

생선의 신선도 측정을 위한 반도체 센서

박 성 현 · 권 태 하*

부산수산대학교 대학원 · *부산수산대학교

(1993년 10월 3일 접수)

Semiconductor Sensor for Detecting Freshness of Sea Foods

Sung - Hyun BAK and Tae - Ha KWON*

Graduate school, National Fisheries University of Pusan

*National Fisheries University of Pusan

(Received October 3, 1993)

The trimethylamine-sensing characteristics of ZnO based thin film semiconductors and the sensitivity enhancement by sputtering conditions have been investigated to develop a new type sensor for detecting fish freshness. The sensor fabricated with a $300nm$ of ZnO thin film with $4 wt \% Al_2O_3$ and $1 wt \% TiO_2$ exhibited the highest sensitivity of 155 at $300^\circ C$ of working temperature and to the $240 ppm$ TMA gas. Deposition of ZnO thin film using a RF magnetron sputter was carried out at a pressure of 10^{-2} Torr in pure oxygen gas with an RF power of $100W$. The sensor exhibited a large response to the actual gases produced by a mackerel at an early stage of decomposition.

1. 서 론

식품의 신선도 검출은 식품화학, 식품가공, 식품기술과 같은 식품산업분야에서는 중요한 일이다. 그래서 생선가공 산업에서는 생선의 형태를 파괴하지 않고 이의 신선도를 신속히 측정할 수 있는 기술의 개발이 필요하다. 현재 널리 사용되는 생선의 신선도 측정방법에서는 생선의 조직에 들어있는 adenosine triphosphate 성분들을 분해해서 이의 산물을 측정하기 때문에 많은 시간과 노력이 요구된다. 이를 해결하기 위한 방법은 생선이 부패할 때 방출되는 주된 가스중의 하나인 TMA (trimethylamine)를 검지해서 신선도를 알아내는 것이다. 이를 위해서는 가스의 흡착에

따라서 저항율이 변화하는 반도체 센서가 적합하며, 이의 재료로는 ZnO 나 TiO_2 가 주로 사용되고 있다^{1~8)}.

Nanto등⁸⁾은 ZnO 에 Al_2O_3 가 무게비로 5% 첨가된 박막을 sputtering방법으로 유리기관 위에 성장시켜서 센서를 만들었으며, 이것은 $350^\circ C$ 의 동작온도와 $300ppm$ 의 TMA 농도에서 55정도의 감도를 나타낸다는 것을 발표하였다. Egashira등⁵⁾은 TiO_2 에 Ru 를 무게비로 0.5% 첨가해서 알루미늄이나 관의 표면에 도포해서 만든 후막형 센서가 $300ppm$ 의 TMA 농도에서 감도가 450정도라는 것을 발표하였다. 이때 센서의 동작온도를 $550^\circ C$ 로 하였다. 그러나 전자는 저항율이 $10^{-2} \sim 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 로 상당히 낮고, 후자는 저항율에 관한 언급은

없고 사용온도가 비교적 높아서 실제 사용상의 어려움이 예상된다.

본 연구에서는 실용상에 적합한 저항값을 가지고 있고, 안정된 고감도의 센서를 개발하기 위해서 첨가물의 조성비, 박막의 성장조건, 열처리 등에 관한 영향을 조사하였다. **ZnO**를 기본물질로 하고 여기에 첨가하는 Al_2O_3 및 TiO_2 의 조성비를 변화시키면서 센서를 위한 **ZnO** 박막을 RF 마그네트론 스파터(magnetron sputter)를 이용해서 성장시켰다. 이때 분위기 가스로 사용한 산소와 알곤의 혼합비율을 변화시켰다. 이렇게 성장시킨 박막으로 센서를 만들어서 이 센서의 첨가물의 조성비, 동작온도, 가스의 농도 등에 대한 감도를 조사하였으며, 생선의 시간경과에 따른 감도 및 저항율의 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 센서의 제작

