용화되어 산업, 의료 및 실생활 분야 등에서 사용되고 있다. 아래의 표 2-3-1에서는 가스센서의 발전사를 나타내었다.

표 2-3-1 가스 센서의 발전사

년도	센서 종류	제작자
1923	Catalytic combustion-type sensor	Jonhson
1938	Humidity sensor using LiCl film	Dumore
1952	Galvanic cell-type gas sensor	Hersch
1961	Solid electrode-type gas sensor	Weissburt & Ruka
1962	Oxide semiconductor-type gas sensor	Seiyama
1964	Practical use of thermister-type gas sensor (Shigenshishiki)	Denshi sokki Co.
1965	Practical use of catalytic combustion-type sensor	Riken-Keiki Co.
1967	Practical use of oxide semiconductor-type gas sensor	Figaro Eng. Inc
1974	Practical use of electrochemical gas sensor (Potentiostatic electrolsis type)	Belanger
1976	Practical use of oxygen sensors for automobiles	Bosch Co.
1976	Practical use of MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> system humidity sensor	Matsushita Elec. Inc. Co

## 2. 가스 검지방식에 따른 분류 및 특성

### 가. 가스 센서의 종류

접촉연소식, 반도체식은 가연성가스검지에 이용되며 독가스 검지에는 반도체식 이외에 열전도식, 전기화학식(갈바니전지식), 정전압전해법, pH전극 등이 있다.

- 접촉연소식가스 검지기 : 기상과 반도체 고상과의 직접적 상호작용에 따라서 반도체의 전기전도도가 변화하는 것을 이용한 센서, 반도체 가스의 선택성에 따라 가연성 가스용, 독가스용이 있다.
- 반도체식가스 검지기 : 기체성분이 반도체 표면에 흡착하여 화학반응을 일으킴으로써 전기저항이 변화하는 것으로서 주로 가연성 가스를 감지하는 소자에 이 타입이 많다.
- 열전도도식가스 검지기 : 가스의 열전도도의 차이에 의한 열선의 냉각의 비율

이 다른 것으로서 성분을 구하는 것으로 열선식이라고도 한다. 측정대상은 H<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, Ar 등.

- 갈바니전지식가스 검지기 : 산소가 투과막을 통해서 전해액에 들어가면 전극에서 산화환원 반응이 일어나서 전극간에 전류가 흐른다.
- 전극식가스 검지기 : 가스를 물 등의 액체에 용해시키고 pH값과 이온전극의 변화에 따라 가스를 검지한다.
- 광화이버식가스 검지기 : 가스에 의한 빛과 파장의 변화나 광량의 변화에 따라 가스의 유무를 검지한다.

이상의 가스 센서 종류 중에서 전기화학식 센서와 반도체식 가스 센서는 가장 일반적이고 널리 사용되고 있다. 전기화학식 센서는 측정 대상 가스의 산화 및 환원 반응시에 발생하는 전자의 양을 감지하여 해당 가스의 농도를 측정하는 것으로, 정전위 전해식 셀(Potentiostatic Cell)과 갈바니 전지식 셀(Galvanic Cell)이 실용화되어 있다. 표 2-3-2에 가스 검지 방법에 따른 분류를 나타내었다.

표 2-3-2 가스 센서의 검지 방법에 따른 분류

대분류	중분류	대상가스
전기화학적 방법	용액도전방식	CO, CO <sub>2</sub> , SO <sub>x</sub>
	정전위전해방식	NO <sub>x</sub> , CO, SO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub>
	격막갈바니방식	
	전량법	SO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> S
광학적 방법	적외선흡수법	NO <sub>x</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
	광간섭법	NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> S, O <sub>2</sub>
	화학발광법	NO <sub>x</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , SO <sub>x</sub>
	시험자광전도법	O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
전기적 방법	수소염이온화법	
	열전도법	CO, CO <sub>2</sub>
	접촉연소법	CO, CH
	반도체법	CO, H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>

나. 전기화학적 센서의 원리

전기화학적 센서는 측정 물질의 산화(또는 환원) 반응이 일어나는 감응전극, 이와 동시에 환원(또는 산화) 반응이 일어남으로써 감응전극에서 흐르는 전류만큼의 대응 전류를 흘려주는 대응전극, 반응전극의 전위를 감시하면서 일정하게 유지시키기 위한 기준전극으로 구성된다.

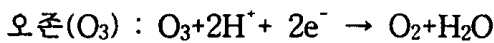
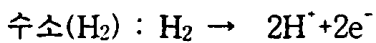
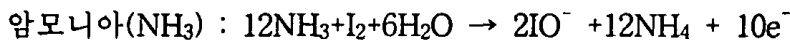
예를 들어, 일산화탄소 센서의 경우 공기 중에 포함된 CO 성분이 센서의 내부 감응전극에 도달되면,  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ 의 반응에 의하여 감응전극 표면에서 CO를 CO<sub>2</sub>로 산화시키고 그 결과로 전자가 발생한다.

이때, 대응전극에서는 감응전극의 반응과 평형을 유지하기 위하여  $O_2/2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$  반응으로, 공기 중에 포함된 산소를 물로 환원시킨다. 결국 이 센서는 시료 공기의 일산화탄소 농도에 비례하는 전류를 흘리게 되고, 이 전류를 측정하면 일산화



탄소의 농도를 알 수 있다.

다른 종류의 가스를 측정하기 위한 센서들에서도 이와 유사한 산화 또는 환원 반응을 수행한다. 이러한 산화 환원반응은 측정 대상가스에 따라 고유한 형태로 나타나는데, 주요 유독성 가스센서의 감응전극에서 일어나는 반응식을 정리하면 다음과 같다.



이 방식의 센서는 전해액에서 산화 환원 반응을 일으키는 다른 가스들의 영향을 배제하는 것이 어려웠기 때문에 측정가스의 조성에 따라 사용이 제한되어 왔으나, 근래에는 간섭을 일으키는 가스들을 효과적으로 제거할 수 있는 기술이 개발되어 몇몇 가스에 대해서는 낮은 농도의 유독 가스를 정확하게 측정할 수 있게 되었다.

이러한 전기화학식 센서는 개별 편차가 작고 재현성과 선택성이 우수하며 주위 환경에 대한 영향이 적을 뿐만 아니라, 출력 특성이 직선적이고 구조 및 취급도 간단하여 산소나 유독성 가스의 농도를 감시하는 용도에 폭넓게 사용된다. 그러나 전기화학식 센서는 주기적인 교체가 필요하며 고농도에 대해 과부하가 걸리면 센서에 손상이 있을 수 있으며 측정시에 많은 시간이 걸린다.

일례로, 전기화학식 방법으로 제작된 암모니아 센서의 경우, 암모니아 가스에 대해 0-50ppm을 검출할 수 있는 센서가 사용되고 있다. 그러나 이 센서는 황화수소 15ppm에 대해 암모니아 55ppm에 해당하는 감도를 보여 황화수소에 대한 선택성이 전혀 없으며, 고농도의 암모니아 가스에 대해 과부하(Overload)가 걸릴 수 있으며 센서 교체 기간은 1년이다(City Technology 社, UK). 한편, 황화수소 가스를 검출하기 위한 센서는 검지 범위가 0-100ppm이며 이는 산업용으로 생산되었고, 이산화탄소와 질화물에 높은 반응을 보여 선택성이 떨어지는 단점이 있으며 최적 조건에서 사용기간은 2년으로 제한되어 있다<sup>9)</sup>.

다. 반도체식 가스 센서의 종류와 특징

반도체식 가스 센서에는 벌크형과 후막형, 박막형이 있다. 벌크 형태의 제조 방법으로는 분말 소결을 들 수 있으며 충분한 강도를 얻기 위해 서는 일반적으로 700℃ 이상의 고온 소결이 요구되나 이 때 Debye length의 2 배 이하로 결정립 성장을 억제시키는 것이 중요하다.

후막형 센서는 스크린 프린팅(Screen Printing) 법이나 슬라이드 오프(Slide-off) 법이 널리 이용되고 있으며 이 때에도 결정립 성장을 억제시키는 것이 중요하며 이 경우에 형성된 막질의 정밀할 제어가 어렵다.

박막형 센서의 제작에는 CVD(Chemical Vapor Deposition)법과 PVD(Physical Vapor Deposition)법이 있으며 졸-겔(Sol-Gel)법이 있다. CVD는 전구체(Precursor)를 사용함으로써 Cl 등의 잔존이 문제가 되며 일반적으로 350℃~400℃ 이상의 높은 공정 온도에서 상 합성이 보고된다. PVD의 경우 전자빔 증발(Electron Beam Evaporation) 법과 스퍼터링(Sputtering)법으로 대별된다. 전자빔 증발법으로 제작된 감지막은 화학량론비가 형성되지 못하여 박막의 손상을 일으킬 수 있다.

스퍼터링법은 DC 와 RF를 이용하여 제작한다. DC 스퍼터링법에서 타겟이 산화되는 산소 분압 조건에서는 증착 속도의 결정이 매우 까다로우며 안정한 박막 증착이 곤란해질 수 있다. 즉, 타겟의 산화 속도가 크면 타겟 표면의 산화층 때문에 저항이 너무 커져 증착이 곤란해지며 반대로 산화 속도가 작으면 산화층이 제거되는 순간 저항이 급격히 감소하여 과도한 전류가 타겟이 흐르게 되므로 스퍼터 속도가 급증하여 타겟 표면이 금속 상태로 변화하기 때문이다.

이러한 산화 속도와 스퍼터율간의 상관 관계를 잘 조화시키면 타겟 표면의 산화 상태를 유지하면서 지속적인 증착이 가능하나 이 방법은 막질의 재현성과 안정성에서 매우 불리한 방법이다. RF의 경우 산소와 알곤의 분압에 따라 다양한 막질을 얻을 수 있지만 화학량론적인 산화물을 얻기가 힘들다. 졸-겔법은 다양한 감지 물질을 쉽게 이용할 수 있지만 막질의 균일한 형성이나 재현성을 얻기 힘들다. 따라서 본 실험에서는 이중 이온빔 스퍼터링법을 이용하여 화학량론비가 맞는 안정된 반도체 박막의 제작을 시도하였다.

### 3. 반도체식 가스센서의 이론적 고찰

#### 가. 공간 전하 모델의 기초 이론

반도체식 가스 센서의 기본 작동 원리는 화학 반응에 의해 저항이 변하는 chemoresistor 특성을 이용한 것으로, 이는 가스의 흡착으로 인한 표면 반응의 공간 전하 모델로 설명된다. 산화물 반도체 표면에 기체가 흡착될 때 가능한 현상으로 다음 네 종류가 거론된다. 즉,

- 1) 음이온의 n형 반도체 흡착
  - 2) 음이온의 p형 반도체 흡착
  - 3) 양이온의 n형 반도체 흡착
  - 4) 양이온의 p형 반도체 흡착
- 등이다.

우선 n형 반도체에 음이온  $G^-$ 가 흡착되는 예로서, 산화물 표면에 산소가 흡착되는 것을 들 수 있다. 어떤 원자 G가 반도체의 표면에 접근하면 전자가 반도체의 전도대로부터 G로 전달되어  $G^-$  이온이 생성된다. 흡착이 계속 진행되면, 반도체 내부에 양이온이 생기고 표면에는 음이온이 발생하여 공간전하층(Space Charge Layer)이 형성된다. 이러한 지속적인 흡착으로 공간전하가 쌓임에 따라 반도체의 전도대로부터 G로의 전자 이동이 점차 어려워진다. 전도대에서의 전자의 공급이 다 소모되었을 때, 이 이상의 전자는 가전자대에서 공급되어야 하나 이는 큰 활성화 에너지가 요구되므로, 일반적으로 화학적 흡착의 공간전하층은 단분자층 정도에서 그치고 평형상태에 도달하게 된다. 그러므로 반도체의 전도대 전자의 감소에 따른 반도체의 도전율은 감소하며, 이러한 현상을 결핍형 화학적 흡착 (Depletion Chemisorption) 이라고 한다<sup>10)</sup>.

한편, 이와는 반대로 p형 반도체에 음이온  $G^-$  형태로 흡착하는 경우는 가전자대로부터 전자가 공급되어야 하므로 가전자대의 전자가 감소됨에 따라 정공이 생기고 반도체의 도전율은 증가한다. 이러한 현상을 축적형 화학적 흡착(Cumulative Chemisorption) 이라고 한다.

음이온 흡착종의 전자 친화력, A가 n형 반도체의 일함수, W보다 큰 경우, 흡착에 따른 반도체 표면에서의 에너지 준위 변화를 그림 2-3-1에 나타내었다. 흡착종은 반

도체로부터 전자를 받아 음으로 대전하고 반도체에서는 전자가 감소하므로 도너는 양으로 대전한다 이 때문에 반도체의 표면 근처에서는 반도체 내부에서 표면을 향한 전계  $E_s$ 가 형성되며 이 전계는 반도체 내부에서 표면의 전자 이동을 방해하는 작용을 한다. 반도체에서 흡착종으로 이동한 수에 따라서 전계 강도는 커지며, 반도체 표면의 페르미 에너지 준위와 흡착종의 에너지 준위가 일치하면 전자의 이동은 더 이상 일어나지 않는다. 그 결과, 그림 2-3-1와 같이 반도체 부근의 전도대와 가전자대가 만곡된 띠구조를 갖는다. 이 때 공간전하층의 깊이를 Debye length라 한다.

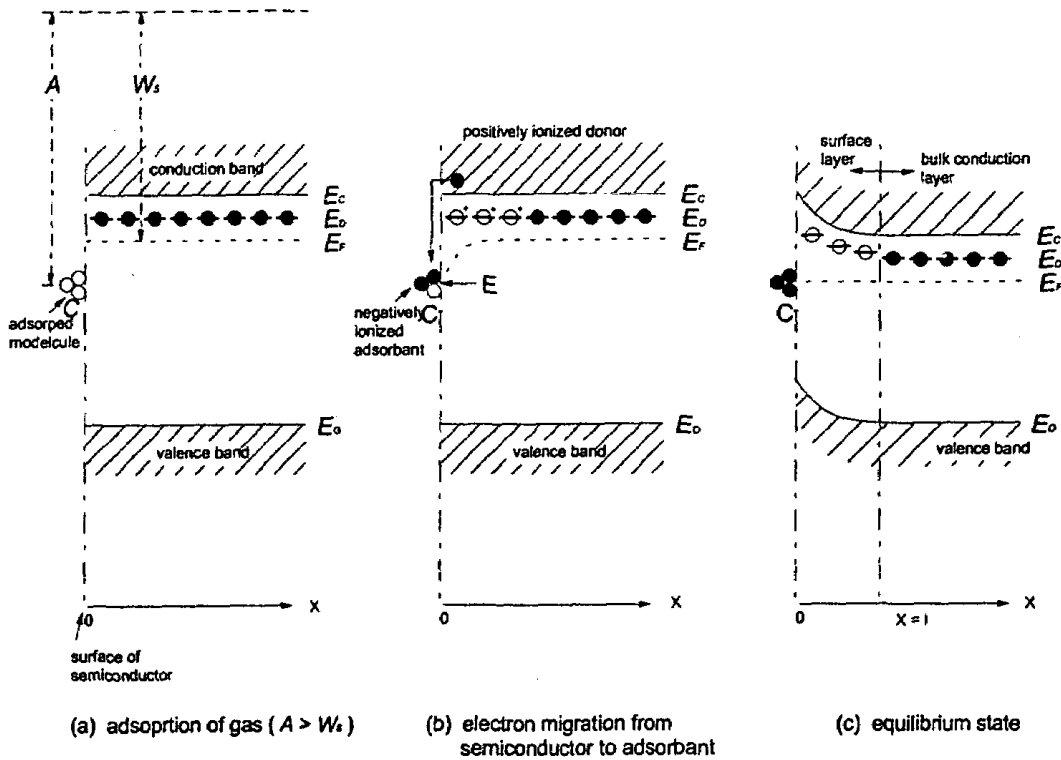


그림 2-3-1. n형 반도체의 흡착에 따른 표면에서의 에너지 준위 변화.

기공성 구조를 갖는 반도체식 가스 센서의 경우, 위의 만곡된 에너지 띠 구조는 그림 2-3-2와 같이 결정립계에 형성되는 전위 장벽으로 나타낼 수 있다. 여기서는 결정립간의 연결을 Double Schottky barrier model로 가정한 것이다. 이로부터 알 수 있는 사실은 Debye length 대비 결정립의 크기와 결정립들간의 연결 구조가 센서의 감도와 성능을 좌우한다는 것이다. Xu와 Yamazoe는 이를 고려한 센서 감도 기구를 제

시하였으며, 이를 그림 2-3-3에 나타내었다<sup>11)</sup>.

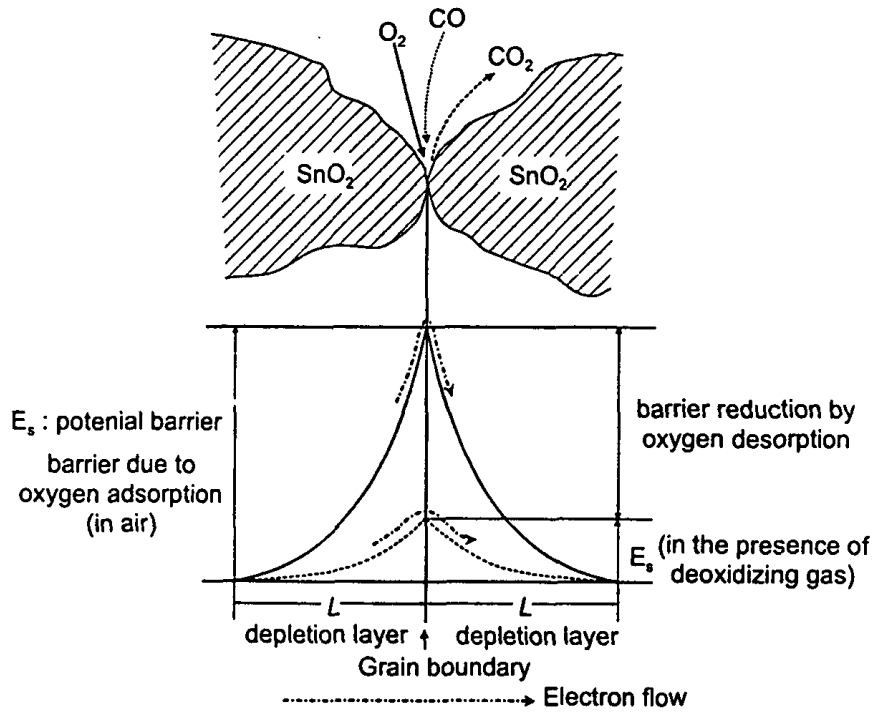


그림 2-3-2. 결정립 경계에서의 전위 장벽 모델.

그림 2-3-3에서 (1) grain boundary-control:  $D \gg 2L$  인 경우, neck를 통한 전자 전도 채널이 너무 넓어 표면 흡착의 영향이 적으며, 결정립계가 대부분의 전기 저항을 점유하므로, 감도는 결정립계의 저항 변화에 지배된다.

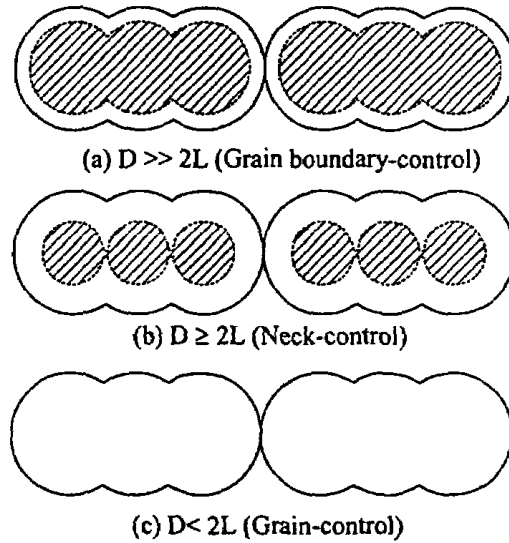


그림 2-3-3. 결정립의 크기에 따른 효과를 나타낸 그림.

(D: 결정립 크기, L: Debye length)

따라서, 감도는 결정립의 크기와 무관한 경향을 보인다. (2) neck-control: D가 감소하여 Debye length에 근접하면, neck가 chain에서 가장 저항이 높은 영역이 되어 감도를 결정한다. (3) grain-control:  $D < 2L$ 이면 각 결정립들의 전도 전자는 모두 고갈되므로, 결정립이 저항과 감도를 결정하게 된다. 이 경우에는 감도가 D에 강하게 의존하며 D가 작을수록, 감도는 증가한다고 하였다. 한편, 이 경우의 각 결정립들은 전계 효과 트랜지스터(FET, field-effect transistor)의 채널(Channel)과 같은 역할을 하여, 흡착된 산소로 형성된 표면 전하(Surface Charge)가 FET의 게이트 전압(Gate Voltage)과 같은 기능을 하여, 결정립 내부에서도 전위 에너지(Potential Energy) 준위 기 영향을 받은 것으로 볼 수 있다.

이상의 공간전하 모델로부터 이상적인 결정립 크기는 수 Å이어야 함을 알 수 있으며 이러한 결정립 제어는 현실적으로 매우 실현되기 어려운 기술임을 알 수 있다. 따라서 본 과제에서는 고저항의 박막을 이용하여 Debye Length를 확장하고 박막의 두께를 제어함으로써 고성능의 가스 검지 박막을 안정적으로 제작할 수 있는 기술을 채택하였다.

나. 공간 전하 모델의 정량적 해석

기체가 반도체 표면에 흡착될 때 이는 금속과 반도체의 접촉과 같은 형태가 되는 것으로 가정하여 금속-반도체 접촉 이론<sup>12)</sup>으로 가스-반도체 반응 기구를 유추할 수 있다. SnO<sub>2</sub>나 WO<sub>3</sub> 산화물에 산소가 흡착하는 형태인 결핍형 화학적 흡착에 대해 우선 고찰하였다.

먼저, 다음과 같이 가정한다<sup>13)</sup>.

- 1) 흡착된 가스 원자는 반도체의 전도대에서 각각 하나의 전자만 가져온다.
- 2) 이온화되지 않은 결함의 농도는 반도체 내부와 경계에서 같다.
- 3) 반도체 중성 영역에 비하여 공간 전하 영역에서의 전하 캐리어의 농도는 훨씬 작다.

위의 가정에 의해 단위 면적당 흡착된 가스 원자의 수  $N_s$ 는 다음으로 표현된다.

$$N_s = N_e \cdot L \quad (2-3-1)$$

여기서  $L$ 는 공간전하 영역의 깊이,  $N_e$ 는 공간전하층의 전자 밀도이다.

Poisson의 방정식은

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} = \frac{qN_e}{\epsilon_s} \quad (2-3-2)$$

이며, 이 때,  $\psi$ 는 전위,  $\rho$ 는 전하밀도  $\epsilon_s$ 는 공간 전하 영역의 유전율 및  $e=-q$ 이다. 위 식을 풀면

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = \frac{qN_e}{\epsilon_s} x + C_1 \quad (2-3-3)$$

이 된다.

$x=L$ 에서  $d\psi/dx=0$  이므로

$$C_1 = -\frac{qN_e}{\epsilon_s} L \quad (2-3-4)$$

가 된다. 그러므로

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{qN_e}{\epsilon_s} (L-x) \quad (2-3-5)$$

되며

$$E = -\frac{d\psi}{dx} = \frac{qN_e}{\epsilon_s}(L-x) = E_m(1 - \frac{x}{L}) \quad (2-3-6)$$

$$E_m = \frac{qN_e}{\epsilon_s} L \quad (2-3-7)$$

여기서  $E_m$ 은  $x=0$ 에서의 전장이다. 그러므로 위 식에서 전위를 구하면

$$\psi(x) = -\frac{qN_e}{\epsilon_s} (Lx - \frac{1}{2}x^2) + C_2 \quad (2-3-8)$$

가 되며  $x=L$ 에서  $\psi(L)=0$  이므로

$$C_2 = \frac{qN_e}{2\epsilon_s} L^2 \quad (2-2-9)$$

이 된다. 그러므로

$$\psi(x) = \frac{qN_e}{2\epsilon_s} L^2 (1 - \frac{x}{L})^2 \quad (2-3-10)$$

$$\psi(x) = \psi_0(1 - \frac{x}{L})^2 \quad (2-3-11)$$

$$\psi_0 = \frac{qN_e L^2}{2\epsilon_s} \quad (2-3-12)$$

$$L = (\frac{2\epsilon_s}{qN_e} \psi_0)^{\frac{1}{2}} \quad (2-3-13)$$

이 된다. 여기서  $\psi_0$ 는  $x=0$  일때의 전위이다. 이 식을 식 2-3-8에 대입하면

$$N_s = (\frac{2\epsilon_s N_e \psi_0}{q})^{\frac{1}{2}} \quad (2-3-14)$$

이 된다. n형 반도체에서 모든 도너 결합 준위가 전도대에 전자를 준다면  $N_e$ 는 도너 농도  $N_D$ 가 된다. 단결정  $\text{SnO}_2$ 의 표면 전위는 약 1V,  $\epsilon_s$ 는  $2.12 \times 10^{-12}$  Farad/cm<sup>14</sup>) 그리고  $N_D$ 는 약  $7.81 \times 10^{16}$ 개/cm<sup>3</sup> 이므로  $N_s$ 는 약  $1.42 \times 10^{12}$  개/cm<sup>2</sup> 가 된다. 일반적으로 금속 산화물 표면의 단위 면적당 원자수는 약  $10^{15}$  개이므로 결핍형 흡착의 coverage는 1% 미만인 것을 알 수 있다.



다. 단결정 박막 센서에서 두께에 따른 감도 식

단결정 센서에서는 박막 내부에 전류의 흐름을 방해하는 입계가 없기 때문에, 전도도는 앞장에서 소개되었던 모델과 일치하는 표면 효과에 의해 결정된다. 대부분의 금속 산화물 센서의 경우와 마찬가지로, n형 반도체 산화물로부터 전자를 추출함에 있어 산소의 흡착이 주도적인 역할을 한다. 표면 전도도는 다음 식으로 주어진다.

$$\delta G = N_s q u_n W / L = G_s \quad (2-3-15)$$

여기서,  $N_s$ 는 반도체 산화물로부터 표면으로 이동한 전자 밀도 (일례로  $N_s$ 는 흡착된  $O_2^-$ 의 밀도가 될 수 있다),  $q$ : 전하량 ( $1.6 \times 10^{19} C$ ),  $u_n$ : 전자의 이동도,  $W$ : 소자의 너비,  $L$ : 소자의 길이, 즉 접점간의 거리이다.

bulk 전도도는 다음 식으로 주어진다.

$$G = N_D q u_n W t / L \quad (2-3-16)$$

여기서  $N_D$ 는 벌크내의 donor 밀도,  $t$ 는 소자 두께이다.  $N_s < N_D t$ 라면, 다음의 관계가 성립한다.

$$G_s / G = N_s / N_D t \quad (2-3-17)$$

그러므로 센서의 감도는 두께,  $t$ 가 작을수록 높아지게 된다.

정상적인 표면 흡착 (즉,  $O_2^-$ 의 흡착)은 carrier 농도,  $N_s = 10^{12}$  electrons/cm<sup>2</sup>를 교환하게 되며, 보통 산화물 반도체에서는 전도대(Conduction Band)에  $N_D$ 가  $10^{17}$  electron/cm<sup>3</sup> 정도 존재하게 된다. 그러므로  $G_s$ 가  $G$ 에 근접하여 높은 감도를 얻기 위해서는  $t$ 가  $10^{-5}$  cm 정도이어야 한다. 이러한 얇은 시편은 단결정 산화물 반도체로는 구현되기 어렵다. 감도는 박막화에 의해 증가시킬 수 있는데, 만약 박막의 두께가  $10^{-6}$  cm 이면  $\Delta G/G=10$  이 되어 감도가 높아지게 된다<sup>15)</sup>.

#### 라. DIBS와 Kaufman Ion Source

이상과 같은 원리에 근거하여, 정밀하게 제어된 검지박막을 얻기 위해 DIBS(dual Ion Beam Sputter)를 이용하였다. DIBS를 효과적으로 이용하기 위해서는 각각의 이온빔을 구성하는 이온총의 구성과 원리를 먼저 이해하여야 한다. 또한 이를 이용한 화합물 박막을 합성하기 위해서는 이에 대한 문헌 및 이론적 고찰이 요구되었다.

단일 이온 빔을 이용한 화합물 증착의 초기 연구에서는 반응성 가스를 챔버 내부나 스퍼터링용 이온 원에 첨가하는 하는 방법이 주로 사용되었다. 단일 이온 원만을 사용하는 경우에는 증착변수의 조절이 제한된 범위에서만 가능하였다. 그러나, 이 방법으로도 각종 산화물과 질화물, 즉 Zr과 Ti 산화물, Ta 산화물, Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$ , Si 산화물, Si 질화물, AlN 등의 유용한 박막들이 증착됨이 보고되었다. 반응성 가스의 첨가는, 불활성 기체 이온원만으로 화합물 타겟을 스퍼터링하는 경우, 휘발성 성분의 손실을 보충시키기 위해 필요하다. 일반적으로 불활성 기체의 10~20%의 반응성 가스로도 박막의 화학양론비(Stoichiometry)를 회복시키는데 충분한 것으로 알려져 있다<sup>16)</sup>

한편, 수십 eV로 상대적으로 높은 에너지를 갖는 이온 빔 스퍼터된 원자들은 성장하는 박막의 표면에 화합물 생성 반응을 촉진시키며, rf 스퍼터링이나 진공 증착의 경우보다 낮은 기판 온도에서 화합물이 증착되게 한다. 이것은 높은 에너지의 스퍼터된 원자들과 되튀어나온 빔 원자들이 성장하는 박막의 표면에 에너지를 부가하여 높은 온도에서 일어나는 박막 성장 공정을 활성화시키는 것으로 이해된다. 그림2-3-4에 50V의 방전 전압으로 500eV의 이온 에너지를 갖는 이온 빔 시스템에서의 전자, 이온 및 원자들의 대표적인 에너지 범위를 도시하였다.

보다 탁월한 성질의 화합물은 반응성 기체 이온들을 성장하는 박막에 직접 충돌시킬 때 얻어진다. 이 기술에서는 반응 원소들의 도착 에너지를 조절에 의한 제어가 가능하며, 화합물은 기판의 표면에서 생성될 수 있다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 증착 연구에서 Weissmantel은 Si target을  $\text{Ar}^+$  이온 빔으로 스퍼터링하면서 630 eV의  $\text{N}_2^+$  빔을 성장하는 박막에 입사시켰다<sup>17)</sup>

## REPRESENTATIVE ENERGIES

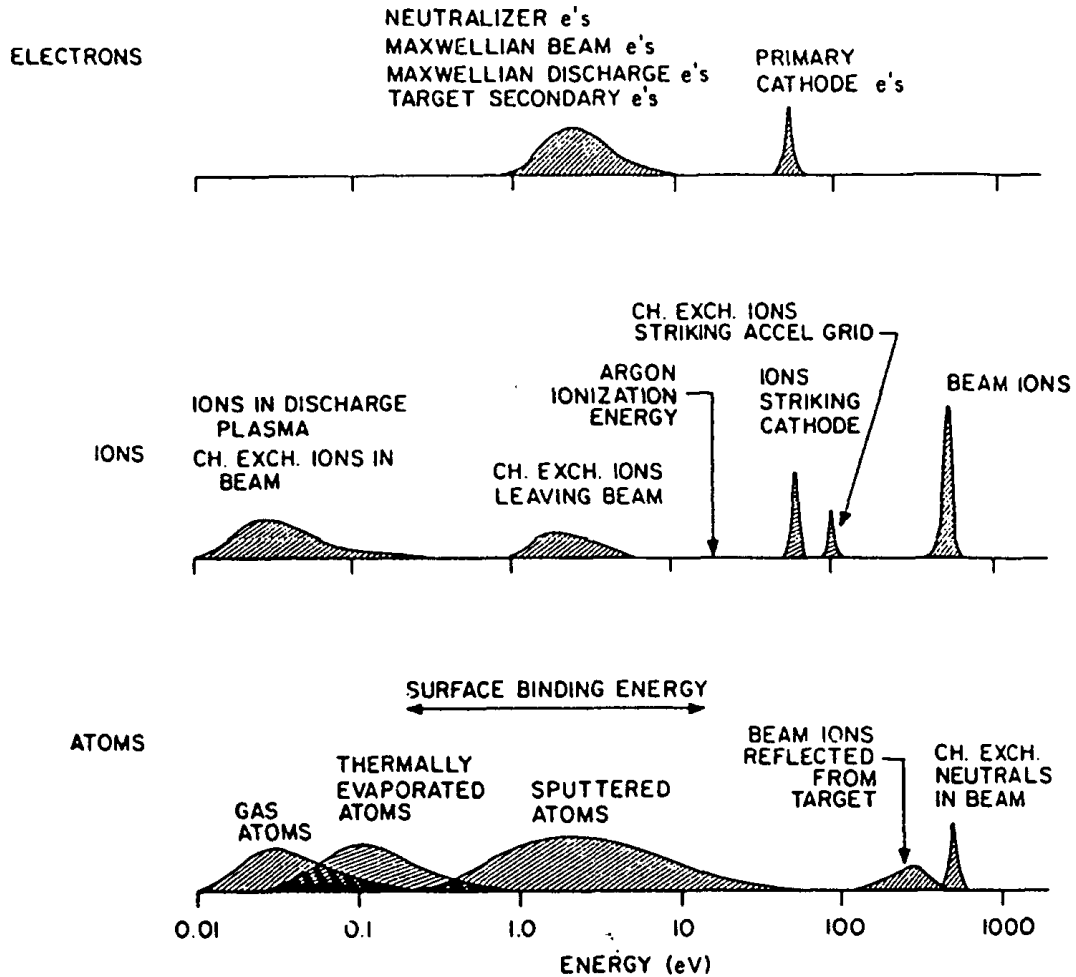
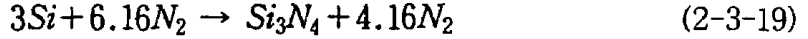


그림 2-3-4. 50V의 방전 전압으로 500eV의 이온 에너지를 갖는 이온 빔 시스템에서의 전자, 이온 및 원자들의 대표적인 에너지 범위.

최소 수준 이상의  $N_2^+$  플럭스에서는 화학양론비의  $Si_3N_4$ 가 항상 얻어졌다. 이 박막의 전기적인 특성은 RF 스퍼터된  $Si_3N_4$ 에 비길만 한 것이었다. 질소 빔으로부터 기판의 한 영역을 가림으로 Weissmantel은 이 가리워진 영역에서 Si는 단지 3 wt%의 질소와 함께 증착된 반면, 질소 이온이 충돌한 영역에서는 화학양론비의  $Si_3N_4$ 가 증착됨을 보고하였다. 이 때, 질소 이온 플럭스와 Si 원자 플럭스를 측정한 결과, Weissmantel은 다음과 같은 mass balance 대신에



아래와 같은 mass balance를 제안하였다.



이 결과는 화학양론비의  $Si_3N_4$ 가 성장하는 조건에서는 단지 충돌하는 질소 원자의 약 1/3만이 질화물에 남게되고 나머지 2/3은 스퍼터링이나 표면으로의 확산에 의해 박막에서 나오게 되는 것을 의미한다.

Erler의 연구는 이러한 측정을 보다 확장시킨 것이었다<sup>18)</sup>. Si-N 박막의 조성은 증착 속도에 대한 이온 전류 밀도의 비의 함수로 나타났다. 박막내의 질소의 혼입(incorporation)은 세 가지 양상을 보였다. 낮은 이온 플럭스에서는 약 10%의 혼입된 N이 잔류하는 수준이었으며, 이는 기판을 향한 이온 빔을 발생시키기 위해 첨가된  $N_2$  분위기에 기인하는 것으로 해석되었다. 다음으로 중간 정도의 이온 플럭스 영역에서는 N의 혼입이 이온 플럭스에 비례하였다. 이러한 조성은 초과한 N이 확산과 탈착과 리스퍼터링에 의해 다시 나오게 되는  $Si_3N_4$ 의 화학양론비에 도달할 때까지 증가하였다. 이 연구에서도 입사 이온의 1/3만이 박막으로 혼입되었으며, 이온 플럭스와 조성이 선형성을 나타내는 화학양론비 이하의 구역에서도 동일한 경향을 나타내었다.

다른 연구에서 Taylor는 화학양론비의  $Si_3N_4$ 에 도달하는 데 약 1/4의 500 eV의  $N_2^+$  플럭스가 혼입된다고 관찰하였다<sup>19)</sup>. 물론, 이보다 높은 주입량에서는 평균 혼입 확률이 표면에 화합물층이 형성됨에 따라 감소한다고 하였다. 산화물의 경우 이러한 혼입 비율은 달라질 수 있으며, 참고로 이 연구에서는 산소 이온 빔 대 스퍼터된 주석 원자비를 3.03~3.89의 범위로 충분히 공급하며, 조절하였다.

이온화된 기체들은 에칭과 표면 개질, 박막 증착에 이용되었으며, 우주 추진체를 위한 broad-beam의 multiaperture ion source 기술도 병행하여 발전해왔다. 재료 분야에 체계적으로 이용되기 시작한 broad-beam ion source는 질량 분리기 없이 직경이 수 내지 수십 cm이고, 이온 에너지가 수십 내지 수천 eV의 범위를 갖는다. 이온 빔 공정의 가장 주된 장점은 다른 플라즈마 공정에 비해 이온 빔의 에너지와 플럭스를 독립적으로 쉽게 조절할 수 있다는 점이다.

Broad-beam multi-aperture 이온원은 1961년 우주 추진체의 자세 제어 로켓용으

로 발명되었다<sup>20)</sup>. 이후 지속적인 노력으로 높은 이온 빔 플럭스를 갖는 이온원이 개발되었다. Kaufman형의 광폭 이온원의 개략도와 회로도를 그림 2-3-5에 나타내었다.

