

항공우주

Colorimetric solid-blind UVC sensor for aerospace applications

박인*, 윤영빈*, 황완식

한국항공대학교 항공재료공학과

*Both authors contributed equally to this manuscript

E-mail: whwang@kau.ac.kr

목차

| | |
|--------------------------------------|----|
| 1. 요약 | 3 |
| 2. 서론 | 4 |
| 1. 본론 | 6 |
| 3.1. UVC 산화갈륨 센서의 제작 | 6 |
| 3.2. UVC 노출로 인한 산화갈륨 센서의 색도 변화 | 7 |
| 3.3. RGB의 색 인지, ΔC | 10 |
| 3.4. 유연 UVC 색도계 센서 | 13 |
| 3. 결론 | 14 |
| 4. 참고문헌 | 15 |

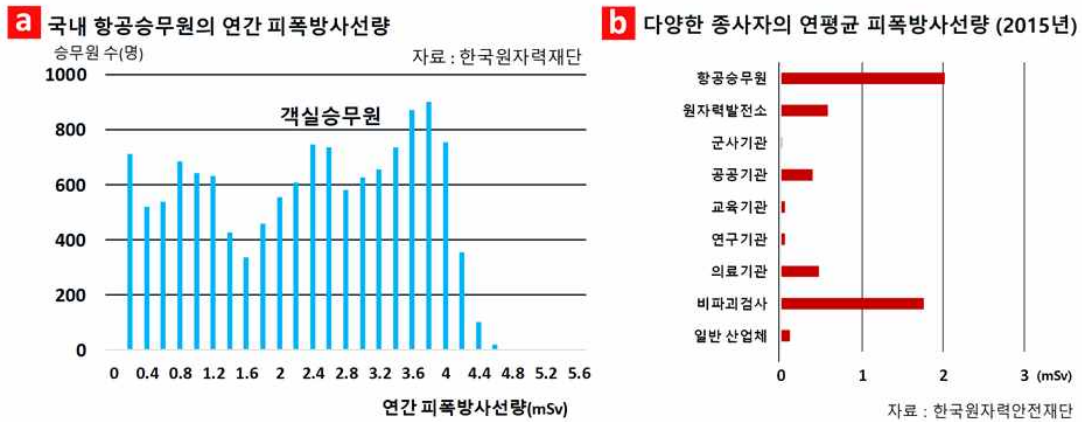
1. 요약

태양 플레어에서 높은 에너지를 갖는 파장들이 방출되는 우주공간에서는 생명체 및 구조물들이 고입자 에너지에 노출되기 쉽다. 이러한 고입자 에너지는 생명체의 DNA에 변형을 주고 구조물의 안정성을 열화시키는 역할을 한다. 고입자 에너지에 쉽게 노출되는 우주공간과는 달리, 이러한 고입자 에너지는 대기권에서 대부분 흡수되어 지상에서는 큰 영향을 끼치지 못한다. 하지만, 항공사 승무원들은 지상에서 생활하는 일반인보다 많은 양의 우주방사선에 피폭되기도 한다. 본 연구에서는 항공우주 분야에 적용할 수 있도록 전력 자외선 색도계 센서를 고체기반 및 유연 패치 형태로 제작하였다. UVC 색도계 센서는 와이드 밴드갭 반도체 물질인 Ga_2O_3 (산화갈륨)을 사용하여 염료의 일종인 메틸렌블루(Methylene Blue, MB)를 UVC 조건 하에서 분해시킴으로써 가역적인 색의 변화를 확인 할 수 있다. 변화된 색은 RGB값으로 얻은 후 사람의 RGB의 색 인지 구조에 맞게 ΔC 의 값으로 변환하여 결과를 도출하였다. 도료 형식과 파우더 형식 두 가지 센서를 제작한 결과 UVC 자외선 노출 시 MB의 분해가 확인되었다. 또한 패치 형태로 제작이 가능하므로 실시간으로 휴대하여 자외선 노출 환경에서 노출 정도를 육안으로 간편하게 확인이 가능하다. 또한 염료의 농도를 조절함으로써 분해 속도의 제어가 가능하기 때문에 항공우주분야 및 다양한 고에너지의 환경에 노출될 수 있는 모든 환경에 활용 될 수 있을 것이다.

