

논문 97-6-07

## CO/HC 가스 인식을 위한 소형 전자코 시스템의 제작 및 특성

홍형기\*, 권철한\*, 윤동현\*, 김승렬\*, 이규정\*, 김인수\*\*, 성영권\*\*

## Fabrication and Characterization of Portable Electronic Nose System for Identification of CO/HC Gases

Hyung-Ki Hong\*, Chul Han Kwon\*, Dong Hyun Yun\*, Seung-Ryeol Kim\*,  
Kyuchung Lee\*, In Soo Kim\*\*, and Yung Kwon Sung\*\*

### 요약

주성분 분석 및 역전달 인공 신경망의 패턴 인식 기법과 산화물 반도체 가스센서 어레이를 사용한 소형 전자코 시스템을 제작하여 그 특성을 평가하였다. 센서 어레이로서 Pd가 첨가된  $\text{WO}_3$ , Pt가 첨가된  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Pd}$ 가 첨가된  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Pd}$ 가 첨가된 후 Pd 코팅층이 형성된  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 첨가된  $\text{ZnO}$  및  $\text{PdCl}_2$ 가 첨가된  $\text{SnO}_2$  등의 6가지 조성의 감지재료가 사용되었다. 전자코 시스템 하드웨어는 CPU로서 16bit의 Intel 80c196kc, 시스템 동작 프로그램의 저장을 위한 EPROM, 인공 신경망의 최적화된 가중치의 다운로딩을 위한 EEPROM, 가스농도의 결과 표시를 위한 LCD 등으로 구성하였다. 시스템의 성능 평가를 위해 자동차에서 배출되는 환경오염 물질인 CO/HC 가스(CO 0%/HC 0 ppm에서 CO 7.6%/HC 400 ppm 까지 범위의 26가지 CO/HC 혼합가스 패턴)에 대한 인식 실험 결과 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

### Abstract

A portable electronic nose system has been fabricated and characterized using an oxide semiconductor gas sensor array and pattern recognition techniques such as principal component analysis and back-propagation artificial neural network. The sensor array consists of six thick-film gas sensors whose sensing layers are Pd-doped  $\text{WO}_3$ , Pt-doped  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Pd-doped SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Pd-doped SnO}_2 + \text{Pd coated layer}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-doped ZnO}$  and  $\text{PdCl}_2\text{-doped SnO}_2$ . The portable electronic nose system consists of an 16bit Intel 80c196kc as CPU, an EPROM for storing system main program, an EEPROM for containing optimized connection weights of artificial neural network, an LCD for displaying gas concentrations. As an application the system has been used to identify 26 carbon monoxide/hydrocarbon (CO/HC) car exhausting gases in the concentration range of CO 0%/HC 0 ppm to CO 7.6%/HC 400 ppm and the identification has been successfully demonstrated.

### I. 서 론

\* LG종합기술원, 소자재료연구소(LG Corporate Institute of Technology, Devices and Materials Laboratory)

\*\* 고려대학교 전기공학과(Department of Electrical Engineering, Korea University)

<접수일자 : 1997년 10월 20일>

전자코 시스템은 인간이 냄새를 인식하는 과정을 모방한 전자 장치로서 인간의 코에 대응하는 가스센서 어레이와 녀의 정보처리 방식에 기초를 둔 인공 신경망의 패턴 인식 시스템으로 구성된다[1-5]. 최근 생선

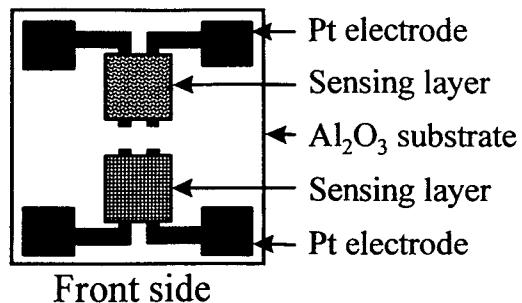
과 같은 식품의 신선도/부패도 측정[6]이나 주류의 품질 관리[7], 생산지 파악[8] 및 향수/담배 등의 원료 및 종류 구별[8-9] 등 다양한 분야의 응용을 목적으로 한 전자코 시스템에 대한 연구 및 개발이 활발히 진행되고 있다. 현재 여러개의 전자코 시스템이 상업화 되어 있지만 가격이 수 천만원 대로 고가이고 시스템 운영이 까다로워 응용이 제한되어 있다. 따라서 구성 소프트웨어 및 하드웨어를 소형화한 전자코 시스템의 개발은 범용 전자코 시스템과 비교하여 소형, 저가 및 편리한 운영 등과 같이 여러가지 장점이 있으므로 많은 관심이 집중되고 있다.