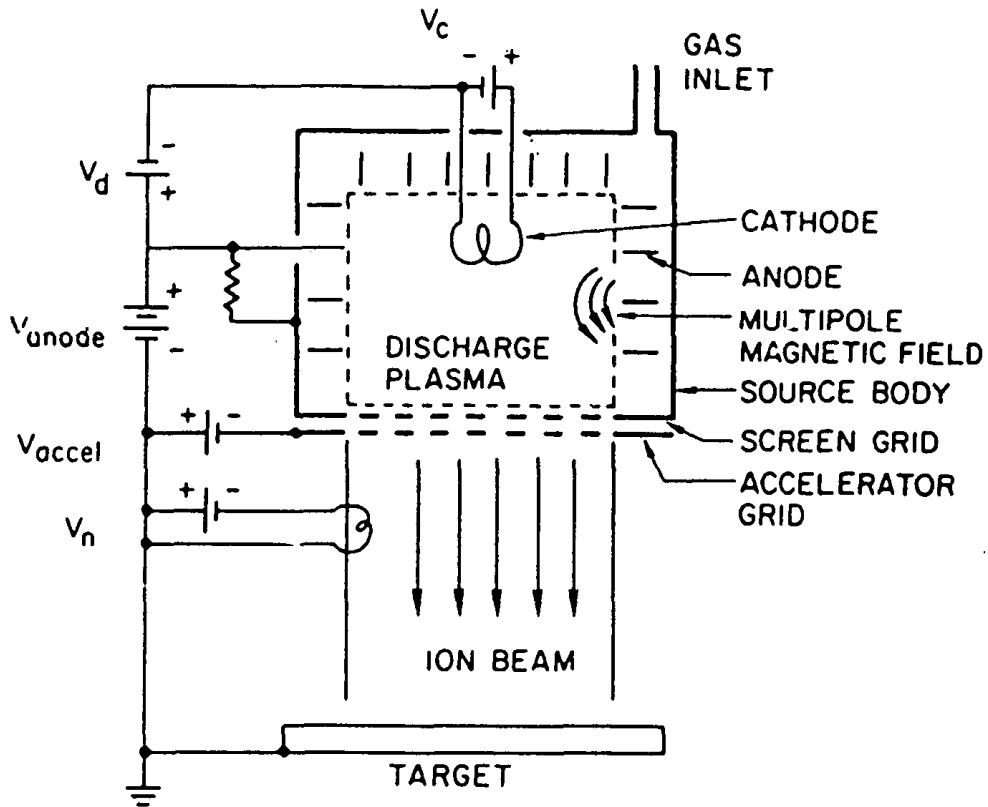


그림 2-3-5. Kaufman형의 광폭 이온원의 개략도와 회로도.

이온원은 크게 방전 챔버와 이온 광학부의 두 부분으로 이루어진다. 가스가 방전 챔버로 유입된 상태에서 음극 필라멘트에 전원이 가해지면 필라멘트에서 방출된 열전자는 방전 전압에 의해 양극으로 가속되면서 기상의 가스 원자 혹은 분자와 충돌하여 이온과 전자를 생성시켜 플라즈마 상태를 형성시킨다. 이 때 방전 챔버 내에서 플라즈마의 밀도를 높여 이온 추출 효율을 향상시키기 위해 챔버 내부에 영구자석 혹은 전자석을 이용하여 자기장을 형성시킨다. 플라즈마 내부의 이온들은 전기적으로 고립되어 있는 스크린 그리드와 가속 그리드 사이에서 빔 전위와 가속 그리드 전위를 합한 가속 전위차에 의해 소소 외부로부터 가속, 방출된다. 이때 가속 그리드에 걸리는

가속 전위는 중성화 장치로 부터의 전자 역류를 방지하는 역할을 동시에 하게 된다  
 방출되는 이온의 최고 빔전류  $j$ 를 Child 법칙으로 유도하면 아래와 같다.

$$j = \frac{(4\epsilon_0/9)\sqrt{2e/m}V^{3/2}}{l^2}$$

- $\epsilon_0$  : permittivity of space
  - $e/m$  : charge-to-mass ratio of ions
  - $V$  : potential difference bewteen grids
  - $l$  : spacing between the screen and accelerator grids
- (2-3-20)

이온원에서 방출된 이온은 이온총의 전방 공간에서 양극 공간 전장 (positive space charge field)을 형성하고 뒤에 오는 이온의 진로를 방해하여 결국 빔 전류는 현저히 감소하게 된다. 특히 이온빔이 부도체 재료를 조사할 경우에는 부도체 표면에 전하가 축적되어 이온빔의 입사를 방해하게 된다. 이를 방지하기 위해서는 이온총 전방에 neutralizer를 설치하여 방출되는 이온의 총 전하와 같은 양의 전자를 동시에 방출하여 양극 공간 전장을 해소시켜야 한다. 여기서 중성화란 이온과 전자의 재결합을 통한 중성 입자의 생성을 의미하는 것이 아니라 공간 내에 같은 양의 이온과 전자를 공급하여 전하 균형을 유지시키는 것을 의미한다. 대부분의 이온빔이 작동하는 압력 범위에서는 평균 자유 행로가 충분히 길어서 이온의 기상 충돌 혹은 재결합을 통한 운동 에너지의 상실은 고려하지 않아도 무방하다. 대표적인 neutralizer로서는 텅스텐 필라멘트를 이용한 열전자 방출기와 hollow cathode gun을 이용한 플라즈마 브릿지 형이 있다. 필라멘트형은 가격이 저렴하고, 유지, 보수가 용이한 반면, 필라멘트의 증발 또는 에칭에 의해 오염 문제를 야기시킬 수 있는 반면에, hollow cathode 형은 이러한 오염이 방지된다.

이온 광학계 (ion optics)는 이온원의 가장 중요한 부분 중 하나로 구조, 모양 조리개의 크기 및 배치 등에 따라 전류 용량과 빔 프로파일을 조절하는 역할을 한다. 가장 대표적인 구조는 그림 2-3-5의 이중 그리드를 들 수 있다. 이는 평행한 두 그리드의 곡률과 크기, 배치를 통하여 이온빔을 병행, 집속 혹은 발산 시킬수 있다. 이때 그리드 조리개의 크기, 정렬, 배치 등은 방출 이온의 직접 충돌에 의해 가속 그리드의

마모 및 박막으로의 오염 등의 문제를 야기할 수 있으므로 최소의 오염으로 원하는 전류 용량과 빔 프로파일을 얻기 위해서는 그리드의 조리개 정렬, 이온원의 작동 변수 선택 등에 세심한 주의가 요구된다.

마. 원자대 이온 도달비 계산

이중 이온 빔을 이용한 화학량론적 SnO<sub>2</sub> 및 WO<sub>3</sub> 박막의 합성을 위해, Sn 및 W의 원자 대 산소 이온의 arrival rate ratio, 즉 도달 속도비의 계산이 요구되며, 이는 다음과 같이 계산된다. 우선 증착 중에 기판에 도달하는 금속의 원자수를 계산하기 위하여 산소 이온빔 없이 금속 타겟만을 일정 시간 스퍼터링한 후 그 두께를 측정한다. 측정된 두께로부터 금속 원자의 흐름(flux) J<sub>M</sub>은 다음과 같이 계산된다. flux란 단위면적 단위시간 당 흐르는 입자의 수를 의미하므로, J<sub>M</sub>은 다음과 같다.

$$J_M = \frac{V \times d \times N_a}{M_w \times A \times t} = \frac{x \times d \times N_a}{M_w \times t} \quad (2-3-21)$$

여기서 V는 부피, d는 밀도, N<sub>a</sub>는 아보가드로의 수, M<sub>w</sub>는 분자량, A는 면적, t는 증착 시간, x는 두께를 나타낸다. Sn의 경우 d = 7.30g/cm<sup>3</sup>, M<sub>w</sub> = 118.69g/mol 이고, 단위포의 체적은 108.2Å이다. 또한 W의 경우 d = 19.3g/cm<sup>3</sup>, M<sub>w</sub> = 183.85g/mol 이다. 한편, d × N<sub>a</sub> / M<sub>w</sub> = (단위포 안의 원자수) / (단위포 체적) 이므로 J<sub>M</sub>은 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} J_M &= \frac{x[\text{Å}] \times 10^{-8} \text{cm}^3 \times 7.30 \text{g/cm}^3 \times 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}}{118.69 \text{g/mol} \times 1 \text{cm}^2 \times t [\text{sec}]} \\ &= \frac{x}{t} \times 3.70 \times 10^{14} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \\ &= r \times 3.70 \times 10^{14} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \end{aligned} \quad (2-3-22)$$

여기서 r은 증착속도를 의미한다. 한편, 위 식으로 이 연구에 사용된 실제 값을 계산해보면, RF power가 90W인 경우, 증착속도가 3.1Å/sec이므로 J<sub>M</sub> = 1.17 × 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup> · sec이고, 70W인 실험의 경우에는 증착속도가 2Å/sec이므로 J<sub>M</sub> = 7.40 × 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> · sec이다.

한편, 보조이온빔에 의한 가스 이온의 흐름 J<sub>G</sub>는 이온전류밀도로부터 직접 계산할 수 있다. 전류라는 것은 시간당 흐르는 전하의 개수이므로 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 J_G &= \frac{j}{n \times q} \\
 &\approx \frac{j [\text{A/cm}^2]}{1 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}} \\
 &= j \times 6.242 \times 10^{18} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}
 \end{aligned}
 \tag{2-3-23}$$

여기서  $j$  는  $[\text{A/cm}^2]$ 로 나타낸 이온전류 밀도이다. 연구에 사용된 장비에서 보조 이온건의 직경은  $10\text{cm}$ 이다. 따라서 그 면적은  $78.54\text{cm}^2$ 로 계산되는데, 다소의 발산을 고려하여 대략  $100\text{cm}^2$ 로 근사하여 계산하였다. 이온전류가  $20\text{mA}$ 이면, 이온전류 밀도는  $j = 0.2\text{mA/cm}^2$ 가 되며, 따라서 산소 이온의 흐름  $J_G$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 J_G &= 0.2 \times 10^{-3} \times 6.242 \times 10^{18} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \\
 &= 1.25 \times 10^{15} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}
 \end{aligned}
 \tag{2-3-24}$$

여기서 산소의 이온은  $\text{O}_2^+$  형태로 가정하였으므로  $\text{O} : \text{Sn} = 2J_G : J_M$  이 된다.

따라서 본 과제에서는 이러한 산소 이온의 흐름 계산에 근거하여 박막 증착에 필요한 변수들을 설정하고 검지 박막을 형성하였다.

#### 4. 암모니아 센서의 문헌 연구와 개발 전략

암모니아 가스 센서를 개발하기 위한 많은 시도가 있어 왔다. 고찰된 문헌에서는  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  등 다양한 산화물을 이용하여 센서를 제작하였으며 첨가된 촉매 또한 Pt, Pd, Au와 같은 귀금속 촉매 뿐만 아니라 Zn, In과 같은 금속 촉매를 사용하였고, Sm, Gd, Er 등과 같은 전이 금속을 사용하였다. 또한  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  등의 산화물을 첨가제로 사용하였으며,  $\text{CdSnO}_2$ 와 같은 2원계 산화물을 사용하여 센서를 제작하였다. 이 가운데, 주목할 만한 결과는 다음과 같다.

C. N. Xu 등<sup>21)</sup>은  $\text{WO}_3$  분말을 제조하여 금(Au)를 콜로이드 상태로 분산시켜 Au- $\text{WO}_3$  센서를 제작하였고 여기에  $\text{MoO}_3$ 를 관입시켜 Au와  $\text{MoO}_3$ 가 첨가된 암모니아 센서를 제작하였다. 암모니아에 대해 높은 감도와 선택성을 가지며 응답 특성이 빠른 것으로 조사되었으나 동작 온도가  $450^\circ\text{C}$ 로 너무 높아 실제 사용하기에는 센서의 안정성에 문제가 있다.

A. E Vorfolomeev 등<sup>22)</sup>은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 모물질로 하여 후막형 센서를 제작하였다. 이



센서는 독성이 있는 가스나 폭발성 가스를 검출하기 위하여 제작되었으며 그 동작 온도가 250~300℃이며 응답 시간은 약 1분이었다. 그러나 검출 가능 한계가 암모니아는 30ppm으로 저농도의 암모니아를 검출하지는 못했다.

P. A. Bogdanov 등<sup>23)</sup>은 안정화된 졸 상태의 인듐 수화물을 Pt 나선형에 첨가시켜 건조하여 센서를 제작하였으며 Pt 전선의 직경은 20 $\mu\text{m}$ 이며 나선형 코일의 직경은 300 $\mu\text{m}$ 로 제작된 접촉식 센서였다. 이렇게 제작된 센서는 15~2000ppm의 암모니아를 검출할 수 있으며 이때 소비된 전력은 0.12~0.16W로 비교적 저전력형이었다.

G. Sberveglieri 등<sup>24)</sup>은 열기상법으로 In과 Zn을 증착하였으며 1~10ppm을 검출할 수 있는 센서를 제작하였다. 10ppm일 때의 감도는 80%였다.

D. Mutschall 등<sup>25)</sup>은 스퍼터링법으로 MoO<sub>3</sub>를 증착하여 센서를 제작하였다. 100ppm에서 약 30의 감도를 보였으며 빠른 응답 특성을 보였다.

T. Maekawa 등<sup>26)</sup>은 현재 널리 사용되고 있는 전기화학식 센서가 분석기의 유기 문제와 함께 암모니아의 빠른 검출에 적합하지 않은 방법이라고 언급하고 WO<sub>3</sub> 분말을 제작하여 Pt 전극을 가진 알루미나 튜브에 고정하여 센서를 제작하였다. WO<sub>3</sub>에 Au를 첨가한 센서는 50ppm에서 40의 감도를 보였으나 동작 온도가 450℃로 너무 높았으나 응답 시간은 20초, 회복 시간은 1분 내외로 빠른 편이었다. 이 센서는 또한 5ppb의 아주 묽은 암모니아에 대해서도 2.3 정도의 감도 특성을 보였다. Au 첨가량을 변화시켜 실험한 결과 첨가량이 0.8% 무게비로 첨가하여 제작한 센서에서는 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성이 68로 가장 좋음을 보였다. 또한 WO<sub>3</sub>에 Pt 촉매를 첨가하여 제작한 센서는 동작온도가 200℃로 비교적 낮은 온도였고 감도 특성이 최대 610에 이르는 장점이 있었으나, 정작 암모니아 가스에 대한 반응이 너무 느려 실생활에 사용하기에는 부적합하다고 결론을 내리고 있다.

Xusheng Wang 등<sup>27)</sup>은 WO<sub>3</sub>에 다양한 금속 물질을 촉매로 사용하여 센서를 제작하였다. Mg, Zn, Mo, Re 등을 첨가하여 제작한 센서는 암모니아와 NO에 대해 잘 반응하며 30ppm의 암모니아에 대해 최대 감도는 Mo를 첨가했을 때에 보인 10.1이었다.

한편 Cr, La, Pr, Sm, Gd, Er, Tm, Tb등을 첨가하여 제작한 센서는 암모니아에만 반응하는 것을 보였다. 그 밖에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Pt나 Au를 첨가하여 센서를 제작하였다. 그러나 검출 한계가 매우 높은 300ppm이었고, ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>등의 다양한 산화물

에 Ru 첨가하여 제작한 센서는 NO에 반응을 더 잘하는 것으로 나타났다.

## 5. 황화수소 센서의 문헌 연구와 개발 전략

황화수소를 검지하기 위한 센서에는 여러 가지 종류가 알려져 있다. 전기화학식 방법은 가장 대표적인 방법으로 매우 낮은 농도까지 직선적인 감도 출력 분포를 보인다는 장점이 있으나 소자가 매우 고가이므로 경제적으로 불리하다. 일례로, 휘발성 황화합물(VSC, Volatile Sulfide Components)을 측정하는 미국 Interscan 사의 Halimeter는 전기화학식 센서를 채용하였는데, 가격은 미화 1,599달러이며, 센서 교체 비용은 미화 250달러로 매우 고가이다. 한편, 이 측정기는 알콜 등 탄화수소 계열의 가스와의 선택성이 문제시 되어 사용시 세심한 주의를 요하고 있다.

고체전해질 등의 이온전도체를 이용한 센서의 경우에는 2-3분 이내에 1ppm 이하의 농도를 검출할 수 있는 것으로 보고되었으나, 역시 고가의 소재를 이용하고, 그 감도도 우수하지 못하다<sup>28)</sup>.

반면, 저가의 소자 제작이 가능한 반도체식 가스 센서의 경우에는 기존에는 검지 농도의 하한이 매우 높다는 단점이 있어 왔다. 이러한 반도체식 가스 센서는 SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub> 등을 주성분으로 하는데, 일반적으로는 검지 방식의 단순성으로 인해 선택성이 떨어지는 문제점도 역시 갖고 있었다.

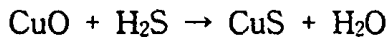
Nakahara Takeshi 등<sup>29)</sup>은 SnO<sub>2</sub>에 W, Mo, V 등을 첨가하여 황화수소류에 대한 감도를 향상시켰으나 그 선택성은 우수하지 못하였다. C. H. Liu 등<sup>30)</sup>은 SnO<sub>2</sub>에 황에 민감한 Ag를 첨가함으로써 황화수소에 대한 선택성을 크게 높였다. 그런데 Ag는 황에 대한 반응성이 매우 크므로 소자의 장기 안정성 측면에서 좋지 않은 특성을 가질 것으로 보인다.

Ando Masami 등<sup>31)</sup>은 WO<sub>3</sub> 박막에 Pt, Ru, Au, Ag, Rh, Pd 등의 촉매를 첨가하여 황화수소류에 대한 감도를 크게 향상시켰으나, 그 선택성은 우수하지 못하였다. 그런데, SnO<sub>2</sub>에 CuO를 첨가하면 황화수소에 대하여 매우 큰 감도와 우수한 선택성을 나타낸다는 것이 최근에 들어 많이 연구되고 발표된 바 있다<sup>32)33)34)</sup>. 이러한 센서는 약 200℃의 온도에서 수십 ppm의 황화수소에 대해 매우 안정하고 우수한 검지 특성

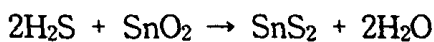
을 보인다.

이렇게 SnO<sub>2</sub>에 대한 CuO의 첨가가 황화수소에 대한 우수한 검지특성을 나타내는 것은 CuO의 화학적 특성과 CuO 그리고 SnO<sub>2</sub>의 전자적 특성이 결합된 결과로 분석된다. SnO<sub>2</sub>는 산소부족형의 산화물로 전도성 전자에 의한 n형 전도도를 나타내고, 반면, CuO는 산소과잉형의 산화물로 정공에 의한 p형 전도도를 나타낸다. 따라서 두 산화물은 독립적으로는 각각 반도체의 저항값을 갖게 되지만, 서로 접하게 되면 p-n 접합(p-n junction)을 이루며 이에 의해 계면에서 두터운 전하 공핍층(Depletion Layer)이 형성되어 매우 높은 저항을 갖게 된다.

한편, 이러한 접합의 상태에서 CuO 층이 H<sub>2</sub>S 등의 황화합물에 노출되면 다음의 반응식에 의해 금속성 전도도를 갖는 CuS로 바뀌는 것으로 판단된다.



따라서 p형 전도도를 갖는 CuO가 금속성 전도도를 갖는 CuS로 바뀔 때 p-n 접합이 사라지게 되어 전하 공핍층이 소멸되므로 소자의 저항이 급격히 떨어지게 되며, 더욱이 CuS가 금속성 전도도를 나타내므로 단순한 p-n 접합과 공핍층의 소멸에 의한 변화 이상으로 더 큰 저항 변화가 나타나는 것으로 해석되었다. 또한 SnO<sub>2</sub>도 다음의 반응식에 의해 황화물로 변화한다는 관측도 있는데, 이러한 현상도 감도를 증가시키는데 기여할 것으로 판단된다<sup>35)</sup>.



한편, 이상과 같은 센서는 황화수소의 농도가 수십 ppm으로 높은 경우에는 매우 우수한 특성을 보이지만, 그 농도가 낮아짐에 따라 검지 특성이 크게 악화되는 문제점을 나타내 왔다.

이러한 문제점을 해결하기 위해서 최근에 여러 가지 시도가 있어 왔다. 화학적 고정법(Chemical Fixation Method)에 의해 CuO를 미세하고 균일하게 분산시키는 방법이나, 스핀 코팅(Spin Coating)이나 진공 증발법에 의해 검지층을 박막화하는 연구 등이 그 예이다. 이러한 시도들은 황화수소에 대한 검지 영역을 수 ppm에서 0.1~0.3ppm까지 낮추는 성과를 보이기도 하였다. 그러나 이에 의해 나타난 감도는 10 내외로 여전히 낮은 상태이다. Kazuhisa Hasumi 등<sup>36)</sup>은 후막법 또는 스프레이 코팅법에 의해 다양한 종류의 산화물을 조합하여 p-n 접합을 형성함으로써 여러 가지 가스

를 검지할 수 있는 센서를 제조하는 가운데 CuO-SnO<sub>2</sub>에 의한 황화수소 검지소자를 포함한 바 있다. J. Tamaki 등<sup>37)</sup>은 진공증착법에 의해 Sn과 Cu를 기판 위에 증착하고 이를 열산화시킴으로써 약 0.2ppm에서 8.8의 감도를 갖는 황화수소 검지층을 제작하였다. 이 박막은 0.02ppm에서도 감도를 나타낸 것으로 보고되었으나 그 값은 역시 매우 작았으며, 작동 온도가 300℃로 비교적 높아 소모 전력이 높은 단점이 있다. 또한 응답 속도도 10분 이상으로 비교적 느렸다.

본 과제에 사용된 이중이온빔 스퍼터링은 낮은 기판 온도에서도 우수한 결정질과 치밀한 구조를 갖는 박막의 제조가 가능한 방법이며, 증착 속도의 제어가 용이해 p-n 접합 구조를 형성하는데 있어서 중요한 인자인 박막의 두께를 정밀하게 제어할 수 있다는 장점이 있다. 또한 박막이 얇을 때에도 이온빔 효과에 의해 균일하고 치밀한 박막이 얻어지므로 p-n 접합에 의해 생성된 전하 공핍층이 검지층 전체에 두껍고 균일하게 나타난다는 장점을 갖게 된다. 제 2-3-6에 CuO와 SnO<sub>2</sub>의 접합에 의한 에너지 밴드 다이어그램을 나타내었다.

따라서 본 과제에서는, 농업용 황화수소 센서를 개발하기 위하여, 본 연구실에서 보유하고 있는 SnO<sub>2</sub> 제조 방법<sup>38)</sup> 및 CuO 제조 기술을 이용하여 가스 센서용 검지물질을 제작하고 이 검지 물질을 다층 구조 방식으로 소자를 제조하여 황화수소 센서를 개발하였다.

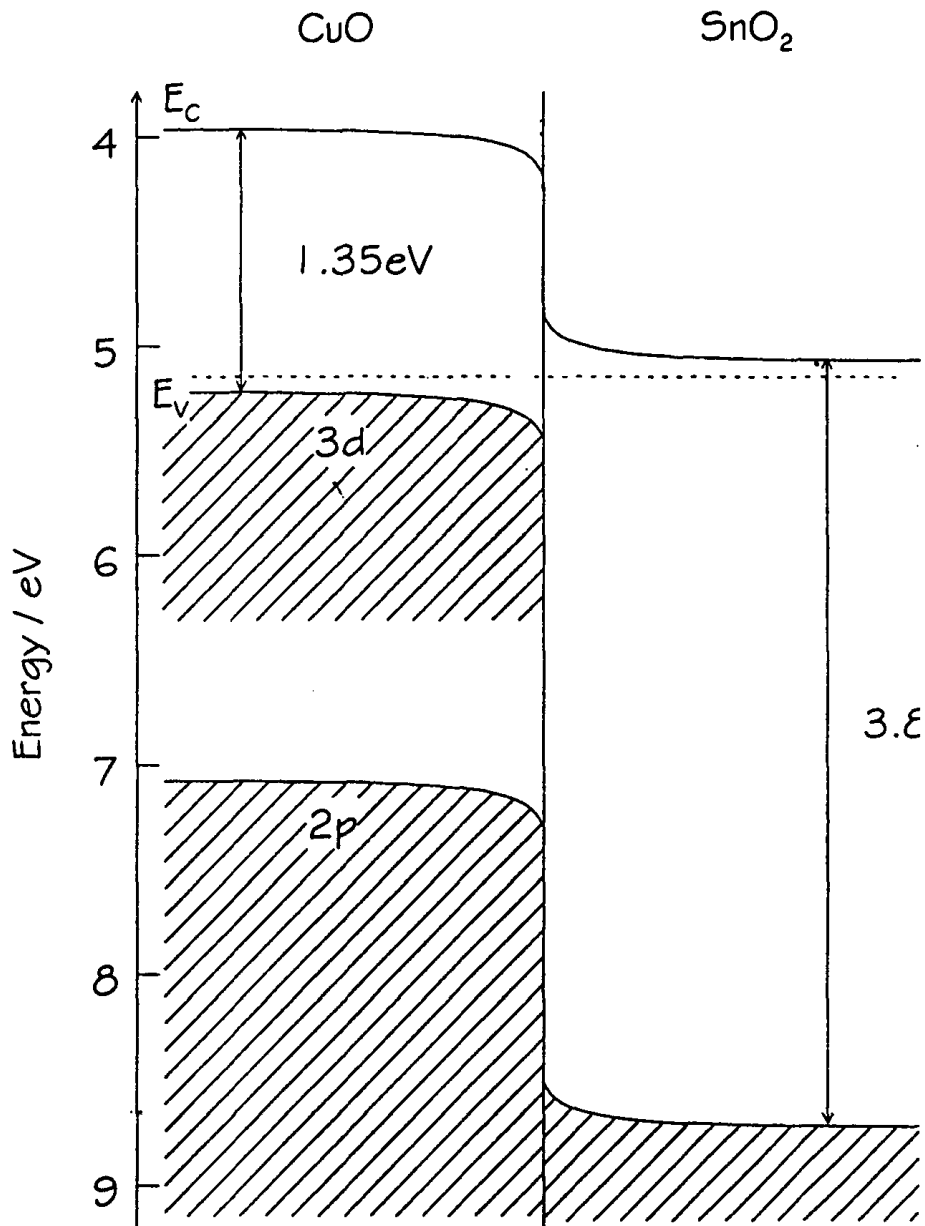


그림 2-3-6. CuO와 SnO<sub>2</sub>의 접합에 의한 에너지 밴드 다이어그램.

## 제 4 절 실험 방법

### 1. 센서용 박막 증착 공정

#### 가. 센서 소자의 구조

센서 제작에 사용된 기판은 알루미나 기판으로,  $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.6\text{mm}$  크기이며, 이는 레이저로  $5\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.6\text{mm}$  크기의 스넵으로 가공하였고, 뒷면에는 자체 발열 히터를 부착하였다. 소자의 소형화를 위해  $2.5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ 로 크기도 시도되었으며, 최종적으로 초소형 소자로서 시도한 크기는  $1.25\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 0.4\text{mm}$  및  $1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 이었다. 이상의 각각의 크기를 갖는 소자의 크기 비교 및 실험에 사용한 대표적 전극, 히터 패턴을 그림 2-4-1에 나타내었다. 본 보고서 이하에서는 사용된 소자들을 그 크기에 따라 다음과 같이 부르도록 한다.

$5.0\text{mm} \times 10.0\text{mm} \times 0.6\text{mm}$	→ #5000
$2.5\text{mm} \times 5.0\text{mm} \times 0.4\text{mm}$	→ #2550
$1.25\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 0.4\text{mm}$	→ #1225

그림 2-4-1 에서  $W_{op}$ 는 센서 소자의 동작 온도를  $200^\circ\text{C}$ 를 기준으로 하였을 경우 동작에 소요되는 전력을 의미한다.

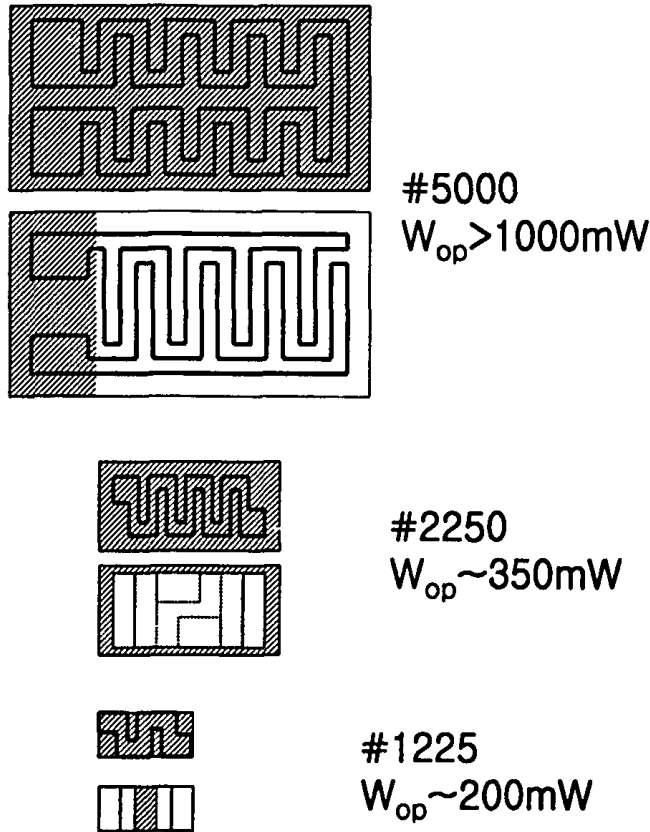


그림 2-4-1. 센서 소자의 히터 및 전극 패턴.

나. 이중 이온빔 스퍼터링 시스템(DIBS System)

센서 박막의 증착을 위해 사용된 이중 이온빔 스퍼터링 시스템의 개략도를 그림 2-4-2에 나타내었다. 이 시스템의 주요 구성을 보면, 두 개의 이온 총(Ion Gun)과 중화 장치(Neutralizer), 기판 고정대(Substrate Hold)와 타겟 지지대(Target Holder), 2대의 Cryogenic 펌프 등이다. 타겟(Target)을 아르곤 이온 빔 스퍼터링하기 위한 직경 5cm의 이온총(이하 주이온총)은 타겟을 향해 오목한 구조의 두 장의 그리드(Grid)가 장착되어, 고에너지의 초점이 맞추어진 이온 빔을 발생시키며, 직경 10 cm의 이온총(이하 보조 이온총)은 평행하게 설치된 두 장의 그리드로서 저에너지, 고밀도의 이온 빔을 평행하게 발진시킨다.

두 이온 총 모두 RF(Radio Frequency) 플라즈마로 여기되며, 플라즈마가 형성되는 원통형의 이온 총 내부는 다수의 영구 자석이 장착되어 플라즈마 발생을 돕는다. 이

은 층에서 이온 빔이 발생되면, 이온 빔이 향하고 있는 공간과 이온 빔이 최종적으로 도달하는 표면에 양전하가 축적될 수 있으므로, 이를 중성화시키기 위한 중화 장치가 필요하며, 이 연구에 사용된 중화 장치는 플라즈마 브릿지(Plasma Bridge)를 이용한 hollow cathode 방전형이다.

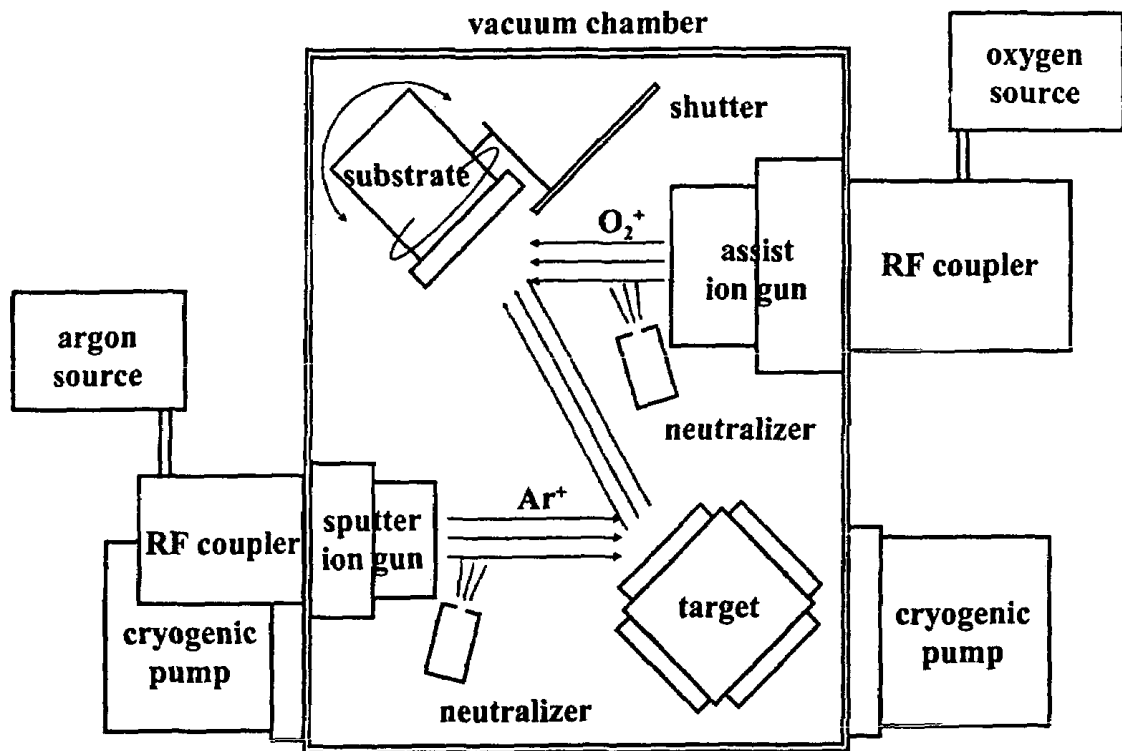


그림 2-4-2. 박막 증착을 위한 이중 이온빔 스퍼터링의 개략도.

진공 배기는 Helix technology사의 2대의 CTI-Cryogenics, 8인치 극저온 펌프로 진공 배기되며, 최종 도달 진공도는  $10^{-7}$  Torr 까지 가능하다. 타겟은 세 종류의 타겟의 동시 장착되어 교대로 사용이 가능하며, 타겟 지지대가 수냉됨으로써 타겟의 온도 상승을 방지한다.

다. DIBS를 이용한 센서 제작

이중이온빔 스퍼터링은 낮은 기판 온도에서도 우수한 결정질과 치밀한 구조를 갖



는 박막의 제조가 가능한 방법으로, 증착 속도 및 시간을 제어하여, 원하는 두께의 박막 증착이 가능하였으며, 촉매층은 전자빔 증발법을 이용하여 제작하였으며 수정 모니터를 이용하여 증착률을 정밀하게 제어하였다.

센서 제작을 위해 먼저 기판을 선택한 후 원하는 종류의 기판을 세정제와 초순수로 세척하여 건조시킨 후 메탈 마스크와 전자빔 증발법을 이용하여 Pt 또는 Au 전극을 형성하였다. 전극을 입힌 후에는 전극과 기판간의 부착성을 향상시킬 필요가 있을 경우에는 약 400℃ 이상에서 2시간 정도 열처리를 하였다. 이와 같이 검지층의 최하면에 전극을 형성하였고, 이 경우에는 검지층의 증착 시에 전선의 부착 부위가 검지층에 의해 덮이지 않도록 다시 메탈 마스크 등으로 스크리닝을 하여 증착 준비를 하였다.

전극과 히터가 형성된 센서 기판을 기판 홀더에 부착하고 진공 배기한 후, 진공 압력이  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr의 고진공에 달하면 보조 이온건에 아르곤을 공급하고 RF 플라즈마를 발생시켜 300eV,  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ 의 이온 전류로 기판을 수 분간 이온 세척하였다. 이 때 기판의 면과 이온빔의 입사 방향과는  $70^\circ$  가 되도록 하고, 기판을 회전시켜 균일한 세척이 되도록 하였다. 세척이 끝나면 셔터를 닫고 주이온건에 아르곤을 공급하여 1.0keV의 가속 전압과  $2 \text{ mA/cm}^2$ 의 이온 전류로 타아겟을 스퍼터링하면서 동시에 보조 이온건에는 산소를 공급하여 플라즈마를 발생시킨 후, 200eV의 가속 에너지로 기판을 향해 가속하고 안정화가 되면 셔터를 열어 원하는 두께만큼 박막을 형성하였다. 이 때, 균일하게 박막이 증착되도록 하기 위해 타아겟과 기판은 각각 이온빔의 입사 방향에 대하여  $45^\circ$  를 유지하였다.

이러한 이온빔 스퍼터링은 핵생성 속도가 빠르고 스퍼터된 입자들이 수 eV의 에너지로 기판에 증착되므로 전자빔 증발법에 비해 치밀한 박막을 얻을 수 있었다. 한편, 보조 이온건으로는 산소 가스를 이용한 플라즈마를 발생시켜 증착중인 기판을 향해 가속하도록 하였다. 일반적으로 산화물 박막을 얻기 위해서는 기판을 수백℃ 이상의 온도로 가열하여야 하는 것으로 알려져 있지만, 이온빔을 사용하면 기판을 가열하지 않고도 이온의 에너지에 의해 대체된 유사한 효과를 얻을 수 있다. 이는 이온빔이 플라즈마 상태로 존재하게 되고 이 플라즈마는 높은 에너지를 가진 기체 이온의 모임으로서, 화학적으로 매우 활성화된 상태로 있게 되어 반응성이 매우 뛰어나기 때문이

다. 또한 이러한 활성화된 이온이 가속 에너지에 의해 기판에 충돌함에 의해 증착 중인 박막에서 원자의 이동도를 증가시키며, 이로 인해 매우 치밀한 구조의 박막이 얻어지고 결정성도 향상되게 된다. 이 때, 이온빔의 형태로 공급되는 산소 이온의 양은 이온빔 전류의 크기에 의해 알 수 있는데, 화학량론적 산화물 박막을 얻기 위해 산소 이온의 흐름이 스퍼터된 금속의 흐름보다 많도록 하였다. 보조 이온빔의 원료 기체는 산소(>50%)와 아르곤의 혼합가스, 또는 순수한 산소를 사용하였다.

### 1) 암모니아 센서 제작

스퍼터된 금속의 플럭스는 금속 텅스텐(W, Tungsten) 타아겟을 이온빔 스퍼터링 하였을 때 증착되는 텅스텐의 증착속도로부터 계산할 수 있었다. 그리고 보조 이온에 의한 산소 이온의 흐름은 보조 이온빔의 이온 전류 밀도로부터 알 수 있었다. 따라서 보조 이온건의 이온 전류 밀도는 주이온건에 의해 스퍼터된 금속의 플럭스의 크기를 고려하여 그보다 충분히 크게 하여주어야 하는데, 그렇지 않을 경우에는 산소가 심하게 결핍된 박막이 얻어지게 되며, 이러한 박막은 전기적으로 매우 나쁘고 불안정한 특성을 갖게 되며, 충분한 암모니아 검지 특성을 나타내지 못기 때문이다.

Pt층 증착은 진공챔버의 압력이  $2.0 \times 10^{-6}$ Torr이상으로 되면 전체 진공 챔버에 Ar 을 공급하여 중성 상태를 유지시킨 후, 전자빔을 포집하는 필라멘트에 전류를 인가하였다. Anode를 접지에 연결하고 cathode에 인가 전류가 흐르게 하여 필라멘트를 서서히 가열시키면서 필라멘트에 있는 불순물 등을 증발시킨 후 다시 전류를 감소시켰다. 그 다음에 전압을 5kV 이상으로 서서히 증가시키면서 동시에 전류를 천천히 증가시켜 필요한 에너지를 가하여 이 때 사용된 가속 에너지가 1.5kW이상이 되게 하였다. 전자빔 증발장치의 도가니에 위치한 Pt를 증발시켜 기판 호울더에 위치해 있는  $WO_3$ 의 검지 층위에 증착시키면서 수정(Crystal) 모니터를 통해 증착 두께 및 증착 시간을 제어하였다. 증착률을 크게하면 증착시간은 줄어드나 막의 질이 균일하지 못하며 증착률을 낮게 하면 증착시간이 많이 걸리는 단점이 있었다.