센서에서 가스와의 반응부분인 **ZnO**박막을 성장시키기 위해서 순도가 99.99%인 **ZnO**분말을 기본물질로 사용해서 센서의 박막성장에 필요한 타겟(target)를 만들었다. 이것들은 **ZnO** 만으로 만든 것과 **ZnO**를 무게비로 95%로 고정하고 여기에 첨가물인 Al_2O_3 와 TiO_2 를 무게비로 5 : 0, 4 : 1, 1 : 4, 0 : 5 넣어서 만든 5개이다. 첨가한 Al_2O_3 와 TiO_2 분말의 순도는 99%였다. 3종류의 산화물 분말을 300°C에서 1시간 건조시킨 후, 전체 무게가 50g 정도가 되도록 위와 같은 비율로 칭량하여 마노유발에서 1시간정도 혼합 분쇄하고 950°C의 공기 중에서 10시간 가소한 다음, 또 1시간 정도 혼합 분쇄한 후, 650 kg/cm²로 압축하여 원판 형태로 성형하였다. 이것을 1000°C의 공기 중에서 5시간 소결하여 직경이 2인치이고 두께가 6mm 정도인 박막 성장용 타겟을 만들었다.

제작한 타겟과 RF 마그네트론 스파터를 이용해서 1000°C에서 30분 정도 건조시킨 크기가 10×5×1mm인 용융석영 기판 위에 **ZnO** 박막을

성장시켰다. **ZnO** 박막의 성장조건은 표1과 같다. sputtering방법에서는 진공 chamber내에서 타겟과 박막성장용 기판이 서로 마주보도록 위치(on axis) 시키는 것과 서로 수직이 되도록 위치(off axis)시켜서 박막을 성장시킬 수 있다. 기판과 타겟이 마주보도록 위치시켜서 성장시킨 **ZnO** 박막과 수직으로 위치시켜서 성장시킨 것을 비교해 보면, 마주보도록 위치시킨 것이 성장속도는 1.5배 정도로 크게 나타났지만 저항율이나 감도면에 있어서는 별로 차이가 없었다. 따라서 본 연구에서는 기판과 타겟이 서로 마주보도록 위치시켜서 박막을 성장 시켰다. 두 경우 모두 타겟과 기판과의 간격은 4cm가 되도록 하였다. 기판의 온도는 할로겐 램프와 CA(chromel-alumel) 열전대를 이용해서 250°C로 유지시켰다. 성장된 **ZnO** 막의 두께는 300~400nm 정도가 되도록 하였다.

성장된 **ZnO**막 위에 전극을 만들기 위해서 **Au**를 진공증착 하였다. 전극은 센서의 반응부분이 길이가 10mm, 폭이 1mm가 되도록 남겨두고 길이 방향으로 양변에 **Au**를 0.5μm 정도의 두께로 증착하였다. 이때 기판을 200°C로 가열하여 **Au**의 부착이 좋도록 하였다. 그렇게 한 다음 실온용 **Ag** 접착제를 이용해서 금속선을 부착하여 센서를 제작 하였다.

Table 1. Sputtering conditions for ZnO thin films.

RF power	: 100W
Substrate	: quartz(10×5×1mm)
Substrate temp.	: 250°C
Base vacuum	: 1×10 ⁻⁶ Torr 1×10 ⁻⁵ Torr(250°C)
Gas pressure	: 10m Torr Ar : O ₂ (1 : 0, 0 : 1, 1 : 1)
Deposition rate	: 100Å~130Å/min
Cooling	: natural cooling

2.2 측 정

면적이 250×250mm인 10리터 용량의 용기를

만들어서, 그 중앙에 $15 \times 50 \times 3\text{mm}$ 의 알루미늄 가열판을 밑면에서 100mm 간격을 두고 고정시키고 가열판 위에 센서를 위치시켰다. 가열판을 가열해서 센서의 동작온도를 조절하였으며, 센서의 동작온도는 CA 열전대를 이용해서 검지하였다. 용기내에 시료가스를 주입해서 이것이 평형농도에 도달한 후 일렉트로 미터를 이용해서 전기저항값을 측정하였다. 생선의 종류로는 고등어를 이용하였다.