Keywords: 자외선 센서, 금속산화물, 메틸렌블루, RGB(ΔC)

2. 서론

태양 플레어에서 높은 에너지를 갖는 파장들이 방출되는 우주공간에서는 생명체 및 구조물들이 고입자 에너지에 노출되기 쉽다. 이러한 고입자 에너지는 생명체의 DNA에 변형을 주고 구조물의 안정성을 열화시키는 역할을 한다. 고입자 에너지에 쉽게 노출되는 우주공간과는 달리, 이러한 고입자 에너지는 대기권에서 대부분 흡수되어 지상에서는 큰 영향을 끼치지 못한다. 하지만, 항공사 승무원들은 지상에서 생활하는 일반인보다 많은 양의 우주방사선에 피폭되기도 한다.



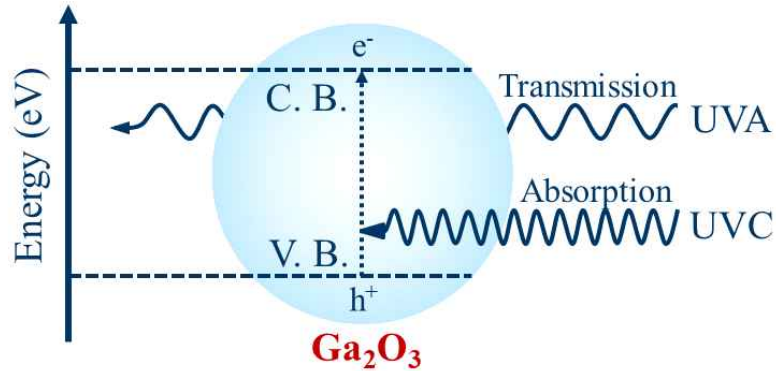
<그림 1> (a) 국내 항공승무원의 2015년 우주 방사선 피폭방사선량 (b) 다양한 종사자의 연평균 우주 방사선 피폭선량.

FIGs. 1(a)와 1(b)에서 보는 바와 같이 객실 승무원은 많은 양의 고입자 에너지에 피폭되고, 그 양은 비파괴 검사, 원자력 발전소, 의료기관 종사자 보다 훨씬 많은 양에 피폭되어 있는 것을 볼 수 있다. 태양에서 방출되는 여러 가지 파장 중 자외선은 X선과 가시광선 사이의 에너지를 갖는 전자기 방사 스펙트럼으로 에너지에 따라 UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) 및 UVC (220-280 nm)로 구별 할 수 있다 [1]. 여기서 UVC 이상의 에너지를 갖는 파장은 생명체의 DNA에 변형을 줄 만큼 높은 에너지를 갖기 때문에 UVC 이상의 에너지 노출량을 모니터링 할 수 있는 센서가 필요하다 [2-4]. 하지만 기존의 UVC 센서는 고체 소자 기반으로 동작이 되기 때문에 센서의 동작을 위해서 다소의 에너지가 필요하다. 본 연구에서는 무전력으로 작동되는 UVC 색도계 센서를 제작하고자 한다. 제작된 UVC 색도계 센서는 Solar UVC 뿐만 아니라, 살균 및 멸균 효과를 위해서 병원 및 실내공간에서 만들어진

artificial UVC 광원 센서로도 사용할 수 있다 [5]. 또한 로켓 및 미사일 엔진 및 고온에서 발산되는 emitted UVC 파장 센서로 사용 가능하기 때문에, 항공우주 우주선 및 군사 목적의 발사체의 정상 동작을 위해서 모니터링도 가능하다.