본 연구에서는 센서 어레이와 패턴 인식 소프트웨어가 내장되어 있고 시스템 크기가 작고 동작이 간편한 소형 전자코 시스템을 제작 하였으며, 응용으로서 최근 자동차 수의 급격한 증가로 인하여 대기 환경오염을 크게 유발시키는 CO/HC 가스의 인식 실험에 적용하였다. 센서 어레이에는 스크린 인쇄 공정을 이용하여 6가지 감지막 조성으로 이루어진 후막형 반도체 가스센서 어레이를 제조하였다. 패턴 인식 소프트웨어로서 주성분 분석과 역전달 인공 신경망을 적용하였다. 하드웨어의 구성은 16 bit Intel 80c196kc를 CPU로 사용하였으며, 인공 신경망의 최적화된 가중치는 EEPROM에 저장하고, 가스 농도의 결과는 LCD로 표시되게 하였다. 실제로 26가지의 CO/HC 가스 농도 패턴에 대한 인식 실험 결과 인식율 100%의 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

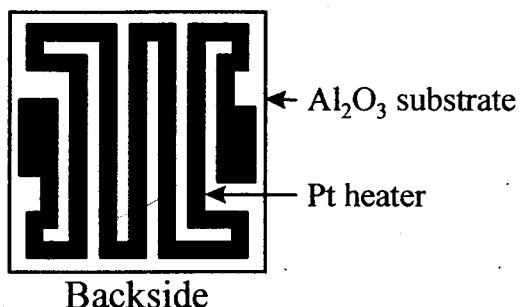
## II. 실 험

그림 1(a)는 스크린 인쇄 공정을 이용하여 알루미나 기판의 전면에 2개의 전극, 2개의 감지막 패턴이 형성되고, 후면에 히터 패턴이 형성된 2개의 가스센서의 구조를 나타낸 것이다. 센서 어레이에는 그림 1(a)에 나타낸 2개의 가스센서를 기본 구조로 하여 그림 1(b)와 같이 6개의 가스센서로 구성되게 하였다.

센서 어레이의 6가지 감지막 재료는 Pd가 첨가된  $\text{WO}_3$ , Pt가 첨가된  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-}\text{Sb}_2\text{O}_5$ -Pd가 첨가된  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-}\text{Sb}_2\text{O}_5$ -Pd가 첨가된 다음 Pd 코팅 층이 형성된  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 첨가된  $\text{ZnO}$  및  $\text{PdCl}_2$ 가 첨가된  $\text{SnO}_2$  등이다. 각 센서의 제조 공정도를 그림 2에 나타냈다. 표 1은 각 센서의 상세한 제조 조건을 표시한 것이다.



Front side

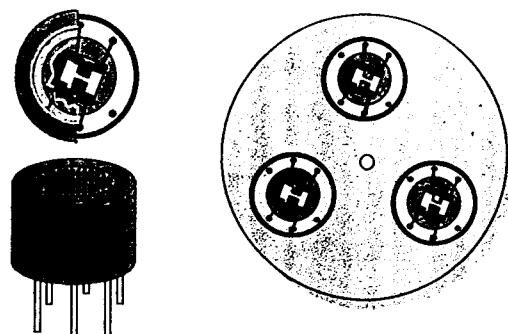


Backside

Substrate size:  $3.5 \times 3.5 \text{ mm}^2$

그림 1(a). 센서의 구조도

Fig. 1(a). Schematic view of the sensor.



[ Package ]

[ Sensor array ]

그림 1(b). 센서 패키지 및 센서 어레이의 구조도

Fig. 1(b). Sensor package and schematic view of the sensor array.

