

Spiroxazine유도체의 분자 광스위칭을 이용한 능동형 평판 광도파로 자외선센서

옥경식, 김시홍, 김성훈*, 김응수**, 고평락***, 강신원***
경북대학교 센서공학과, *경북대학교 염색공학과,
부산외국어대학교 전자공학과, *경북대학교센서기술연구소

Active Planar Optical Waveguide UV Sensor Based on the Molecular Photo-Switching of Spiroxazine Derivative

Kyeong-Sik Ock, Si-Hong Kim, Sung-Hun Kim*,
Eung-Soo Kim**, Kwang-Nak Koh***, and Shin-Won Kang***

Dept. of Sensor Eng., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
*Dept. of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
**Dept. of Electronics Eng., Pusan University of Foreign Studies, Pusan 608-738, Korea
***Sensor Technology Research Center, Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea

Abstract

UV Sensor is widely used for various fields with the study on UV detector and UV related researches. Also due to the recent increasing of UV radiation by ozone depletion enforces the development of techniques on efficient UV detection. Thus, in our study, we proposed novel UV sensor using photochromic molecular device that has good UV sensitivity and easiness to manufacturing, and low cost. Furthermore, this molecular device is useful for the construction of a thin film active waveguide type device that has excellent sensitivity and feasibility to miniaturization.

1. 서론

자외선 센서는 인공위성을 이용하여 대기권내의 비행선을 탐지하거나 천체관측¹⁾, 대기 관측을 목적으로 하는 우주항공분야²⁾, 오존층 변화에 의한 자외선복사를 관측하는 기상 관측분야³⁾, 정수처리시설의 오존량 감시와 같은 환경분야⁴⁾등과 같이 다양한 응용범위에 대한 적용을 목적으로 연구되어지고 있다. 특히 최근 오존층의 감소에 의한 자외선복사의 증가추세⁵⁾로 인하여 여러 국가에서 자외선 예보시스템을 도입⁶⁾하고 있고 이와 관련하여 자외선에 의한 피부암 유발, 광노화와 같은 생체효과, 농작물의 피해에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 따라서 자외선의 효율적인 감지기술에 대한 연구가 필수적으로 요청되어지고 있는 실정이다.

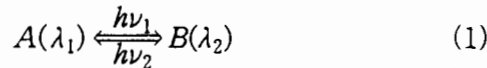
종래의 자외선 감지기는 주로 광다이오드나 광전자증배관과 같은 광전자방출형 감지기 (photoelectric emission detectors), CCD와 같은 고체형 감지기 (solid state detectors) 등

으로서 열적, 화학적안정성을 가지는 무기재료로 만들어지고 있는 반면⁷⁾ 제작 공정이 복잡할 뿐만 아니라 이로 인한 부대 장비의 추가 요구로 인해 많은 비용이 들고, 가시광영역에서 근적외선 영역에 까지 감응하므로 자외선만에 대한 선택성에 한계가 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 광변색성 유기재료를 이용한 감지기법이 시도되고 있지만 기존의 반도체소자와 같이 집적화나 소형화는 아직 이루어지지 않고 있으므로 좀더 휴대가 간편하며 부대장비를 줄여 제작비용이 적게 드는 유기계 자외선 감지소자에 대한 관심이 집중되고 있다.

따라서 본 연구에서는 위와 같은 요구를 배경으로하여 외부 자외선에 의한 감지부의 발색변화를 감지하여 자외선량을 알아낼 수 있는 광기능성 분자소자와 능동형 광도파로를 결합하여 박막화, 집적화 및 소형화를 이루고자한다. 또한 이 소자는 자외선에 의한 발색변화 (가시광 흡수) 가 직접 전송광의 전송로에서 이루어지므로 광도파층 (전송광)의 흡수가 정량적으로 비례하므로 감도에 있어서 보다 우수한 특성을 가질 수가 있으며 기존의 무기재료계열의 자외선 센서에 비해 제작이 수월하고 뛰어난 가공성등의 장점을 가지고 있다.

2. 자외선 감지구조

광변색성 (photochromism) 은 다음 식 (1)과 같이 외부로부터 물질 A에 광자극을 부여할 경우 흡수파장이 다른 새로운 물질 B로 변화하고 B가 다시 다른 파장의 광이나 열에 의해 처음 A의 상태로 되돌아 오는 광가역 반응 (photoreversible reaction) 을 말한다.