Pt 증발 소스는 99.9% 이상의 순도를 갖는 금속 Pt를 사용하였다. Pt층 증착이 끝나면 전기로 내에서 승온 및 강온 속도를  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이하로 하여  $600^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열처리하였다.

## 2) 황화수소 센서 제작

황화수소 센서 제작을 위해서도 이중이온빔스퍼터링을 사용하였다. 검지층인 SnO<sub>2</sub>은 절연성 기판인 알루미나 기판 상에 박막의 형태로 증착하였으며, CuO층은 화학량론적이며 미세 결정을 갖는 CuO 박막을 얻기 위해 99.9% 이상의 순도를 갖는 금속 Cu 타겟을 아르곤 이온빔으로 증착함과 동시에 증착 중인 박막에 고밀도의 산소 이온을 500eV 이하의 낮은 에너지로 충돌시켜 합성하였다. 이중이온빔 스퍼터링은 타겟을 스퍼터링하는 주이온건과 산소 공급을 위한 보조이온건이 분리되어 있으므로 산소가 직접 타겟에 충돌하지 않아 금속 표면의 산화를 방지할 수 있고, 스퍼터 속도를 정밀하게 제어할 수 있으며, 박막이 매우 얇은 경우에도 이온빔 효과에 의해 기판 전체에 양질의 막이 형성이 되므로, 아주 얇은 CuO층을 제작할 수 있는 적합한 방법이기 때문이다.

### 라. 박막의 열처리

센서 감지막의 형성 후 일정한 온도에서 사용되는 센서의 안정성을 위해 열처리를 하였다. 열처리는 공기중에서 행하였으며 승온 온도와 하강 온도가 각각 분당 5℃가 되도록 하였다. 열처리 온도는 400℃~700℃, 열처리 시간은 1 시간 내지 10 시간이었다. 열처리 온도에 따라 센서의 감응 특성이 크게 다르게 나타났으며 열처리 시간은 거의 영향을 미치지 않았다. 열처리는 전기로(Lindberg Electric Furnace)를 이용하였으며 타이머를 부착하여 정확하게 온도를 제어하면서 시간을 제어하였다.

## 2. 센서 소자화 공정

### 가. 센서 소자 패키징 공정

센서 소자는 센서 히터부분의 2-wire(전원부)와 센서 감지부분의 2-wire(신호부)로 구성된 자체 발열히터를 가진 일체형으로 사진 2-4-1은 수작업으로, 사진 2-4-2는 본딩머신으로 제작한 센서를 나타내었다. 각 사진에서 왼쪽 센서는 캡을 사용한 센서 소자이고 오른쪽 센서는 캡을 사용하지 않고 제작한 센서 소자의 모습이다. 사용된

기판의 크기는 2.5×5mm이다. 캡을 사용함으로써 센서 소자를 취급하기 용이하며 외부적인 충격에 둔감하게 함으로써 센서 동작을 안정적으로 할 수 있게 할 수 있었다(사진 2-4-1).

추가로 실시한 실험에서는 센서의 전선 부착에 중점을 두었다. 이전 실험에서는 은(Ag, Silver) 페이스트를 사용하여 150℃에서 부착력을 갖도록 하였으나, 기계적인 충격이나 실험시의 약간의 충격에도 쉽게 센서 소자가 손상되어, 추가로 실시한 실험에서는 백금 페이스트(Pt Paste)를 사용하여 부착 후 마운트(Mount)에 본딩(Bonding)한 센서 소자와 본딩 머신(Bonding Machine)을 이용하여 기계적인 강도를 극대화하기 위한 실험을 하였다. 센서 캡을 사용하여 분위기에 둔감하도록 하였으며 캡핑 머신을 사용하여 캡과 마운트의 부착력을 향상시켜 일체화시켰다. 또한 와이어 본딩 머신을 사용하여 백금 페이스트 대신에 금선(Gold Wire)을 녹여 본딩한 후 캡핑 머신(Capping Machine)으로 캡(Cap)과 마운트를 본딩하였다. 이렇게 하여 센서 소자를 다루기에 있어 안정성이 훨씬 더 보장되며 분진이나 높은 습도와 같은 열악한 조건하에서도 충분히 센서 소자를 보호해 줄 수 있어 센서 동작의 안정성뿐만 아니라 센서 소자의 기계적 화학적 안정성까지 보장할 수 있는 패키지를 개발하였다 (사진 2-4-2).

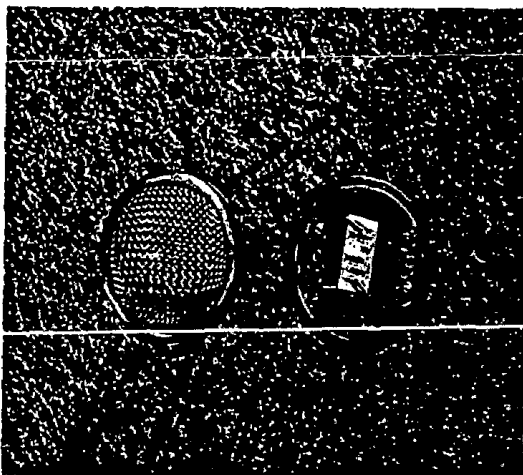


사진 2-4-1 수작업으로 제작된 센서 소자

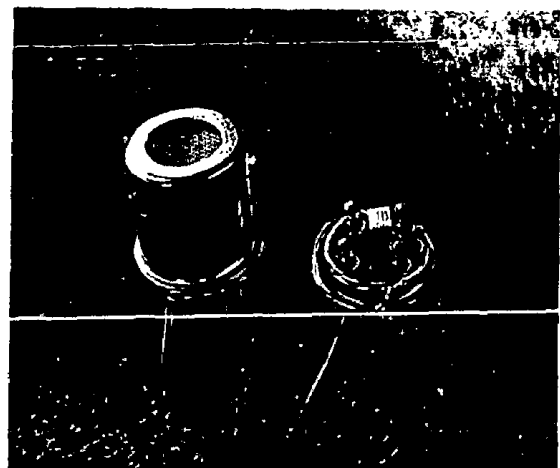


사진 2-4-2 본딩머신으로 제작한 센서 소자

#### 나. 센서 소자 측정 시스템

센서의 특성은 데이터 수집 장치(DAQ, Data Acquisition)나 RS-232 통신을 이용하여 측정할 수 있도록 장치를 구성하였으며 본 실험에서는 자체 개발한 DAQ를 이용하여 측정하였다. 최적의 동작 조건에서 가장 좋은 특성을 갖는 센서를 찾기 위해, 센서의 히터 부분에 직류 전압을 인가하여 센서 소자에 소비되는 전력을 변화시켜 센서의 특성을 조사한 후, 암모니아 가스 농도에 따른 센서 특성을 조사하였다. 최적의 동작 온도는 가스의 주입 방법 및 주입 시간과 회복 시간을 고려하여 결정하였다. 센서의 저항 측정은 Keithley사의 Model 2000 DMM(Digital Multi-Meter)과 2000-SCAN의 스캔 카드(Scanner Card)를 사용하여 여러 개의 소자에서 다중 채널(Multichannel)로 동시에 행하였고 그 결과를 GPIB interface를 이용하여 PC로 출력하였다. 여러 개의 소자에서 값을 측정함에 있어서, 소자간 시간 간격과 측정간 시간 간격, 그리고 총 측정의 횟수 등을 임의로 설정할 수 있도록 Labview로 프로그램을 작성하여 활용하였다.

가스 센서 특성 측정에 있어서 주요소는 감도와 응답 속도, 그리고 회복 속도다. 감도(S, Sensitivity)는 공기 중에서의 가스의 저항에 대한 가스의 유입에 따라 변화된 저항의 비를 의미하며, 다음의 식으로 정의한다.

$$S = \frac{R_0}{R_g} \quad (2-4-1)$$

여기서  $R_0$ 는 센서의 공기 중에서의 초기 저항이고  $R_g$ 는 가스 주입 후의 저항이다. 일반적으로 이 연구와 같은 n형 반도체 센서로 환원성 가스를 감지하게 되면 저항이 감소하게 되므로, S 값이 클수록 센서의 감도가 우수한 것을 의미한다. 어떤 연구자는 %로 표시되는 감도식을 사용하기도 하나, 반도체식 가스 센서의 감도가 농도의 변화에 대해 대수함수 대 대수함수로 변화한다는 특징을 감안한다면, 위 식이 더 타당하다고 판단되어 이 연구에서는 이 방식을 선택하였다.

응답 속도( $\tau_f$ )란 가스가 센서가 반응하는 속도를 나타내는 것인데, 이상적으로는 초기 저항에서부터 가스에 따른 평형 저항에 도달할 때까지의 시간을 측정하여야 한다. 그러나 실제 실험에 있어서는 짧은 시간에 평형에 도달하는 점을 찾기 어려우므로 흔히 평형값의 90%에 도달하는 시간을 측정한다. 그런데 이론적으로는 평형에 도

달하는데는 무한대의 시간이 걸리므로 본 과제에서는 가스 주입 후 약 900초 후의 값을 평형값이라 가정하였다. 저항이 감소하는 경우, 로그 스케일에서 저항 변화 폭의 90%를 잡으면 다음과 같은 식으로 나타난다.

$$\log R(\tau_f) = \frac{\log R_o + 9 \log R_g}{10} \quad (2-4-2)$$

또한 가스의 차단 후 저항이 회복되는 속도인 회복 속도( $\tau_b$ )도 역시 90%되는 점을 찾아 다음으로 계산할 수 있다.

$$\log R(\tau_b) = \frac{9 \log R_o + \log R_g}{10} \quad (2-4-3)$$

사진 2-4-3과 그림 2-4-3에 측정 시스템 사진과 블록다이아그램을 나타내었다.

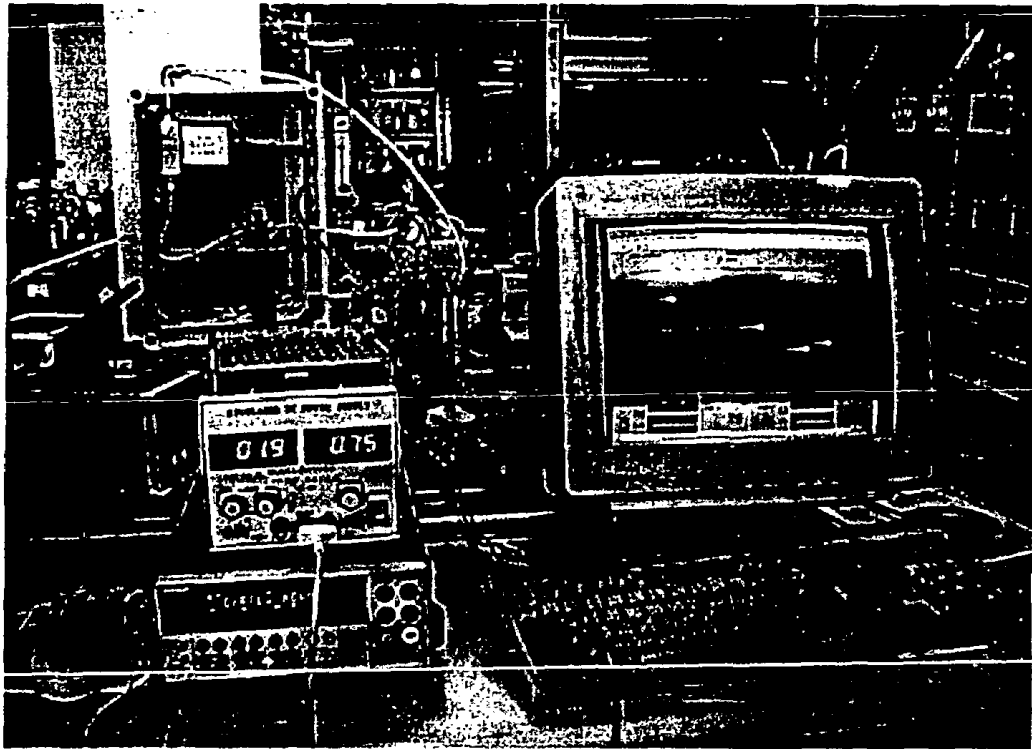


사진 2-4-3 센서 특성 조사를 위한 측정 시스템

센서 특성 조사를 위해 사용되는 일반적인 방법으로는 가스 주입식(Gas Injection)과 가스 흐름식(Gas Flow)이 있는데 본 실험에서는 가스 흐름식을 사용하였다. 가스

주입식을 사용할 경우 일정한 챔버를 이용하여 그 안에 센서를 위치시키고 실린저로 가스의 농도를 맞추어서 주입한다. 이 때에는 시간이 지남에 따라 가스의 농도가 낮아져서 정확한 센서의 특성을 볼 수 없을 뿐만 아니라 재현성에 문제가 생길 수 있다. 본 실험에서 사용한 가스 흐름식은 일정한 시간동안 가스의 흐름이 일정하며 원하는 농도를 맞추어서 가스를 흘리면 일정한 양으로 원하는 농도를 계속해서 흘릴 수 있다.

유량을 조절하기 위해 유량조절기(MFC, Mass Flow Controller)를 이용하였으며 가스를 흘리는 유량이 너무 크게 되면 초기 안정화하는데 시간이 많이 걸리며 유량이 적게 되면 센서의 반응 시간이 오래 걸린다. 적당한 유량 조절을 통해 가스를 흘리는 것이 센서의 정확한 특성을 얻는데 중요하며 센서 실험에서의 재현성에 미치는 영향을 최대한 배제시킬 수 있다. 본 실험에서는 측정하고자 하는 가스의 농도 변화를 위해 공기를 1000sccm 흘리고 암모니아 가스의 농도를 변화시켜 원하는 농도를 맞추었다. 측정 시간은 각 측정시마다 10분동안 가스를 주입하였고 초기 센서 값의 안정화와 측정 후 센서의 안정화를 위해 일정시간 동안 신선한 공기를 주입하였다.

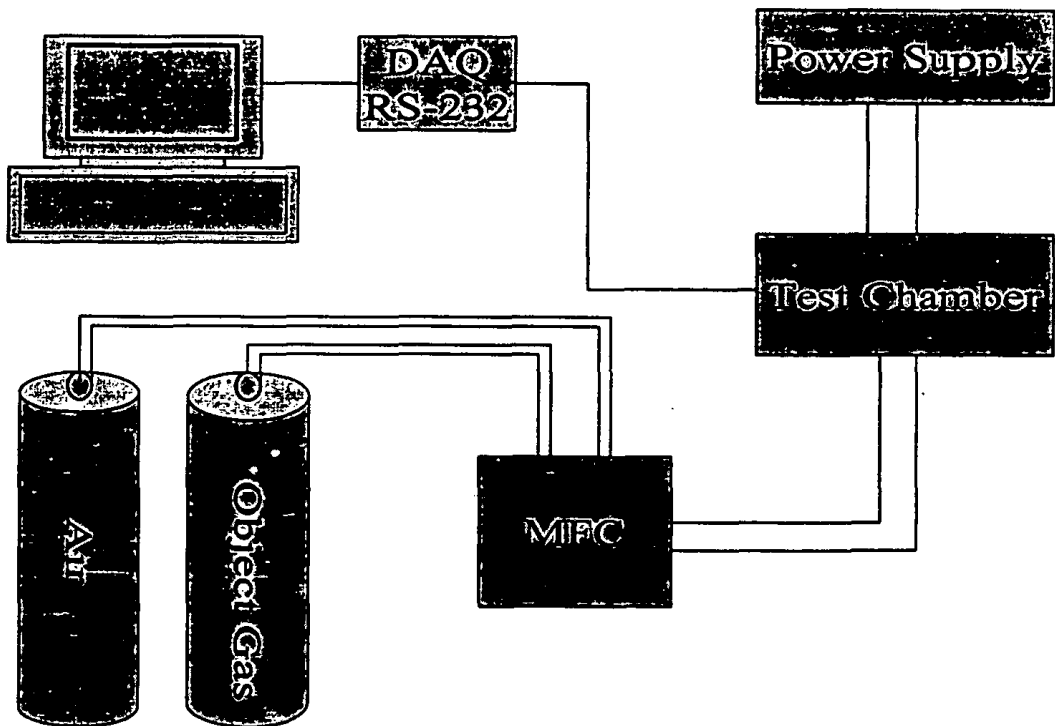


그림 2-4-3. 센서 특성 조사 블록 다이어그램.

## 제 5 절 센서 개발 결과

### 1. 암모니아 센서 개발

#### 가. 개요

암모니아 센서를 제작하기 위해 먼저 모물질을 선정하였다. 모물질 선정은 고찰된 문헌을 토대로 하여  $WO_3$ 와  $SnO_2$ 를 사용하였으며 각각의 모물질 위에 다양한 촉매 증착을 시도하였다. 또한  $SnO_2$ 와  $ZnO$ ,  $WO_3$ 를 이용하여 다양한 조합에 의한 다층 구조 산화물을 형성하여 암모니아 가스에 대한 특성을 조사하였다. 여러 센서 중에서  $WO_3$ 를 이용하여 제작한 센서의 특성이 가장 좋게 나왔으며,  $WO_3$  감지 물질위에 Pt와 Au등의 귀금속 촉매를 첨가하여 센서의 특성을 향상시켰다.

#### 나. Pt- $WO_3$ 센서

먼저  $WO_3$ 를 모물질로 하여 1000Å, 1500Å, 2000Å을 스퍼터 증착한 후 Pt촉매를 각각 5Å, 8Å, 10Å으로 전자 빔으로 증착하고 열처리를 400°C ~ 800°C까지 5시간 동안 실행하였다.  $WO_3$ 는 산화물의 산소 조성이 조금만 변하여도 센서 특성에 크게 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한 히터의 소비 전력에 따라 큰 특성차이를 보였다. 측정 가스는 암모니아 가스의 농도가 최대 50ppm이며 10ppm부터 50ppm까지 농도 변화에 따른 센서 특성을 조사하였다.

그림 2-5-1과 그림 2-5-2는 Pt 촉매의 증착 두께를 각각 10Å과 8Å으로 조절하였고,  $WO_3$ 를 화학양론적인 조성으로 치밀하게 하여 감지 물질의 두께를 2000Å으로 제어하였다.  $WO_3$ 에 10Å의 촉매를 증착한 센서는 400°C에서 5시간 열처리 하였고, 8Å을 증착한 센서의 열처리 온도는 600°C에서 5시간동안 행하였다. 다른 열처리 조건에서의 제작된 센서의 감도 특성은 아주 낮아 50ppm의 암모니아 농도에 대해 거의 반응을 보이지 않았다. 50ppm의 암모니아 가스에 대해 측정한 결과 측정 온도가 높을수록 좋은 감도 특성을 보였다. 그러나 Pt 촉매의 두께가 10Å인 센서의 경우 동작 온도에 대한 초기 저항의 일정한 경향이 나타나지 않고 8Å인 경우 동작 온도가 높을



수록 초기 저항이 조금씩 저하되는 것을 관찰 할 수 있다. 그러나 센서의 감도 특성은 10 미만으로 높지 않았다.

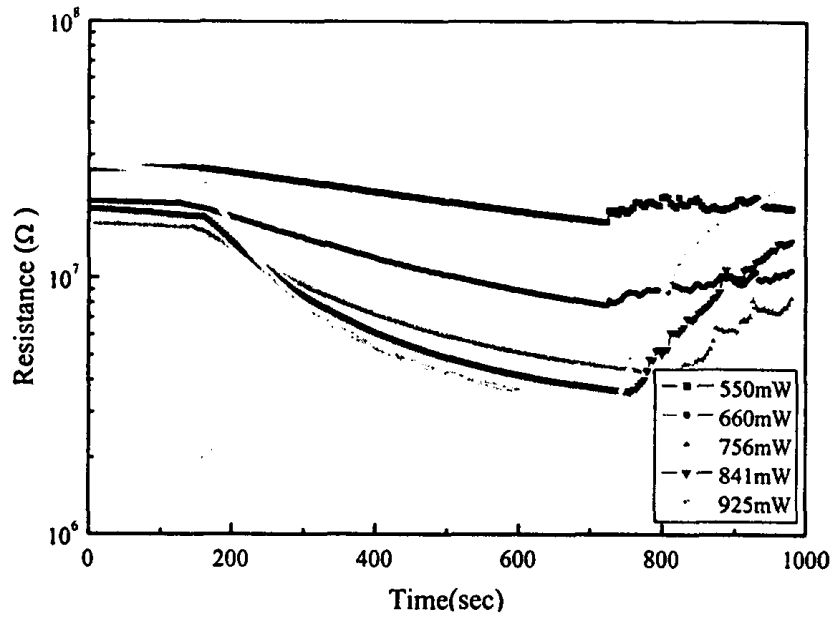


그림 2-5-1. Pt/WO<sub>3</sub> 감지 물질의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성 (감지물질 두께 2000Å, 400℃/5시간 열처리)

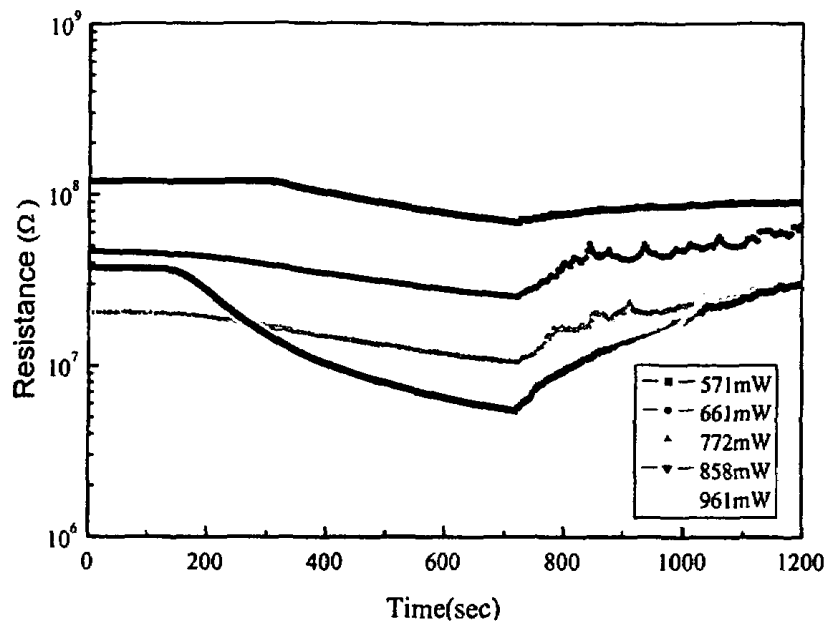


그림 2-5-2. Pt/WO<sub>3</sub>감지 물질의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성. (증착 두께 2000Å, 600°C/5hr 열처리)

그림 2-5-3에서 그림 2-5-5는 모물질인 WO<sub>3</sub>의 화학양론적인 조성에서 산소량을 보다 증진시킨 WO<sub>3</sub>를 모물질로 한 센서의 특성 결과이다. 촉매로 사용된 Pt의 증착 두께는 각각 5Å, 8Å 그리고 10Å이며, WO<sub>3</sub>의 증착 두께는 1000Å이며 열처리는 모두 600°C에서 5시간 동안 행하였다. 측정 결과 8Å의 Pt가 첨가된 센서의 초기 저항이 측정 온도에 관계없이 매우 높았으며 측정된 센서의 초기 저항은 저항 측정계인 디지털 멀티미터(Keithley 2000)의 측정 범위를 넘어선 것으로 이는 10<sup>8</sup>Ω 이상의 고저항체이지만 5Å과 10Å에서는 초기 저항이 상대적으로 낮게 나왔다. 센서의 감도는 Pt가 10Å으로 증착된 센서에서 가장 좋은 25의 감도 특성을 보였으며, 이 때의 인가된 히터의 전력은 767mW였다.

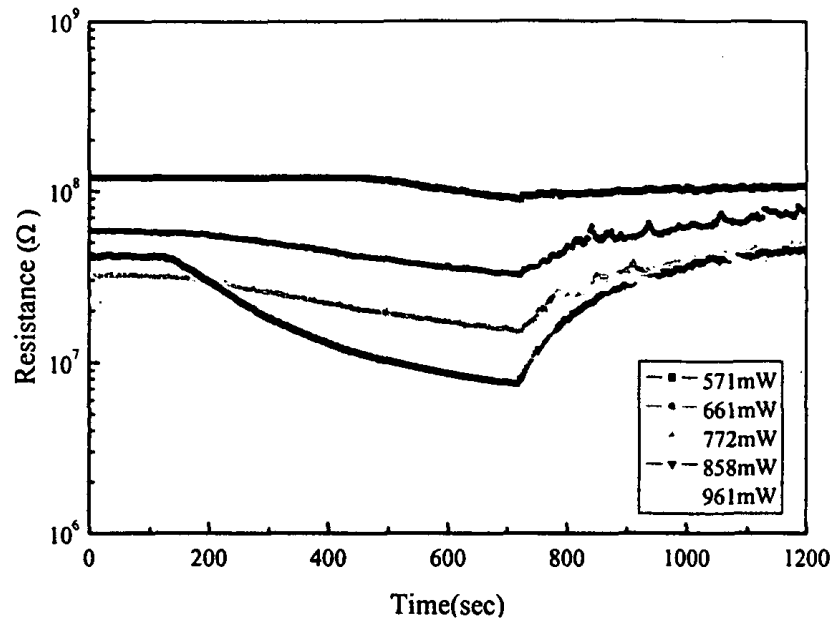


그림 2-5-3. Pt(5Å)/WO<sub>3</sub>(1000Å)으로 제작된 센서의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성. ( 600℃/5시간 열처리)

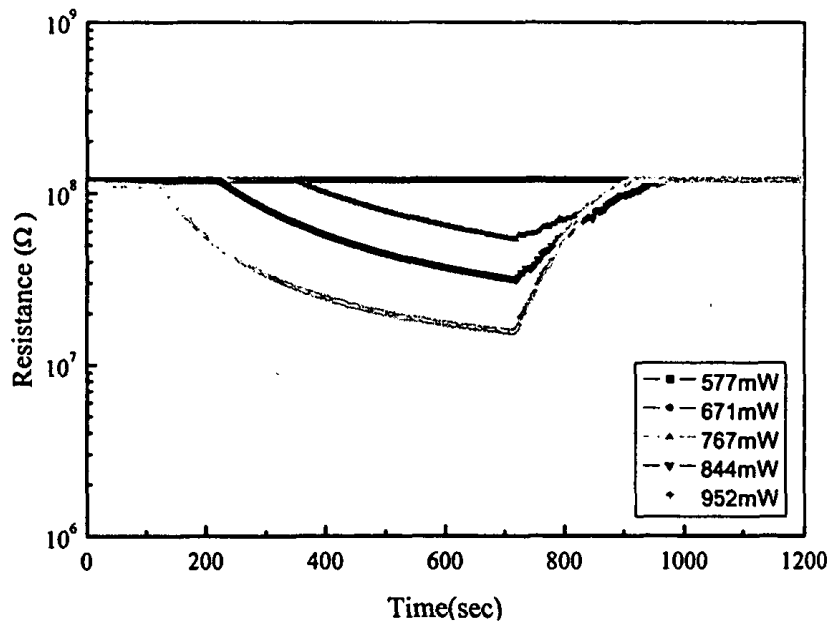


그림 2-5-4. Pt(8Å)/WO<sub>3</sub>(1000Å)으로 제작된 센서의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성. ( 600℃/5시간 열처리)

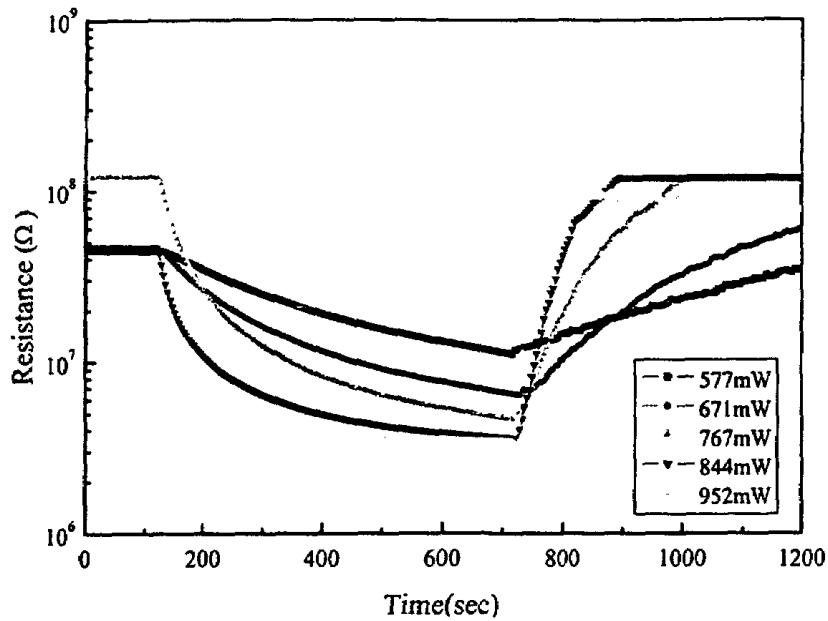


그림 2-5-5. Pt(10Å)/WO<sub>3</sub>(1000Å)으로 제작된 센서의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성. (600°C/5시간 열처리)

#### 다. 이중 산화물 적층 구조

그림 2-5-6과 그림 2-5-7은 산화물을 층상 구조로 증착하여 제작한 센서의 감도 특성이다. 모물질과 촉매 물질로 사용된 산화물은 WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> 그리고 ZnO이며 증착 조건별로 다양한 특성이 나타났다. SnO<sub>2</sub> 모물질에 ZnO를 촉매 물질로 사용한 센서의 경우 가스에 대한 반응결과 저항이 감소하는 n-형 반도체식 센서의 모습을 띠었으나 SnO<sub>2</sub>에 WO<sub>3</sub>를 첨가한 센서와 WO<sub>3</sub>에 ZnO를 첨가한 센서의 경우 가스 반응후에 저항이 증가하는 p-형 반도체식 센서의 양상을 띠었다. 가스 주입 후 저항이 증가하였으나 측정가스의 제거 후에도 저항이 회복되지 않아 실제 센서로서의 사용이 부적절한 것으로 판단되었다. 일례로, 그림 2-5-6에서 초기 저항이 Pt/WO<sub>3</sub>의 센서와 비교해 상대적으로 낮은 것으로 판단되어 센서로서의 가능성을 볼 수 있으나 그림 2-5-7과 같이 추가로 측정한 결과 감도는 10이상 나왔지만 가스 반응 후 회복이 잘 되지 않아 실제 응용에는 한계를 보일 것으로 판단되었다.

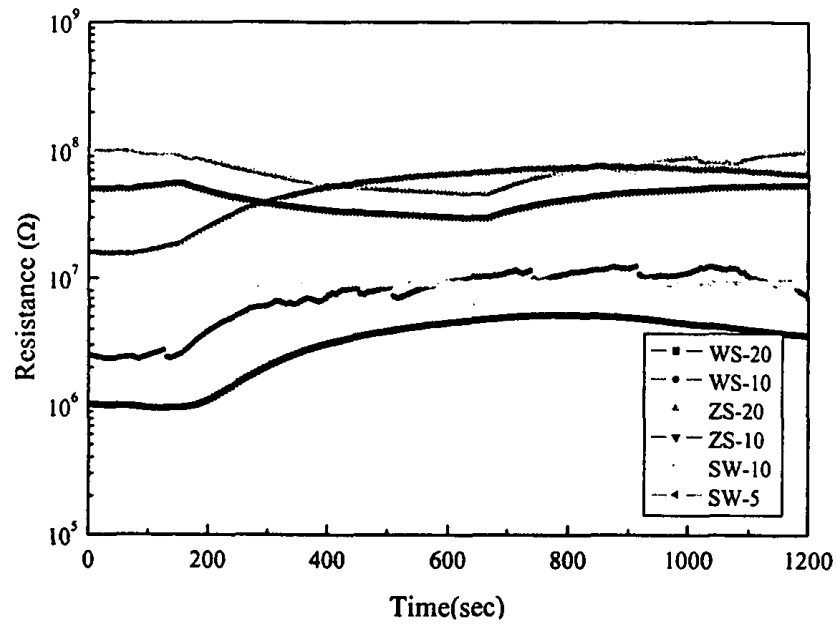


그림 2-5-6. 다양한 산화물을 층상구조로 증착하여 제작한 센서의  
암모니아 50ppm에 대한 감도 특성.

(WS-20:WO<sub>3</sub>(20Å)/SnO<sub>2</sub>(1000Å), WS-10:WO<sub>3</sub>(10Å)/SnO<sub>2</sub>(1000Å),  
ZS-20:ZnO(20Å)/SnO<sub>2</sub>(1000Å), ZS-10:ZnO(10Å)/SnO<sub>2</sub>(1000Å),  
SW-10:SnO<sub>2</sub>(10Å)/WO<sub>3</sub>(1000Å))

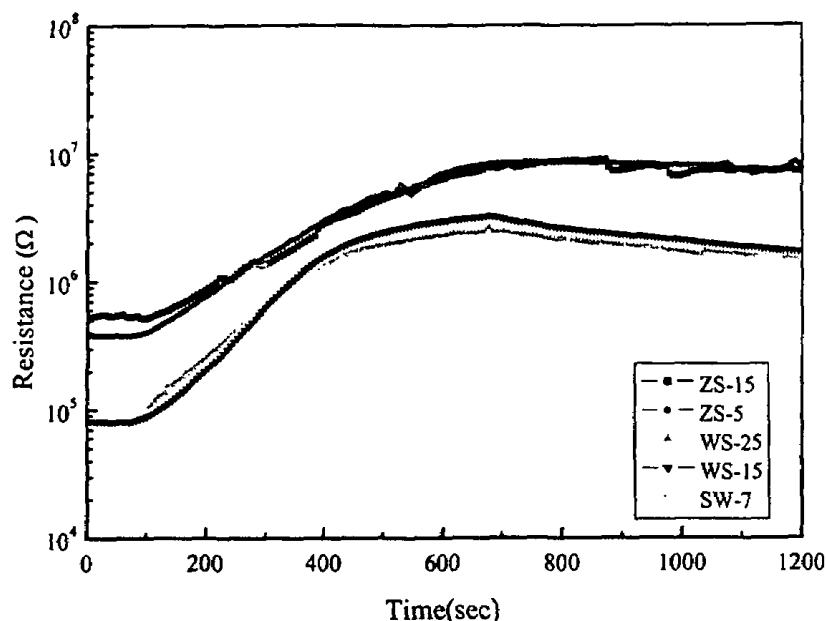


그림 2-5-7. 다양한 산화물을 층상 구조로 제작하여 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성.(ZS-15:ZnO(15Å)/SnO<sub>2</sub>(1000Å), ZS-5:ZnO(5Å)/SnO<sub>2</sub>(1000Å), WS-25:WO<sub>3</sub>(25Å)/SnO<sub>2</sub>(1000Å), WS-15:WO<sub>3</sub>(15Å)/SnO<sub>2</sub>(1000Å), SW-7:SnO<sub>2</sub>(7Å)/WO<sub>3</sub>(1000Å))

#### 라. Au-WO<sub>3</sub> 센서

그림 2-5-8은 WO<sub>3</sub> 모물질에 Au를 증착하여 제작한 센서의 감도 특성을 나타낸다. 산화물의 층상 구조에 비해 아주 안정된 특성을 보이며 초기 저항이 10<sup>8</sup>Ω 정도로 높은 편이지만 반응 시간이 훨씬 빠르다. 그러나 감도 특성이 3 정도로 아주 낮으며 히터의 소비 전력 또한 매우 높아서 실제 센서의 응용에 부적합할 것으로 생각된다.

그러나 Au를 촉매로 사용하여 반응한다는 점은 기존 문헌에서 고찰된 것과 같이 가능하지만 촉매의 증착 두께 조절과 증착 조건이 아직 해결되지 않아 실제 응용에의 한계가 있을 것으로 판단된다. 기존 문헌에서의 Au를 사용한 WO<sub>3</sub>의 암모니아 가스에 대한 특성을 보면 동작 온도가 매우 높아 휴대형 암모니아 검출 시스템을 제작하기에는 부적절한 것으로 판단되었고 또한 실제 응용 시스템에서 높은 히터 온도와 소

비 전력을 갖는 센서는 초기 저항이 주위 분위기에 민감해지며 발생 열로 인해 센서의 수명에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

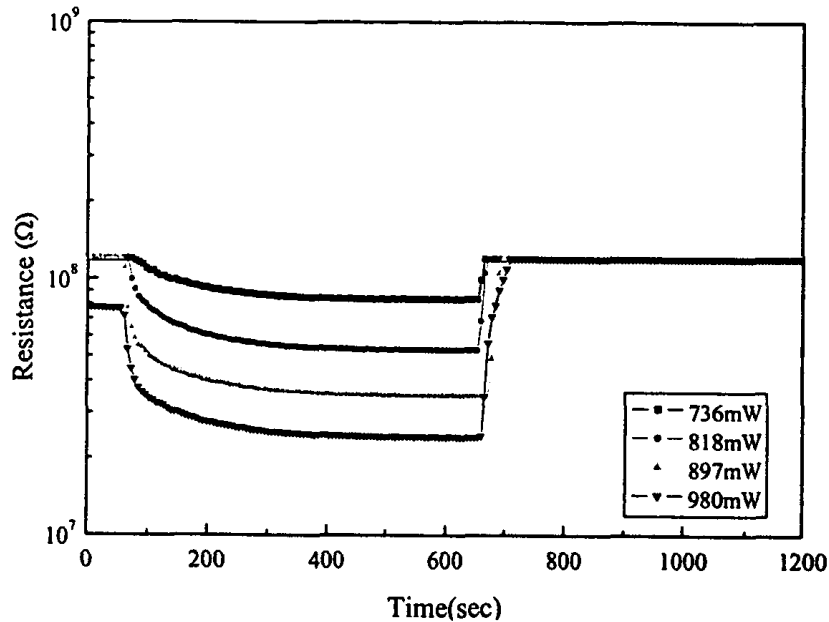


그림 2-5-8. Au를 촉매로 사용한  $WO_3$  센서의 암모니아 가스에 대한 감도 특성.

#### 마. 최적화된 Pt- $WO_3$ 센서

그림 2-5-9와 그림 2-5-10은 Pt 촉매를 각각 10Å과 12Å을 증착한  $WO_3$  센서이다. 기존에 이와 같은 물질로 센서를 제작하여 실험하였지만 감도 특성이 좋지 못했다. 이번 실험에서는  $WO_3$  산화물의 산소 함량을 최대한 억제하여  $WO_3$  산화물을 제작하였으며  $WO_3$  감지 물질의 두께는 1000Å을 유지하였으며, 촉매의 증착 또한 낮은 증착율로 하여 긴 시간을 증착하여 산화물 표면에 고른 분포를 갖도록 하였다. 열처리 온도와 시간은 600°C/ 5시간으로 하였고 공기 분위기에서 열처리하였다. 그 결과 200°C미만에서도 동작할 수 있는 센서 제작이 가능하였다.