센서 1과 2는 CO 가스에 대해 좋은 감도를 갖도록 감지 재료와 동작 온도가 설정되었다. 센서 3과 4는 hydrocarbon (HC) 가스에 민감한 반응을 얻기 위하여 공침법을 이용하여 수십 Å의 미세 결정립을 합성하여

표 1. 센서의 제조 조건

Table 1. Conditions for the fabrication of the sensor

Sensor	Sensing materials	Calcination temperature	Sintering temperature	Operation temperature
Sensor 1	WO <sub>3</sub> : Pd = 99 : 1 wt.%	700 °C	600 °C	300 °C
Sensor 2	SnO <sub>2</sub> : Pt = 99 : 1 wt.%	700 °C	600 °C	300 °C
Sensor 3	SnO <sub>2</sub> : TiO <sub>2</sub> : Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Pd = 84 : 10 : 5 : 1 wt.%	600 °C	600 °C	400 °C
Sensor 4	(SnO <sub>2</sub> : TiO <sub>2</sub> : Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Pd = 84 : 10 : 5 : 1 wt.%) + Pd-coated layer	600 °C	600 °C	400 °C
Sensor 5	ZnO : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 90 : 10 mol%	1100 °C	900 °C	500 °C
Sensor 6	SnO <sub>2</sub> : PdCl <sub>2</sub> = 99.9 : 0.1 wt.%	700 °C	900 °C	500 °C

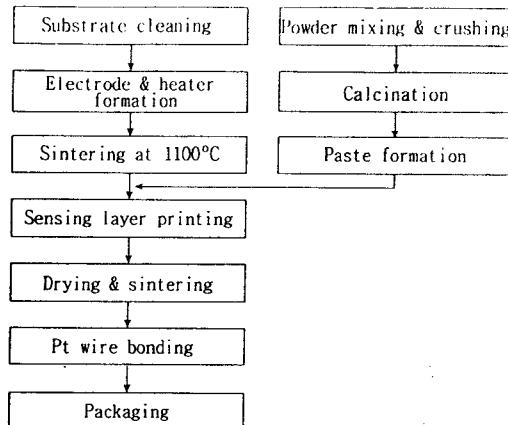


그림 2. 센서의 제조 공정도

Fig. 2. Processing steps of the sensor.

제조된 것이다. 센서 5는 연소기의 공연비 제어를 위해 제조된 것이며[10] 센서 6은 임의의 조성으로 제조되었다. 그림 3은 CO/HC 가스의 측정과 인식을 위한 소형 전자코 시스템의 구성도를 나타낸 것이다.

시스템은 CPU로서 Intel 80c196kc, 시스템 운영 프로그램의 저장을 위한 EPROM, 역전달 인공 신경망의 최적화된 가중치의 저장을 위한 EEPROM, 가스 농도치를 표시하기 위한 LCD, 흡입되는 공기나 가스 중에 포함된 습기 제거를 위한 필터, 공기나 가스의 흡입을 위한 펌프 및 PC로 구성된다. PC는 A/D 변환기를 통하여 센서 출력치를 읽어 들이고, D/A 변환기를 통하여 센서에 장착된 히터에 인가되는 전압을 제어하며,

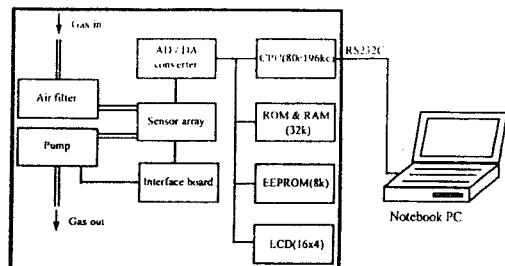


그림 3. 소형 전자코 시스템의 구성도

Fig. 3. Schematic diagram of the portable electronic nose system.

백 프로파게이션 인공 신경망의 입력층, 하든층 및 출력층 사이의 최적의 가중치를 학습시켜서 그 값을 RS232 통신을 통하여 전자코 시스템 내의 EEPROM에 다운 로딩하는데 사용되었다. 인공 신경망의 최적 가중치가 EEPROM에 저장된 후에는 전자코 시스템은 PC 없이도 가스를 인식할 수 있게 된다.