여기에서 $h\nu_1$ 는 λ_1 에서 흡수대를 갖는 A를 λ_2 에서 흡수를 갖는 B로 변환시키는 activating radiation을 나타낸다. 이러한 기능성을 갖는 분자들중에서 spiroxazine류의 화합물은 spiropyran과 함께 이온개열에 의한 광변색성을 나타내는 대표적인 화합물로 잘 알려져 있고 그 구조식은 다음 그림 1과 같이 중앙의 스피로(spiro)탄소를 중심으로 양쪽 2개의 환이 서로 직교하고 있으며 특정 파장 (주로 자외선) 의 광에 의해 고리의 개폐가 일어날 수 있으며 그 결과 발색현상을 나타내게 된다. 특히 spiroxazine류는 내광성이 우수할 뿐만 아니라 빠른 응답특성을 가지는 것으로 알려져 있다⁸⁻⁹⁾.

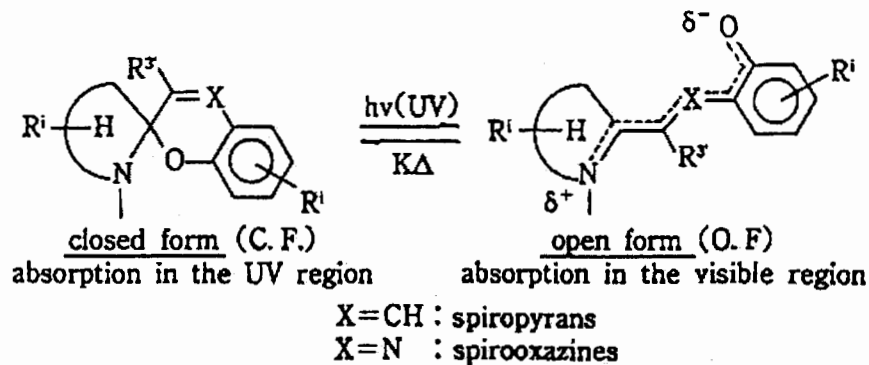


그림 1. 스피로피란 (spiropyran) 과 스피로옥사진 (spiroxazine) 의 광변색성

이처럼 자외선영역의 광을 흡수하여 고리가 열리면서 광변색성을 보이는 spiroxazine류의 우수한 광 선택성을 이용하여 자외선센서로 발전시키기 위해서는 자외선에 의한 spiroxazine류 화합물의 광변색을 정밀하게 감지하는 구조가 필요하다. 이러한 광변색에 의한 변화를 정밀하게 측정하기 위해서 본 연구에서는 감지부가 직접 도파로로서 작용하여 소산파에 의해 우수한 감응성을 보이는 능동형 광도파로를 이용할 경우 그 감지효율이 극대화될 수 있으리라는 점에 착안하였다.¹⁰⁾

능동형 광 도파로는 보통 가시광 영역의 광을 도파로 내로 도파시키는데 도파로 자체가 감지부로 작용하기 때문에 광변색에 의한 흡수스펙트럼의 변화가 도파광의 흡광도의 변화로 이어져 결과적으로 도파광의 광강도의 변화로서 나타난다. 이러한 구조를 이용하여 자외선을 감지하기 위해서는 능동형 광도파로의 core영역에 spiroxazine류와 같은 광변색성 분자를 주입시켜 자외선의 강도의 변화에 대한 광변색성분자의 변색정도 즉, 광변색성분자의 흡광도의 변화를 감지하면 된다.

능동형 광도파로형 자외선센서의 감도는 다음 식 (2)와 같이 자외선의 강도가 입력 원으로 작용하고 도파광의 강도가 출력으로 나타나므로 이 두 값의 비로 주어질 수 있다.

$$S = \frac{\Delta I_{Visible}}{\Delta I_{UV}} \quad (2)$$

3. 실험 및 측정

3.1. Spiroxazine의 기본특성 측정

능동형 광 도파로 구조의 자외선센서의 중심부는 도파로 core영역의 spiroxazine분자소자이다. 따라서 감도가 우수한 자외선센서를 개발하기 위해서는 무엇보다 spiroxazine분자의 용액상의 특성을 정확하게 조사하여야 하며 이를 바탕으로 적합한 광도파로 구조와 spiroxazine의 지지체를 선정해야한다.