3. 본론

3.1 UVC 산화갈륨 센서 제작

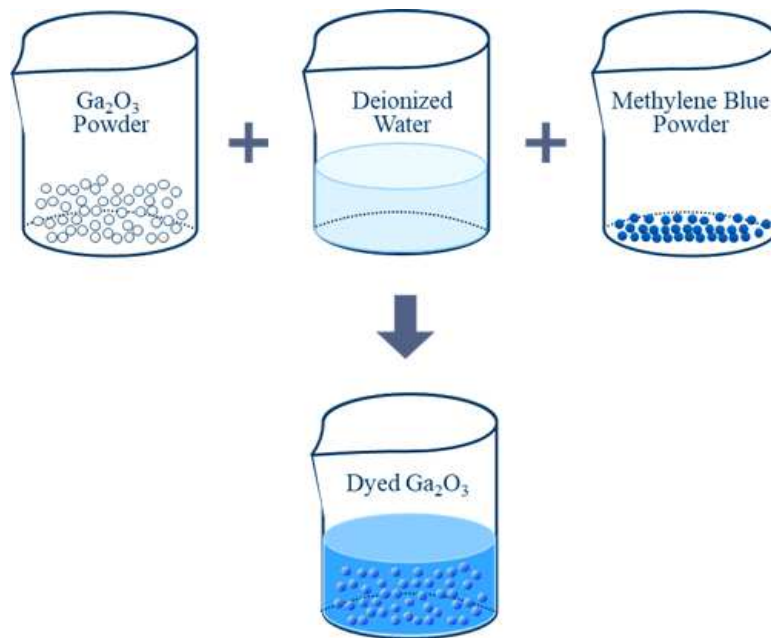


<그림 2> UVC 영역의 파장에서만 선택적으로 EHPs이 생성되는 산화갈륨

산화갈륨은 <그림2>에서 보는 바와 같이 4.9 eV의 에너지 밴드갭을 갖기 때문에, UVC (220-280 nm) 파장 에너지에 노출될 때 전자-홀 쌍(Electron-Hole Pair, EHPs)을 생성한다[6-9]. 본 연구는 산화갈륨이 UVC를 흡수하여 생성되는 EHP를 전기 화학 반응으로 전환하는 메커니즘을 활용하였다[10]. 전기 화학적 반응은 양이온성 산화 환원 염료인 MB의 분해를 유발하여 자발적으로 색을 변화하도록 유도한다 [11,12]. MB는 헤테로 고리 방향족 화합물로 상온에서 짙푸른 녹색을 띄며, 산화 시 푸른색, 환원 시 무색을 띄는 특성이 있다. UVC 입사로 인해 여기된 전자는 OH 라디칼을 생성하여 MB의 환원을 유도하고 무색으로 변화시킨다. 이는 가역적인 반응으로써 환원 유무에 따라 산화갈륨으로 구성된 패치가 UVC 노출 정도에 관한 정보를 알려주는 지표로써 활용될 수 있음을 제시한다.

산화갈륨 UVC 색도계 센서를 제작하기 위해서 먼저 산화갈륨과 MB로 구성된 도료를 제작하였다 <그림 3>. 산화갈륨 파우더(Sigma-Aldrich, ≥99.99%, crystalline powder)는 Deionized (DI) water와 1 : 1의 비율로 혼합하였다. DI water에 용해성이 없는 산화갈륨 파우더는 현탁액(suspension) 상태로 분산된다. 이후 백색의 산화갈륨을 푸른색으로 염색시키기 위해 MB 파우더를 산화갈륨 현탁액에 혼합하였다. 시료의 염색 농도를 조절하기 위해 MB 파우더의 양을 제어하였고 혼합된 용액은 150 rpm의 조건에서 2시간 동안 교반되었다. 이와 같이 제작된 도료는 각 0 mole,

0.005 mole, 0.02 mole, 0.1 mole로 서로 다른 MB 농도 조건을 갖는다. 이렇게 준비된 도료는 평탄한 표면에 도포 후 건조하면 페인트와 유사한 질감을 가지는 박막으로 형성할 수 있다. 추가적으로 이 도료를 원심분리기를 이용하여 8000 rpm으로 40 분간 DI water와 분리시키고 60°C에서 24시간 건조 시키면 파우더 형태의 염색된 산화갈륨을 얻을 수 있다.