그림 2-5-9와 그림 2-5-10은 Pt의 증착 두께를 변화시켜 측정한 결과이다. 그림

2-5-9에서 히터의 소비전력을 변화시키면서 측정한 결과, 최대 감도는 소비전력 302mW에서 약 50의 감도 특성을 보였으며, 그림 2-5-10에서는 302mW에서 최대 230의 감도 특성을 보였다. 또한 그림 2-5-11에서는 그림 2-5-10의 결과에서 최대 감도를 보이는 소비 전력에서의 암모니아 농도별 측정한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 10ppm이하의 낮은 농도에서도 좋은 감도 특성을 보였다. 암모니아의 측정 농도는 10ppm부터 10ppm 간격으로 50ppm까지 측정하였다. 주입된 가스는 MFC를 이용하였으며, 전체 유량은 1000sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute)로 가스를 주입하였으며, 주입된 시간은 10분 동안이었다.

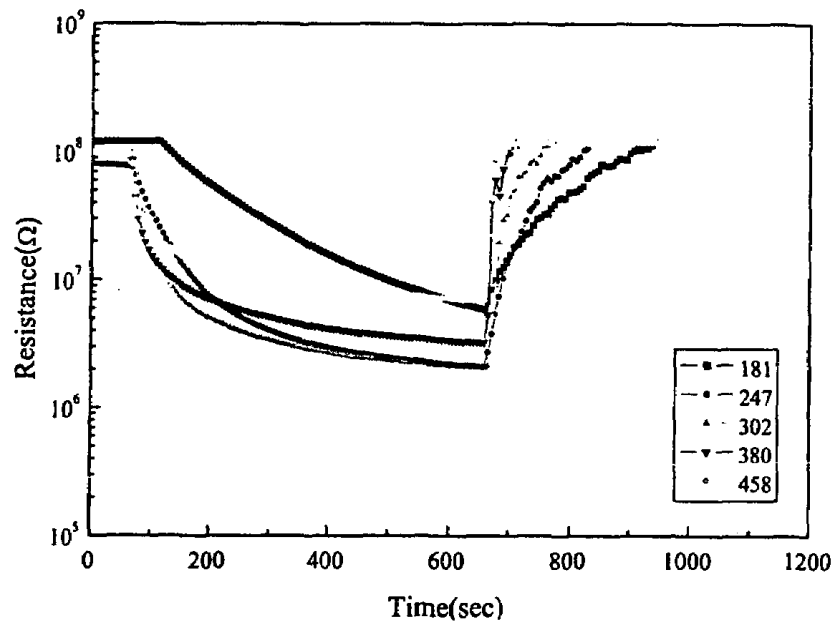


그림 2-5-9. 10A의 Pt를 촉매로 사용한 WO<sub>3</sub> 센서의 저전력형 및 고감도센서의 암모니아 가스에 대한 감도 특성.



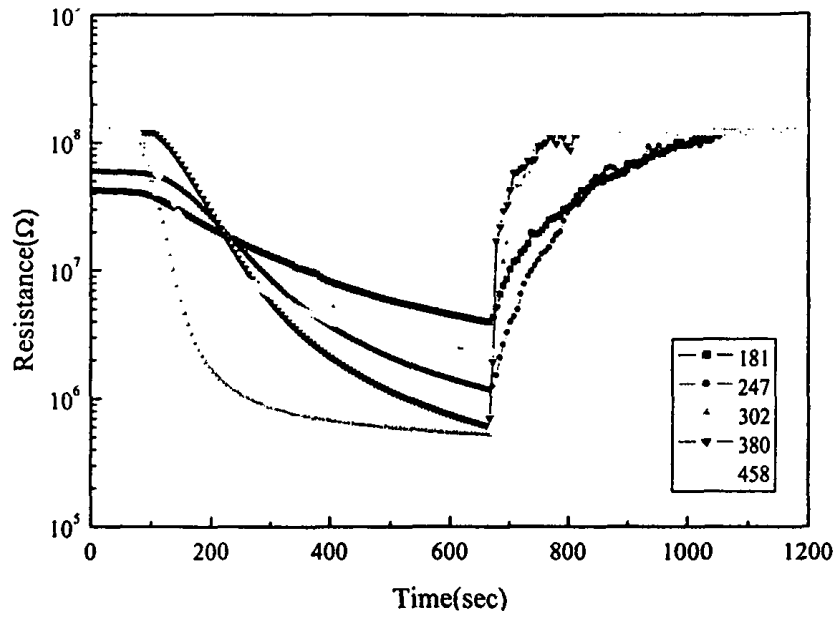


그림 2-5-10. 12A의 Pt를 촉매로 사용한 WO<sub>3</sub> 센서의 저전력형 및 고감도센서의 암모니아 가스에 대한 감도 특성.

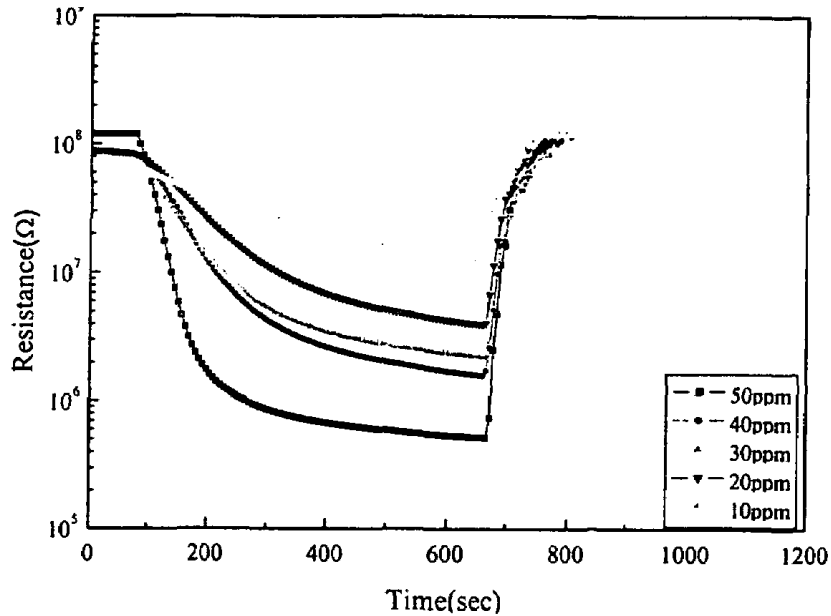


그림 2-5-11. Pt(12Å)/WO<sub>3</sub>(1000Å)센서의 암모니아 가스 농도별 감도 특성.

## 2. 황화수소 센서 개발

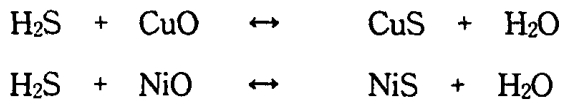
### 가. 개요

황화수소의 검지 농도 범위가 제 2 장에서 고찰한 바와 같이 매우 낮다는 점을 주목할 때, 1ppm 이하의 낮은 농도 범위의 황화수소를 검지하기 위해서는 어떤 센서 보다도 선택성이 센서의 성능에 중요한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 즉, 황화수소는 다른 어떤 가스보다 희박한 농도에서 악취와 독성이 강한 가스이기 때문이다. 따라서 본 과제에서는 저농도의 황화수소를 검출하면서도 고농도의 다른 가스의 영향을 받지 않는 센서를 제작하기 위해, 반도체식 센서이면서도 독특한 검지 기구를 갖는 센서를 제작하고자 하였다.

#### 나. NiO, CuO를 이용한 적층 구조

제 2 장의 문헌 고찰에서 살펴본 바와 같이 가장 유망한 구조로는 p-n 접합 (Junction)을 이용하는 구조가 선정되었으며, SnO<sub>2</sub>가 n형임을 고려할 때, p형이면서도 황화물과 산화물의 특성을 부여할 수 있는 재료로서, NiO와 CuO가 검토되었다.

p-n 접합형 황화수소 센서의 검지 원리는 다음의 식으로 나타내어진다.



이 식에서 CuO와 NiO는 산소 과잉형 p-type 반도체인 반면, CuS와 NiS는 거의 금속과 같은 저항을 갖는 물질이다. 즉, n-type 반도체인 SnO<sub>2</sub>와의 접합에 의한 고저항이 CuS의 형성에 의해 사라지면서 큰 감도가 나타나는 것이다. 따라서 좀더 근본적인 변화의 측정을 위해 CuO 또는 NiO 박막이 독자적으로 황화수소와 반응을 하여 저항의 변화를 일으키는지를 알아보았다. CuO 및 NiO는 기본 이중이온빔 공정을 이용하여 증착하였으며, 산소 보조 이온건의 가속 에너지는 50eV와 200eV의 두 가지로 하였다.

성막 직후 알루미늄 기판상의 대각선의 두 점에 대한 박막의 저항은 CuO의 경우 50, 200eV에 대해 5MΩ, 130kΩ이었으나, NiO에서는 반대의 경향이 나타나 50, 200eV에 대해 0.3MΩ, 4MΩ의 저항값을 나타내었다.

그림 2-5-12와 그림 2-5-13에 나타낸 측정 결과에 의하면 CuO나 NiO는 단독으로는 황화수소에 거의 감도를 나타내지 않는 것을 알 수 있었다. 실제 측정은 300, 250, 200, 150℃에서 각각 20ppm의 황화수소에 대해 행하였으며, 그림에는 300℃와 150℃의 경우만 나타내었다. 이러한 측정 결과로 보아 위의 식에 나타낸 반응이 진행되기 위해서는 SnO<sub>2</sub>가 일종의 촉매 역할을 하여야 되는 것이거나, 박막 전체의 CuO가 반응하여야, 그 반응의 결과로 저항의 변화가 나타날 수 있기 때문인 것으로 판단된다. 한편 각 박막의 저항은 성막 직후의 저항이 열처리 후 승온 측정할 이 실험에서도 동일한 경향이 유지되었다.

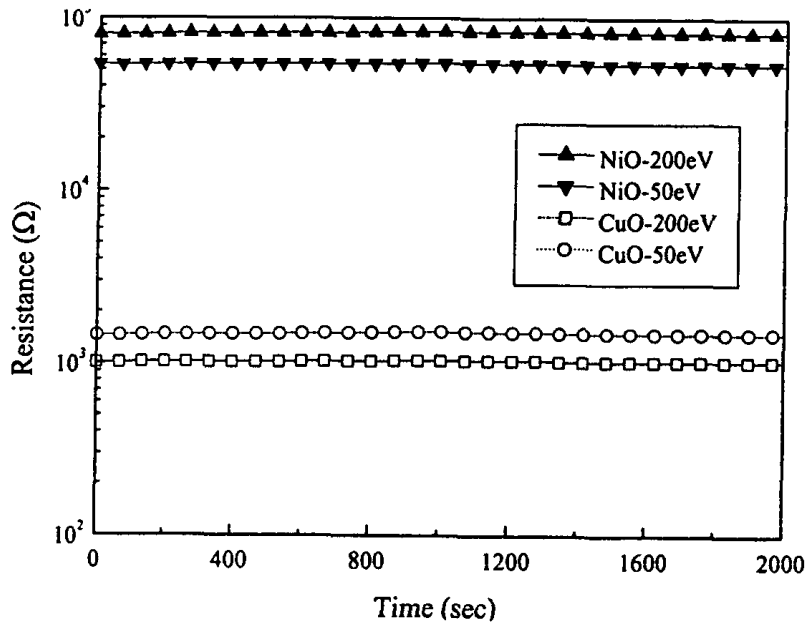


그림 2-5-12. 이온빔으로 증착한 CuO 및 NiO 박막의 20ppm 황화수소에 대한 응답 특성.(300°C)

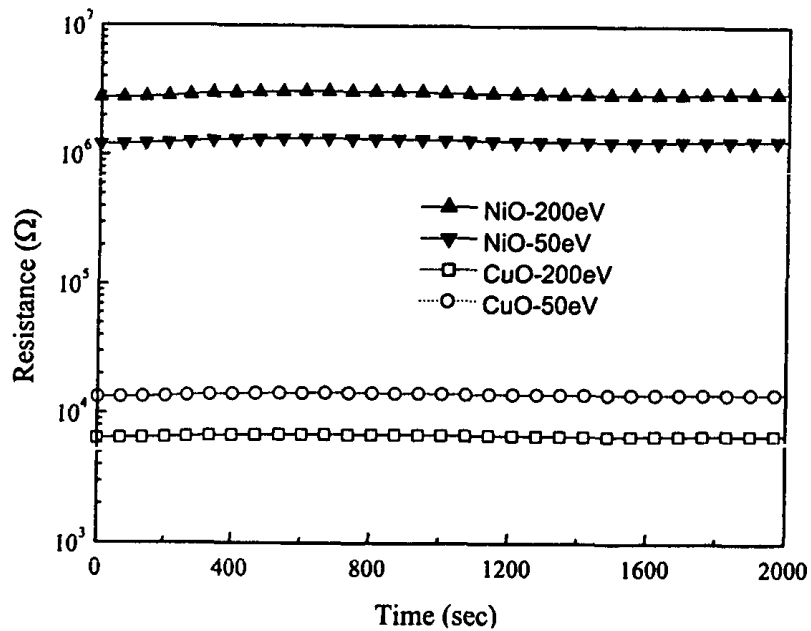


그림 2-5-13. 이온빔으로 증착한 CuO 및 NiO 박막의 20ppm 황화수소에 대한 응답 특성.(150°C)

다. CuO-SnO<sub>2</sub>의 동작 특성

다양한 접근 방법과 시도의 결과로 최적화된 SnO<sub>2</sub>-CuO 구조의 황화수소 센서를 제작할 수 있었으며, 그 결과를 그림 2-5-14와 그림 2-5-15에 나타내었다. 이 때 동작 온도는 160℃와 140℃로서 이는 현재까지 개발된 황화수소 센서 중 가장 낮은 값이다. 여기서는 동작 온도가 140℃보다도 160℃에서 양호한 응답특성을 보였다. 특히 안정화 영역에서 평탄해지는 경향은 140℃ 보다 160℃에서 양호하였다. 센서의 초기 저항은 일정하게 나타났으며 황화수소 가스 농도별 감도 특성은 2ppm에서 1000이상의 감도를 보였으며 0.5ppm에서도 500이상의 감도를 보였다.

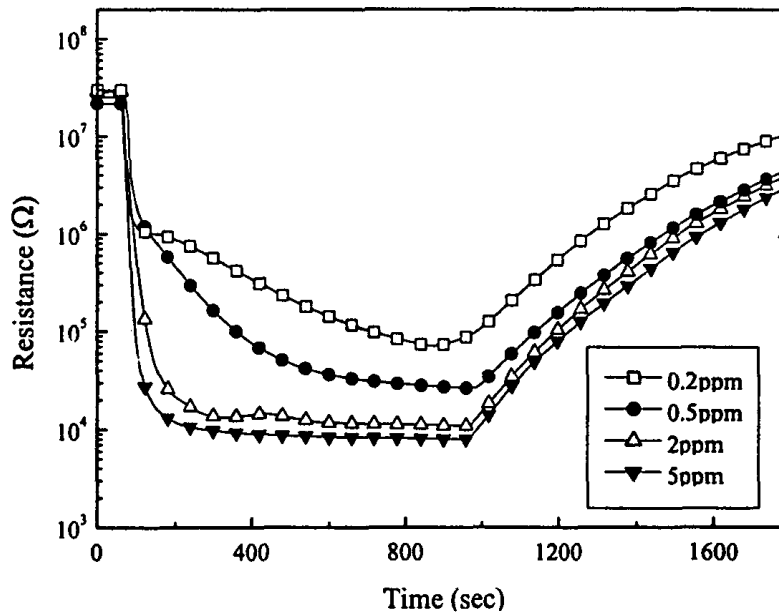


그림 2-5-14. CuO/SnO<sub>2</sub> 다층 박막의 동작온도 160℃에서의 황화수소 농도별 응답 특성.

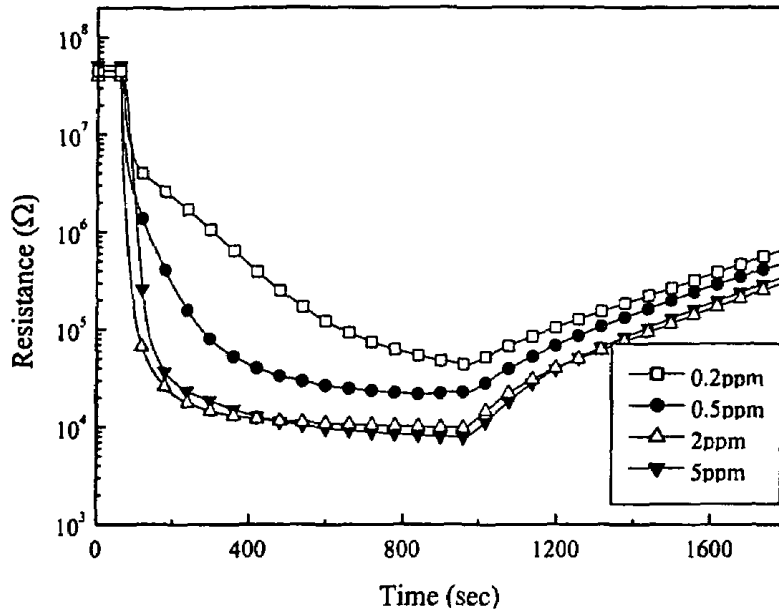


그림 2-5-15. CuO/SnO<sub>2</sub> 다층 박막의 동작온도 140°C에서의 황화수소 농도별 응답 특성.

그림 2-5-16과 그림 2-5-17은 증착조건 1에서 제작한 센서의 황화수소에 대한 반응 특성 곡선이다. 그림 2-4-16에서 에서 센서의 동작 온도가 180°C일 때 가장 좋은 감도를 보였지만 160°C에서 반응 및 회복 특성이 가장 좋게 나타났다. 그림 2-4-17에서는 160°C의 동작온도에서의 황화수소 가스 농도별 반응 특성 곡선을 나타내었다. 각 농도별 반응 특성 곡선에서는 황화수소의 농도와 센서의 반응 사이에 상관관계가 있음을 볼 수 있다.

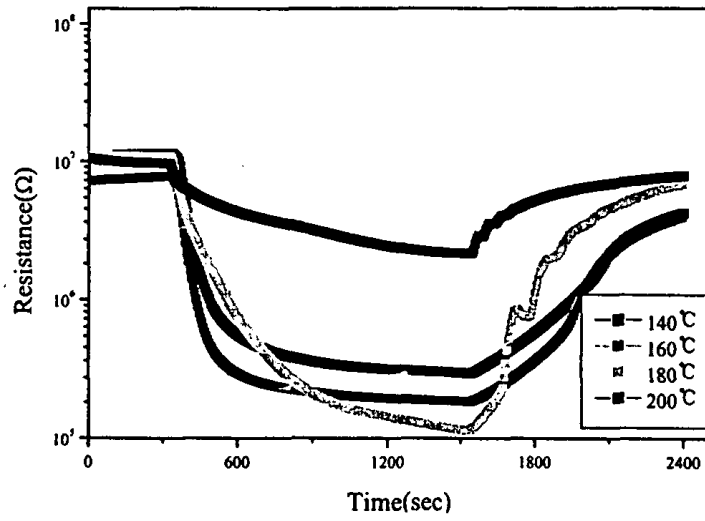


그림 2-5-16. CuO/SnO<sub>2</sub> 센서의 동작 온도별 황화수소 1ppm에 대한 반응 특성.

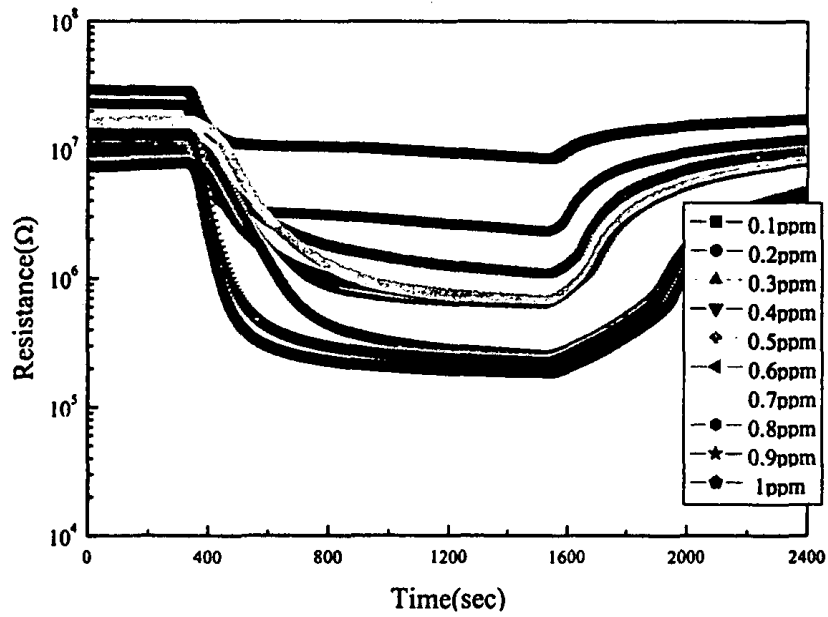


그림 2-5-17. 160°C에서의 CuO/SnO<sub>2</sub> 센서의 황화수소 농도별 반응 특성.

그림 2-5-18과 그림 2-5-19는 SnO<sub>2</sub> 증착조건 2에서 제작한 센서에 대한 황화수소 가스의 반응 특성 곡선을 나타낸 것이다. 그림 2-5-18에서는 동작 온도별 특성 곡선을, 그림 2-5-19에서는 반응 특성이 가장 좋은 온도인 180℃에서의 황화수소 농도별 특성 곡선을 나타내었다. 동작 온도가 높을수록 센서의 회복 특성이 좋은 것을 알 수 있다.

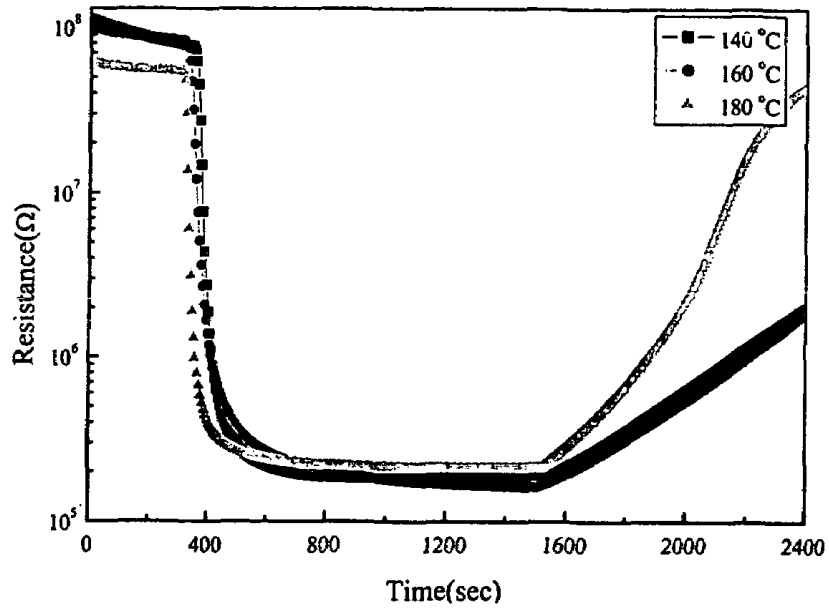


그림 2-5-18. CuO/SnO<sub>2</sub> 센서의 동작 온도별 황화수소 1ppm에 대한 반응 특성.



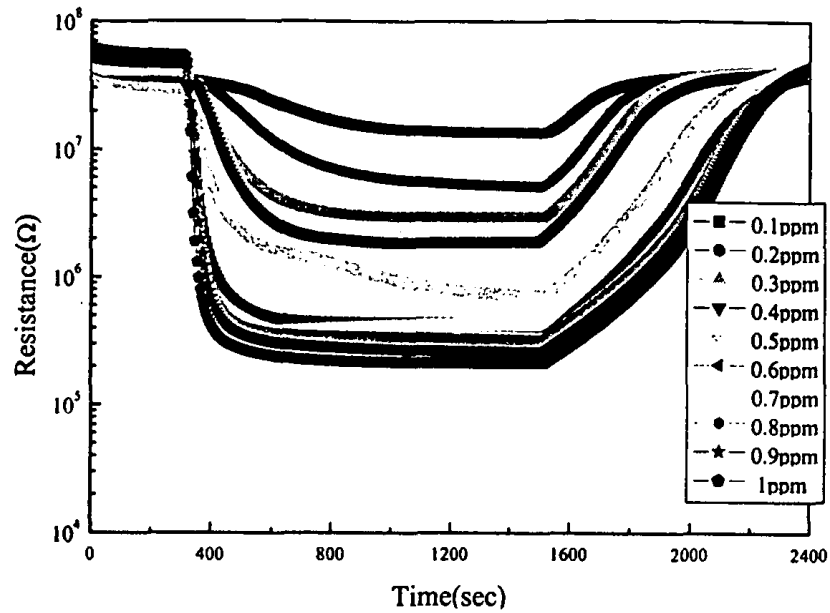


그림 2-5-19. 180°C에서의 CuO/SnO<sub>2</sub> 센서의 황화수소 농도별 반응 특성.

그림 2-5-20과 그림 2-5-21은 증착조건 3에서 제작한 센서에 대한 황화수소의 반응 특성이다. 그림 2-5-20에서 보는 바와 같이 초기 저항이  $10^8\Omega$  이상으로 매우 높으며 동작 온도에 대한 반응 특성에서는 160°C와 180°C에서 큰 차이를 보이지 않았다. 이 센서를 시스템에 응용하기 위해서는 무엇보다도 초기 저항을 낮추는 연구가 필요하다.

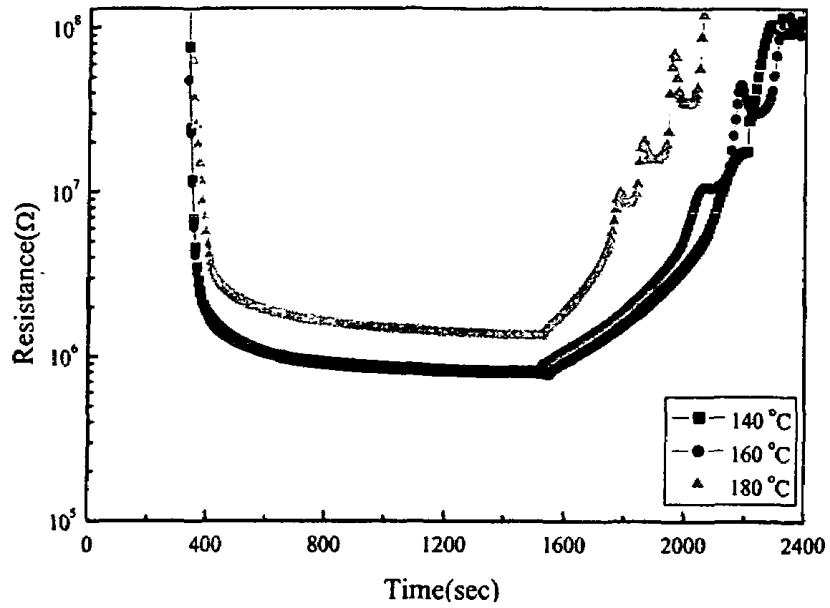


그림 2-5-20.  $\text{CuO/SnO}_2$  센서의 동작 온도별 황화수소 1ppm에 대한 반응 특성.

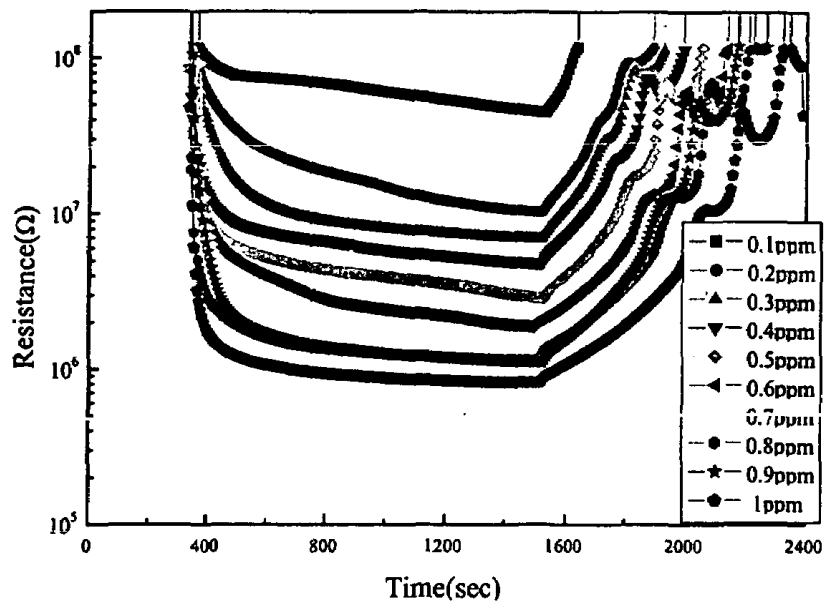


그림 2-5-21. 160°C에서의  $\text{CuO/SnO}_2$  센서의 황화수소 농도별 반응 특성.

라. 최적화된 황화수소 센서의 성능

그림 2-5-22는 최적화된 CuO/SnO<sub>2</sub> 센서의 농도별 특성 결과를 나타낸 그림이다. 황화수소 농도 0.01ppm에서 0.1ppm까지 0.01ppm 간격으로 측정하고 또한 0.1ppm에서 1ppm까지 0.1ppm 간격으로 측정한 결과로 농도의 증가에 따라 특성 곡선의 감도 증가가 눈에 띄게 좋으며 농도별 특성의 안정성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

그림 2-5-23은 가스의 주입 시간을 기존 10분에서 5분으로 줄여서 측정한 결과이다. 이 결과 가스의 주입 시간과 관계없이 황화수소 센서의 가스에 대한 반응 시간은 빠르며 5분 이내에 이미 포화 상태에 이르러 짧은 시간에 센서의 감응 특성이 결정되며 반응 시간과 회복 시간이 매우 짧아 센서의 전체적인 동작 특성이 매우 우수하였다.

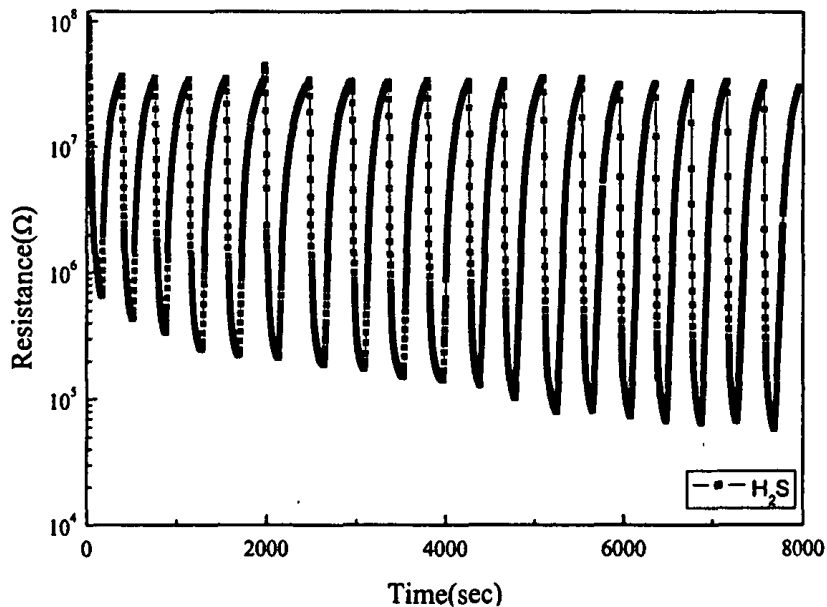


그림 2-5-22. CuO/SnO<sub>2</sub> 센서의 황화수소 농도별 감도 특성.

(H<sub>2</sub>S : 0.01ppm~0.1ppm, 0.1ppm~1ppm)

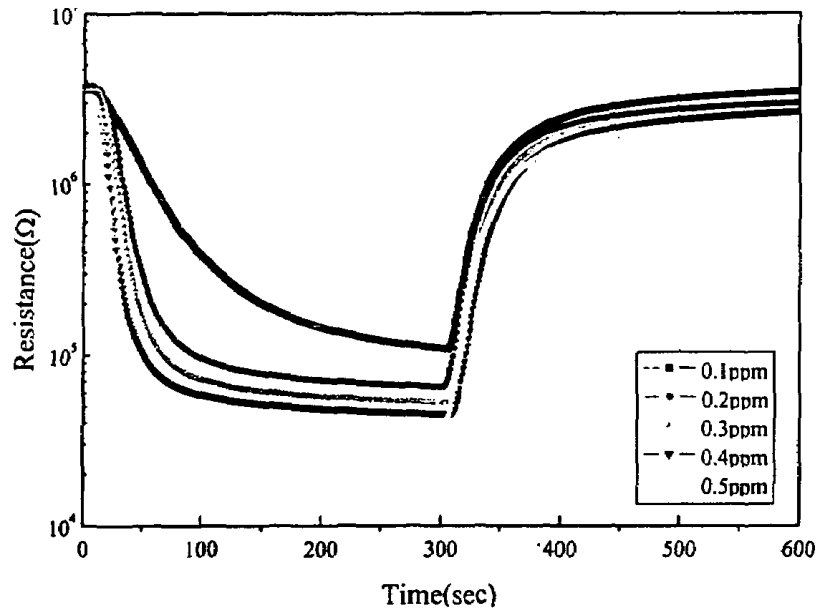


그림 2-5-23. CuO/SnO<sub>2</sub> 센서의 황화수소 농도별 감도 특성.

그림 2-5-24는 최적화된 황화수소 센서의 특성 곡선으로, 저농도에서 고농도에 이르는 가스 농도 변화에 대해 센서의 감도 특성이 눈에 띄는 변별력을 보이고 있다. 이 때 최적의 센서 조건에 소비된 히터의 전력은 350mW미만이였다.

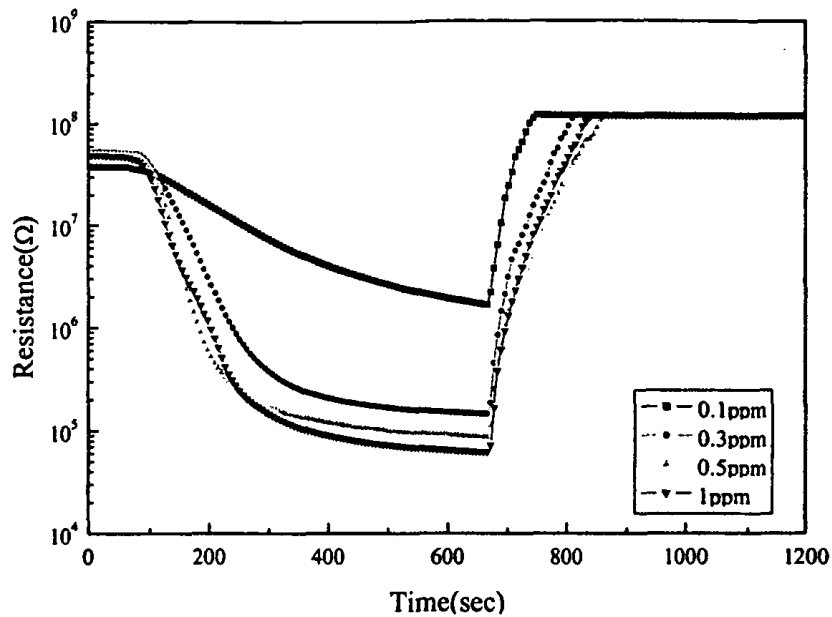


그림 2-5-24. CuO/SnO<sub>2</sub> 센서의 농도별 감도 특성.

마. 황화수소 센서의 선택성 평가

이 과제에서 사용된 황화수소의 선택성을 조사하기 위해 대표적인 환원성 가스인 수소 400ppm에 대해 황화수소 센서의 감지 특성을 실험하여 그 결과를 그림 2-5-25에 나타내었다. 또한 그림 2-5-26에 부탄(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>), 일산화탄소(CO)에 대한 선택성 조사 결과를 나타내었다. 황화수소 센서로 개발된 소자는 수소 및 다른 탄화수소계열의 가스에 대해 전혀 변화를 하지 않는 아주 우수한 선택 특성을 보였다.

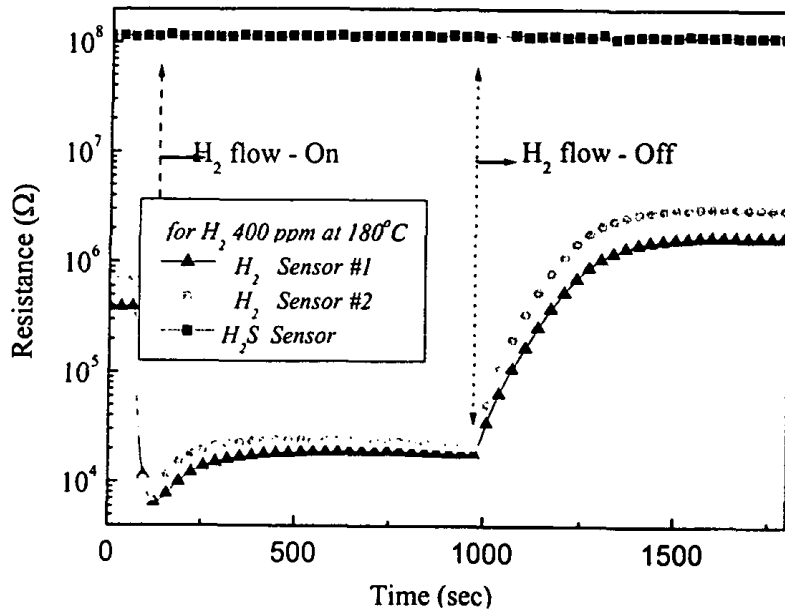


그림 2-5-25. CuO-SnO<sub>2</sub> 센서의 수소 400ppm에 대한 선택성(180℃).