Spiroxazine의 용액상태에서의 특성을 측정하기 위해서 아래 그림과 같이 일반적인 single beam UV-VIS 분광기 구조의 샘플투입구를 변형하였으며 자외선의 조사에 대한 spiroxazine의 변색정도를 측정하기 위하여 가시광 영역의 광경로에 수직하게 자외선을 조사할 수 있도록 분광기의 구조를 개조하여 측정하였다.(그림 2)

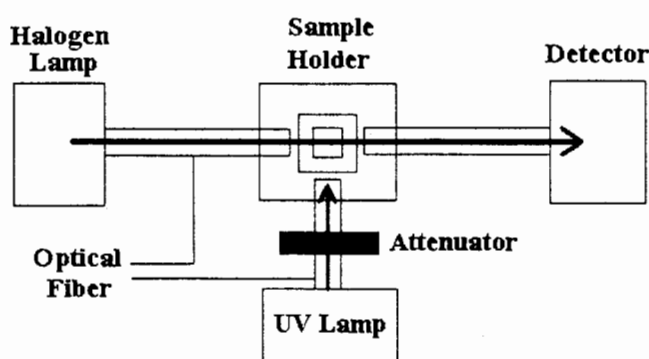


그림 2. spiroxazine의 특성 측정 장치도

자외선발생기는 고압수은등(UV-Spot Cure : 365 nm Peak)을 사용하였으며 광파이버로 연결되어 있다. 또한 자외선의 조사강도를 변화시키기 위하여 attenuator를 사용하고 자외선의 강도는 기존의 자외선 측정기를 사용하여 원하는 강도를 일정하게 유지하였다.

특히 도파로 구조의 센서제작을 위해서 고분자 매질(PMMA, Polystyrene등)에 고정화시킨 박막의 광변색특성을 측정하기 위하여 그림 2와 같이 샘플 홀더부에 박막을 비스듬히 고정시킨 후 그 특성을 조사하였다.

3.2. 능동형 광도파로의 제작

위와 같이 측정된 spiroxazine의 특성을 바탕으로 능동형 광도파로를 제작하기 위해서는 먼저 spiroxazine과 지지체(광학용 고분자 PMMA, Polystyrene)를 용매에 용해시켜 (Polystyrene 99wt% : spiroxazine 1wt% : Toluene 10ml) 스핀 코팅 법으로 유리 기판 위에 유기박막을 만들었으며 이때 clad층은 유리기판과 공기 층이고 spiroxazine이 주입된 유기박막이 core층을 형성한다. 다음으로 광을 유기박막으로 도파시켜 자외선강도의 변화에 대한 spiroxazine의 광변색 정도를 감지하기 위해서는 프리즘 결합법을 이용하여 Laser광을 프리즘을 통해 도파로로 결합시키고 optical power meter로 Laser의 강도의 변화를 측정하였다. 따라서 자외선에 의한 도파로의 변색정도는 Laser광의 강도의 변화로서 나타나므로 Laser광의 강도 변화를 통해 자외선의 강도를 측정할 수 있다. (그림 3)

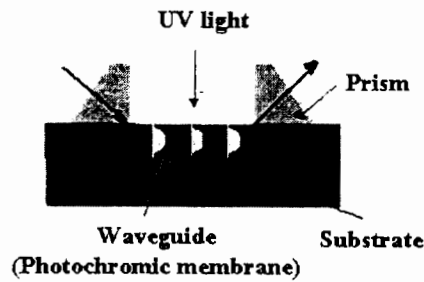


그림 3. 능동형 광도파로 자외선센서의 구조

4. 결과 및 고찰

spiroxazine의 기본적인 광학적 특성을 조사하기 위하여 그림 2의 측정장비를 통해 용액상과 박막상의 흡광 특성을 다음과 같이 얻었다. 먼저 그림 4는 double beam UV-VIS 분광기(Shimadzu 1601)를 이용해 spiroxazine을 Toluene에 5×10^{-4} M로 용해시켜 얻은 결과로서 385 nm에서 최대 흡수피크를 보여주고 있다. 또한 자외선에 대한 광변색성의 측정은 그림 5와 같이 single beam UV-VIS 분광기 (MCPD-1000)를 이용해서 자외선을 조사했을 때와 하지 않았을 때의 흡광 특성을 그림 5와 같이 얻었다. 그림 5에서 보여주는 바와 같이 자외선을 조사한 경우 용액 상에서는 1-2초안에 최대 흡수도를 585 nm에서 보이며 흡광도의 변화를 가져왔으며 박막상의 자외선에 대한 반응은 자외선조사강도에 비례하여 투과도의 감소 즉 흡광도의 증가를 보였다.(그림 6)