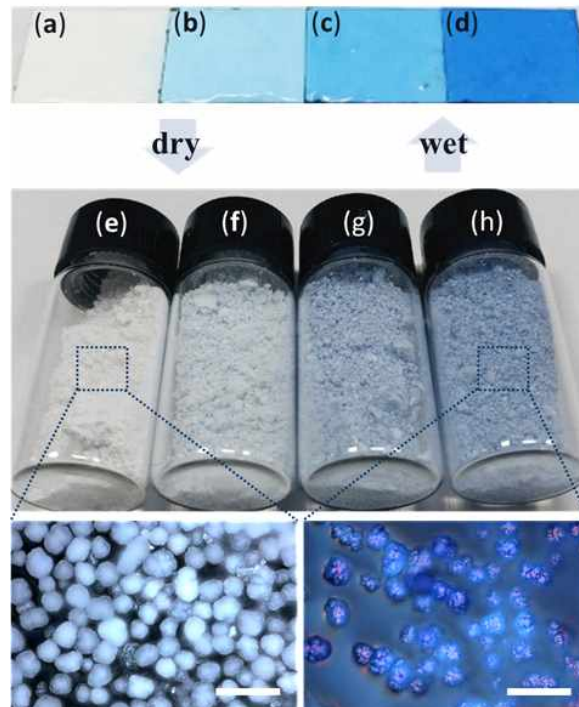


<그림 3> 산화갈륨 도료 제작 과정

3.2 UVC 노출로 인한 산화갈륨 센서의 색도 변화

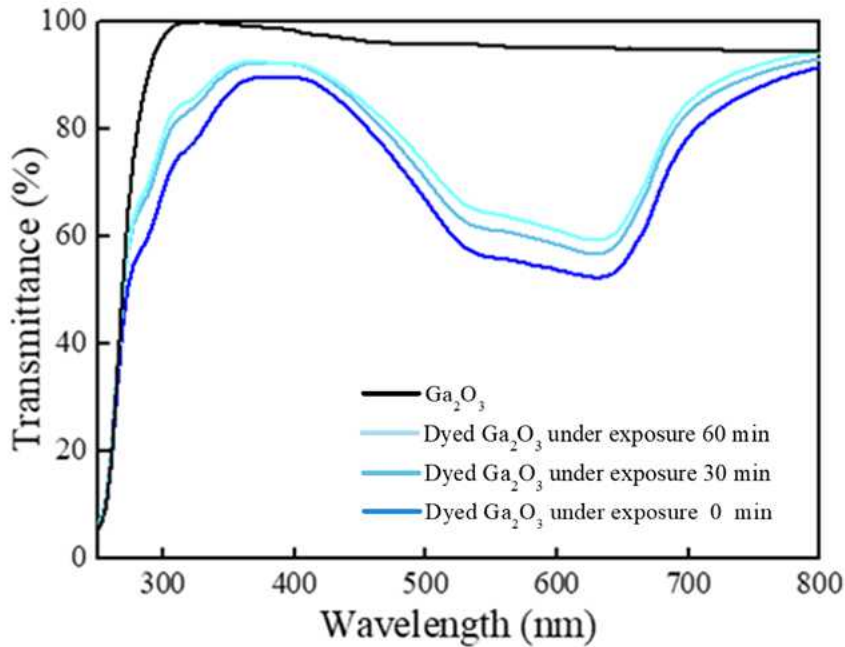
<그림 3>에서 제작된 시료의 염색 결과는 <그림 4> 사진을 통해서 확인 할 수 있다. <그림 4(a)-4(d)>는 서로 다른 농도 (0 mole, 0.005 mole, 0.02 mole, 0.1 mole)의 MB로 제작된 산화갈륨 파우더를 overhead projector (OHP) 필름 위에 도포하여 건조시켜 얻은 고체 박막이다. 각 각의 고체 박막 속에는 <그림 4(e)-4(f)>에서 보는 바와 같은 원심 분리기를 이용해 MB 염색된 산화갈륨 파우더가 존재한다. <그림 4>에서 보는 바와 같이, MB의 농도가 각 0 mole, 0.005 mole, 0.02 mole, 0.1 mole 으로 증가할수록 보다 짙은 푸른색을 띤다. 염색된 파우더의 표면을 관찰하기