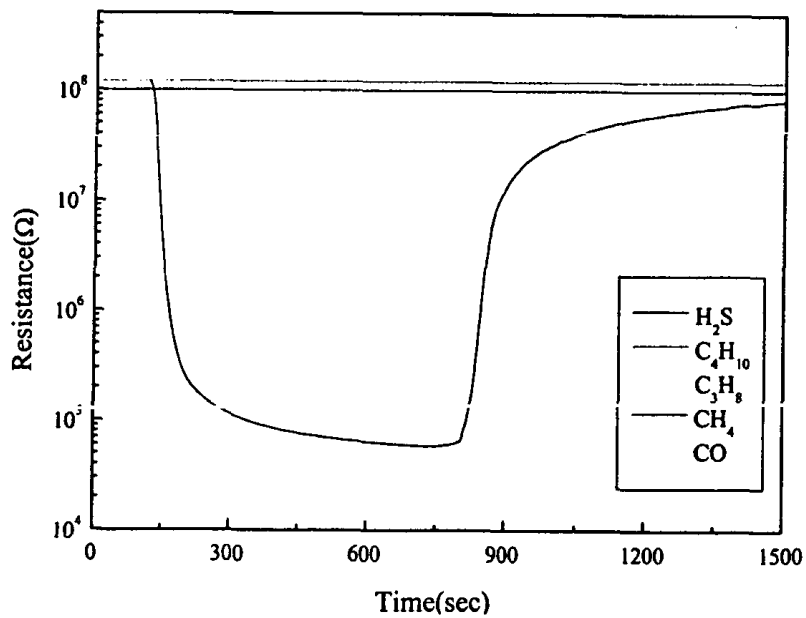


그림 2-5-26. CuO-SnO<sub>2</sub> 센서의 HC 및 CO에 대한 선택성.

### 3. 주요 실험 결과 요약

#### 가. 암모니아 가스 센서 개발 결과

다양한 산화물과 촉매를 이용하여 박막형 가스 감지 소자를 만들기 위해 표 2-5-1에서 보는 바와 같이 다양한 조건에서 센서 실험을 수행하였고, 센서 감지 물질로  $WO_3$ 와  $SnO_2$  등을 사용하였고 촉매제로 Pt와 Au와 같은 귀금속 촉매와  $WO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ 등을 이용하여 적층구조로 센서를 제작하고 특성을 조사하였다.

다양한 센서 재료를 검토하고 실험한 결과, 센서 감지 물질로  $WO_3$ 이 가장 우수하였다. 암모니아 가스를 검출하기 위한  $WO_3$ 의 두께별 특성을 조사한 결과, 1000Å이 가장 적합하였으며, 선정된  $WO_3$ 를 이용하여 Pt와 Au를 형성하였다. Pt는 전자빔 증발법으로, Au는 스퍼터링을 이용하여 원하는 두께로 형성하기 위해 정밀 제어를 하였다. 또한 열처리가 센서의 반응 특성 및 기계적인 안정성이 큰 영향을 미치기 때문에 다양한 조건에서 열처리를 하였다. 즉, 400°C ~ 800°C까지 온도를 변화시켰으며 열처리 시간은 5시간으로 하였다. 승온 온도와 하강 온도는 모두 분당 5°C로 맞추었으며 공기중에서 열처리를 행하였다.

이상과 같이 다양하게 시도된  $WO_3$ 와 Pt를 이용한 센서에 대해, 촉매 두께를 제어한 결과, 농업 환경에 적합한 사양의 센서를 개발할 수 있었다. 즉,  $WO_3$ 의 증착 두께는 100nm로 하고 Pt 촉매 층은 12Å으로 전자빔 증발 장치를 이용하여 증착하였을 때 가장 좋은 성능의 센서를 얻을 수 있었다. 이렇게 제작된 센서의 암모니아 50ppm에 대한 감도 특성은 230이상으로 상당히 우수하였으며, 10ppm의 저농도에 대해서도 5이상의 감도를 보였다. 또한 각 농도별 감도 특성이 뚜렷이 구별되어 농도별 변별력이 충분히 있음을 알 수 있었다. 실제 시스템에의 응용을 위한 반응 특성 및 회복 특성 또한 우수하였고, 특히 회복 특성은 30초 이내로 매우 신속한 회복능력을 보여주었다.

표 2-5-1 다양한 실험 조건에 따른 암모니아 센서 특성 결과

감 지 물 질		열 처 리 조 건					비 고
		400℃, 5hr	500℃, 5hr	600℃, 5hr	700℃, 5hr	800℃, 5hr	
WO <sub>3</sub> (1000Å)	Pt(5Å)	○	○	☆	×	○	
	Pt(8Å)	○	○	☆	×	○	
	Pt(10Å)	●	●	★	×	○	
WO <sub>3</sub> (1500Å)	Pt(0Å)	○	×	○	○	×	
	Pt(5Å)	○	×	○	○	×	
	Pt(8Å)	○	×	○	●	×	
	Pt(10Å)	○	×	○	○	×	
WO <sub>3</sub> (2000Å)	Pt(5Å)	●	○	●	×	○	
	Pt(8Å)	●	●	☆	×	○	
	Pt(10Å)	☆	●	●	×	○	
WO <sub>3</sub> (1000Å)	Au(8Å)	○	×	○	×	×	
	Au(12Å)	○	×	○	×	×	
	Au(14Å)	○	×	○	×	×	
	Au(16Å)	○	×	○	×	×	
	Au(20Å)	○	×	○	×	×	
SnO <sub>2</sub> (500Å)	ZnO(7sec)	○	×	×	×	×	
	ZnO(9sec)	○	×	×	×	×	
	ZnO(11sec)	○	×	×	×	×	
	ZnO(13sec)	○	×	×	×	×	

★ 감도 아주 우수함 ☆ 우수함 ● 약간 반응함 ○ 거의 반응 없음 × 실험결과 없음

#### 나. 황화수소 가스 센서 개발 결과

황화수소 센서에 대한 연구는 본 연구소에서 이미 보유하고 있는 센서 감지물질을 제작에 활용하였다. 즉, 이중 이온빔 스퍼터링법으로 SnO<sub>2</sub>와 CuO의 이중층 구조를 형성하여 저농도의 황화수소에 대해 좋은 센서 성능을 얻을 수 있었다. 이 센서는 0.1ppm이하의 극희박농도에 대해서도 매우 탁월한 감도 특성을 갖으며 각 농도별 측정 결과 농도별 감도 특성이 뚜렷이 구별되는 변별력이 있었고 다른 가스에 대해 반응하지 않는 상당히 우수한 선택성을 나타내었으므로, 농업 환경 계측용 황화수소 센



서로서 적합한 센서로 판단되었다.

#### 4. 결론

본 과제에서 제작한 암모니아 가스 센서와 황화수소 가스 센서는 센서 성능면에서 탁월한 성능을 보였다. 10ppm 이하 저농도의 암모니아 가스에 대한 농도별 반응 특성 및 반응, 회복 특성은 아주 빠르고, 황화수소 가스에 대해서 반응을 하지 않는 선택성을 가져 센서 시스템으로의 응용이 가능하며, 안정된 출력 특성을 보여주었다.

황화수소 센서는 희박한 황화수소 가스 농도 즉, 0.1ppm 이하의 농도에서도 아주 높은 감도 특성을 보여주며 빠른 반응 특성과 회복 특성을 나타내었다. 또한 가장 반응성이 좋은 수소 가스에 대해 반응이 없으며, 탄화수소 계열 가스와 일산화탄소에 대해서도 전혀 반응을 하지 않는 선택성을 부여함으로써, 이 센서를 이용하여 검지 시스템을 만들 경우 충분한 선택성과 성능의 안정성이 기대되었다.

그리고, 그 동안 반도체식 가스 센서의 단점으로 알려져 왔던 센서 초기 상태의 불안정성과 다른 가스에 대한 선택성 결여를 극복하였고, 반도체식 가스 센서의 장점인 내구성과 저렴한 센서의 대량 생산이 가능해지면서, 지금까지 개발되어 왔던 다른 종류의 센서들보다 나은 성능을 보여 본 과제에서 개발된 센서를 가스 검지 시스템에 응용할 수 있는 기반을 구축하였다.

# 제 3 장 농업 환경 계측용 측정 시스템 개발

## 제 1 절 연구 개발 배경

### 1. 연구 개발의 배경

현재 일부 현장에서 전기화학식 방식의 가스 센서가 사용되고 있으나, 센서 소자의 가격이 25-100만원대에 이르고 검지 시스템의 가격이 300만원대 이상이며 소자의 수명이 6개월에서 1년 이내로 짧고 주기적으로 전해액과 투과막을 교체해야 하는 등 농업 현장에의 적용시 많은 문제점을 안고 있다. 이를 극복하기 위해 본 과제에서는 반도체식 가스 센서를 채택하였는데, 그 이유는 반도체식 가스 센서의 가격이 상대적으로 저렴하며, 유지 보수가 편리하고, 시스템으로의 응용이 용이하다고 판단되었기 때문이었다.

한편, 현재 상용화되고 있는 측정 시스템은 측정 방법상의 문제로 소형화가 어렵다. 그것은 센서의 반응 시간이 길며 센서의 감도 특성이 낮으며 회복 특성이 느리기 때문이었다. 암모니아 가스 측정 시스템에 많이 사용되고 있는 전기 화학식 센서는 응답 시간이 수 분에서 수 십분에 이르러 가스의 포집 시간이 길며, 따라서 센서를 구동하기 위해 필요한 전원부분과 데이터 처리 부분이 상대적으로 커지게 되었다.

또한, 현재까지 개발된 대부분의 전기화학식 암모니아 센서는 습식으로 용액의 유출과 취급에 상당한 주의를 기울여야 하므로, 이 센서를 이용한 휴대형 장치는 개발이 곤란한 실정이었다. 반면에, 상용화되어 있는 반도체식 센서는 그 감도 특성이 낮아서 측정 농도별 변별력이 떨어지며, 가스를 포집하기 위해 긴 시간이 요구되며, 또한 데이터를 처리하기 위한 프로세서(Processor)가 커지게 되어 구현이 용이한 간편한 시스템 알고리즘(Algorithm)의 사용이 제한되는 단점이 있었다.

## 2. 연구 개발의 목적 및 범위

본 과제에서는 지금까지 앞서 언급한 이유로 인해 휴대형 검지 시스템을 제작하지 못했던 암모니아 가스와 황화수소 가스를 측정할 수 있는 휴대형 검지 시스템 및 탁상형 검지 시스템을 제작하였다. 즉, 빠른 응답 특성을 갖는 센서를 이용함으로써 휴대형 검지 시스템을 간단한 회로를 이용하여 쉽게 제작이 가능하도록 하였으며 또한 제작 가격이 저렴하고 디버깅이 쉽도록 하였다. 그러나 보다 정밀한 농도 계측을 위해서는 다른 종류의 시스템이 요구되었다.

휴대형의 경우에 센서 초기 상태의 변화에 대해 측정 환경에 따라 동작 상태가 민감하게 변화하는 단점이 있었다. 다시 말해서, 대기 환경 및 온도, 습도가 일정한 실험실 내부에서는 좋은 동작 특성을 보였으나, 외부의 환경 변화가 큰 농업 현장에서는 농도의 변별력 범위가 축소되어야만 하는 한계가 있었다. 이를 극복하기 위해 탁상형 검지 시스템을 추가로 제작하였다. 탁상형 검지 시스템은 휴대형 검지 시스템의 단점인 출력의 안정성을 보완하여 안정한 동작 특성을 갖도록 하였다.

휴대형 검지 시스템은 연산증폭기(Op-Amp, Operational Amplifier)와 마이크로 프로세서( $\mu P$ , Microprocessor)를 이용하였으며, 발광 다이오드(LED, Light Emitted Diode)로 출력을 표시하거나 FND(7-segment LED display)를 이용하여 출력값을 디지털로 나타내도록 제작하였다. 탁상형 검지 시스템은 액정표시기(LCD, Liquid Crystal Display)를 이용하여 출력값을 디지털로 나타내도록 하였으며 고급 마이크로 프로세서를 이용하여 센서 자체의 초기값의 변화에 상관없이 안정된 출력을 얻을 수 있도록 시스템을 제작하였다.

## 제 2 절 시스템 설계 및 제작

### 1. 검지 시스템 설계

본 과제에서 제작한 암모니아 센서는 암모니아 가스에 대한 반응 속도가 매우 빠르며 감도 또한 높게 나왔다. 즉, 높은 감도에 이르는 반응 시간 및 포화 시간이 빨라 가스의 포집 시간도 줄어들었으며, 반응 후 회복 시간은 수 십초 이내로 빨라 초기 상태로의 복귀가 빨라 연속 사용이 가능함을 보였다. 이 같은 장점을 이용하여 간편하게 휴대형 검지 시스템을 구현 할 수 있었다.

휴대형 검지 시스템에는 연산증폭기를 이용하여 아날로그(Analog) 신호를 읽어서 출력을 발광 다이오드로 하는 방법과 마이크로 프로세서를 이용하여 데이터 처리한 후 FND나 액정표시기로 출력을 표시하는 방법이 있으며, 또한 본 과제에서 제작한 검지 시스템은 손쉽게 구할 수 있는 표준 부품을 사용하였다.

그림 3-2-1에 검지 시스템의 블록 다이어그램(Block Diagram)을 나타내었다. 이 그림에서 전원 공급기를 이용하여 센서의 히터 부분에 적당한 온도를 유지하도록 전력을 공급하고 센서의 검지 물질에서 출력되는 신호를 연산 증폭기나 마이크로 프로세서를 이용하여 비교·처리한 후 발광 다이오드 등을 통해 출력값을 표시하였다.

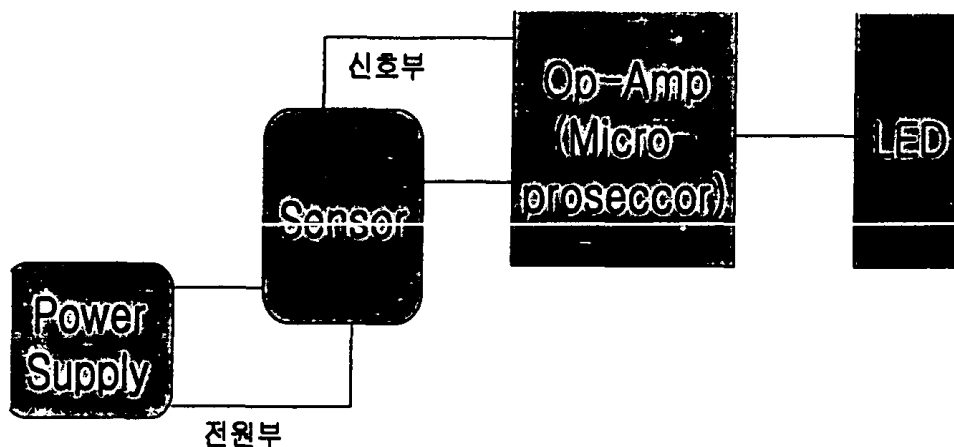


그림 3-2-1. 검지 시스템 블록 다이어그램.

## 2. 휴대형 검지 시스템 개발

연산증폭기를 사용하여 제작된 시스템과 마이크로 프로세서를 사용하여 제작된 검지 시스템을 제작하여 테스트하였다. 먼저, 센서 입력값의 절대값을 연산증폭기를 이용하여 그 값을 비교하여 적당한 값에서 출력이 나오도록 하였다

또한 마이크로 프로세서를 이용하여 제작한 검지 시스템은 마이크로 프로세서에 내장되어 있는 비교기(Comparator)를 이용하여 센서 입력값을 비교하여 적당한 출력이 나오도록 제작하였다. 출력 표시 방법은 발광 다이오드나 FND 모두 사용 가능하나, 휴대형이기 때문에 소형 전지를 이용하여 사용할 목적으로 제작되어 전력 소모가 적은 발광 다이오드를 사용하였다.

연산증폭기를 사용하여 시스템을 제작할 경우 적은 비용으로 검지 시스템을 사용할 수 있으며 제작이 간편하였다. 연산증폭기를 사용한 검지기는 센서의 저항 변화를 전압 신호로 읽어서 그 값을 전압 신호로 출력하는데 이 때 사용된 알고리즘은 전압 분배 방식이다. 즉, 센서에 가스가 반응하여 그 저항값이 변하면 초기 저항값에 대한 전압값이 가스 반응 후의 저항값에 대응하는 전압값으로 출력된다. 이렇게 계산된 전압값과 연산증폭기의 회로상의 전압값을 비교하여 그 값을 발광 다이오드로 출력한다. 그러나 동일 검지 시스템을 만들 경우 개별적으로 제작하여야 하기 때문에 각 시스템마다 오차가 발생할 수 있으며 에러 발생시 디버깅(Debugging)이 어려운 문제가 있었다. 그러나 마이크로 프로세서를 사용할 경우에는 에러 발생률이 적고 프로그램만 수정하면 비슷한 수준의 검지 시스템을 제작할 수 있는 장점이 있으며, 또한 저렴한 비용으로 대량 생산이 가능하며, 에러 발생시 프로그램의 수정으로 디버깅이 쉽게 이루어질 수 있었다.

사진 3-2-1에서는 마이크로 프로세서를 이용하여 제작한 휴대형 검지기를, 3-2-2에는 연산 증폭기를 이용하여 제작한 검지 시스템을 그리고, 사진 3-2-3에서는 마이크로 프로세서를 이용하여 검지 시스템을 제작한 시제품을 나타내었다. 사진 3-2-1과 3-2-2의 출력은 발광 다이오드의 점멸로 표시하였으며 사진 3-2-3의 출력은 FND를 사용하여 숫자로 측정된 농도를 표시하도록 하였다.

마이크로 프로세서를 이용하여 제작한 검지 시스템은 센서의 초기 저항을 저장하고 있는 상태에서 가스와의 반응에 따른 저항값을 계산한다. 마이크로 프로세서 내부에는 아날로그-디지털 변환기(ADC, Analog-Digital Converter)와 데이터를 저장할 수 있는 ROM(Read Only Memory), 그리고 데이터를 처리할 수 있는 연산부가 있다. 이 아날로그-디지털 변환기에서 초기 저항값을 전압 신호로 변환하고 가스가 센서에 반응 할 때의 저항값을 전압 신호로 변환하여 이 변환된 값을 연산부에서 비교(Comparison)·처리(Processing)하여 출력한다.

출력 신호는 메모리 ROM에 저장된 후 FND나 액정 표시기로 표시되며, 출력 방법에는 연산증폭기를 이용하여 아날로그 신호를 그대로 아날로그 출력으로 표시하는 방법과 마이크로 프로세서를 이용하여 아날로그 신호를 디지털 신호로 변환하여 출력하는 두 가지가 있다. 본 과제에서 제작한 휴대형 검지 시스템은 두 가지 방법을 모두 사용하여 각각의 검지 시스템을 제작하였다.

연산증폭기를 이용한 센서 검지 시스템은 회로가 간단하여 많은 부품이 사용되지 않으며 프로그램이 필요없는 순수한 아날로그 회로로 구성되어 있다. 그러나 마이크로 프로세서를 이용한 검지 시스템은 프로그램 부분이 첨가되지만 회로 자체는 간단하며, 아날로그-디지털 변환기가 있어 아날로그 신호를 디지털 신호로 변환시킬 수 있다. 회로상의 문제점이 발생되면, 필요한 디버깅은 마이크로 프로세서를 사용하여 제작한 검지 시스템에서 더욱 쉽게 할 수 있다. 그러나 휴대형 검지 시스템에 사용된 마이크로 프로세서는 EPROM(Erasable Programmable Read Only Memory)으로 한번 사용하면 다시 사용할 수 없는 문제가 있었다. 연산 증폭기를 사용하여 제작하면 디버깅이 약간 번거롭고 교정하는 시간이 많이 걸리지만 시스템 제작에 사용된 부품을 그대로 쓸 수 있는 경제적인 잇점이 있다.

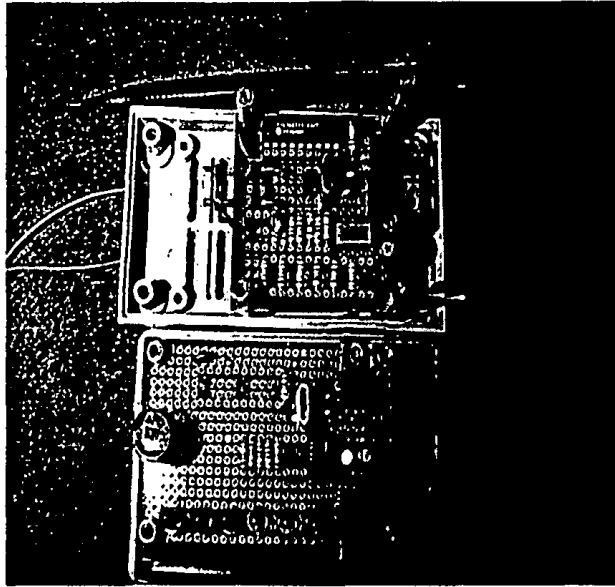


사진 3-2-1 마이크로 프로세서를 이용하여  
제작한 시스템

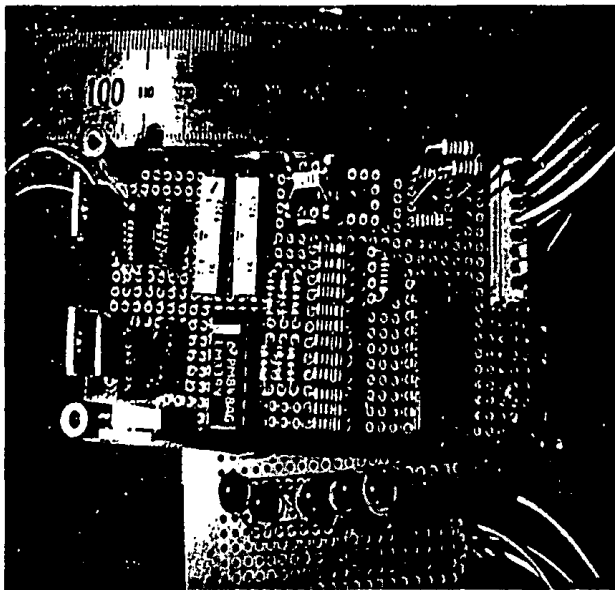


사진 3-2-2 연산증폭기를 이용하여 제작된  
시스템.

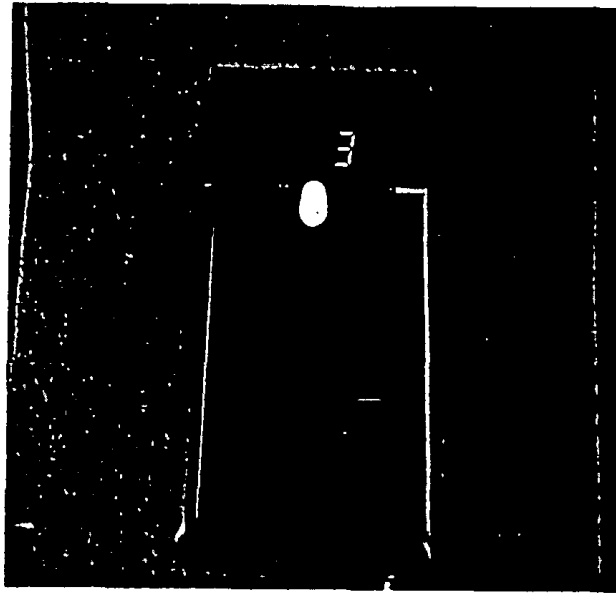


사진 3-2-3 시제품으로 제작된 휴대형 검지  
시스템

### 3. 탁상형 검지 시스템 설계

휴대형 검지 시스템이 가지고 있는 단점은 센서의 초기값의 변화에 따라 출력값이 변화할 수 있다는 것이었다. 또한 마이크로 프로세서의 데이터 처리부가 간단하여 복잡한 계산을 할 수 없었다. 그러나 탁상형 검지 시스템은 시스템 크기가 증가하면서 내장된 프로세서의 성능이 향상되고 측정할 수 있는 범위가 넓어졌다. 탁상형 검지 시스템의 기본적인 알고리즘은 마이크로 프로세서를 이용하여 제작한 휴대형 검지 시스템을 응용하여 개선하였다. 표 3-2-1에는 제작된 검지 시스템의 사양에 관해 나타내었다.



표 3-2-1 검지 시스템 사양

	휴대형		탁상형
연산부	연산증폭기	마이크로 프로세서	마이크로 프로세서
입력부	저항 입력	전압 신호	전압 신호
CPU	-	PIC16C711	PIC16F877
출력부	발광 다이오드, FND	발광 다이오드, FND	액정 표시기
크기	65×101×24(mm <sup>3</sup> )	65×101×24(mm <sup>3</sup> )	260×200×70(mm <sup>3</sup> )
장점	제작이 간편	제작이 간편	출력 특성이 안정
단점	출력 특성이 불안정	디버깅시 프로그램 수정	디버깅이 어려움

센서 신호를 읽어들이는 입력부분에 아날로그-디지털 변환기가 있고 데이터를 처리할 수 있는 연산부와 데이터를 저장할 수 있는 ROM 부분이 있다. 휴대형 검지 시스템과의 다른 점은 사용한 마이크로 프로세서의 성능이다. 즉, 탁상형 검지 시스템에 사용된 마이크로 프로세서는 ROM이 EEPROM(Electrically Erasable Programmable Read Only Memory)으로 되어 있어 전기적으로 소거가 가능하고 이론적으로 일만번 이상을 지우고 쓸 수 있다. 이 마이크로 프로세서를 이용하여 데이터의 처리 능력을 향상시켰고 저장할 수 있는 데이터의 양을 확대시켰다.

본 과제에서 제작한 탁상형 검지 시스템은 액정 표시기를 통해 숫자로 농도를 표시하도록 하였다. 측정 시간을 줄이기 위해 사용된 이 시스템은 소형 펌프(Micro Pump)가 내장되어 일정양의 가스를 포집할 수 있도록 하였으며, 일정 시간의 측정 시간을 두어 센서값의 변화량을 측정할 수 있도록 설계되었다. 휴대형 검지 시스템과 달리 탁상형 검지 시스템은 센서의 초기 저항의 변화에 대해 충분히 감지 할 수 있으며 안정된 동작을 하도록 하였다. 즉, 휴대형 검지 시스템은 센서의 초기 저항 변화에의 대응에 민감하지 못하지만 탁상형 검지 시스템은 센서의 초기 저항의 변화에도 충분한 검지 능력을 가지도록 하였다. 표 3-2-2에 휴대형 검지 시스템과 탁상형 검지 시스템에 사용된 중앙 처리 장치(CPU, Central Processing Unit) 사양에 관해 나타내었다.

표 3-2-2 검지 시스템에 사용된 중앙 처리 장치 사양

		PIC16C711	PIC16F877
Memory	ROM	1024×14	8192×14
	EEPROM	-	256
	RAM	68	368
Analogue	ADC Channel	4	8 10 Bit
Digital	I/O Port	13	33
	Serial I/O	-	USART MI2C SPI
	PWM 10-bit	-	2
	Timers	1-8 Bit 1-WDT	1-16 Bit 1-8 Bit 1-WDT
Other feature		25mA source/sink per I/O	25mA source/sink per I/O, CCP, ICD, Self Programming
Packages		18P, 18JW, 18SO, 20SS	40P, 44L,44PQ, 44PT
CCP : Capture/Compare/PWM, MI2C : Master I2C, ICD : In-Circuit Debug, SPI : serial Peripheral Interface, PWM : Pulse Width Modulator, USART : Univerdal Sync-Asynchronous Receiver/Transmitter, I2C : Inter-Integrated Circuit Bus, WDT : Watch Dog Timer			

탁상형 검지 시스템의 데이터 처리는 센서의 초기 저항의 변화에도 불구하고 검지 시스템의 동작을 안정화시키고, 측정하고자 하는 가스가 있을 경우 측정하기전의 저항 변화를 초기 값으로 하고 측정한 후의 저항 변화를 최종값으로 읽어 전체적인 변화를 감지한다. 결국 저항의 변화를 전압 신호로 변환하는 부분은 동일하지만 초기값을 어떻게 읽느냐가 휴대형 검지 시스템과의 차이점이다. 이러한 검지 시스템을 이용하여 암모니아와 황화수소 가스의 농도를 측정하였다.

그리고, 탁상형이지만 그 크기는 260×200×70(mm)로 소형으로 제작하였다. 검지 시스템은 측정대상 가스의 농도에 따라 센서의 값을 읽어 들이기 위한 입력 부분과 입력된 센서의 값을 디지털화하기 위한 아날로그-디지털 변환기, 아날로그-디지털 변환된 데이터의 처리를 위한 처리부(Data Processing), 그리고 처리된 데이터를 표시하기 위한 표시 장치(Display)로 구성된다.

검지 시스템의 소비 전력은 220V 사용시 20mA 미만으로 저전력형이며 각각은 다음과 같이 구성되었다. 먼저 220V 전압을 센서 회로의 구동을 위한 정전압으로 변환하기 위해 전원 공급기(SMPS, Switch Mode Power Supply)가 있고 센서의 구동을 위한 회로 기판(PCB, Printed Circuit Board)이 있다. 그리고 센서가 위치한 센서하우징이 있다. 전원 공급기는 전자기파 간섭(EMI, ElectroMagnetic Interference) 방지용 전원 공급기를 사용하였고 센서의 구동을 위한 회로 기판에는 마이크로 프로세서와 센서의 히터 및 마이크로 프로세서 구동용 전압 공급 장치가 있으며 센서 하우징(Sensor Housing) 부분에는 센서가 위치해서 안정된 센서 동작을 유지하도록 하였다. 또한 소형 펌프를 구동하기 위한 전원 공급도 전원공급기를 이용하도록 하였다. 표 3-2-3에 검지 시스템 내부 사양을 나타내었다.

표 3-2-3 탁상형 검지 시스템 내부 사양

	사양	특징 및 기능
SMPS	85~264VAC, 50/60Hz 입력	전원 입출력, 전자파 간섭 방지 기능
CPU	PIC16F877	센서 신호 입출력, 데이터 처리 및 저장
Micro Pump	800sccm	가스 흡입 및 환기
Sensor Housing	Aluminum	센서 내장
LCD	16×2	출력 표시

## 가. 암모니아 가스 검지 시스템 설계 및 제작

### 1) 암모니아 검지 시스템 설계

그림 3-2-2는 암모니아 가스의 농도별 특성에 대한 그림이다. 이 그림에서 출력부분은 센서의 저항값을 마이크로 프로세서에서 처리하기 위해 변환한 아날로그-디지털 변환값이며, 이 변환값은 각 농도별 센서의 저항 변화량을 아날로그-디지털 변환한 값이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 센서의 출력 부분인 아날로그-디지털 변환값이 센서의 입력 부분인 암모니아 가스 농도에 대해 거의 직선성을 갖고 있다. 즉, 암모니아의 농도가 증가함에 따라 출력값이 선형적으로 증가하며, 특히 0~20ppm과 20ppm~50ppm의 두 구간으로 나눌 경우 입력과 출력이 일대일 대응하는 직선을 가지며 그림 전체에서 볼 때에 거의 입력과 출력이 선형성을 가짐을 알 수 있다. 이 결과를 토대로 제작한 탁상형 검지 시스템은 암모니아 가스의 농도별 변별력은 물론 센서 출력의 선형성이 가장 큰 특징이며, 이 값을 기준으로 입력되는 암모니아의 농도를 변환하여 출력하는 검지 시스템을 제작할 수 있었으며, 실제 농도와 검지 시스템의 농도를 반복 측정하여 교정한 후 실측 가능한 검지 시스템을 제작하였다.

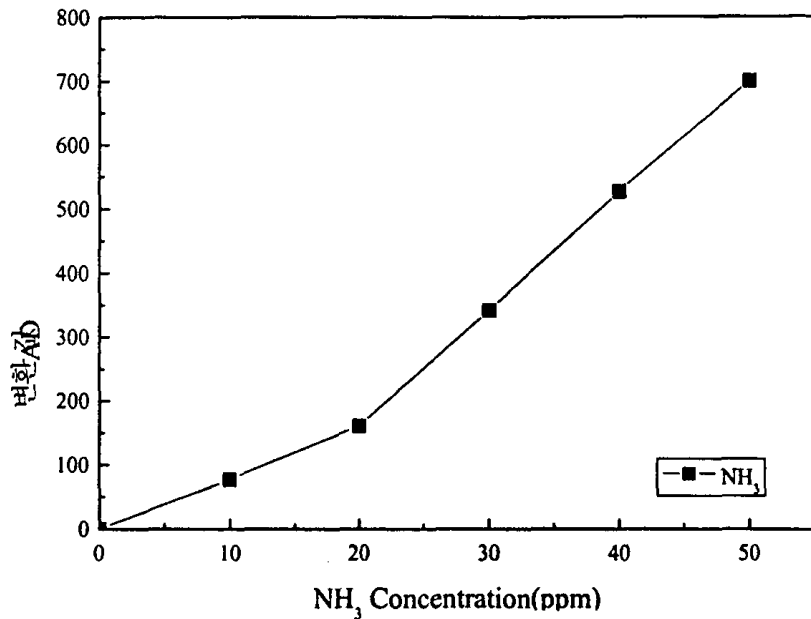


그림 3-2-2. 암모니아 검지 시스템 제작용 측정 데이터.

## 2) 암모니아 검지 시스템 제작

사진 3-2-4는 암모니아 검지 시스템인 가스 분석기(Gas Analyzer)의 내부 모습이다. 내부 사진에서 보는 바와 같이 가스 분석기는 암모니아 센서가 들어가 있는 센서하우징 부분과 가스 흡입을 위한 모터부분, 그리고 입력 신호를 변환하여 출력으로 내보내는 신호처리부가 있다. 또한 전자파 간섭 방지를 위한 전원 공급기를 사용하였다. 또한 가스 입력 부분으로 가스를 흡입하여 가스 분석기에서 신호처리한 후 측정 결과를 ppm 단위로 디지털로 표시하도록 제작하였다. 실험실에서 교정한 측정 오차는  $\pm 10\%$  이내로 제작되었다.

사진 3-2-5는 가스 분석기의 측정 대기 상태 사진이다. 이 사진에서 보는 바와 같이 검지 시스템에는 START, PROCESS, HOLD의 세 개의 버튼과 세 개의 발광 다이오드가 있다. START 버튼은 검지 시스템을 이용하여 측정하기 위한 버튼이며 이 버튼을 누르면 START 발광 다이오드의 ON이 OFF되고 PROCESS의 발광 다이오드가 ON되면서 측정이 시작된다. 측정이 끝나면 HOLD 발광 다이오드가 ON되고 PROCESS의 버튼이 OFF되면서 측정 대기상태가 된다. 즉, 사진 3-2-5의 측정 대기

상태에서 START 버튼을 누르면 사진 3-2-6의 측정 상태가 된다.

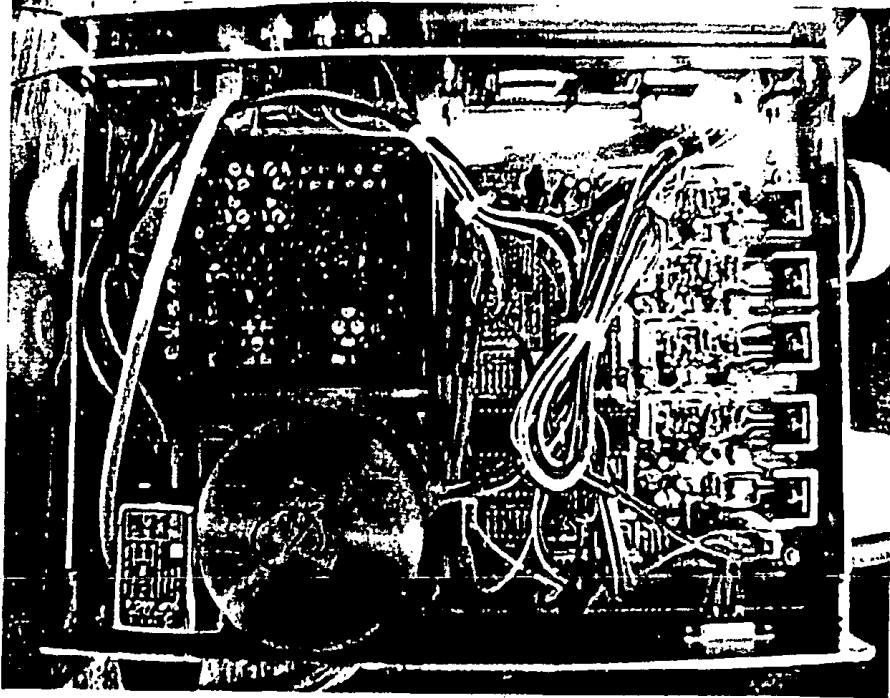


사진 3-2-4 암모니아 검지 시스템(가스 분석기, Gas Analyzer)

내부 사진

PROCESS 버튼은 측정 후 센서의 초기 상태가 안정이 안 되었다거나 환기를 오래 할 필요가 있을 경우, 그리고 장시간의 방치 후 검지 시스템을 다시 사용할 경우에 센서의 초기 상태의 안정화를 위한 버튼이다. PROCESS 버튼을 누르면 역시 PROCESS의 발광 다이오드가 ON된다. 마지막으로 HOLD 버튼은 소형 펌프의 구동을 위한 버튼이다. 측정 대기 상태에서 HOLD 버튼을 한 번 누르면 HOLD의 발광 다이오드가 ON 되면서 소형 펌프가 구동이 되고 HOLD 버튼을 다시 한 번 누르면

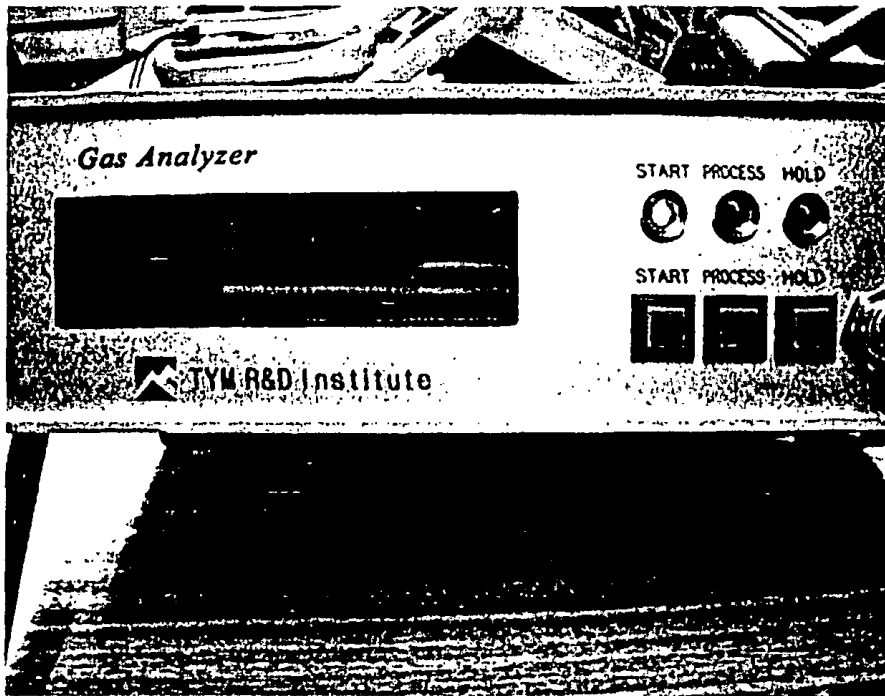


사진 3-2-5 가스 분석기의 측정 대기 상태 사진

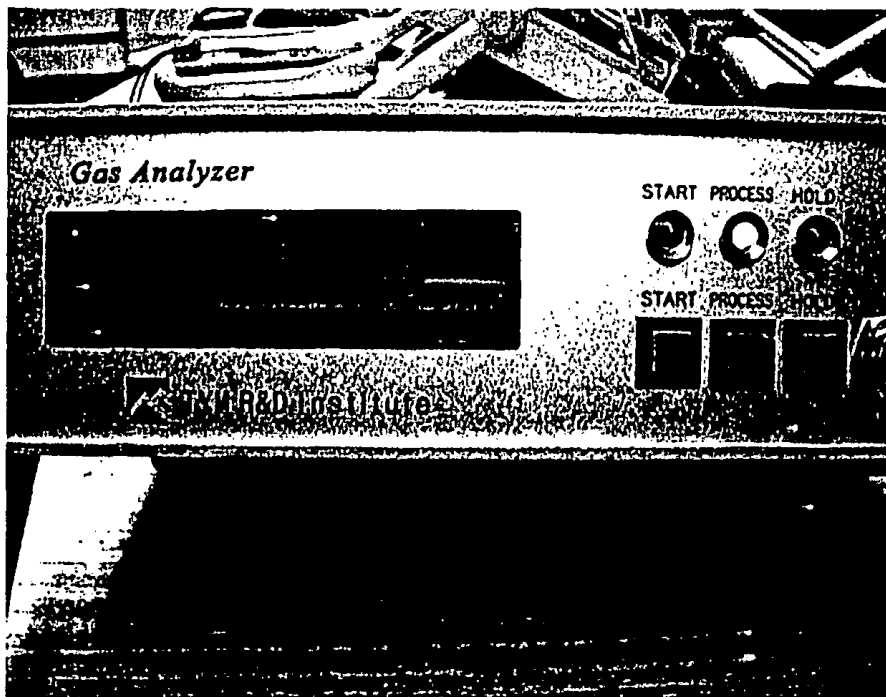


사진 3-2-6 가스 분석기의 측정 상태 사진

HOLD의 발광 다이오드가 OFF 되면서 소형 펌프가 꺼지게 된다. 측정 상태에서는 이 모든 버튼과 발광 다이오드가 순차적으로 동작하면서 한 사이클을 이루게 되고 이 사이클 조정은 시간을 변화시키면서 조절 가능하도록 하였다.