그러나 박막 상으로 자외선을 조사할 때 투과도의 변화 (흡광도의 변화)는 조사시간에 비례하여 변화하지만 자외선 조사를 중지했을 때 원래대로 복귀하는데는 어느 정도 시간이 소요되었다. spiroxazine의 양, 조사시간, 조사강도에 따라 조금씩 차이를 보였으며 완전히 원래대로 복귀되는데는 보통 약 5-10분 정도의 시간이 소요되었다. 이러한 spiroxazine의 자외선에 대한 복귀도를 알아보기 위해 20초간 10 mW의 자외선을 조사할 때와 조사한 후의 투과도의 변화를 그림 7과 같이 얻었다. 수은등을 끄고 자외선을 조사

한 시간만큼 지난 후의 투과도는 원래의 값과 차이가 나는 것을 알 수 있다.

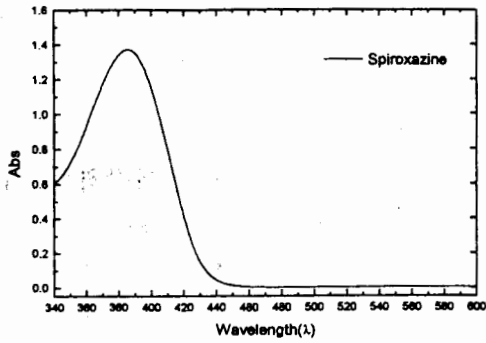


그림 4. spiroxazine의 자외선 흡광 특성

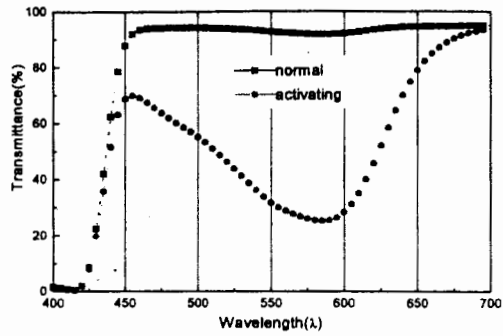


그림 5. 자외선조사유무에 대한 spiroxazine의 용액상의 흡광특성

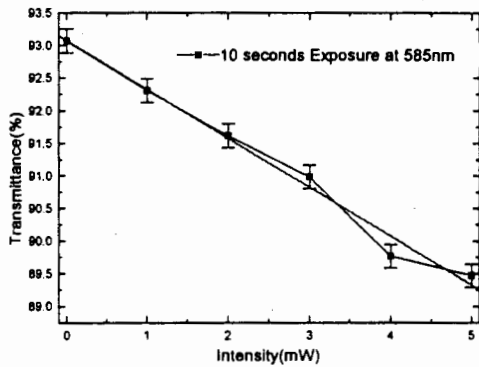


그림 6. 자외선 강도 변화에 대한 박막상의 투과도의 변화 (PMMA+ spiroxazine)

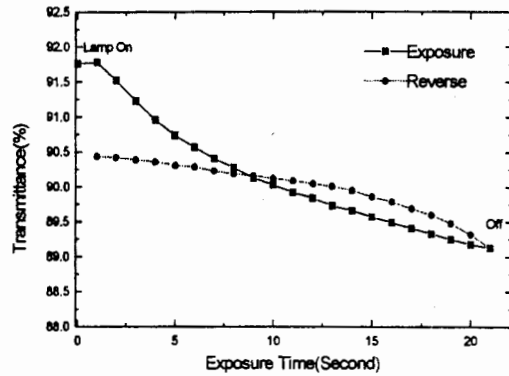


그림 7. 박막상의 spiroxazine의 복귀도 (10mW 20초간 자외선 조사 전후의 복귀도 : 585nm에서의 투과도)