그림 4는 전자코 시스템의 동작 순서를 나타낸 것이다. 시스템의 전원이 인가되고 시스템의 초기화가 이루어지고 나면 CPU는 D/A 변환기를 통하여 센서 어레이에 장착된 각각의 히터에 일정 전압을 인가하고 A/D 변환기를 통하여 센서 출력값을 읽어 들이기 시작한다. 시스템 전면의 패널에 장착된 Stand-by Button이 눌러지면 흡입 펌프는 On되고 각 센서의 출력값의 안정도 여부가 판정된다. 센서 출력값이 안정된 것으로 판정되면 각 센서 저항의 평균값 (Rair) 이 계

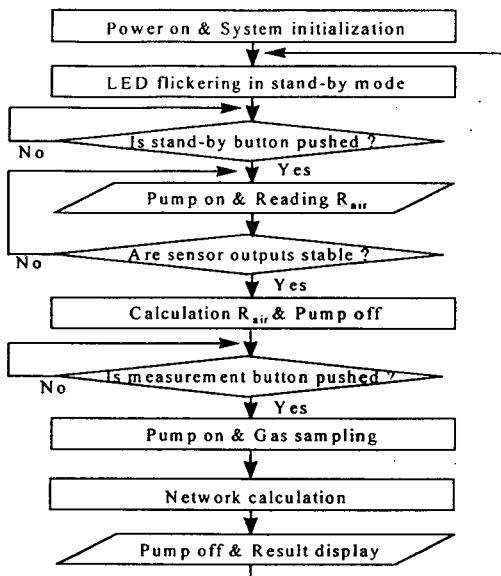


그림 4. 소형 전자코 시스템의 동작 순서

Fig. 4. Operation procedures of the portable electronic nose system.

산되고 펌프는 Off 된다. 이때 가스 샘플링용 Probe를 자동차의 머플러에 삽입한 다음 패널 상의 Measurement Button이 눌러지면 펌프가 On 되면서 7초간 가스 샘플링이 이루어 진다. 각 센서에서 측정된 감도값은 인공 신경망의 입력값으로 사용되고 결과값이 LCD 상에 표시된다. 신경망의 계산 시간은 1초 이내이다. 감도값  $S$ 는  $R_{gas}/R_{air}$ 로 정의된다. 여기서  $R_{air}$ 는 공기 중에서 각 센서 저항의 평균값이고  $R_{gas}$ 는 가스 분위기에서 센서 저항의 최소값이다. 가스 농도가 증가함에 따라  $S$ 는 1이하의 값으로 줄어든다. 측정 후 펌프는 Off 되고 다음 측정을 위해 Stand-by mode 상태로 되돌아간다. 센서신호가 안정화된 후 특정의 CO/HC 가스가 주입되고 나서 가스 인식이 이루어지는데 걸리는 시간은 약 8초 정도이지만 센서신호가 안정된 값으로 회복되는데 약 1분 정도 소요되므로 1 Cycle의 가스 인식이 이루어 지는데 걸리는 시간은 대략 70초 정도이다.

### III. 결과 및 고찰

그림 5는 26가지 CO/HC 가스 샘플에 대한 주성분 분석 결과를 나타낸 것이다.

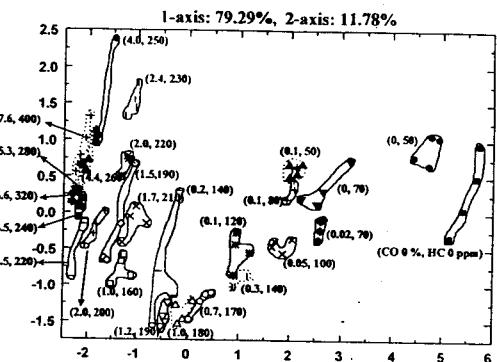


그림 5. 26가지 가스 샘플에 대한 주성분 분석 결과  
Fig. 5. Result of principal component analysis of the gas sensor array for 26 gas samples.