센서의 감도는 공기 중에서의 전기저항값(R_a)에 대한 시료가스 중의 전기저항값(R_g)의 비(R_a/R_g)로 하였다.

3. 결과 및 고찰

반도체 가스 센서의 동작원리는 아직 잘 알려지지 않았지만 일반적으로 반도체의 표면 전도도가 대기 중의 산소의 흡착이나 이미 흡착된 산소와 가스의 연속적인 반응으로 현저히 변화될 수 있다. 센서의 온도가 상승하면 대기중의 산소의 흡착이 일어나며 이것은 전자를 받아들리게 되고, 환원 가스가 흡착되면 이것은 전자를 내어놓고 양이온으로 된다. ZnO와 같은 n형의 반도체에서는 산화 또는 환원 과정에 의해서 전기전도에 기여하는 전자의 농도나 이동도가 변화될 수 있다. ZnO를 이용한 센서는 산화가스에 노출되면 전기저항이 증가한다. 공기 중의 사용온도에서는 대기 중의 산소가 센서의 박막표면과 입자경계에서 흡착되어, 산소는 전자를 받아들여 O_2^- , O^- , O^{2-} 으로 된다. 결국 이것은 캐리어의 농도나 이동도를 감소시켜 센서의 전기저항을 증가시킨다⁹⁻¹⁰⁾. 따라서 반도체 센서에서는 가스와 반응부분의 조성비와 성장조건 및 열처리 등에 의해서 감도의 차이 및 반응가스가 결정된다.

그림 1은 TMA농도를 240ppm로 하고 센서의 동작온도를 200~400°C의 범위에서 변화시키면서 센서의 반응부분인 ZnO 박막의 조성에 따른 감도를 나타낸 것이다. ZnO 박막의 성장 분위기는 산소만을 이용했으며, 성장된 박막은 별도의

열처리를 하지 않았다. 모든 센서는 TMA에 노출됨에 따라 저항값이 감소하는 것으로 나타났으며, 감도는 2보다 크게 나타났다. TMA에 대한 감도나 동작온도에 대한 최대의 감도는 센서의 조성비에 따라 센서의 표면에 TMA와 화학적으로 흡착된 산소와 다른 반응을 가진다는 것을 의미한다. ZnO, Al_2O_3 및 TiO_2 를 무게비로 95%, 4% 및 1%로 조성해서 만든 센서의 감도는 200°C에서 300°C 동작온도 범위에서 직선적으로 증가하여 최대값인 155에 도달하고, 300°C이상으로 온도가 높아지면 감도는 감소하여 350°C이상에서 130정도를 나타냈다. ZnO만으로 만들어진 센서는 300°C의 동작온도에서 최대감도가 85정도이며, ZnO와 Al_2O_3 를 무게비로 95%와 5%로 해서 만든 센서의 감도는 같은 동작온도에서 100정도이며, 350°C의 동작온도에서 130정도의 최대감도를 나타내고 그 이상의 온도에서는 감도가 낮아