#### 나. 황화수소 검지 시스템 설계 및 제작

##### 1) 검지 시스템 설계

암모니아 검지 시스템과 마찬가지로 황화수소 검지 시스템 제작을 위해 먼저 센서를 가스 농도별로 반복 측정하여 그 값을 아날로그-디지털 변환값으로 변환한 후 표준 가스에 맞게 교정하여 제작하였다.

그림 3-2-3에 황화수소 가스에 대한 센서의 반응 특성을 나타내었다. 황화수소 검지 시스템 제작을 위해 가스 주입 시간과 반응 시간 그리고 회복 시간 등을 실제 응용 시스템과 동일하게 측정하여 검지 시스템의 제작 및 측정에서의 오차를 최대한 줄였다. 그림에서 가스의 주입 시간은 30초이며 전체 반응 사이클이 90초 이내가 되도록 하였으며 각 농도별 전체 유량은 일정하게 하였고, 황화수소의 농도만 변화시켜 농도별 측정시 발생할 수 있는 편차를 최소한으로 줄였다. 그리고 황화수소 농도에 대해 반복하여 측정하였으며 이 때 감도가 일정하게 나타났다. 즉, 이 그림에서 각 농도별 초기 저항이 변함에도 불구하고 센서의 저항 변화량은 일정함을 알 수 있다.

이 그림에서 가스 유입 시간이 30초로 측정하였으나 실제 검지 시스템에서는 측정 시간을 60초로 하였다. 그것은 실험실과는 다른 현장에서의 적용실험이기 때문에, 주위의 분위기에 대한 영향을 최대한 배제하기 위한 것이다. 그러나 그것이 센서의 성능 저하나 시스템의 검지 능력의 저하 때문이 아니라 센서의 측정전 안정화를 최대한 보장하기 위한 것이다. 회복 시간은 5분으로 단축시켰으며 전체적인 측정 사이클을 10분 이내로 줄여 연속적으로 사용할 수 있는 회수를 시간당 6회 이상으로 하였다.

그림 3-2-3의 측정 결과를 그림 3-2-4에 센서의 농도별 아날로그-디지털 변환값으로 나타내었다. 그림 3-2-3에서 처럼 초기 저항 변화가 있더라도 실제로 마이크로프로세서가 처리하는 데이터는 그림 3-2-4와 같은 아날로그-디지털 변환값이기 때문에 초기 저항의 변화보다도 일정한 저항 변화량이 더욱 중요하였다. 이 그림에서 보



는 바와 같이 입력된 황화수소의 농도에 대해 각 황화수소 농도별 출력값인 아날로그-디지털 변환값이 다르며 농도가 증가함에 따라 일정 구간에서 선형적으로 증가하여 아날로그-디지털 변환값이 변하는 것은, 이 데이터를 이용하여 제작한 검지 시스템이 사용가능함을 직접적으로 보여주는 것이다. 즉, 0~0.25ppm 까지 선형 구간이며 다시 0.25ppm~-0.5ppm까지 선형구간으로 센서 자체의 성능이 농도별 선형성을 유지할 수 있음을 간접적으로 보여주는 데이터이다. 이렇게 측정된 센서의 출력값은 실제 가스 주입 농도와 일치하도록 충분한 교정을 하여 사용할 수 있도록 제작하였다.

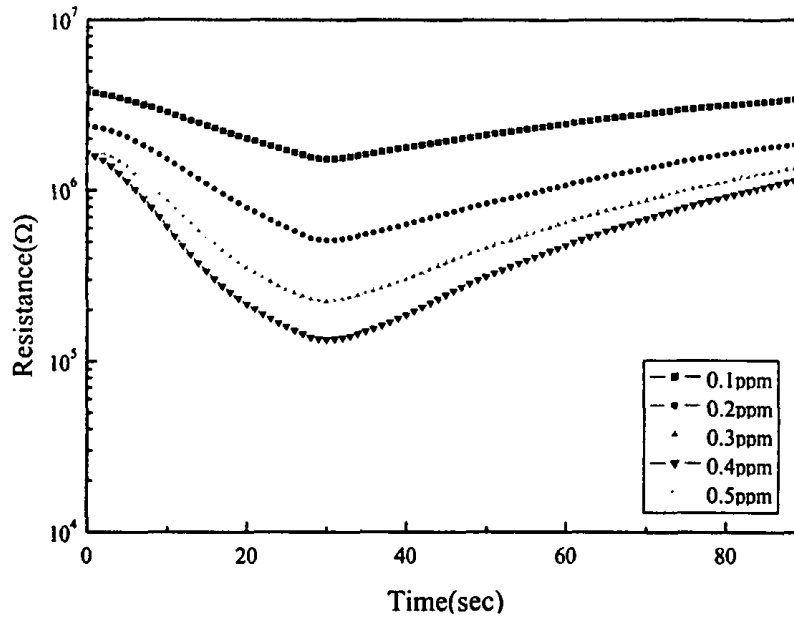


그림 3-2-3. 황화수소 센서의 농도별 감도 특성 조사.

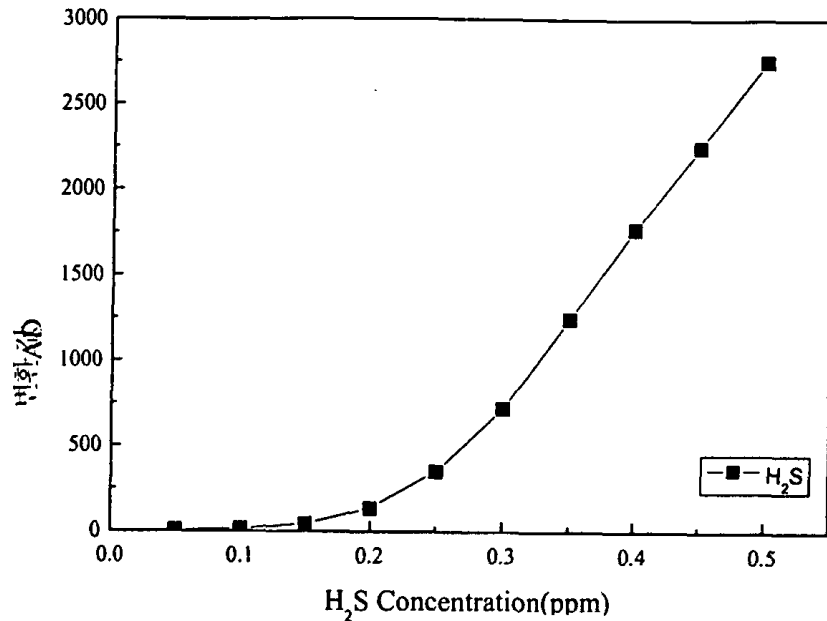


그림 3-2-4. 황화수소 검지 시스템 제작을 위한 측정 데이터.

## 2) 황화수소 검지 시스템 제작

사진 3-2-7은 황화수소 검지 시스템(e-Olfactory)의 전면 모습이며, 사진 3-2-8는 후면 모습이다. 전면과 후면은 암모니아 검지 시스템인 가스 분석기와 같으며 전체적인 알고리즘도 비슷하다. 가스가 주입되는 AIR IN 부분을 통해 센서하우징으로 가스가 주입 및 확산이 되며 소형 펌프를 이용하여 유입량을 조절 할 수 있다. 가스 주입부분은 작은 튜브를 통해 센서로 가스가 유입될 수 있도록 관로를 형성하였다.

후면 사진에서 측정된 데이터 및 기타 모든 데이터를 실시간으로 취할 수 있는 통신 단자인 RS-232 단자가 있다. 데이터의 실시간 저장이 가능한 통신 단자로 측정시에 육안으로 확인할 수 있는 액정 표시기 부분과 함께 데이터를 처리하여 저장하며 돈사내의 가스의 분포 및 농도 변화를 확인, 예측 할 수 있도록 하기 위하여 이 단자를 제작하였다. 사진 3-2-9는 e-Olfactory의 외형으로 전체 크기는 260×200×70(mm)이다.

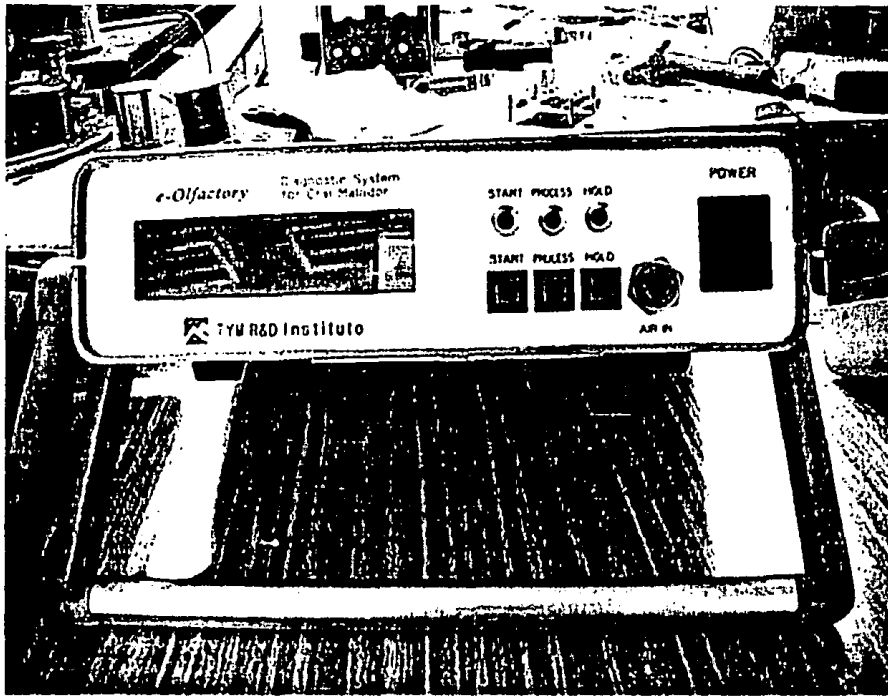


사진 3-2-7 황화수소 검지 시스템(e-Olfactory)의 전면 사진



사진 3-2-8 e-Olfactory의 기기 후면 사진

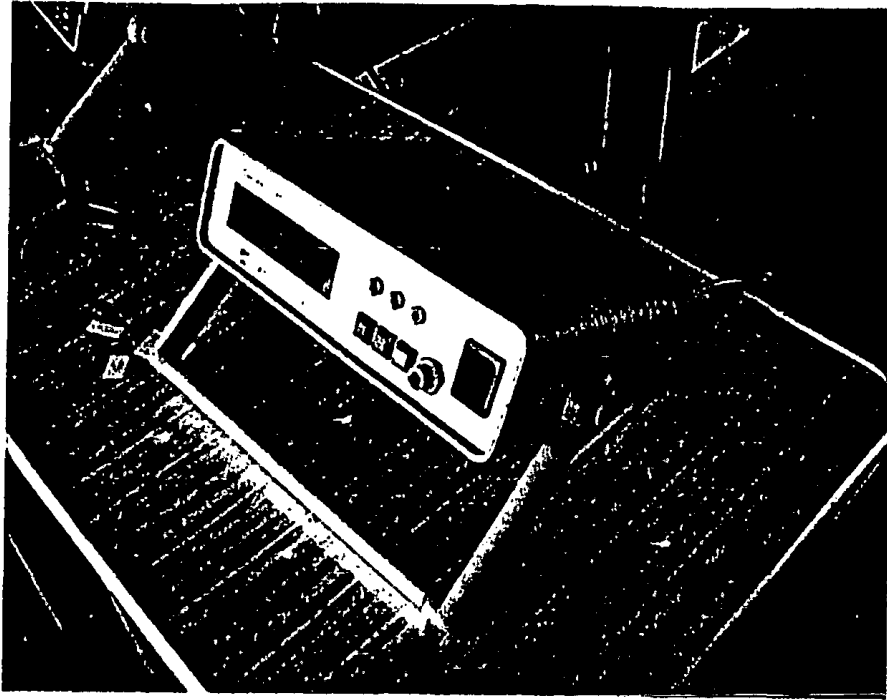


사진 3-2-9 가스 분석기 및 e-Olfactory 기기 외형 사진

## 제 3 절 농업환경에의 현장 적용 실험

### 1. 돈사내 가스의 정성 분석

본 과제에서 개발된 암모니아 및 황화수소 검지 시스템의 성능을 검증하기 위해, 본 과제의 협동연구기관인 농업기계화연구소에서 공시돈사로 선정된 경기도 화성군 정남면에 위치한 요셉농장의 슬러리 돈사에서 가스 분석기와 e-Olfactory를 이용하여 돈사내 가스 농도를 측정하였다. 사진 3-3-1과 사진 3-3-2에 슬러리 돈사의 출구쪽에서 바라보는 전경과 슬러리 돈사내부의 전경을 나타내었다.



사진 3-3-1 슬러리 돈사의 전경



사진 3-3-2 슬러리 돈사의 내부 전경

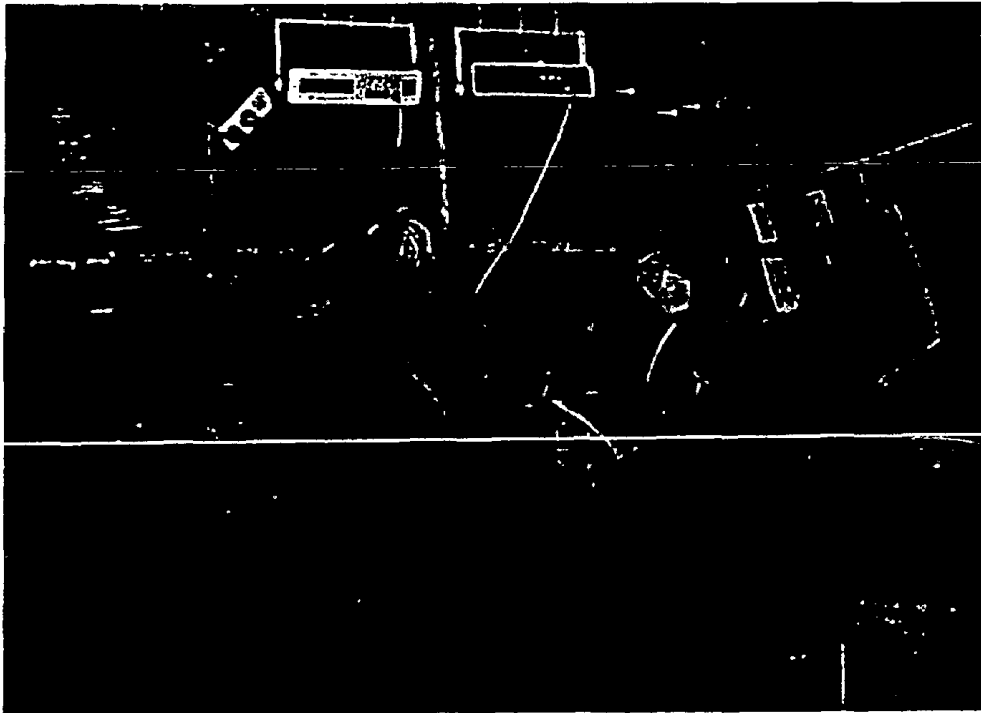


사진 3-3-3 돈사내에서 측정 시스템을 이용하여 측정하는 모습

가스 검지 시스템을 직접 돈사내부에 설치하여 측정한 결과 e-Olfactory에서는 황화수소 가스가 검출되지 않았지만 가스 분석기로 측정한 암모니아 농도가 40ppm이상으로 높게 나타났다. 따라서 암모니아 가스가 매우 높은 농도로 분포해 있고 그와 달리 황화수소 가스는 거의 없는 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 가스 검지관을 이용한 현장 분석 결과와도 일치하며, 농업기계화연구소에서 수행한 돈사내 가스 분석 결과와도 일치하는 경향이였다. 사진 3-3-3은 돈사내에서 측정시스템을 이용하여 측정하는 모습이다.

연속적인 가스 농도 측정을 위해서는 한가지 개선점이 드러났다. 그것은 본 과제에서 개발된 가스 분석기는 신속한 농도 계산을 위해 표준가스로서 외부의 신선한 공기를 가스 분석기 동작 초기와 후기에 주입할 수 있어야 하나, 돈사 내부에서는 신선한 공기를 가스 분석기로 공급하는 것이 여의치 않다는 점이다.

따라서, 그 대안으로, 가스 분석기를 돈사 외부에 설치하는 방안이 검토되었다. 이 방법에서는 가스 분석기를 돈사 외부에 설치한 후 긴 튜브를 이용하여 돈사내 가스를 펌프를 이용하여 포집백으로 포집한 후 이 포집된 가스를 가스 분석기에 연결하여 농도를 측정하였다. 이 방법에 앞서, 돈사에서 펌프를 이용하여 채집한 가스에 직접 가스 분석기를 연결하는 방법도 시행되었으나, 이 방법에서는 본 과제의 가스 분석기보다도 가스 채집용 펌프의 용량이 커서, 상대적으로 많은 가스가 주입되어 실제 농도보다 높게 측정되는 문제점이 발견되었기 때문에, 포집백을 사용하는 방법이 추후 채택되었다.

사진 3-3-4는 돈사앞에서 실제로 측정하고 있는 검지 시스템 사진이다. 이 사진에서 오른쪽 부분에 가스 주입 부분에 튜브가 있어 이 튜브를 통해 가스가 센서 하우징으로 유입되며 이 유입되는 동안 측정이 이루어진다. 왼쪽 부분은 측정 전의 안정화되어 있는 가스 분석기의 모습이다.

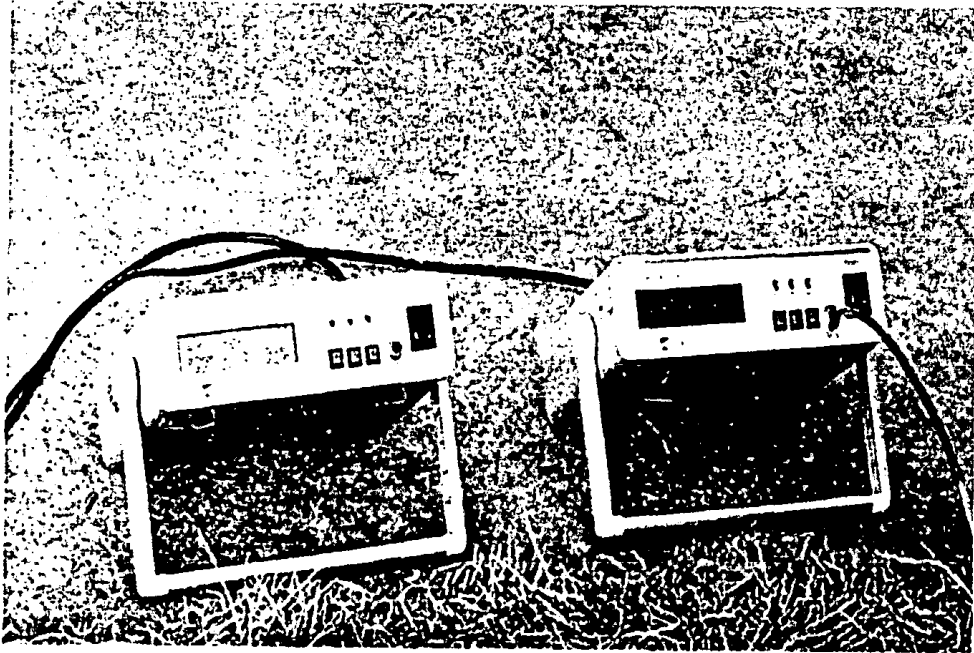


사진 3-3-4 가스 분석기를 이용한 가스 측정

## 2 가스 검지 시스템을 이용한 정성 및 정량 분석

슬러리 돈사내의 암모니아 농도 측정된 결과를 표 3-3-1과 그림 3-3-1에 나타내었다. 아래 표와 그림에서 보는 바와 같이 가스 분석기와 가스 검지판으로 암모니아 농도를 측정된 결과, 먼저 측정한 출구쪽에서 높은 농도가 검출되었으며 시간이 지남에 따라 그리고 측정 위치에 따라 돈사내의 암모니아 농도가 변하였다. 한편, 암모니아 농도의 변화 원인은 측정 시간이 지남에 따라 그리고 돈사내부의 위치별 농도차 및 돈사내의 공기 흐름과 시간에 따른 기온 등의 변화로 인해 암모니아 농도가 변하였기 때문으로 생각되었다.



표 3-3-1 돈사내의 암모니아 가스 측정 농도 비교

측정위치	측정시각	가스분석기(ppm)	검지관(ppm)
출구	14:30	28	24
		21	22
		24	21
가운데	16:40	21	23
		24	22
입구	18:20	15	18
		17	16

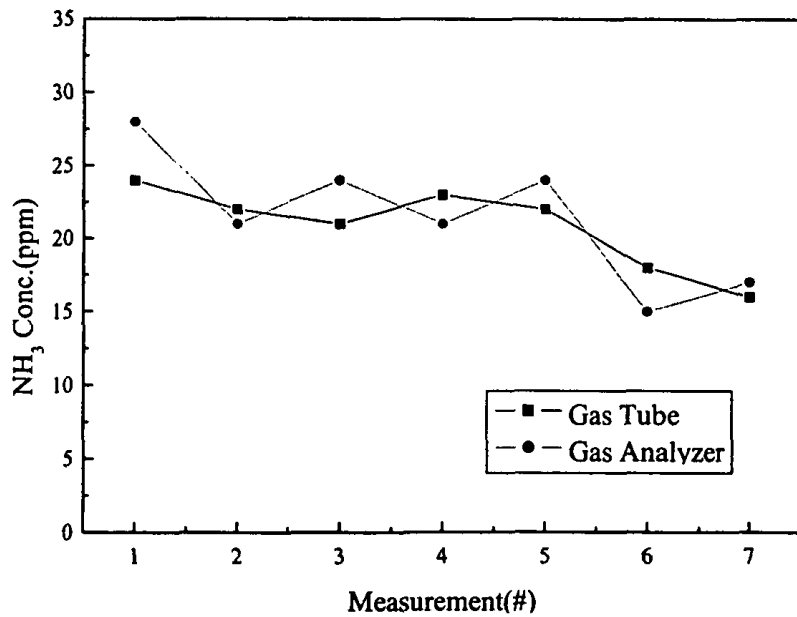


그림 3-3-1. 돈사내에서 측정한 암모니아 농도 비교.

즉, 먼저 측정한 출구에서의 농도가 높은 것은 측정시각에서 보는 바와 같이 가장 기온이 높을 때에 돈사내의 암모니아의 농도가 증가되었을 때인 반면, 가장 나중에 측정한 입구쪽의 농도가 낮은 것은 측정 시각이 늦은 저녁 시간으로, 기온이 낮고, 입

구 쪽으로 내부의 암모니아가 일부 배출되어, 암모니아 측정 농도가 낮게 나온 것으로 생각된다.

본 과제외의 가스 분석기의 성능을 검증한 결과, 가스 검지관과의 비교에서는 표 3-3-1 및 표 3-3-1에서 나타난 바와 같이, 정성적으로는 양호한 상관 관계를 나타내었다. 즉, 입구, 출구, 가운데 등 위치별, 시간별 경향은 검지관의 결과와 가스 분석기의 결과가 유사한 경향을 보인 것으로 판단되었다.

그러나, 정량적인 평가는 곤란하였는데, 그것은 가스 검지관이 간이 분석법이므로, 측정값에 대한 신뢰도가 낮아 참고용으로는 쓰일 수 있으나, 절대값으로는 삼을 수 없는 한계를 지니기 때문이었다. 그럼에도 불구하고 가스 검지관이 쓰였던 것은 현장에서 실시간으로 신속하게 분석할 수 있는 유일한 방법이었던 때문이다.

일례로, 가스 크로마토그래피 분석을 위해서는 가스 포집백으로 채집하여 현장에서 분석실로 이동하여야 하나, 가스 포집백에서 일어나는 흡착과 시간 경과에 따른 성분 변화가 문제가 될 수 있다. 또한 현장에서 분광광도계 측정을 위해 암모니아 가스를 채집한 경우는 분당 2리터의 용량으로 5분간, 10리터를 포집하여야 하므로, 많은 위치에서 다양한 시료의 채취에는 실제적으로 한계가 있었기 때문이다.

가스 분석기와 현장 정밀 분석시의 또 다른 문제점은 채집 시간과 채집 위치에 관한 것이었다. 돈사내 각 돈방에는 돼지들이 밀집되어 있었으며, 가스 채집 중에도 끊임없이 움직였기 때문에, 일정한 농도의 가스를 채집하기가 곤란하였다. 또한 각 가스 측정방법마다 필요로 하는 가스의 양 및 포집 시간이 다르기 때문에, 필요양이 적고, 포집 시간을 짧게 요구하는 경우에는 돈사 내 가스 농도의 순간적인 변화에 민감한 결과를 나타나게 되고, 그 반면 긴 포집 시간을 요구하는 경우에는 돈사 내 평균적인 가스 농도를 반영하는 것으로도 볼 수 있다.

상기와 같은 현장 상황과 현 기술 수준을 고려할 때, 본 과제에서 개발된 가스 분석기의 성능을 정량적으로 분석하기에는 다소 무리가 있었으므로, 본 과제에서는 제 4 장에서 분석된 결과와 비교, 분석함으로써, 간접적인 평가가 이루어지도록 하였다.

우선적으로 본 과제에서 개발된 암모니아 가스 분석기가 갖는 의미는 선택성 문제를 상당히 해결하였다는 점이다. 돈사 내부에는 암모니아 가스 이외에도 이산화탄소 및 다양한 가스가 존재하며, 측정 당일에도 사료의 발효 냄새 등, 여러 가지 복합적인

가스가 발생하는 것으로 추정할 수 있다. 한편, 일반적인 반도체식 센서는 선택성이 문제시되므로, 선택성 극복이 성공적인 센서 개발의 관건이 되고 있음은 주지의 사실이다.

이 같은 사실을 고려할 때, 표 3-3-1에서 나타난 바와 같이, 본 과제에서 개발된 가스 분석기가 15 내지 28 ppm 범위의 암모니아 농도를 표시하였다는 것은 돈사내부의 여타 가스에 대해 어느 정도 선택성 문제를 극복하여 암모니아 농도를 표시한 것으로 볼 수 있으며, 반도체식 센서로서 이와 같은 시스템을 제작할 수 있었다는 것은 고무적인 일로 평가된다.

일례로, 본 과제의 가스 분석기의 암모니아 농도는 당사 실험실에서 표준과학연구원의 암모니아 표준 가스를 이용하여 교정된 것이었는데, 온도 습도 및 여타 가스가 존재하는 돈사에서 실험실과 유사한 경향을 보였다는 것은 본 과제의 가스 분석기의 성능을 간접적으로 입증하는 결과로 볼 수 있다.

이와 같은 자체 평가는 제 4 장의 돈사 가스 분석 결과를 고려할 때 신빙성이 있는 것으로 판단된다. 공시 돈사의 여러 환경 요인에 따라 암모니아 농도는 가변적이지만, 그 농도 범위는 슬러리 돈사의 경우 21-39 ppm 이었음을 고려할 때, 본 과제의 가스 분석기로 측정된 농도는 그 범위 안에 있는 것으로 판단되기 때문이다.

보다 정밀한 정량 평가를 위해서는 장시간 동안 가스 분석기를 이용한 측정이 요구되나, 이 경우 자동화된 포집 시스템과 신선공기 공급 시스템, 그리고 자동화된 데이터 기록장치가 요구되므로, 이 실험은 본 과제에서는 수행이 곤란하였다.

향후에는 개발된 암모니아 가스 분석기를 바탕으로 측정된 농도 절대값에 대한 정량적인 평가가 필수적이며, 아울러, 실시간으로 표준 값으로 삼을 수 있는 분석법을 사용하여 비교하는 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

### 3. 결론 및 전망

본 과제에서는 휴대형 검지 시스템과 탁상형 검지 시스템의 두 종류를 제작하였다. 휴대형 검지 시스템은 정성적인 가스 성분을 분석하기 위해서 제작하였다. 즉 얼마나 많은 양의 가스가 있는지를 확인하기 전에 어떤 가스가 존재하는지를 먼저 확인

하기 위해 쉽게 가지고 다닐 수 있는 휴대형 검지 시스템을 제작하고 다음에 그 정확한 가스량을 검지 하기 위해 탁상형 검지 시스템을 제작하여 실제로 측정을 하였다.

본 과제에서 제작한 암모니아 검지 시스템과 황화수소 검지 시스템은 다른 가스에 반응하지 않는 우수한 선택성을 가지고 있기 때문에 가스 분석기와 e-Olfactory를 동시에 이용하여 황화수소 가스 농도와 암모니아 가스 농도 측정을 동시에 수행하였다.

가스 분석기로 측정한 결과 돈사내에 존재하는 암모니아 농도는 입구에서 15ppm~17ppm, 가운데에서 21ppm~24ppm, 출구쪽에서 21ppm~28ppm을 보였고, 가스 검지관으로 측정한 결과 입구에서의 암모니아 농도가 16ppm~18ppm, 가운데에서 22ppm~23ppm, 출구에서 21ppm~24ppm을 보여 두 측정 결과가 상당히 유사함을 알 수 있었다. 황화수소 농도는 e-Olfactory와 가스 검지관으로 측정한 결과 모두 0ppm으로 전혀 검출되지 않았다.

이상의 결과는 정성적으로는 기기분석한 결과 그리고, 제 4 장에서 분석한 결과와 일치하는 경향이었으며, 정량적으로는 본 과제에서 개발된 암모니아 가스 측정 시스템과 유사한 농도 범위 및 경향을 갖는 것으로 평가되었다. 한편, 돈사내의 황화수소의 농도는 거의 검출되지 않았고 이 점 역시, 기기 분석 결과와 일치하는 경향이였다.

향후 남은 과제로는, 추가 실험을 통하여 장기간에 걸쳐 연속적으로 더 많은 측정을 할 수 있도록 연구 장비를 보강하고 그 결과를 분석하여 정량적인 돈사내의 암모니아 가스 측정을 해야 할 것이다. 또한 이를 위해 돈사내의 가스의 성분을 신속하고 연속적이며 장기간에 걸쳐 측정할 수 있는 적절한 표준 분석 방법과 병행하여 수행되어야 할 것으로 판단된다. 그리고, 측정된 데이터의 저장 및 전송 등 데이터 처리의 자동화가 이루어져, RS-232등의 통신을 이용하여 장기간에 걸친 연속적인 측정 결과들을 취급할 수 있도록 하거나, 데이터 로거등을 이용하여 그 결과를 기록, 저장할 수 있도록 하기 위해 향후 개발 과제의 개선을 있어야 할 것으로 판단된다.

## 제 4 장 축사 환경계측에 관한 연구

### 제 1 절 서언

축사로부터 유발되는 주요 유해가스로는 호흡과 대사생리에 의해 생성되는 탄산가스( $\text{CO}_2$ ), 분뇨로부터 확산되는 암모니아가스( $\text{NH}_3$ ), 분뇨의 산화과정에서 생성되는 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ ) 및 메탄가스( $\text{CH}_4$ ) 등이 대표적이다. 이들 유해가스의 농도가 일정치를 넘게되면 가축의 생산성이 떨어지고, 식욕부진, 호흡장애, 경련 등 각종 질병을 초래하는 것으로 보고되고 있다<sup>39)</sup>.

암모니아는 동물의 신진대사가 만들어내는 냄새나는 가스중의 하나이다. 분비물에 들어있는 질소는 주로 암모니아와 유기질소의 형태로 존재하고 유기물은 박테리아에 의해 질산암모니아로 감성(感成)되어 변화된다. 암모니아 이온( $\text{NH}_4^+$ )과 암모니아( $\text{NH}_3$ )는 pH에 의존하고 pH가 10.8이상이면 용액내에서 질산암모니아는  $\text{NH}_4^+$ 이온으로부터  $\text{NH}_3$  가스로 변화한다. 그러므로 동물이 배설한 질소의 거의 대부분은 암모니아 가스로 휘발하고, 휘발된 암모니아는 공기중에서 다양한 산화체에 의해 산화되며, 산성비의 주범으로 널리 알려진 질소 산화물을 만든다<sup>40)41)</sup>. 오늘날 세계 도처에서 암모니아 방출을 엄격하게 제한하고 있는 것도 이러한 문제점들 때문이다.

연구결과에 따라 다소 차이를 보이지만, 축사내 암모니아가스 허용한계는 20ppm 정도로 사람이 냄새를 겨우 느낄 수 있는 정도이다. 다시 말해 축사에서 사람이 냄새를 느낄 수 있다면, 이는 가축에 스트레스를 주고 있다는 것을 의미한다.

Donham(1991)<sup>42)</sup>은 돈사내 암모니아 최대허용치는 작업자에 대해서는 7ppm 이상, 돼지에 대해서는 바닥으로부터 20cm 높이에서 25ppm, 120cm 높이에서 11ppm 이상이 되면 건강상 문제가 발생된다고 보고하였다. 이<sup>43)</sup> 등(1996)은 밀폐식 분만 이유자 돈사 내의 암모니아 가스농도는 20ppm 이하를 나타내 안정한 반면에, 양<sup>44)</sup> 등(1998)의 연구결과에 의하면, 관행 돈사의 4~9월중 암모니아 가스농도가 18~34ppm 수준으로 허용한계치 20~25ppm을 훨씬 초과하는 것으로 나타나 적절한 조치가 필요한 것

---

† 본 연구는 농림부 농림기술개발사업 연구비지원에 으로 수행되었음.

으로 나타났다.

한편, 최<sup>45)</sup> 등(1999)은 유창계사, 무창계사 및 파이프에 비닐과 보온덮개를 덮은 간이계사에 대하여 암모니아가스와 탄산가스 농도를 측정된 결과, 환기시설이 되어있지 않은 간이계사에서는 2주령에 28ppm, 유창계사 16ppm, 무창계사 5ppm으로 계사별 농도차이가 크게 나타났고, 특히 파이프에 비닐과 보온덮개를 덮은 간이계사의 암모니아가스 농도가 유해한계치인 25ppm을 초과한 것으로 보고하였다

황화수소 및 메틸메르캡탄 등을 포함한 휘발성 황화물계 가스들은 극소량으로도 악취를 느끼게 하며, 독성을 발하는 유독 가스이다. 일례로, 축사에서 발생하는 가스에서, 악취 감도 하한값이 가장 낮은 10가지 화합물 중 6가지 화합물은 황을 포함하고 있다<sup>46)</sup>. 이중 황화 수소는 가축의 뇨에서 발생하는 가스로, 독성이 매우 강하고, 악취가 심한 가스로 알려져 있다<sup>47)</sup>.

이러한 암모니아, 황화수소와 같은 악취분석법으로는 크게 관능측정법과 화학성분 분석법으로 구분되고, 화학성분분석법은 가스크로마토그래피(Gas Chromatography; GC)법, 흡광광도분석법, 검지관측정법으로 대별된다.

관능측정법은 인간의 후각을 이용하여 5명의 사람이 직접 냄새를 맡고 이를 6단계의 취기 강도로 표시한 후 이를 평균하여 측정하는 방법이다. 인간의 후각은 다른 어떤 기계로도 측정할 수 없는 농도의 화합물까지 감지할 수 있기 때문에 악취를 정량화하기 위한 정확한 접근 방법이 될 수 있다<sup>48)49)</sup>. 그러나, 인간의 후각은 쉽게 피로해지고, 감각이 무디어 지거나 변화할 수 있기 때문에, 이 방법은 객관적인 정량화 수단으로는 적절하지 못하다.

가스크로마토그래피나 질량분석법은 기체내의 가스 성분을 정성적·정량적으로 분석하는 표준이 되는 방법이지만, 시료채취 및 처리과정이 복잡하여 많은 시간이 소요되며, 숙련도에 따른 결과의 차이가 나타날 수 있고, 연속적인 측정이 불가능하다. GC의 경우 선택성과 감도는 우수하지만 칼럼(Column)에 의한 분리과정을 거쳐야하므로 연속측정이 불가능하다. 그리고 가스포집법(Gas trapping method)이 비교적 저렴한 비용으로 가스의 양을 측정할 수 있으나, 측정하려는 가스가 불완전하게 흡착할 여지가 있고, 암모니아와 황화수소를 별도로 샘플링해야 하며, 무엇보다도 전문지식을 갖춘 인력이 많은 시간과 노력을 들여 실험실에서 실시해야 한다는 단점이 있다. 따라

서 현재 가스농도의 측정을 자주 또는 계속적으로 필요로 하는 산업현장에서는 가스 성분에 대하여 전기적신호를 얻을 수 있는 반도체식, 열전도식, 전기화학식, 적외선 흡광식 센서가 유용하며, 이같은 센서의 개발 연구가 매우 활발히 수행되고 있다.