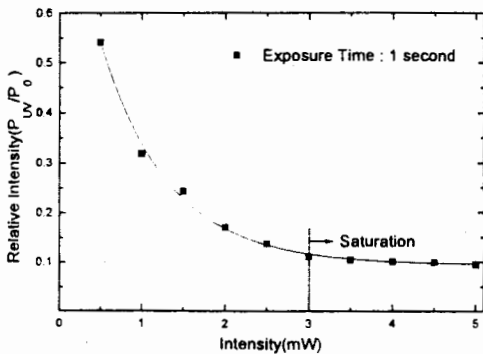


그림 8. TE₀ 모드에서 자외선강도에 대한 박막광도파로형 센서의 출력변화에 대한

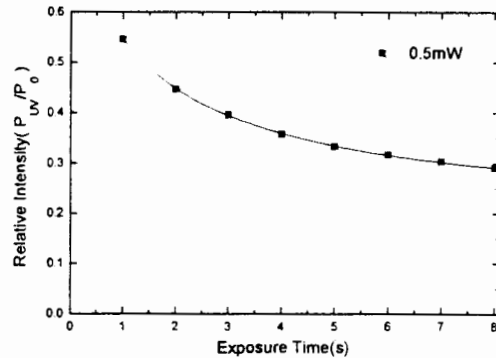


그림 9. TE₀ 모드에서 자외선조사시간에 대한 박막광도파로형 센서의 출력변화에 대한

그림 8은 TE₀모드에서 자외선의 조사강도를 변화시키면서 (노출시간 : 1초) 나타나는 센서의 상대출력강도를 나타낸다. 여기에서 P_{UV}는 자외선을 조사한 경우이고 P₀는 자외선을 조사하지 않았을 때의 출력강도를 나타낸다. 그림에서 나타난 바와 같이 조사강도를 증가시켰을 때 상대출력강도는 자외선조사강도가 2 mW까지는 급격히 감소하고 있지만 3 mW를 기점으로 포화상태로 접근하고 있다.

그림 9는 TE₀모드에서 자외선의 조사강도는 0.5 mW로 고정시키고 노출시간을 증가시켰을 때의 상대출력강도를 나타낸다. 자외선 조사시간과 함께 상대출력강도는 감소하고 있지만 자외선강도의 변화에 비해 완만하게 감소하고 있으며 마찬가지로 노출시간이 증가할 수록 포화상태로 접근하고 있다.

5. 결론

본 연구에서는 spiroxazine류의 광변색성 분자가 갖는 자외선에 대한 선택성, 가공의 용이성과 능동형 광도파로가 갖는 우수한 감도, 소형화의 가능성을 결합하여 능동형 광도파로 구조의 새로운 형태의 자외선센서를 제작하였다.

참고문헌

- 1) A. L. Broadfoot et al. "Panchromatic spectrograph with supporting monochromatic imagers[1764-01]", *Ultraviolet Technology IV*, Robert E. Huffman Editor, **Proc. SPIE**, Vol. 1764, p 2, 1993.
- 2) J. M. Topaz et al. "TAUVEX: UV space telescope ", *Ultraviolet Technology IV*, Robert E. Huffman Editor, **Proc. SPIE**, Vol. 1764, p 94, 1993.
- 3) G. P. Anderson et al. "Ultraviolet O₂ transmittance : AURIC Implementation", *Ultraviolet Technology IV*, Robert E. Huffman Editor, **Proc. SPIE**, Vol. 1764, p 108, 1993.
- 4) L. J. Bollyky, "Ozone in water", Béla G. Lipták Editor, Analytical Instrumentation, Chilton Book company, p 291,1994.
- 5) R. Hillton Biggs et al. Editor, Stratospheric Ozone Depletion/UV-B Radiation in the Biosphere, **NATO ASI Series I**, Vol 18, p 3, 1994.
- 6) 오재호 외 10명, 자외선 지수 예보법 개발연구 (I), 기상연구소, 1996.
- 7) Ronald Waynant et al., *Electro-optics handbook*, McGraw-Hil, 1994.
- 8) J. C. Crano et al. "Spiroxazine and their use in photochromic lenses", C. B. McARDLE Editor, *Applied Photochromic Polymer Systems*, Blackie & Son Ltd, p31, 1992
- 9) 김성훈, 기능성색소, 경북대학교출판부, 1994
- 10) Su-Mi Lee, Kwang-Nak Koh, Shin-Won Kang, "A thin Film Active Waveguide Potassium Ion Sensor Exhibiting High Sensitivity and Fast Response", *Proceeding of the 9th International Conference on Modern Material and Technology.*, in Italy, 1998.