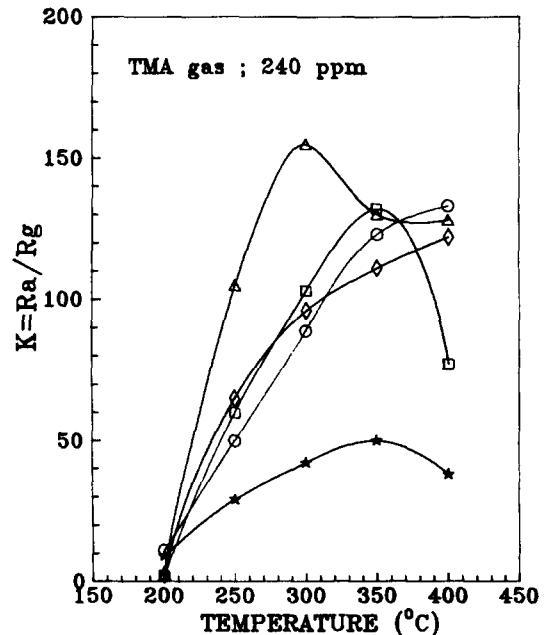


Fig. 1. Temperature dependence of the sensitivity of ZnO film based sensors at 240ppm TMA. \triangle , ZnO + Al_2O_3 (4wt%) + TiO_2 (1wt%); \circ , ZnO; \square , ZnO + Al_2O_3 (5wt%); \diamond , ZnO + Al_2O_3 (1wt%) + TiO_2 (4wt%); \star , ZnO + TiO_2 (5wt%).

졌다. 센서의 감도는 ZnO 와 Al_2O_3 및 TiO_2 를 무게비로 95%와 4% 및 1%로 조성하여 성장시킨 박막으로 만든 것이 동작온도 $300^\circ C$ 에서 가장 높게 나타났다.

그림 2는 센서의 동작온도를 $300^\circ C$ 로 하고 TMA 농도를 변화시키면서 ZnO 박막의 조성비에 따른 감도를 나타낸 것이다. 센서의 모든 조성비에 대해서 $10ppm$ 의 농도에서 2이상의 감도를 나타냈다. ZnO , Al_2O_3 및 TiO_2 가 무게비로 95%, 4% 및 1%의 조성비를 가진 ZnO 박막으로 만들어진 센서는 $240ppm$ 의 TMA 농도에서 155의 감도를 나타냈으며 직선성도 좋게 나타났다. ZnO 만으로 만든 센서와 ZnO 와 Al_2O_3 를 무게비로 95%와 5%로 조성해서 만든 센서는 $80ppm$ 까지는 70정도의 감도로 직선성이 좋게 나타났으나, 그 이상의 농도에서는 포화되는 경향을 나타냈

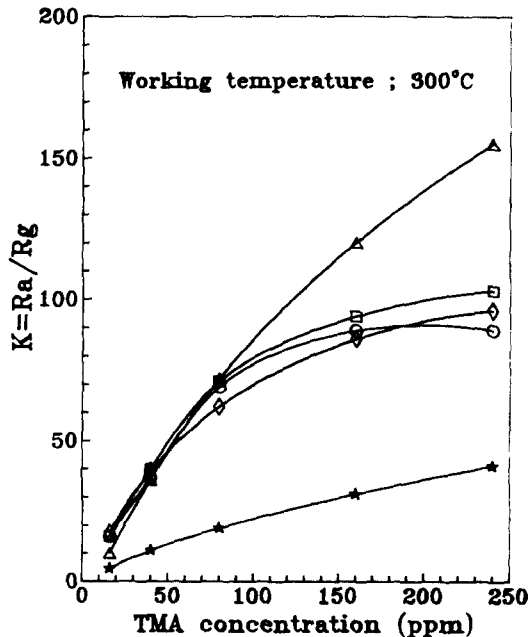


Fig. 2. TMA concentration dependence of the sensitivity of ZnO film based sensors at the working temperature of $300^\circ C$. \triangle , $ZnO + Al_2O_3(4wt\%) + TiO_2(1wt\%)$; \circ , ZnO ; \square , $ZnO + Al_2O_3(5wt\%)$; \diamond , $ZnO + Al_2O_3(1wt\%) + TiO_2(4wt\%)$; \star , $ZnO + TiO_2(5wt\%)$.

다. ZnO 에 TiO_2 를 무게비로 5% 첨가된 박막을 이용한 센서는 직선성은 좋으나, $240ppm$ 의 TMA 가스농도에서 감도가 40정도로 비교적 좋지 않았다.