각 가스에 대해 4번 씩 측정한 감도값들이 주성분 분석의 입력 변수로 사용되었다. 그림에서  $(x, y)$ 의 값은  $\text{CO } x \%$ 와  $\text{HC } y \text{ ppm}$ 을 나타낸다. 주성분 분석은 3차원 이상의 다차원 데이터 분포에서 데이터 간의 분산이 가장 큰 방향으로 첫번째 차원(1-axis), 그 다음 큰 방향으로 두번째 차원(2-axis)을 형성하는 방식을 취해 분산의 크기 순으로 새로운 차원을 만들어서 정보의 손실을 최소화 시키면서 알기 쉬운 2차원이나 3 차원의 데이터 패턴으로 압축해 주는 통계처리 방법의 일종이다. 이때 1-axis과 2-axis를 포함한 각 차원은 서로 직교한다. 그림 5에서 1-axis (가로축)과 2-axis (세로축)의 % 값은 전체적인 패턴 분리에 대한 기여도를 나타낸다. 그림 상에서 1차원 축의 패턴 분리에 대한 기여도가 79.29%로서 2차원 축 11.78% 보다 훨씬 크기 때문에 1차원 축상에서 데이터 패턴이 멀리 떨어져 있을수록 패턴 분리가 용이함을 나타낸다. 그림에서 비록 데이터 패턴들이 시각적으로 완전히 떨어져 보이지는 않지만 CO/HC 가스 들 사이의 패턴들이 중첩되어 있지는 않다. 데이터 패턴들이 CO/HC 가스 농도의 증가와 더불어 점차로 원쪽으로 이동하는 양상을 보인다. 이러한 결과는 인공 신경망을 이용하여 26가지 가스 샘플들을 구별할 수 있는 가능성을 시사해 준다. 그림 6은 26가지의 CO/HC 가스를 인식하기 위해 사용된 6 unit의 입력층, 15 unit의 히든층 및 26 unit의 출력층의 3층 구조로 이루어진 인공 신경망의 구조를 나타낸 것으로서 역전달 알고리즘이 학습 규칙으로 적용되었다.

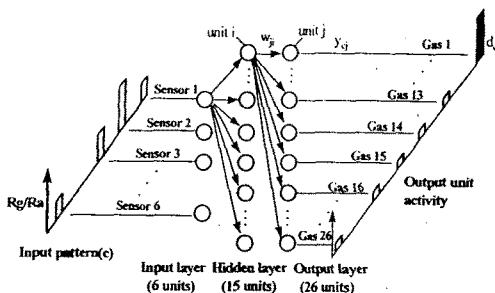


그림 6. 3층 구조의 인공 신경망

Fig. 6. The neural network having three-layer structure.

신경망의 각 unit은 입력층으로 부터 출력층으로 향하여 결합하고 있으며, 입력층에 있는 입력패턴  $c$ 를 입력한 시의 unit  $j$ 의 출력  $y_{cj}$ 는, unit  $j$ 에 결합하고 있는 다른 unit  $i$ 의 출력  $y_{ci}$ 와, unit  $i$ , unit  $j$  사이의 가중치  $w_{ji}$ 의 곱의 총합  $x_{cj}$ 를 구한 다음,  $x_{cj}$ 를 비선형 함수인 시그모이드 함수를 통하여 정해지도록 하였다.

$$x_{cj} = \sum_i w_{ji} y_{ci} \quad (1)$$

$$y_{cj} = 1/(1 + \exp(-x_{cj})) \quad (2)$$

식(1), (2)와 같은 계산을 모든 unit에 대해 행하고, 최종적으로 출력 패턴으로서 바람직한 패턴이 얻어지도록 가중치를 변화시키는 것을 학습이라고 한다. 패턴  $c$ 가 주어졌을 때의 unit  $j$ 의 실제의 출력치  $y_{cj}$ 와 원하는 출력치  $d_{cj}$ 와의 차이의 제곱을 2로 나눈 값을 에러값  $E_c$ 로 정의하여 사용하였다.

$$E_c = 1/2 \sum_j (y_{cj} - d_{cj})^2 \quad (3)$$

모든 패턴에 대하여 모든 unit에서 에러값  $E_c$ 가 최소가 되게 가중치  $w_{ji}$ 를 변경하기 위하여  $E$ 가 최소가 되도록 결합을 변경하였다.