가스 검지관 측정법은 휴대용 펌프를 이용해 가스 농도에 따라 색상이 변하는 검지관에 가스를 주입하여 농도를 측정하는 방법이다. 이 방법은 휴대성은 우수하고 사용이 간편할 뿐만 아니라 측정이 신속하고, 검지관이 일회용으로 저렴하다. 또한 측정할 수 있는 물질이 암모니아, 황화수소, 톨루엔 등 다양하고, 측정가능 범위가 대개 수 ppm에서 percent까지 넓고, 대체로 고농도의 악취를 측정할 때 효과적이다. 그러나 측정오차가 상대적으로 크고, 순간 농도치를 나타내므로 여러번 시행해야하고, 연속적인 측정이 불가능하다는 치명적인 단점을 갖는다. Jacobson et al<sup>50)</sup>(1996)과 Zhang et al<sup>51)</sup>(1996)은 황화수소, 암모니아 등을 Gastec의 검지관을 이용하여 측정하였다.

그동안 국내에서 수행된 축사내부 환경 및 유해가스측정은 특정 또는 임의시간대에 그것도 온습도계, 가스검지관 등을 이용하여 개별적으로 측정하였고, 출입문이나 축창의 개폐여부, 낮과 밤의 변화가 심한 일일환경변화 등을 감안한 연속적인 측정이 이루어지지 못하여 왔다. 따라서 이 연구에서는 위와 같은 이러한 문제점을 극복하고 축사의 환경을 종합적이고 연속적으로 측정하기 위해 수행되었고, 그 구체적인 목적은 다음과 같다.

첫째, 비육돈사의 환경인자(온도, 습도, 탄산가스, 암모니아, 황화수소)를 연속적으로 측정할 수 있는 축사 실시간 계측시스템을 개발하고,

둘째, 축사 계측시스템을 이용하여 공시축사(슬러리돈사, 스크래퍼돈사)에 설치하여 여러 환경인자를 동시에 실시간으로 측정하며,

셋째, 현재 돼지 사양과정에서 가장 큰 문제가 되고있는 암모니아 가스농도를 공시축사에서 가스를 포집하여 실험실에서 악취공정분석법에 따라 정량분석 함으로써 휴대형 암모니아 및 황화수소 가스센서개발에 필요한 기초자료를 도출하고자 수행하였다.

## 제 2 절 축사의 가스농도별 종류별 영향조사

### 1. 악취의 성분 및 특성

악취는 크게 유황화합물과 질소화합물로 구분되며, 이들 주성분은 황화수소(H<sub>2</sub>S), 암모니아(NH<sub>3</sub>), 메틸메르캅탄(CH<sub>3</sub>SH), 아민류, 저급지방산 등이다. 여기서 유황화합물은 황화수소, 메르캅탄류, 황화알칼류로서 아주 적은 농도에도 자극성이 심한 악취를 유발하고, 주로 하수, 분뇨, 축산폐수 및 생선처리장 등에서 발생된다. 그리고 질소화합물에는 암모니아가 대표적이고, 계분, 하수 및 분뇨처리장, 비료공장, 쓰레기처리장 등에서 가장 많이 발생된다. 표 4-2-1은 황화수소, 암모니아, 이산화탄소가 사람과 돼지에 미치는 영향을 요약한 표이다.

표 4-2-1 유해가스가 인간과 가축에 미치는 영향

가스 종류	특 징	농도 (ppm)	인 간	돼 지
황화수소	무색, 수용성, 공기보다 무겁다	1	탐지 가능	일반 돈사의 농도 <u>사육 안전한계</u> 계속노출시 식욕전폐 폐부종, 호흡곤란, 폐사
		5		
		10	눈자극, <u>안전한계</u>	
		20	눈, 코, 목이 따가움	
		50~100	구토, 설사, 대피요망	
		200	현기증, 신경쇠약	
암모니아	자극성, 무색, 공기보다 가볍고, 수용성	500~	의식불명, 급사	<u>사육 안전 한계</u> 성성숙 지연, 수태율 저하 능력저하, 계속노출시 폐렴과 호흡기 질병 재채기, 식욕감퇴 경련, 호흡불규칙
		5	탐지가능	
		6~20	눈자극, 호흡문제발생	
		25	<u>안전한계</u>	
		50	두통, 콧물, 식욕감퇴	
		100	점막이 따가움	
이산화탄소		300~	눈, 코, 목이 따가움	호흡증가
		300	지구대기상에 상존	
		1,000	환기 잘되는 건물내부	
		5,000	작업자 안전한계	
		40,000		

NIOSH(미국 국가직업안전건강위원회)



## 2. 유해가스가 사회·경제에 미치는 영향

① 악취발생에 의한 민원제기가 높을 수 있고, 또한 대기오염, 토양 산성화 및 생태계 악영향으로 각국에서 환경오염규제가 갈수록 강화되고 있다. 표 4-2-2와 표 4-2-3은 각각 악취관련 민원발생 현황과 돈사의 공기오염도 한계허용량을 나타낸 것이다.

표 4-2-2 악취관련 민원발생 현황(영국 Wales 지역)

악취원	돼지	소	가금	계	비율(%)
축사	224(22%)	65(18%)	163(36%)	452	25
슬러리 저장조	169(17)	98(28)	78(17)	35	19
슬러리 살포	526(52)	122(34)	190(42)	838	46
사료 생산	84(8)	4(1)	11(3)	99	5
사일리지 저장	10(1)	68(19)	8(2)	86	5
계	1,013	357	450	1,820	100
비율(%)	56	20	24		

표 4-2-3 돈사의 공기오염도 한계 허용량

물 질	노동기준 감독국	CIGR	EU	스웨덴
먼지(mg/m <sup>3</sup> )	3			10
탄산가스(ppm)	5,000	3,000	3,000	3,000
암모니아(ppm)	25	20	20	10
황화수소(ppm)	10	5	0.5	0.5

1) 노동기준감독국 요구는 사람을 기준한 것이고 나머지는 동물을 기준한 것임.  
2) CIGR(Commission Internationale de Genie Rural) : 농업노동국위원회

② 축사내 악취는 가축의 표 4-2-4에서 보는 바와 같이 생산성을 크게 저하시킬 뿐만 아니라 질병 감염율을 높이는 등 가축에 악영향을 미친다. 그리고 암모니아에 노출된 돼지의 경우, 생체내 정육 대 지방의 비율이 변하여 지방이 두껍고, PSE가 증가하고, 지육의 품질 크게 저하시키는 것으로 보고되고 있다.

표 4-2-4 육성돈을 1일 20분씩 4회 암모니아에 노출시킨 돼지의 발육

암모니아(ppm)	일당 증체량 (g/일)	사료 효율 (g증체량/kg사료)
5	946[100]	476[100]
50	869[ 92]	385[ 81]

### 3. 축사에서 악취발생 인자

- (1) 축사구조 : 개방식, 밀폐식(무창돈사, 무창계사)
- (2) 사료성분 및 첨가제 : 효소, 효모, 항생제 및 생균제 첨가, 사료의 단백질 수준  
- 과도한 단백질 급여는 과잉 단백질이 암모니아로 전환되고, 지방 축적에 이용되어 육질저하 초래함.
- (3) 사육환경 : 계절[표 4-2-5], 온도, 습도, 사육밀도, 환기시스템(자연, 강제), 풍속 등
- (4) 지형조건 : 해발고, 대기안전성, 지형

표 4-2-5 계절별 유해가스 변화량(농촌진흥청, 축기연 1995)

가스	사육단계	돈사구조	봄	여름	가을	겨울
암모니아 (ppm)	분만돈사	개방식	4.1	2.0	6.6	14.5
		밀폐식	7.2	4.9	9.3	11.3
	자돈사	개방식	6.9	1.9	8.0	14.5
		밀폐식	6.0	4.3	11.0	9.5
이산화탄소 (ppm)	분만돈사	개방식	1,600	700	1,000	2,600
		밀폐식	1,300	1,000	1,400	1,900
	자돈사	개방식	1,900	900	1,100	3,000
		밀폐식	1,100	1,100	1,500	2,200

#### 4. 양돈업의 악취발생원대책

##### 가. 축사

축사구조는 돼지의 거주성이 중요시되어야 하며 또한 사람의 작업성이 고려되어야 한다. 특히 선진국에서는 악취대책이 양돈경영의 중요한 조건으로 알고 있다. 축사로부터의 악취는 축사내에 흩어진 분뇨가 원인으로 분뇨가 산란되어 있으면 악취발생과 함께 질병의 발생율이 높다고 알려져 있다. 따라서 생산성, 생산효율의 향상을 위해서도 악취저감에 힘써야 할 것이다.

중요한 점은 축사에서 분뇨의 산란(흩어짐)을 막기 위해 축사의 청결관리 및 분뇨처리의 용이성이 고려된 구조를 하고 있어야 할 것이다.

구체적으로 돼지가 지정된 위치에서 배설하도록 하고 사육장내에서 대변과 소변이 쉽게 분리 수거될 수 있는 구조를 갖추어야 한다.

이러한 구조를 하고 있는가에 대한 판단은 현장조사가 필수적이다.

##### 나. 돼지우리구조와 돼지 배설 습관

돼지우리의 청소를 쉽게하기 위해 돼지의 배변습관을 반영한 돈사 모양이 되어야 한다.

- (1) 돼지는 사료통 주변이나 쾌적한 장소에서 수면하는 습관이 있다.
- (2) 바닥(콘크리트)에 굴곡이 많거나, 통풍성이 나쁜 곳, 시끄러운 곳, 사람 왕래가 많은 곳에 배변하는 습관이 있다.
- (3) 기타 습관을 파악하여 사료통과 배설장소를 정한다.
- (4) 배설물 수거에 배설물이 퇴적되지 않은 구조가 되어야 한다.

## 5. 양돈장 악취발생 대책

### 가. 축사내에서 악취가 발생하는 경우

- (1) 우리내에 분뇨가 산란하고 돼지나 우리내 오염이 극심함 : 비육돈사, 소 규모 돈사에 많고 질병발생을 높다
  - 평상구조로 밀도 높다 : 경영방침재검토→ 부분판상구조로 개선
  - 돼지배변습관 무시한 우리구조 : 우리구조개조→ 배설장소가 보이도록 하고 새끼 우리는 난방구 갖춘다.
  - 청소불량 : 우리내 분뇨를 남기지 않도록→ 청소체제 개선, 청소 용이성 고려
  - 돌이 완전히 빠지지 않는 바닥 구조 : 물이 고이는 부분이 없도록 하고 사료통 주변을 높이고 잡자리를 마련한다.
  - 바닥 면이 고루지 못해 청소해도 근방 더러워짐 : 바닥을 평탄하게 시공. 바닥 코팅재등 이용
  - 비닐하우스 사육장 악취 : 부료(갈게)의 추가투입이나 교환 빈도를 높여 악취감소 시킴
  - 환기불량 : 배기구 효율 높이거나 배기관의 합리성 확보.
  - 적절한 분무시설 설치 및 약품의 안정성 및 습도·온도에 주의해야한다
- (2) 축사내에 분뇨가 남고 모기, 파리 발생이 많다. 이상한 냄새가 난다.
  - 판상축사의 마루아래 분뇨의 수작업에 의한 반출이 어렵다. 「판상은 분만용 축사, 새끼우리에 많다」: 판상과 밀바닥사이의 간격개선, 판상이 크면 밀바닥을 충분히 긁어 낼 수 없게 된다.

- 우리내 관거에 분뇨가 남아 불결함 : 관거를 개선. 물이 고이지 않도록 하고 자주 세척한다.
- 분뇨 반출관거에 분뇨가 남음: 기계반출장치 및 관거구조 개선, 반출빈도검토. 모으기 좋은 재료를 섞는다.
- 부패된 음식물 찌꺼기 반입에 의한 악취발생 : 밀폐용기로 반입. 용기류의 조속한 세척 및 소독

#### 나. 일본의 돼지 사육에 관한 보고

일본의 경우 기계설비가 없는 양돈장의 경우 관리자 1명이 30마리, 부부가 50마리 정도 사육하고 있으며, 매일 1인 약 450kg의 돼지 배설물을 운반하고 있다. 그러나, 기계화가 된 양돈장의 경우 일괄경영에서 관리자 1인당 번식 돼지를 100마리 이상 사육하고 있는 곳도 있다. 대체로 번식 돈의 경우 1마리당 평균 20마리 이상의 새끼를 생산하고 사료 요구율은 3.5%이하 비육기간은 180일 이하가 바람직한 것으로 알려져 있다. 사육조건은 여름의 경우 축사내 온도가 25℃이하 습도 75%이하가 되도록 하고, 겨울에는 10℃이상, 새끼우리는 18℃이상이 조건이다.

### 제 3 절 측사 환경 계측 시스템 개발

#### 1. 계측시스템 구성

본 계측시스템은 온도, 습도, 이산화탄소, 암모니아, 황화수소를 연속적·실시간 측정이 가능하도록 구성하였고, 표 4-3-1은 시스템을 구성하고 있는 요소들의 측정범위 및 해상도 등 주요 제원을 나타낸 것이다.

여기서 온도, 습도, 이산화탄소는 그 동안 여러 연구에서 활용되고 검증된 바 있는 센서를 이용하여 측정하였고, 암모니아와 황화수소 센서는 전기화학센서로 이용하였다. 특히 현재까지 암모니아 가스를 연속적으로 측정할 수 있는 센서의 미개발로, 본 연구에서는 배관라인, 저장탱크, 가스저장소 등 산업현장에서 유독성가스 또는 악취 누설에 의한 산재유발 지역에 설치하여 사고를 사전에 방지할 수 있도록 고안된 탐지용 센서를 보완하여 연속측정이 가능하도록 개발하였다.

표 4-3-1 측사 계측시스템 구성요소 및 주요제원

Item	Model/Maker	Specifications
Temp/Humidity	HMW60Y/Vaisala(Finland)	온도 측정범위 : -5~55℃ 직진성 : 0.1℃ 습도 측정범위 : 0~95% 정확도 : <2% RH
CO <sub>2</sub>	GMW22/Vaisala(Finland)	측정범위 : 0~2000/0~5000ppm 정확도 : <±20ppm
NH <sub>3</sub>	TS-3000TX/Hwasung(Korea) Electro-Chemical Type	측정범위 : 0~150ppm 정확도 : ±3% FS
H <sub>2</sub> S	TS-3000TX/Hwasung(Korea)	측정범위 : 0~30ppm 정확도 : ±3% FS
Data Logger	HSDL-08S/Hans(Korea)	8 Channel
Dust	Digital 3411/Kanomix(Japan)	측정범위 : 0~9999ppm 정확도 : ±10% FS

전기화학식(Electro-Chemical) 센서는 측정대상 가스의 산화 및 환원반응시 발생하는 전자의 양을 검출하여 해당 가스의 농도를 측정하는 것으로, 3개의 전극과 전해액으로 구성되어있고, 전극에는 검출 대상가스가 흡착하면 산화작용하여 가스의 농도를 감지하는 감지전극(Sensing Electrode)과 상대적인 환원반응을 하는 대극(Counter Electrode), 양전극의 전위를 일정하게 유지하는 기준전극(Reference Electrode)으로 구성되어 있다. 따라서 암모니아 가스가 센서의 전극 표면에 흡착되면, 빠른 속도로 가스농도에 비례하여 산화 및 환원반응을 시작하고, 이러한 일련의 반응은 감지전극과 기준전극 사이에 흐르는 전위차를 읽어 가스농도를 계측한다. 전기화학방식 센서는 위와 같은 센서특성 때문에 교정(Calibration)이 자주 요구되고, 설치초기에는 센서가 안정상태에 도달하는데 수 십분 정도 소요되는 단점이 있다. 그러나 개별편차가 작고, 재현성과 선택성이 우수하여 주위환경에 대한 영향이 적고 출력특성이 직선적일 뿐만 아니라, 구조 및 취급도 간단하여 유독성 가스의 농도를 폭 넓게 사용된다.

데이터 로거는 8개 채널을 갖고있고 각 채널당 3,000개의 데이터를 저장할 수 있는 메모리를 내장하고 있고, 데이터 전송용 RS232 통신 커넥터를 이용하여 노트북 컴퓨터로 수집된 데이터를 다운로드 받을 수 있도록 구성하였다. 그리고 데이터 기록시간 설정은 1, 2, 5, 10, 30, 60, 120분 중에서 선택이 가능하고, 이 연구에서는 1분 간격으로 데이터를 수집하였다. 그림 4-3-1은 측사 계측시스템(시작기)의 구성도를, 그리고 그림 4-3-2와 그림 4-3-3은 시작기 1호기의 외관 및 현장설치 장면이다.

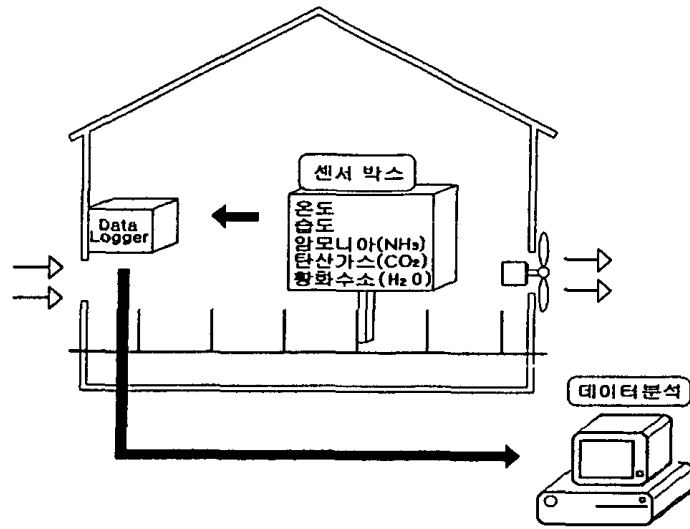


그림 4-3-1. 축사 계측시스템 구성선도.

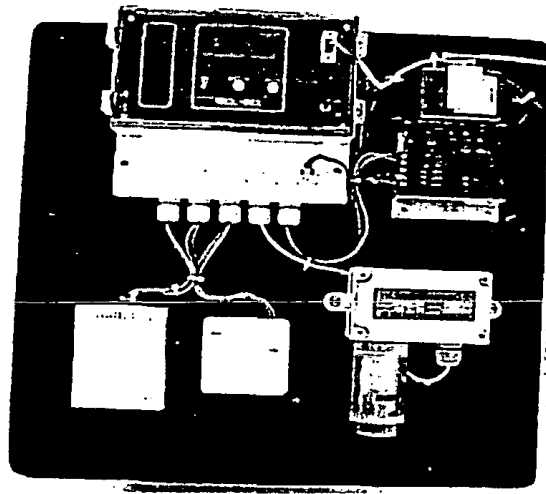


그림 4-3-2. 축사 계측시스템(1호기).



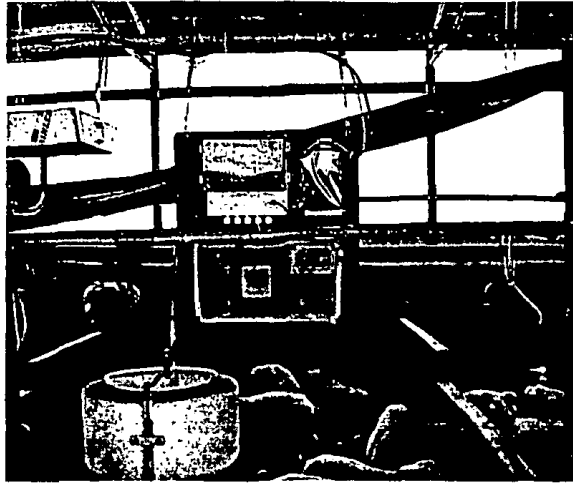


그림 4-3-3. 계측시스템 현장설치.

## 2. 시작기 예비실험 및 보완

축사 계측시스템(시작기)의 연속측정 가능성을 조사하기 위해, 시작기를 슬러리 돈사에 설치하여 1주일간(2000. 3. 19 ~ 3. 25) 온도, 습도, 이산화탄소, 암모니아 등 환경요인을 측정하였다. 실험결과 돈사내부의 이산화탄소가 2000ppm 이상으로 나타나 측정범위가 큰 센서로 교환이 요구되었다. 또한 암모니아 센서는 측정을 시작한 5일째부터는 측정감도가 크게 떨어져 연속적인 측정이 불가능하였는데, 이는 전극의 환원작용이 이루어지지 못한 것에 기인한 것으로 판단되었다.

따라서 암모니아 센서를 일정시간 산화반응시켜 암모니아 농도를 측정한 후 외부로부터 신선한 공기를 센서부에 강제로 불어넣어 환원반응을 일으킬 수 있도록 그림 4-3-4에서와 같은 가스/공기 자동흡인장치를 제작하였다.

이 장치는 두 개의 타이머(timer)에 의해 작동되는데, 그림 4-3-4에서 보는 바와 같이 타이머1(T1)과 타이머2(T2)가 각각 돈사 내부가스 흡인측 솔레노이드 밸브(solenoid valve)와 돈사 외부의 신선한 공기를 유입하는 솔레노이드 밸브에 부착시켜 돈사 내부가스가 유입되면 외부 신선 공기의 유입이 차단되고, 반대로 돈사내부 가스 유입이 차단되면 외부 신선 공기가 유입되도록 구성하였다.

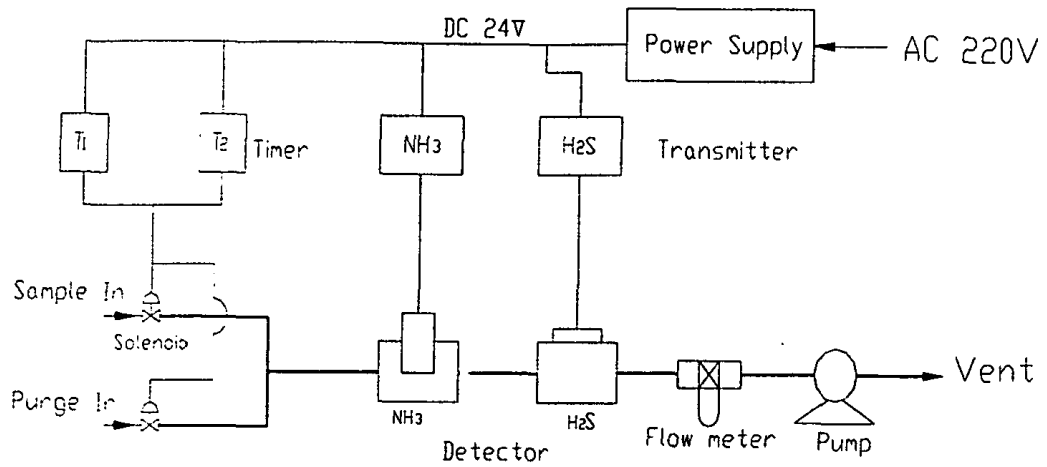


그림 4-3-4. 가스/공기 자동흡인장치 구성도.

본 실험에서는 T1 5분 동안 ON시켜 돈사 내부가스를 흡인한 후 OFF와 동시에 T2를 15분 동안 ON시켜 외부 공기만을 흡인하여 암모니아 센서부를 환원반응시켜 계측하였다. 즉 20분 간격으로 환경인자를 연속적으로 측정하였다. 그림 4-3-5는 축사 환경 계측시스템(2호기) 내부이고, 그림 4-3-6는 외관과 실내실험 광경이다.

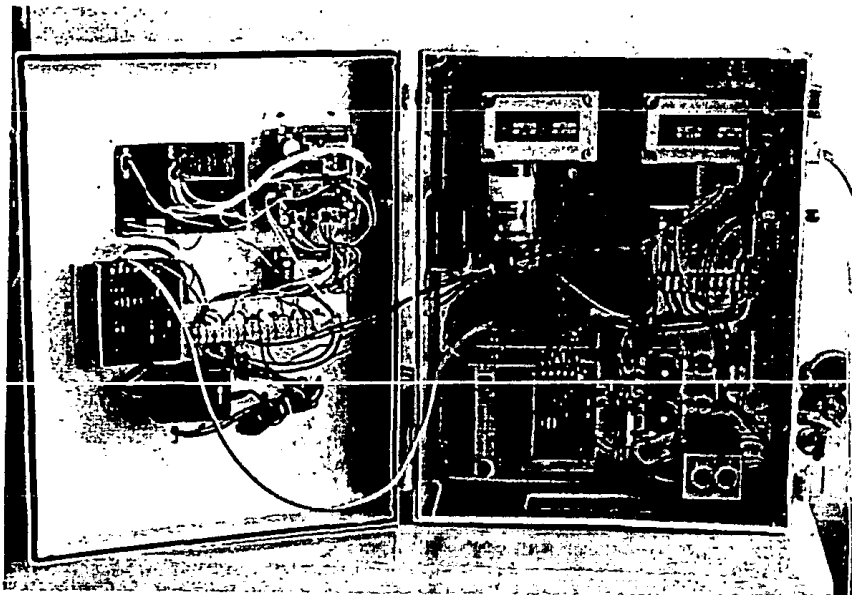


그림 4-3-5. 축사 환경계측시스템(2호기) 내부.

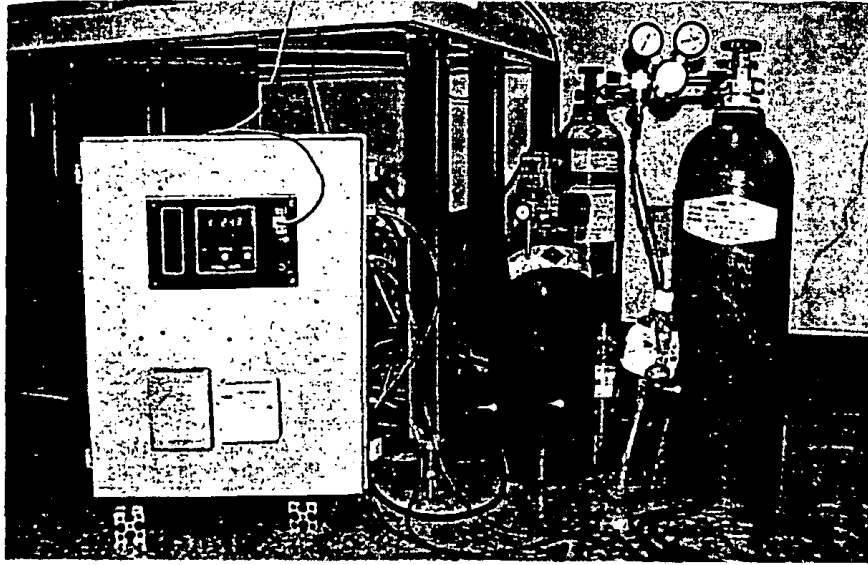


그림 4-3-6. 시작기 2호기 및 실내실험 광경.

### 3. 계측시스템 평가

계측시스템에 대한 평가는 주로 암모니아 센서부에 관한 것으로, 이는 실험실에서 표준가스를 이용한 실험과 돈사에서 설치하여 암모니아 가스농도를 측정 후 이 결과를 정량분석 결과와 비교하는 현장시험으로 구분하여 실시하였다.

표준 암모니아가스( $\text{NH}_3/\text{N}_2$  농도  $30.2\text{ppm} \pm 3\%$ , Union Gas Co.)를 포집백을 이용하여 5분간 센서로 흡인시킨 후 이를 차단하고, 신선한 공기를 15분간 흡인을 주기적 반복하면서 센서의 안정성 및 선택성을 검토하였다. 데이터로거(Data Logger)의 데이터 샘플링 주기는 1분으로 하였고, 그림 4-3-7은 실내에서 암모니아 가스를 흡인할 때 온도, 습도, 이산화탄소, 황화수소의 농도를 연속적으로 측정한 결과이다.

측정초기 암모니아 측정치 변화가 컸으나, 30분이 경과한 후에는 안정상태를 보였는데, 이는 센서부의 전해액이 움직이면 값이 크게 변화하다가 일정시간이 경과하면 안정상태를 보이는 특성 때문이다. 그리고 암모니아가스 흡인 후 2분후에 최대치를 보였고, 30ppm의 암모니아 표준가스를 투입했을 때 그림 4-3-7에서 보는 바와 같이 27ppm과 29ppm으로 표준농도와 1~3ppm의 차이를 보였다. 이 정도의 오차는 센서의 정확도( $\pm 3\%$ , Full Scale 0~150 ppm)가 반영된 것이고, 이 시스템의 계측 한계인 것

으로 판단된다

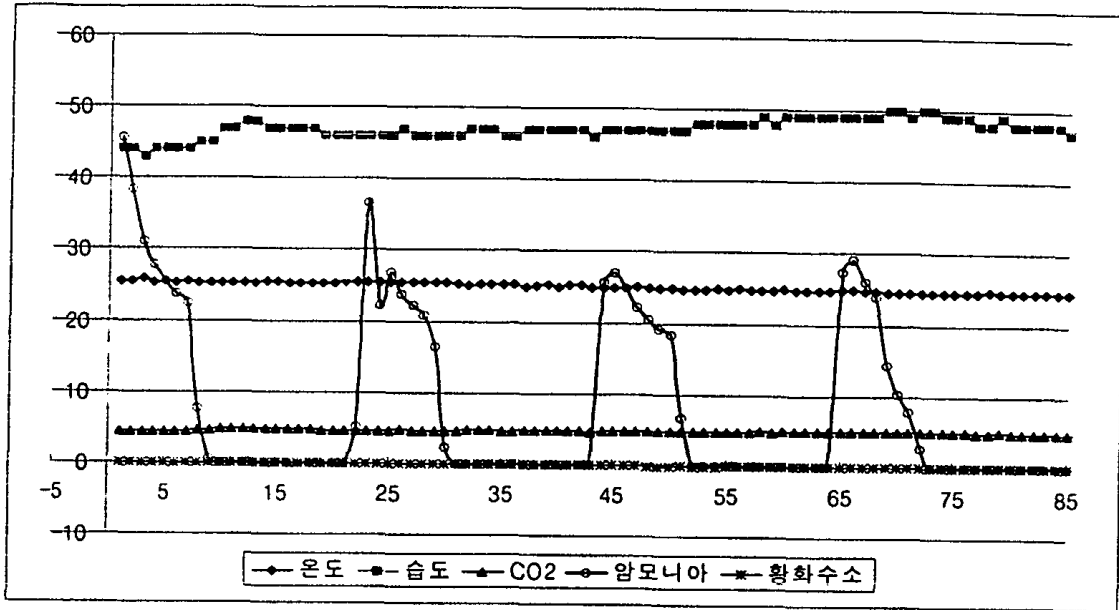


그림 4-3-7. 실내에서의 암모니아 센서 실험결과.  
(단, 이산화탄소=실측값×10)

한편, 대부분의 가스센서는 공기에 접촉하는 것만으로도 열화가 진행되는데, 이러한 현상은 측정기를 사용하지 않더라도 발생하며, 일정기간이 경과하면 사용이 불가능해진다. 본 실험에 사용된 전기화학식 암모니아 센서의 경우, 그 수명은 접촉하는 암모니아가스의 농도와 접촉한 시간의 누적치로 나타나지만, 이밖에도 센서의 주위환경(온도, 습도, 분진 등)에도 수명이 감소될 수 있다. 특히 돈사내부는 암모니아 농도가 20ppm 전후로 높은 상태가 지속되고, 상대습도가 50~70%로 높아 열악한 환경이다. 실제로 앞에서 설명한 바와 같이 측정 시작 후 5일이 경과되면서 측정감도가 크게 감소하는 현상이 나타나 별도의 환원장치를 추가하였다. 또한 보완 이후에도 계측시스템의 지속적인 측정이 불가능하다고 판단되어, 본 실험에서는 5일 측정하고, 시스템을 철수하여 전해액의 교체, 분진제거 및 청소 등 정비와 영점조절(Calibration) 후 사용하였다.

그림 4-3-8은 계측시스템을 돈사에 설치하여 온도, 습도, 이산화탄소 및 암모니아 가스의 반응특성을 조사한 결과이고, 암모니아 경우 실내실험에서와 마찬가지로 가스

흡인을 시작하여 2~3분 후에 최대치를 나타냈고, 이때 가스를 별도로 포집하여 측정  
한 농도 20ppm과 거의 일치하는 것으로 나타났다.

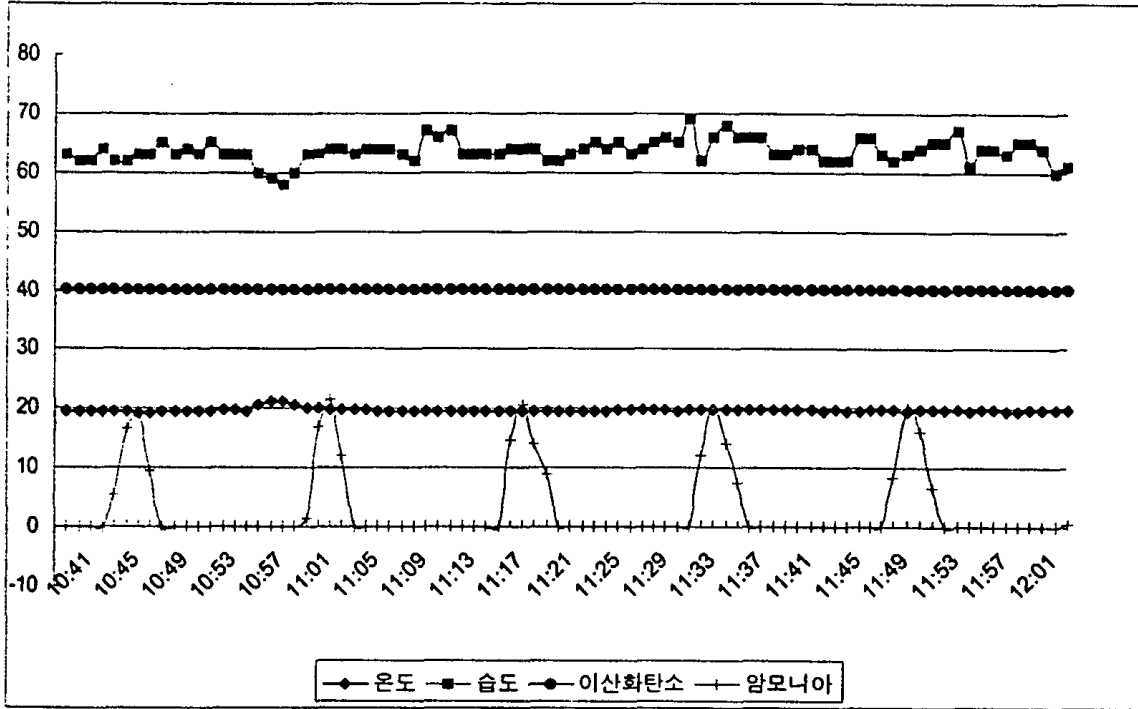


그림 4-3-8. 돈사에서 암모니아 센서 실험결과.  
(단, 이산화탄소=실측값×10)

#### 4. 암모니아 가스 정량분석시험

공시로 사용된 암모니아 센서의 선택성을 검증하고, 동시에 축사 내부의 암모니아  
가스 농도를 보다 정확히 측정하기 위해 암모니아 가스 정량분석시험을 실시하였다.  
이를 위해 공시축사에서 가스를 포집한 후 농촌진흥청 농업과학기술원 실험실에서 대  
기오염공정시험법(환경부, 1999)에 따라 분석하였고, 그림 4-3-9는 분석과정을 요약한  
것이다. 또한 그림 4-3-10은 시험 및 분석과정을 나타낸 사진이다.

그리고 돈사내부의 암모니아 가스 포집을 위해 그림 4-3-11과 같은 가스포집장치

를 제작하였다. 진공펌프(Vapor Concentrator; Shimadzu Co., VPC-10)를 이용하여 1 ℓ/min 유량으로 5분 동안 총 5 ℓ를 포집하였고, 정확한 양의 가스 포집을 위해 유량계(Dry Test Gas Meter; Shinagawa, DC-1; 1 ℓ/Rev)를 이용하여 총 흡인량을 확인하면서 포집하였다.

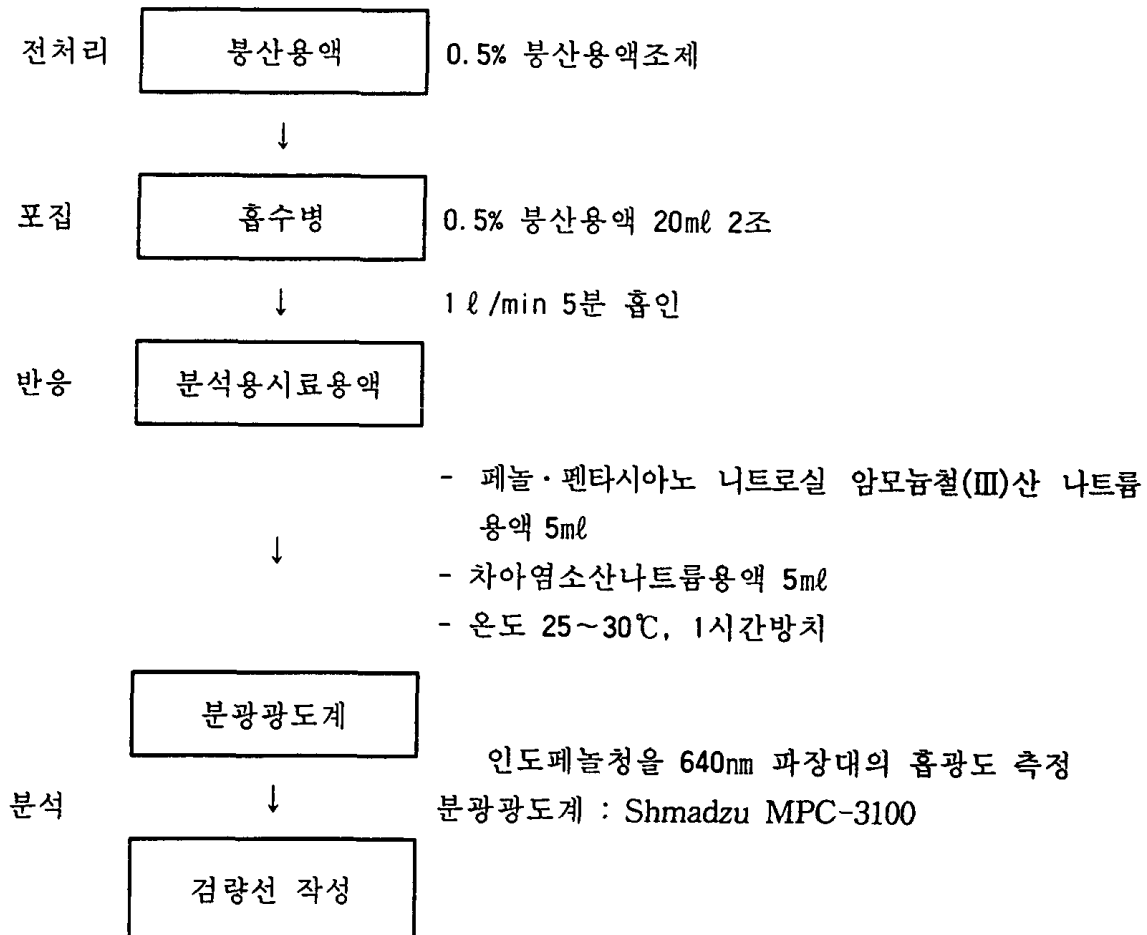


그림 4-3-9. 암모니아 가스 정량분석법.