Nanto등은 ZnO 와 Al_2O_3 를 무게비로 95%와 5%로 해서 만든 센서가 동작온도 $350^\circ C$ 와 TMA 농도 $300ppm$ 에서 55정도의 감도를 나타낸다고 보고하였다. 이값은 본 연구에서 같은 조성비로 만든 센서의 감도의 절반 정도로 낮은데, 이것은 박막의 성장조건에 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 3은 센서의 반응부분인 ZnO 박막을 성장시킬때 sputtering 분위기를 변화시켜서 성장시킨 박막을 이용해서 만든 센서의 동작온도에 따른 특성을 나타낸 것이다. ZnO 와 Al_2O_3 및 TiO_2 를 무게비로 95%와 4% 및 1%로 조성한 센서에서, 산소만의 분위기에 성장시킨 박막으로 만든 센서

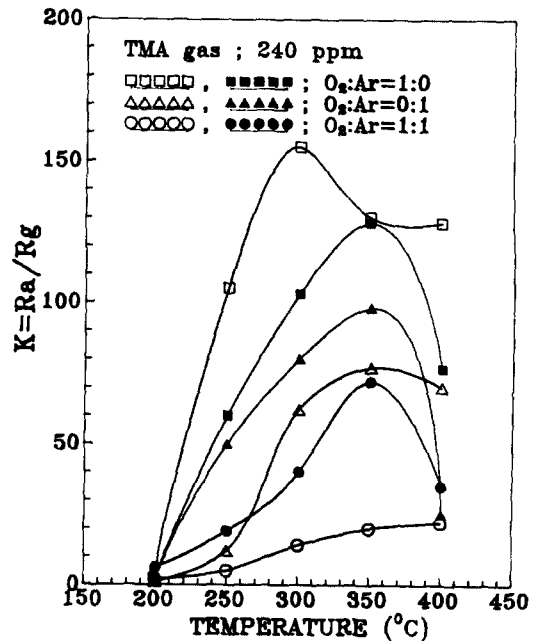


Fig. 3. Temperature dependence of the sensitivity of sensors with ZnO based film grown in the various gas atmosphere. \square , \triangle , \circ , $ZnO + Al_2O_3(4wt\%) + TiO_2(1wt\%)$; \blacksquare , \blacktriangle , \bullet , $ZnO + Al_2O_3(5wt\%)$.

는 동작온도 300°C에서 최대감도가 155정도였다. 알콘만의 분위기에서 성장시킨 것으로 만든 센서는 같은 온도에서 75정도의 최대 감도를 나타냈으며, 산소와 알콘을 같은 비율로 넣은 분위기에서 성장시킨 박막으로 만든 센서는 동작온도 400°C에서 25정도의 최대 감도를 나타냈다. ZnO와 Al₂O₃를 무게비로 95%와 5%의 조성으로 만든 센서의 경우에도, 산소만의 분위기에서 성장시킨 박막을 이용한 센서의 최대감도는 동작온도 350°C에서 125정도로 나타났다. 알콘만의 분위기에서 성장시킨 것을 이용한 센서는 같은 온도에서 최대 감도 95정도를 나타냈으며, 산소와 알콘을 같은 비율에서 성장시킨 것을 이용한 것은 같은 온도에서 70정도의 최대 감도를 나타냈다. 따라서 가스와의 반응 부분인 박막의 성장 분위기는 산소만으로 한 것이 가장 좋은 것으로 나타났다.

그림 4는 ZnO와 Al₂O₃ 및 TiO₂를 무게비로 95%와 4% 및 1%로 조성한 박막과, ZnO와 Al₂O₃를 무게비로 95%와 5%로 조성한 박막을 산소만의 분위기에서 성장시키고, 이 박막을 400°C의 질소 분위기에서 1시간 열처리하여 센서를 만들고, 이의 특성을 나타낸 것이다. 이것은 열처리 하지 않은 그림 3의 결과 보다 감도가 떨어지는 것으로 나타났다.

sputtering 방법으로 성장시킨 ZnO 박막의 저항율은 성장조건에 크게 의존하며, 순수한 알콘 분위기에서 성장시킨 ZnO 박막의 저항율은 10⁻²~10⁻⁴Ω·cm이나, 400°C의 진공중에서나 불활성가스 분위기에서 열처리 하면 이것의 저항율이 1~3 order정도 커지는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 본 연구에서는 ZnO 박막을 산소분위기에서 성장시켰으며 이의 저항율이 열처리 없이도 10¹Ω·cm 정도의 값을 나타내었다. 이것을 400°C의 질소 분위기에서 1시간 열처리한 결과 저항율은 전반적으로 5~10배 정도 증가하였다.