$$E = 1/2 \sum_c \sum_j (y_{cj} - d_{cj})^2 \quad (4)$$

6개의 센서 신호가 신경망의 입력층으로 사용되었고 CO 0.0% / HC 0ppm에서 CO 7.6% / HC 400ppm 사이의 26가지 CO / HC 가스 샘플이 신경망의 출력층으로 사용되었으며 신경망은 최적의 출력값이 얻어질 수 있게 학습이 이루어졌다. 그림 7은 학습 횟수에 따른 신경망

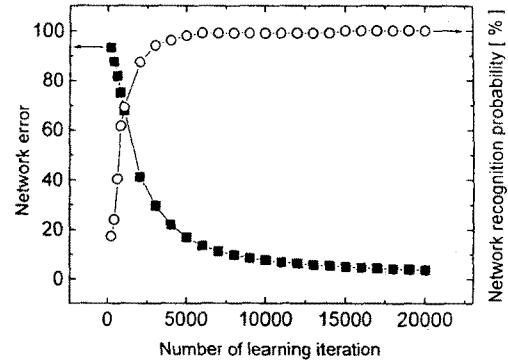


그림 7. 학습 횟수에 따른 신경망의 에러값 및 인식율  
Fig. 7. Network error and recognition probability according to the number of learning iteration.

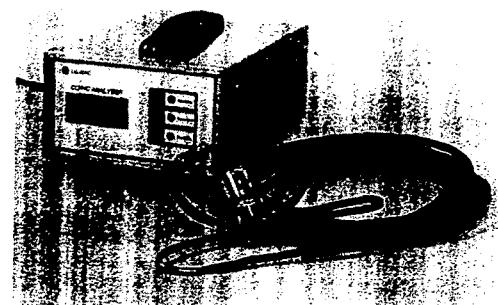


그림 8. 소형 전자코 사진

Fig. 8. Photograph of the portable electronic nose system.

의 에러값 및 인식율을 나타낸 것이다.

학습 횟수가 증가함에 따라 신경망의 에러값은 감소하고 인식율은 증가하는 양상을 보인다. 학습 횟수 5000번 부근에서 신경망의 인식율의 포화가 일어나기 시작하며 15000번 부터 인식율이 100%가 됨을 알 수 있다. 즉 학습 횟수 15000번 부근에서 신경망이 거의 최적화되기 시작함을 알 수 있으며 본 실험에서는 학습 횟수를 20000번으로 하여 얻은 입력층과 히든층, 히든층과 출력층 사이의 가중치를 가스 인식에 사용하였다. 26가지 CO / HC 가스 샘플에 대한 100%의 인식율은 본 실험의 소형 전자코 시스템이 적절한 감지 재료와 동작 조건의 선택에 의해 여러가지 응용에 효과적, 으로 적용될 수 있음을 보여주는 것이다. 소형 전자코 시스템의 사진을 그림 8에 나타냈다.