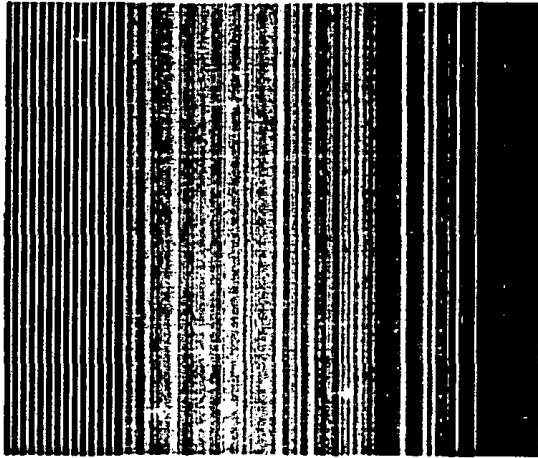


그림 4-3-10(a). 공시돈사.

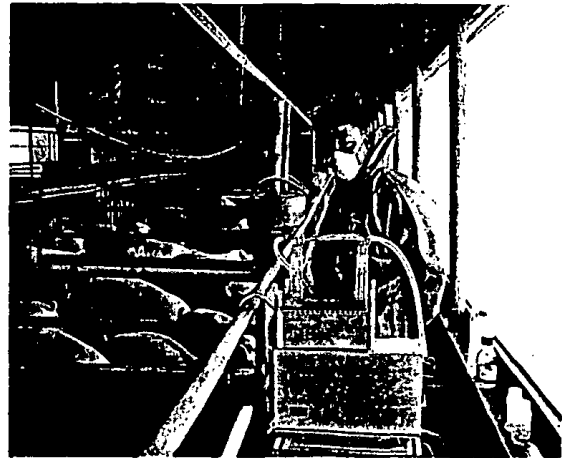


그림 4-3-10(b). 가스포집.

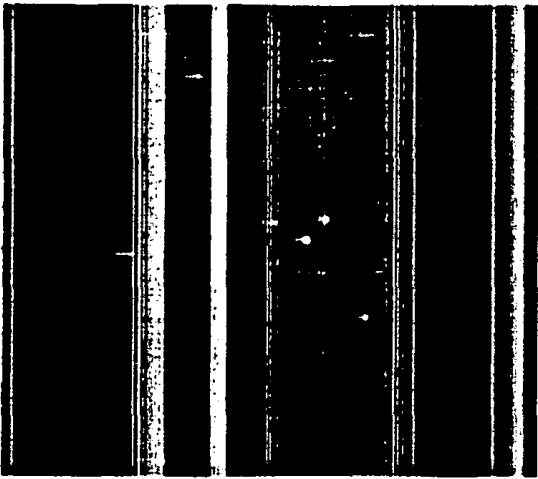


그림 4-3-10(c). 전처리 및 반응.

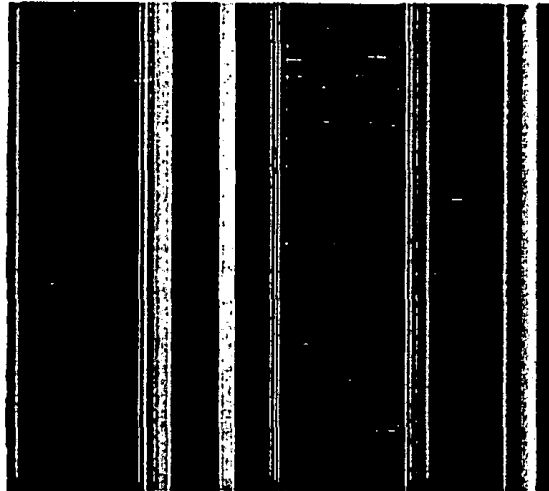


그림 4-3-10(d). 흡광도 측정.

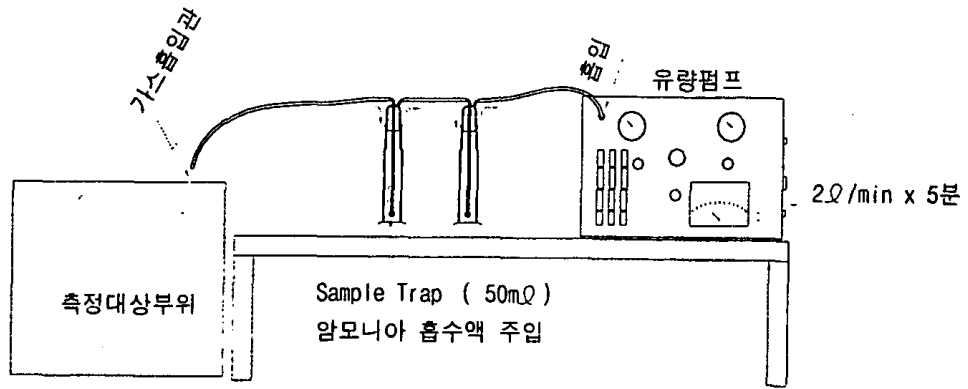


그림 4-3-11. 가스 포집장치 구성도.



## 제 4 절 비육돈사의 환경계측

### 1. 공시 돈사

경기도 화성군 정남면에 위치한 요셉농장의 슬러리 돈사와 스크레퍼 돈사에 축사 계측시스템을 그림 4-4-1에서 보는 바와 같이 설치하여, 2001. 2. 14 ~ 4. 20에 비육돈사의 내부환경을 연속적으로 측정하였다. 공시 돈사내부는 온도 유지를 위해 별도의 난방시설을 갖추고 있지 않았고, 실험중인 4월까지도 벽면을 비닐로 덮고 있었다. 또한 강제환기시설이 설치되어있지 않고, 천장에 자연환기팬에만 의존하고 있었다. 공시 슬러리 돈사의 크기는  $16.5 \times 8.7\text{m}^2$ , 14방, 120수이었고, 스크레퍼 돈사는  $40.0 \times 9.6\text{m}^2$ , 26방, 350수이었다.

그림 4-4-2에는 공시돈사의 구조, 크기 및 암모니아 가스 포집 위치를 나타낸 것이다.

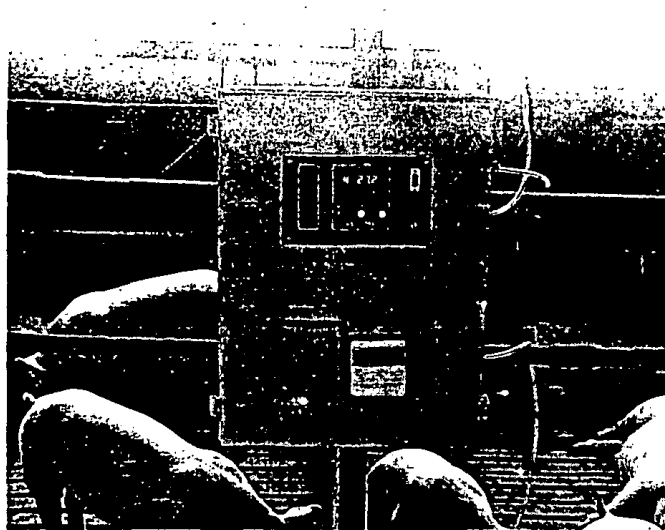


그림 4-4-1. 계측시스템 돈사 현장설치.

### 2. 시험방법

돈사 내부환경을 연속적으로 측정하기 위해 계측시스템을 돈사 출입구로부터 3m 지점에, 슬러리 돈사에서는 중앙 복도에, 스크레퍼 돈사는 가장자리 복도에 설치하여 온도, 습도, 이산화탄소, 암모니아 및 황화수소를 연속적으로 측정하였다.

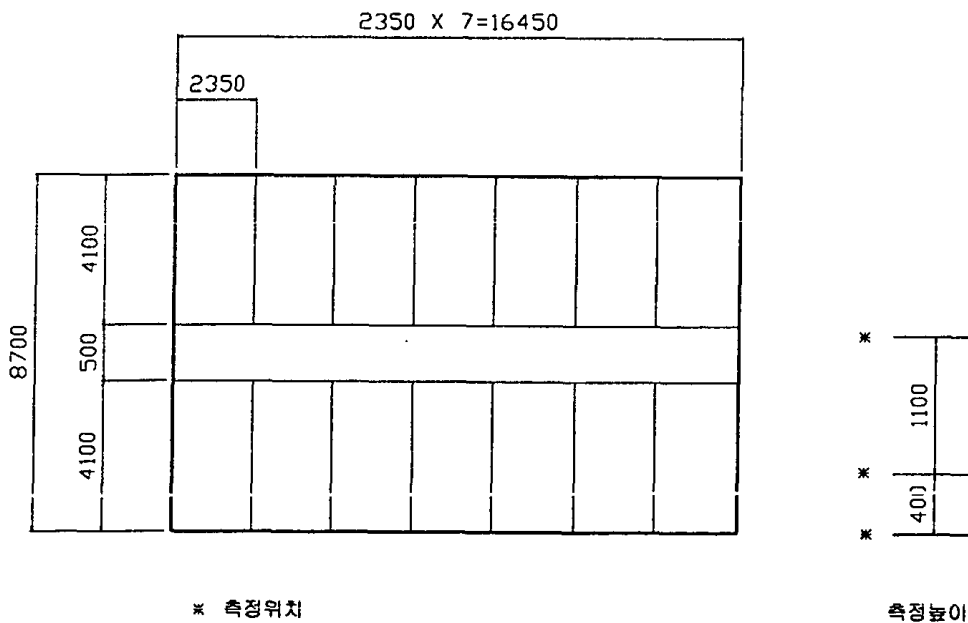


그림 4-4-2. 슬러리 돈사의 구조 및 크기.

한편, 돈사내 암모니아 가스의 정밀 계측을 위해 가스포집기를 이용하여 11:00~13:00 사이에 각 돈사의 위치별(입구, 중간, 출구) × 높이별(바닥면 0cm, 돼지코 높이 40cm, 사람코 높이 140cm)로 1회에 총 9개 지점에서 포집하였다(그림 4-4-2, 그림 4-4-3 참고).

돈사 내부의 분진농도를 측정하기 위해 광산란식 Digital 분진계(Kanomax사)를 이용하여 암모니아 가스를 포집하는 동일한 9개 지점에서 측정하였다.

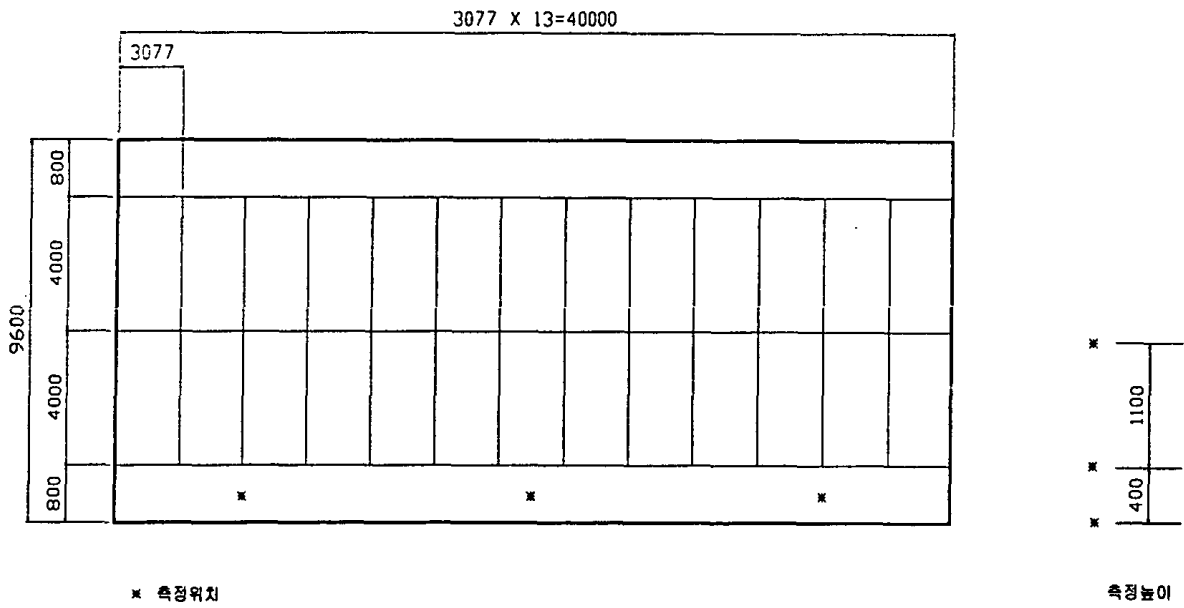
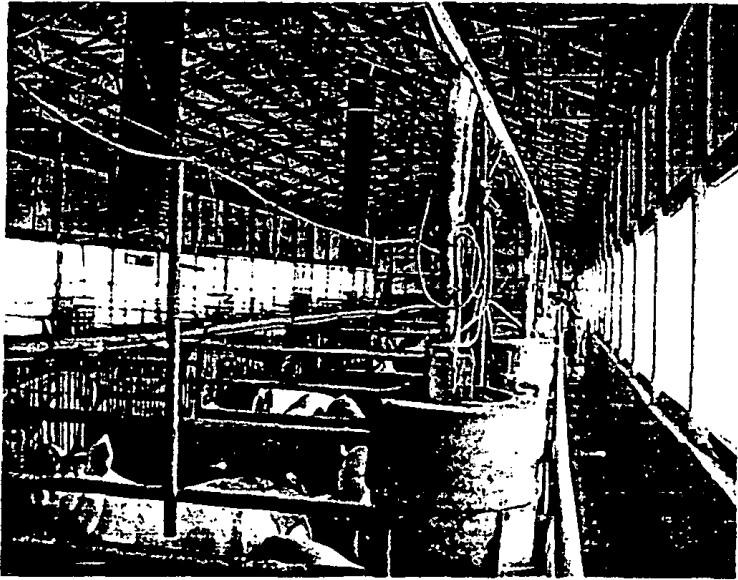


그림 4-4-3. 스크레퍼 돈사의 구조 및 크기.

3. 결과 및 고찰

### 가. 돈사내부의 1일 환경변화

그림 4-4-4와 그림 4-4-5는 각각 슬러리 돈사와 스크래퍼 돈사의 1일 환경변화를 나타낸 것이다. 각 요인별 변화 패턴은 다음과 같다.

#### 1) 암모니아

슬러리 돈사의 경우 21~39ppm으로 매우 높은 가스농도를 나타냈고, 양쪽 출입문을 열어놓는 낮에도 크게 떨어지지 않았다. 이러한 현상은 출입문 크기가 매우 작고 분뇨가 돈사 하부에 계속 저장되어 있고 돈사내부 온도가 20℃ 정도를 유지하여 암모니아 농도가 높게 나타났다. 또한 공시로 사용된 슬러리 돈사가 안쪽에 위치하고 있어 주간에도 출입문을 열어도 스크래퍼 돈사에 비해 상대적으로 외부 바람에 의한 환기 효과가 크지 않기 때문인 것으로 판단된다.

한편, 스크래퍼 돈사의 농도는 야간(19:00~08:00)에 20~29ppm까지 높게 올라갔지만, 문을 열어놓는 08:00 이후에는 급격히 떨어져, 10:00~18:00에는 10ppm 이하를 나타냈다. 스크래퍼 돈사의 경우, 돈사 하부의 분뇨를 1~2일 간격으로 제거하므로 훨씬 낮은 가스 농도를 유지하고 있었다. 더욱이 측정돈사의 위치가 제일 가장자리에 위치하고 있어 외부로부터 공기유입이 훨씬 용이하였고, 구조적으로도 분뇨 배출구를 통해 돈사 바닥으로부터 유입된 바람은 돈사내부의 공기유동 및 가스 환기에 큰 역할을 하고 있었다. 따라서 스크래퍼 돈사의 암모니아 가스 농도는 슬러리 돈사에서 보다 훨씬 낮아 슬러리 돈사에 비해 쾌적한 상태를 유지하고 있는 것으로 나타났다.

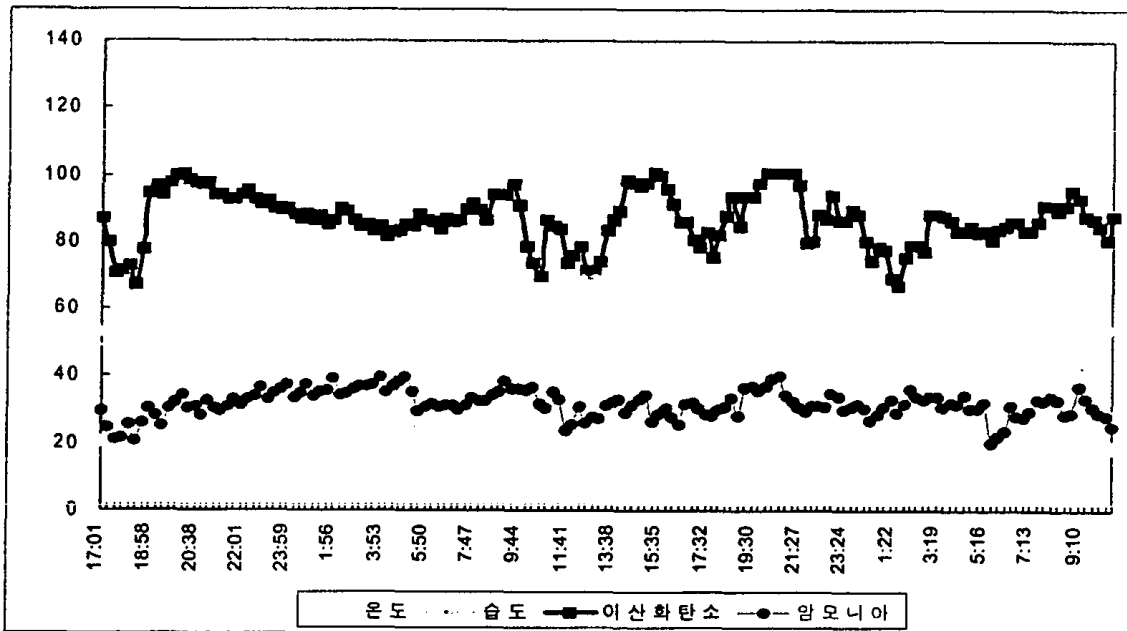
#### 2) 이산화탄소

슬러리 돈사의 경우 1400ppm에서 공시센서의 최대치인 2,010ppm까지 큰 폭으로 변화하였다. 슬러리 돈사 측정시 CO<sub>2</sub> 센서의 측정된 한계 0~2,000ppm을 벗어나 스크래퍼 돈사에서는 측정범위가 0~5,000ppm인 센서로 교환하여 측정하였다. 스크래퍼 돈사에서는 8:00~18:00 주간에는 1,000~1,800ppm인 반면에, 야간 19:00~08:00에서는 2,000ppm 이상으로 높게 나타났다. 이산화탄소의 농도는 문을 열어 놓는 주간에는 매우 큰 폭으로 감소하고, 그림 4-4-5에서와 같이 이산화탄소, 암모니아, 습도는 같은

변화양상을 보였다.

### 3) 온 · 습도

슬러리 돈사의 온도는 21:00~08:00에서 14~17℃로 돼지 사육의 적정온도인 17℃보다 낮았고, 그 이외의 시간대에는 18~21℃로 주간 온도차는 3℃정도로 편차가 작았다. 스크레퍼 돈사의 온도는 새벽 04:00~09:00에도 적정 사육온도보다 높은 21~22℃를 나타냈고, 주간에는 최고 30℃까지 상승하여 주야간 온도차가 슬러리 돈사에 비해 크게 나타났다.

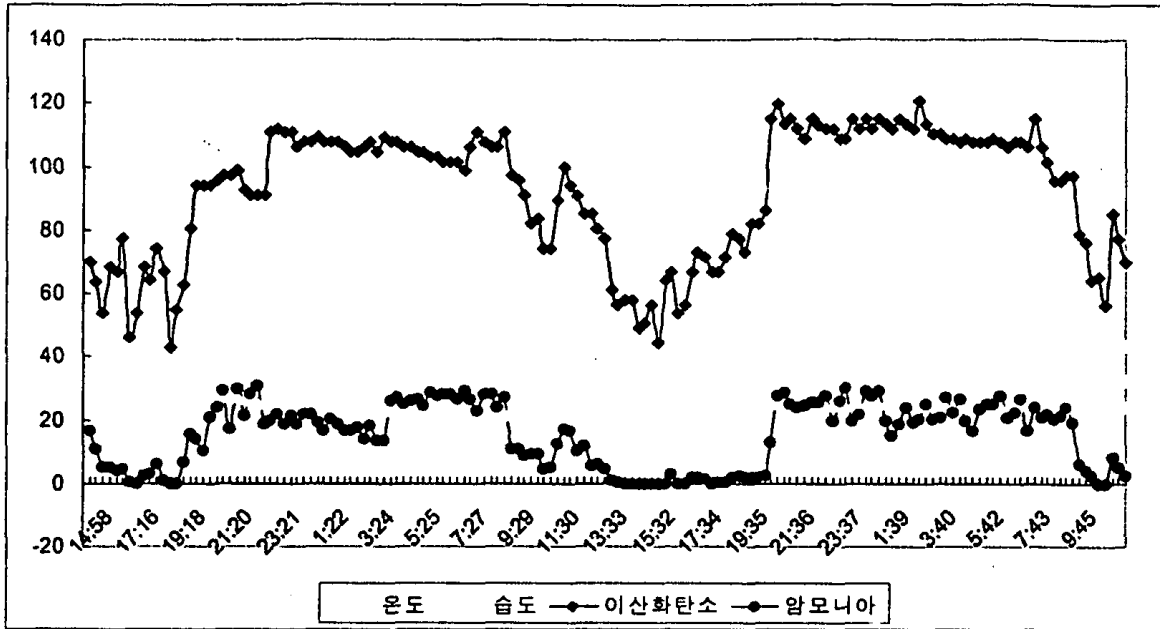


(Scale : CO<sub>2</sub> × 20)

그림 4-4-4. 슬러리 돈사의 환경계측 결과[2001. 3. 14~15].

슬러리 돈사의 상대습도는 주간에 50~56%RH, 야간에 57~63%RH인 반면에, 스크레퍼 돈사의 경우 각각 31~50%RH와 40~55%RH로 슬러리 돈사가 스크레퍼 돈사보다 높게 나타났다. 하지만 주야간 편차는 슬러리 돈사가 7~13%RH로 스크레퍼 돈사 9~24%RH 보다 낮게 나타났다. 특히 스크레퍼 돈사에서는 12:00~14:00에 31~32%RH로 가장 낮았고, 새벽 6:00~7:00에 55%RH 정도로 가장 높게 나타나 주야간의

편차가 매우 크게 나타났다.



(Scale : CO<sub>2</sub> × 20)

그림 4-4-5. 스크래퍼 돈사의 환경계측 결과[2001. 4. 19~20].

#### 나. 공정분석법에 의한 암모니아 가스농도

암모니아 가스는 양돈시설에서 발생하는 악취중에서 가장 큰 비중을 차지할 뿐만 아니라 분진과 함께 돈사 내부 공기의 질을 결정하는 주요성분이다. 지금까지 국내에서 조사된 결과는 주로 가스검지관에 의한 것으로 측정오차가 크다는 단점이 있다. 본 연구에서는 돈사용 암모니아 센서 개발에 필요한 기초데이터를 얻고자 돈사 형식별, 돈사 내부의 위치 및 높이별에 따른 암모니아 가스농도를 포집하여 대기오염공정 분석방법으로 정밀 측정하였다.

표 4-4-1과 표 4-4-3은 각각 슬러리 돈사와 스크래퍼 돈사에서 측정된 가스농도를 나타낸 것이고, 표 4-4-2와 표 4-4-4는 각 돈사별 위치 및 높이에 따른 유의성검정 결과를 나타낸 것이다. 여기서 관리인 숙소와 가까운 쪽(북쪽)의 문을 입구로 정의하였다. 그리고 바람은 대체로 돈사의 출구에서 입구쪽으로 향하고 있었다.

표 4-4-2와 표 4-4-4에서 보는 바와 같이 슬러리 돈사와 스크래퍼 돈사 모두에서

암모니아 농도는 돈사의 중앙이나 출·입구, 즉 돈사의 위치에는 뚜렷한 경향을 나타내지 않았으나, 돈사 바닥보다는 사람코의 위치에서 높은 농도를 보였다. 외부로 공기 유입이 원활하지 않은 슬러리 돈사에서는 위치별 암모니아 가스 농도차이가 측정일

표 4-4-1 슬러리 돈사의 측정위치 및 측정 높이별 암모니아 가스 농도

Position	Height	Date(2001)			
		3. 7(ppm)	3. 9(ppm)	3. 13(ppm)	3. 15(ppm)
Inlet	0cm	34.2	19.7	30.7	36.1
	40cm	21.2	23.3	31.5	29.1
	140cm	23.6	30.9	39.1	36.9
Middle	0cm	23.0	27.4	35.3	19.9
	40cm	22.8	33.1	36.3	35.2
	140cm	26.0	37.2	39.9	35.6
Outlet	0cm	9.0	34.2	25.6	7.5
	40cm	22.8	33.7	32.4	12.1
	140cm	24.0	35.3	34.9	27.6

표 4-4-2 스크래퍼 돈사의 측정위치 및 측정높이별 암모니아 가스농도

Position	Height	Date(2001)				
		3. 27(ppm)	3. 29(ppm)	4. 9(ppm)	4. 11(ppm)	4. 20(ppm)
Inlet	0cm	29.1	25.0	14.3	16.2	11.1
	40cm	32.0	22.9	14.5	12.3	12.1
	140cm	28.0	24.9	22.3	17.0	13.0
Middle	0cm	21.1	26.1	19.5	10.5	12.7
	40cm	20.0	16.8	15.7	9.8	10.5
	140cm	17.9	15.1	20.1	13.5	18.9
Outlet	0cm	15.8	16.6	13.4	7.2	7.5
	40cm	15.1	12.9	14.5	7.6	9.8
	140cm	20.0	16.1	27.3	10.3	14.2



마다 다른 경향을 보인 반면에, 스크레퍼 돈사의 경우 출구에서 입구로 흐르는 바람의 영향을 받아 돈사 입구측의 암모니아 가스농도가 출구측 보다 높게 나타났다. 특히, 슬러리 돈사의 경우 암모니아 가스 농도가 허용한계치인 25ppm 이상을 나타내 이를 감소시키기 위한 별도의 대책이 필요한 것으로 나타났다.

표 4-4-3 슬러리 돈사의 측정위치 및 측정높이별 암모니아가스 유의성검정 결과

Factors	Treatments	Date			
		2001. 3. 7	3. 9	3. 13	3. 15
Position	Inlet	26.3a	24.6b	33.7b	34.0a
	Middle	23.9a	32.5a	37.1a	30.2a
	Outlet	18.5a	34.4a	30.9c	14.0b
Height	0cm	22.0a	27.0b	30.5c	21.1b
	40cm	22.2a	30.0b	33.4b	25.4ab
	150cm	24.5a	34.4a	37.9a	31.6a

Average followed by the same letter are not significantly different at 95% confidence level using Duncan's Multiple Range Test

표 4-4-4 스크레퍼 돈사의 측정위치 및 측정높이별 암모니아가스 유의성검정 결과

Factors	Treatments	Date				
		2001. 3.27	3.29	4. 9	4.11	4.20
Position	Inlet	29.7a	24.3a	17.1a	15.2a	12.1ab
	Middle	19.7b	19.4b	18.8a	11.3b	14.0a
	Outlet	17.0b	15.2c	18.4a	8.4c	10.5b
Height	0cm	22.0a	22.6a	15.7b	11.3b	10.5b
	40cm	22.4a	17.6b	14.9b	9.9c	10.8b
	140cm	22.0a	18.7b	23.6a	13.6a	15.4a

Average followed by the same letter are not significantly different at 95% confidence level using Duncan's Multiple Range Test

다. 분진농도

돈사내 분진은 주로 사료가 급이 될 때, 돈사바닥에서 분뇨가 건조되는 과정에서, 돼지가 피부를 벽에 문지를 때 및 건축자재로부터 발생된다. 표4-4-5는 슬러리 돈사와 스크레퍼 돈사의 위치별, 높이별 분진농도를 나타낸 것으로, 위치 및 높이별 차이를 나타내지는 않고, 17~42ppm로 나타났다.

표 4-4-5 공시 돈사, 측정위치 및 측정높이별 분진농도

Factors		Slurry				Scraper				
Position	Height	3. 7	3. 9	3. 13	3. 15	3. 27	3. 29	4. 9	4. 11	4. 20
Inlet	0cm	22	17	34	26	17	24	24	33	20
	40cm	22	19	35	32	20	25	18	32	17
	140cm	23	23	31	31	23	26	20	42	19
Middle	0cm	25	22	40	32	25	35	20	30	32
	40cm	26	29	34	36	22	29	21	29	20
	140cm	26	30	32	33	29	30	26	35	21
Outlet	0cm	19	23	31	21	26	24	19	28	21
	40cm	25	29	32	22	22	34	18	27	20
	140cm	28	31	34	28	29	31	20	28	22

#### 4. 적요

이 연구는 돈사내부의 환경을 연속적으로 계측하고, 동시에 양돈시설의 환경에서 발생하는 악취 중 가장 큰 비중을 차지하는 암모니아 가스를 정량분석하여 암모니아 가스센서 개발을 위한 기초 데이터를 얻고자 수행되었다.

1) 돈사내부의 온도, 습도, 이산화탄소, 암모니아, 황화수소 등 환경변화를 연속적·실시간 측정이 가능한 환경계측시스템을 개발하여 슬러리 돈사와 스크레퍼 돈사에 설치하여 시험하였다.

2) 암모니아 가스농도는 슬러리 돈사의 경우 21~39ppm으로 매우 높은 가스농도를 나타냈고, 출입문을 열어놓는 낮에도 크게 떨어지지 않았다. 그러나 스크레퍼 돈사에서는 야간(19:00~08:00)에 20~29ppm까지 높게 올라갔지만, 문을 열어놓는 08:00이후 급격히 떨어지고, 10:00~18:00에는 10ppm 이하를 나타냈다.

3) 온도는 슬러리 돈사의 경우 야간에 14~17℃로 돼지 사육 적정온도인 17℃이하이었고, 그 이외의 시간대에는 18~21℃를 유지하였다. 스크레퍼 돈사의 온도는 04:00~09:00에 21~22℃, 주간에는 돈사 내부의 온도가 최고 30℃까지 상승하였다.

4) 상대습도는 슬러리 돈사에서 주간에 50~56%RH, 야간에 57~63%RH인 반면에, 스크레퍼 돈사의 경우 각각 31~50%RH와 40~55%RH로, 슬러리 돈사가 스크레퍼 돈사보다 높게 나타났다.

5) 대기오염공정시험법(인도페놀법)에 의해 분석된 암모니아 가스 농도는 공시로 사용된 슬러리 돈사와 스크레퍼 돈사 모두에서 돈사의 중앙이나 출·입구, 즉 돈사의 위치에는 뚜렷한 경향을 나타내지 않았으나, 돈사 바닥보다는 사람의 코 높이(140cm)에서 높게 나타났다.

6) 분진농도는 17~42ppm이었고, 돈사의 형식, 위치 및 높이에 유의차를 보이지 않았다.

## 참 고 문 헌

- 1) 대기환경보전법 제 1장 제 1절 7조, 악취의 정의, 환경부.
- 2) 대기환경보전법 시행규칙중개정령(환경부령 제101호,2000.10.30 공포) 제3장 악취편.
- 3) 허목 , 허철구, ASTM 주사기법에 의한 환경악취의 관능측정법에 관한 연구  
1990 Vol. 12, No. 3 대한환경공학회지
- 4) 유해화학물질공정시험방법, 제 3 장 기기분석방법, 제정 1998. 6.22 환경부고시 제  
1998-66호
- 5) 환경공정시험법 제 4장 가스크로마토그래피
- 6) Xue, S. K., Chen, S., Hermanson, R. E., Measuring ammonia and hydrogen  
sulfide emitted from manure storage facilities, Transaction of ASAE, 41(4):  
1125-1130
- 7) 방승훈, 장동일, 장홍희, 1998, 돈사내 암모니아가스 계측 시스템 개발, 한국농업기  
계학회 동계학술대회논문집, Vol. 3, No. 1 pp 244-249
- 8) www.aninet21.co.kr
- 9) www.citytech.com
- 10) A. Clark, The Chemisorptive Bond, Academic Press, New York, pp 81-87  
(1974)
- 11) N. Yamazoe, Sensors and Actuators B 5 (1991) 7
- 12) L. Sharma, Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their  
Applications, Plenum Press, New York, (1984) pp 27-29
- 13) Sung Pil Lee, Fabrication of SnO<sub>2-x</sub>/Pt Reduced Gas Sensors and Their  
Operation Characteristics, Ph. D. Thesis, Kyungpook Nat. Univ. (1988)
- 14) S. C. Chang, Sensing Mechanism in Thin Film Tin Oxide, Proc. Ing. Meet. on  
Chemical Sensors, Fukuoka, Japan, pp, 19-22 (1983)
- 15) S. R. Morrison, Sensors and Actuators, 2 (1982) 329
- 16) J. M. E. Harper and J. J. Cuomo, J. Vac. Sci. Technol., 21(3) (1982) 737
- 17) C. Weissmantel, Thin Solid Films 32 (1976) 11
- 18) H. J. Erler, G. Reisse, and C. Weissmantel, Thin Solid Films 65 (1980) 233

- 19) J. A. Taylor, G. M. Lancaster, A. Ignatiev, and J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 1776
- 20) H. R. Kaufman, NASA Tech Note TND-585 (1961)
- 21) C. N. Xu, N. Miura, Y. Ishida, K. Matsuda, N. Yamazoe, Selective detection of NH<sub>3</sub> over NO in combustion exhausts by using Au and MoO<sub>3</sub> doubly promoted WO<sub>3</sub> element, *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 163-165
- 22) A. E. Varfolomeev, A. A. Vasil'ev, A. V. Eryshkin, V. V. Malyshev, and A. S. Razumov, Sensitivity to NH<sub>3</sub> as a function of the Potential Barrier in Thick-Film Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Sensors, *J. of Analytical Chemistry*, Vol. 50, No. 1, 1995, pp39-41
- 23) P. A. Bogdanov, V. V. Romanovskaya, and M. I. Ivanovskaya, Semiconductor Sensors for Ammonia Determination, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 72, No. 3, 1999, pp 462-465
- 24) G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Tintinelli, G. Giunta, A novel method for the preparation of NH<sub>3</sub> sensors based on ZnO-In thin films, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 588-590
- 25) D. Mutschall, K. Holzner, E. Obermeier, Sputtered molybdenum oxide thin films for NH<sub>3</sub> detection, *Sensors and Actuators B* 35-36 (1996) 320-324
- 26) Yomoki MAEKAWA, Jun YAMAKI, Norio MIURA, and Noboru YAMAZOE, Gold-Loaded Tungsten Oxide Sensor for Detection of Ammonia in Air, *Chemistry letters*, pp 639-642, 1992
- 27) Xusheng Wang, Norio Miura, Noboru Yamazoe, Study of WO<sub>3</sub>-based sensing materials for NH<sub>3</sub> and NO detection, *Sensors and Actuators B* 66 (2000) 74-76
- 28) Yamazoe Noboru et al., 일본특허 공개번호 08068775
- 29) 일본특허 공개번호 06003310
- 30) C. H. Liu, *Thin Solid Films*, 304 (1997) 13-15
- 31) 일본특허 공개번호 06018467
- 32) T. Maekawa et al., *Chem Lett.*, 1991 (1991) 575
- 33) J. Tamaki et al., *Sensors and Actuators*, B9 (1992) 197
- 34) M. Rumyantseva et al., *J. Mater. Chem.*, 1997, 7(9) 1785-1790
- 35) V. V. Malyshev et al., *Sensors and Actuators B*47 (1998) 181
- 36) 미국특허 US5618496

- 37) Sensors and Actuators, B 49 (1998) 121-125
- 38) 특허 제 0258056호, 이중이온빔 스퍼터링을 이용한 Sn 타아겟으로부터의 가스 센서용 SnO<sub>2</sub> 박막의 제조 방법
- 39) 김기현 외, 2000, 환경분석을 위한 대기환경시험법, 도서출판 동화기연.
- 40) 김두환, 김인배, 1999, 양돈시설 내부의 악취조절에 관한 기술 및 연구동향, 축산시설환경 5(3) : 203-216
- 41) 대기오염공정시험방법. 1999. 환경부고시 99-93호.
- 42) Donham, K. J. 1991. Association of environmental air contaminations with disease and productivity in swine. Am. J. Vet. Res. 52(10) : 1723-1730
- 43) 이진우 외 6인, 1996, 밀폐형 분만, 자돈사의 환기체계별 환경변화 비교연구, 축산기술연구소 시험연구보고서 pp. 643-651
- 44) 양승주, 현재석, 양창범, 고석민, 1998, 육성비육돈에 대한 생균제의 첨가 급여가 분악취 및 파리유충발생에 미치는 영향, 축산시설환경 4(1) : 9-20
- 45) 최희철 외 6인, 1999, 육계의 계사형태와 시설수준이 사육환경과 생산성에 미치는 영향, 축산시설환경 5(2) : 87-92
- 46) O'neill, D. H., and V. R. Phillips. 1992. A review of the control of odor nuisance from livestock buildings. 3. Properties of the odorous substances which have been identified in livestock wastes or in the air around them. J. Agric. Engng. Res. 53(1): 23-50
- 47) Tchobanalous, G., and F. L. Burton. 1991. 3rd Ed. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse. McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. New York, N. K.: Metcalf & Eddy, Inc.
- 48) Pomeroy, R. D. 1976. The problem of hydrogen sulfide in sewers. London. England: Clay Pipe Debelopment Assoc. Ltd
- 49) Schiffman, S. S., J. J. Classen, B. G. Kermani, and H. T. Nagle. 1996. Application of an electronic nose to differentiate odors from exhaust fans and lagoons. In Conf. Pro. Intn'l. Conf. on Air Pollution from Agricultural Operation, 7-9 February 1996, Westin Crown Center, Kansas City, Missouri.

Ames, Iowa: Midwest Plan Service.

- 50) Jacobon, L. D., K. A. Janni, and V. J. Johnson. 1996. Toxic gas and dust concentrations inside Minnesota pig facilities. In Conf. Proc. Intn'l. Conference on air Pollution from Agricultural Operation, 7-9 February 1996, Westin Crown Center, Kansas City, Missouri. Ames, Iowa: Midwest Plan Service.
- 51) Zhang, R., P. N. Dugba, N. Rashid, and D. S. Bundy. 1996. Surface aeration of anaerobic lagoons for odor control of swine manure. In Conf. Pro. Intn'l. Conf. on Air Pollution from Agricultural Operation, 7-9 February 1996, Westin Crown Center, Kansas City, Missouri. Ames, Iowa: Midwest Plan Service.