그림 1, 그림 2 및 그림 3에서 센서를 위한 박막의 조성비는 ZnO, Al₂O₃ 및 TiO₂가 무게비로 95%, 4% 및 1%일 때가 가장 적당하며, 이의 박막은 산소만의 분위기에서 성장시키고, 열처리하는

하지 않는 것이 좋다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 센서 박막의 구성물질과 조성비가 센서의 감도에 크게 영향을 미치고, 박막의 성장 분위기 및 열처리 등의 박막의 성장조건도 센서의 특성에 중요하게 작용하며, 센서의 동작온도를 일정하게 유지시키는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다. 위의 조건들을 이용해서 만든 센서는 동작온도 300°C에서 최대 감도 155를 나타내므로 이 센서를 이용해서 다음의 몇가지 특성들을 조사한다.

그림 5는 제작한 센서의 TMA 가스 농도에 대한 동작온도 변화에 따른 감도를 나타낸 것이다. 4가지 농도에 대해서 최적의 동작온도는 300°C였으며, 이 온도까지는 직선성이 좋게 나타났으나, 350°C이상의 동작온도에서는 감도가 포화되는 경향을 나타냈다.

TMA 가스 농도 80ppm까지는 ppm당 감도가

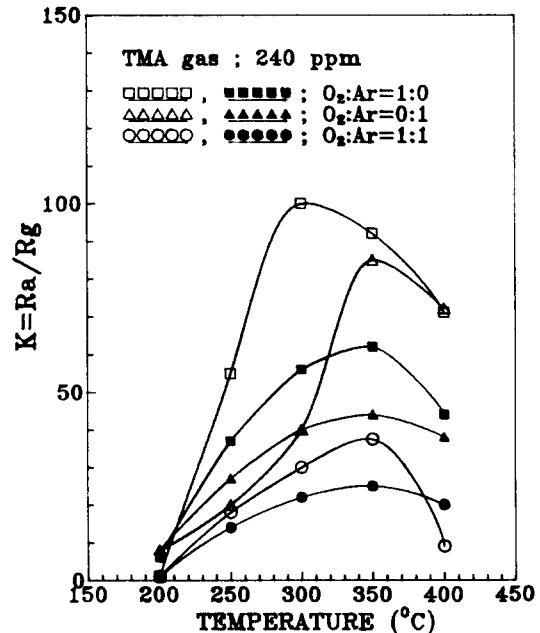


Fig. 4. Temperature dependence of the sensitivity of sensors with ZnO based film grown in the oxygen gas atmosphere. The ZnO films were annealed in N₂ gas at 400°C for an hour. □, △, ○, ZnO+Al₂O₃ (4wt%)+TiO₂(1wt%); ■, ▲, ●, ZnO+Al₂O₃(5wt%).