#### IV. 결 론

주성분 분석 및 역전달 인공 신경망의 패턴 인식 기법과 산화물 반도체 가스센서 어레이를 적용한 소형 전자코 시스템을 제작하여 그 특성을 평가하였다. 센서 어레이로서 Pd가 첨가된  $\text{WO}_3$ , Pt가 첨가된  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Pd}$ 가 첨가된  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Pd}$ 가 첨가된 다음 Pd 코팅층이 형성된  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 첨가된  $\text{ZnO}$  및  $\text{PdCl}_2$ 가 첨가된  $\text{SnO}_2$  등의 6가지 감지막을 사용하였다. 전자코 시스템의 하드웨어 구성으로서 Intel 80c196kc를 CPU로 사용하였으며, 시스템 운영 프로그램은 EPROM에 그리고 인공 신경망의 최적화된 가중치는 EEPROM에 저장되게 하고, 가스 농도의 결과치는 LCD로 표시되게 하였다. 응용으로서 26가지의 CO/HC 혼합 가스 농도 패턴에 대한 인식 실험으로부터 인식율 100%의 우수한 특성을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 본 실험의 소형 전자코 시스템이 적절한 감지 재료와 동작 조건의 선택에 의해 여러가지 응용에 효과적으로 적용될 수 있음을 보여주는 것이다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Persaud and G. Dodd, Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose, *Nature*, vol. 299, no. 23, pp. 352-355, 1982.
- [2] J. W. Gardner, Detection of vapors and odors from a multisensor array using pattern recognition, *Sensors and Actuators B*, vol. 4, pp. 109-115, 1991.
- [3] T. Nakamoto, H. Takagi, S. Utsumi and T. Moriizumi, Gas/odor identification by semiconductor gas sensor array and an analog artificial neural-network circuit, *Sensors and Actuators B*, vol. 8, pp. 181-186, 1992.
- [4] H. K. Hong, H. W. Shin, H. S. Park, D. H. Yun, C. H. Kwon, K. Lee, S. T. Kim and T. Moriizumi, Gas identification using micro gas sensor array and neural network pattern recognition, *Transducers95 / Eurosensors IX*, vol. 2, pp. 687-690, 1995.
- [5] H. K. Hong, H. W. Shin, H. S. Park, D. H. Yun, C. H. Kwon, K. Lee and T. Moriizumi, Electronic nose with micro gas sensor array, *Sensors and Actuators B*, vol. 35-36, pp. 338-341, 1996.
- [6] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, Monitoring of fish freshness using tin oxide sensors, *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, Kluwer Academic Publishers, pp. 257-272, 1992.
- [7] H. Nanto, K. Kondo, M. Habara, Y. Douguchi, R. I. Waite and H. Nakazumi, Identification of aroma from alcohols using a Japanese-lacquer-film-coated quartz resonator gas sensor in conjunction with pattern recognition analysis, *Sensors and Actuators B*, vol. 35-36, pp. 183-186, 1996.
- [8] H. V. Shurmer, J. W. Gardner and H. T. Chan, The application of discrimination techniques to alcohols and tabaccos using tin oxide sensors, *Sensors and Actuators*, vol. 18, pp. 361-371, 1989.
- [9] T. Nakamoto, S. Sasaki, A. Fukuda and T. Moriizumi, Selection method of sensing membranes in odor-sensing system, *Sensors and Materials*, vol. 4, no. 2, pp. 111-119, 1992.
- [10] C. H. Kwon, H. K. Hong, D. H. Yun, K. Lee, S. T. Kim, Y. H. Roh and B. H. Lee, "Thick film zinc-oxide gas sensor for the control of lean air-to-fuel ratio in domestic combustion systems," *Sensors and Actuators B*, vol. 25, no. 1-3, pp. 610-613, 1995.

---

 著者紹介
 

---



홍 행 기 (洪 壤 基)

1963년 4월 1일 생. 1989년 고려대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1991년 고려대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1991년~현재 LG종합기술원 선임연구원.



이 규 경 (李 圭 晶)

1959년 10월 16일 생. 1982년 성균관대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1984년 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1990년 미국 Georgia Institute of Technology 대학원 전기공학과 졸업(M.S.). 1990년~현재 LG종합기술원 책임연구원(가스센서 팀장).



권 철 한 (權 哲 漢)

1964년 11월 27일 생. 1987년 연세대학교 요업공학과 졸업(공학사). 1989년 연세대학교 대학원 요업공학과 졸업(공학석사). 1989년~현재 LG종합기술원 선임연구원.



김 인 수 (金 寅 株)

1974년 3월 18일 생. 1997년 고려대학교 전기공학과 졸업(공학사). 현재 고려대학교 대학원 전기공학과 석사과정.



윤 동 현 (尹 童 鍼)

1968년 9월 2일 생. 1991년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학사). 1993년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사). 1993년~현재 LG종합기술원 선임연구원.



성 영 권 (成 英 權)

1933년 1월 18일 생. 1956년 오사카공업대 전기공학과 졸업(공학사). 1961년 오사카대 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1964년 오사카대 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 현재 고려대학교 전기공학과 교수.



김 승 렘 (金 承 烈)

1967년 6월 16일 생. 1990년 연세대학교 화학공학과 졸업(공학사). 1992년 한국과학기술원 화학공학과 졸업(공학석사). 1996년 한국과학기술원 화학공학과 졸업(공학박사). 1996년~현재 LG종합기술원 선임연구원.