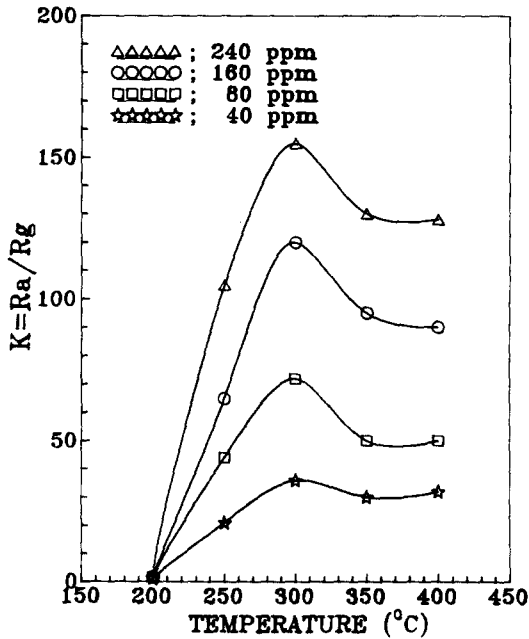


Fig. 5. Temperature dependence of the sensitivity of the $ZnO+Al_2O_3(4wt\%)+TiO_2(1wt\%)$ sensor as a function of TMA concentration.

0.88정도로 나타났으며 160ppm 이상에서는 0.66이하로 나타났는데, 이것은 이 센서가 낮은 농도에서 더 민감하게 동작한다는 것을 의미한다.

그림 6은 여러가지 가스 종류에 따른 감도를 나타냈다. TMA 가스에 대한 센서의 감도는 크게 나타났으나 C_2H_5OH , CO등에 대해서는 거의 반응을 나타내지 않으며, CH_3COCH_3 에서는 50ppm 정도에서 감도가 15정도로 나타냈으나, 그 이상의 농도에서 포화 값을 나타냈다. 이 결과만으로는 이 센서가 TMA 가스 센서로 적합한 것으로 보인다. 그러나 CH_3COCH_3 에 대한 반응을 감안한다면 이와 비슷한 더 많은 종류의 가스 시료에 대해서도 조사해볼 필요가 있는 것으로 보인다.

그림 7은 실온에서 방치한 고등어의 시간경과에 따른 감도의 변화와 저항값의 변화를 나타낸 것이다. 고등어를 측정 용기에 넣을 시점에서 센서의 초기 저항값은 $500k\Omega$ 정도였으며, 24시간 후에는 $14k\Omega$ 정도로 감소되었다. 이것은 감도로

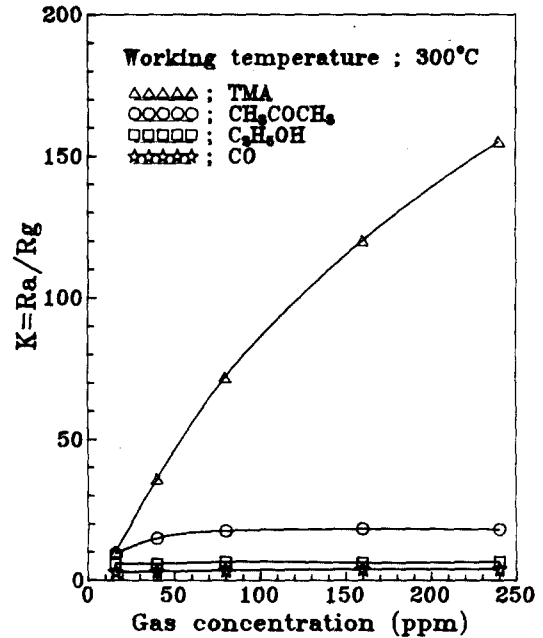


Fig. 6. Gas concentration dependence of the sensitivity of $ZnO+Al_2O_3(4wt\%)+TiO_2(1wt\%)$ sensor in the various gases.

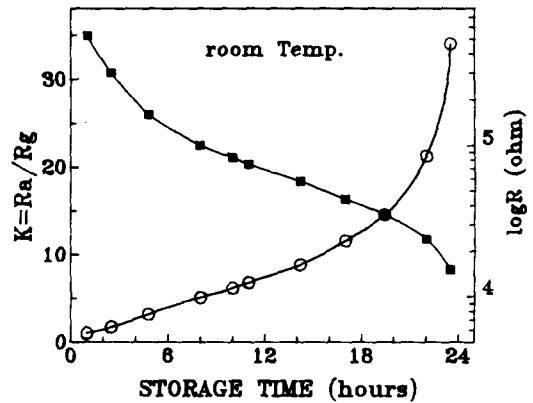


Fig. 7. Variations of sensitivity of mackerel and of the resistance of the $ZnO+Al_2O_3(4wt\%)+TiO_2(1wt\%)$ sensor with storage time at room temperature.

는 35정도가 되며, TMA 가스 농도로 계산하면 40ppm 정도가 된다. 고등어가 부패하는 과정에서 방출되는 TMA가스는 이의 크기에 의해서 결정되고 농도는 주위의 공간에 의해서 결정될 것이므로

이 값을 정확한 것이라 할 수는 없다. 그러나 제작한 센서는 고등어의 시료에서 양호하게 동작하므로 생선의 신선도를 측정하는데 이용될 수 있을 것으로 생각된다. 이를 위해서는 생선에서 방출되는 *TMA* 가스농도를 결정할 수 있는 자료를 만들어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

생선의 신선도를 측정하기 위한 고감도의 반도체 센서를 개발하기 위해서 센서물질의 종류 및 조성비, 센서를 만들기 위한 박막의 성장 분위기, 열처리 영향 및 동작온도 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 센서 박막의 조성비는 *ZnO*와 *Al₂O₃* 및 *TiO₂*가 무게비로 95%와 4% 및 1%로 하는 것이 적당하다.

(2) 박막을 성장시킬때 sputtering 분위기는 산소만으로 하는 것이 좋다.

(3) 열처리를 하면 저항율은 5~10배 증가하지만 열처리를 하지 않는 것이 감도가 좋다.

(4) 센서의 동작온도는 300°C가 적당하다.

제작한 센서는 300°C의 동작온도와 240ppm의 *TMA* 가스 농도에서 155정도의 감도를 나타냈다. 이 센서로 실제 고등어의 시간경과에 따른 감도를 조사해본 결과 양호한 반응을 나타냈다.

참고문헌

- 1) N. Yamazoe, Y.Kurokawa and T.Seiyama(1983) : Effects of additives on semiconductor gas sensors, Sensors and Actuators, Vol.4, 283 - 289.
- 2) B.Bott, T.A.Jones and B.Mann(1984) : The detection and measurement of CO using ZnO single crystals, Sensors and Actuators, Vol. 5, 65 - 73.
- 3) H.Nanto, T.Minami and S.Takata (1986) : Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity, J.Appl. Phys., 60(2), 482 - 484.
- 4) Y.Shimizu, Y.Takao and M.Egashira (1988) : Detection of freshness of fish by a semiconductive Ru/TiO₂ sensor, J. Electrochem. Soc., 2539 - 2540.
- 5) M.Egashira, Y.Shimizu and Y.Takao (1990) : Trimethylamine sensor based on semiconductive metal oxides for detection of fish freshness, Sensors and Actuators, Vol.B1, 108 - 112.
- 6) H.Nanto, H.Sokooshi, T.Kawai and T.Usuda(1992) : Zinc oxide thin-film trimethylamine sensor with high sensitivity and excellent selectivity, J.Mater. Sci. Lett., Vol.11, 235 - 237.
- 7) H.Nanto, H.Sokooshi and T.Kawai (1993) : Aluminum-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting freshness of sea foods, Sensors and Actuators B, Vol.13 - 14, 715 - 717.
- 8) T.Yamazaki, S.Wada, T.Noma, and T.Suzuki(1993) : Gas-sensing properties of ultrathin zinc oxide films, Sensors and Actuators B, Vol.13 - 14, 594 - 595.
- 9) J.Watson(1984) : The tin oxide gas sensor and its applications, Sensors and Actuators, Vol.5, 29 - 42.
- 10) S.R.Morrison(1987) : Selectivity in semiconductor gas sensors, Sensors and Actuators, Vol.12, 425 - 440.
- 11) T.Minami, H.Nanto, S.Shooji and S.Takada(1984) : The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by R. F. magnetron sputtering, Thin Solid Films, Vol.111, 167 - 174.