위해 0 mole과 0.1 mole 두 농도로 염색된 <그림 4(e)>와 <그림 4(h)> 두 파우더의 광학 현미경을 이용하여 분석하였다. 그 결과 백색을 띠는 산화갈륨 파우더는 염색 후 파우더 표면이 푸른빛으로 변화되었다. 이는 MB가 산화갈륨 파우더 입자 표면에 흡착됨으로써 가시광 영역에서 푸른빛을 띠기 때문이다.



<그림 4> 염색 농도별 산화갈륨 파우더 이미지 (Scale: 50 μm). (a)~(d) MB 0 mole, 0.005 mole, 0.02 mole, 0.1 mole 으로 염색된 산화갈륨 도료 형태, (e)~(h)는 각 각의 파우더 형태

이와 같이 제조된 시료는 용매로 사용된 DI water를 첨가하거나 분리하는 과정을 통해 도료나 파우더 형태로 전환이 가능하며 MB의 농도를 조절하여 자외선 노출 정도에 알맞게 색 변화가 가능한 색도계 센서로 활용 될 수 있다.



<그림 5> UVC 6W 노출 시간 변화에 따른 투과도 변화

<그림 4(c)>와 같이 제작된 UVC 센서에 대해서 4W UVC 램프에서 색도계 특성을 transmittance를 이용하여 분석하였다. <그림 5>는 UVC 노출 시간에 따라 변화된 투과도 측정 결과이다. 투과도는 시분해형광분광광도계 (High Sensitivity Spectrophotofluorometer)를 이용하여 측정하였다. MB는 강력한 양이온성 광촉매 로써 일반적으로 520 ~ 670nm 파장의 빛을 가장 잘 흡수하는 것으로 알려져 있다 [13]. 투과도 측정 결과에서 확인할 수 있듯이 MB가 코팅되지 않은 산화갈륨 파우더 는 300 ~ 800 nm 영역에 걸쳐 95% 이상의 투과율을 나타낸다. 하지만 MB 코팅된 산화갈륨은 공통적으로 520 ~ 670 nm 특정 영역에서 투과도가 낮은 것이 확인되었 다. 이는 MB가 빛을 흡수하여 그 영역에서 빛이 투과되지 못하였기 때문이다. 또한, 염색된 산화갈륨 파우더는 노출 시간이 증가함에 따라 전 구간 파장 영역에서 투과도 가 증가하는 경향을 보였다. 이는 UVC에 의해 산화갈륨 내에서 생성된 EHPs가 산화 갈륨 표면에 OH 라디칼을 형성하여 MB를 환원 및 분해하였기 때문이다. 즉, 투과도 의 증가는 분해된 MB가 더 이상 빛을 흡수하지 못하므로 전체적으로 흡수율이 감소 하였기 때문이라고 해석할 수 있다. 결과적으로, 파우더 형태로 제작된 색도계 센서의

경우 투과도의 변화를 통해서 염료의 분해를 확인할 수 있었다.

3.3 RGB의 색 인지, ΔC

색의 변화를 나타는 경우 RGB의 값을 이용함에 있어서 고려해야 할 부분이 있는데 그것은 우리의 눈이 같은 수치의 RGB를 같은 세기로 인식하는지의 여부이다. 눈은 RGB를 대략 30 : 59 : 11 의 비율로 인식하는 것으로 알려져 있으며 이를 최대한 안정적으로 조정하여 색의 변화를 나타낼 수 있는 식은 아래와 같다. 여기서 ΔC 는 사람이 눈으로 느끼는 색 변화 값이다. 즉, UVC 색도계 센서의 ΔC 의 값이 클수록 육안으로 보다 확실한 색 변화의 관찰이 가능하며 우수한 성능을 보인다고 할 수 있다.

$$r' = \frac{C_{1,R} + C_{2,R}}{2} \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta R = C_{1,R} - C_{2,R} \dots\dots\dots (2)$$

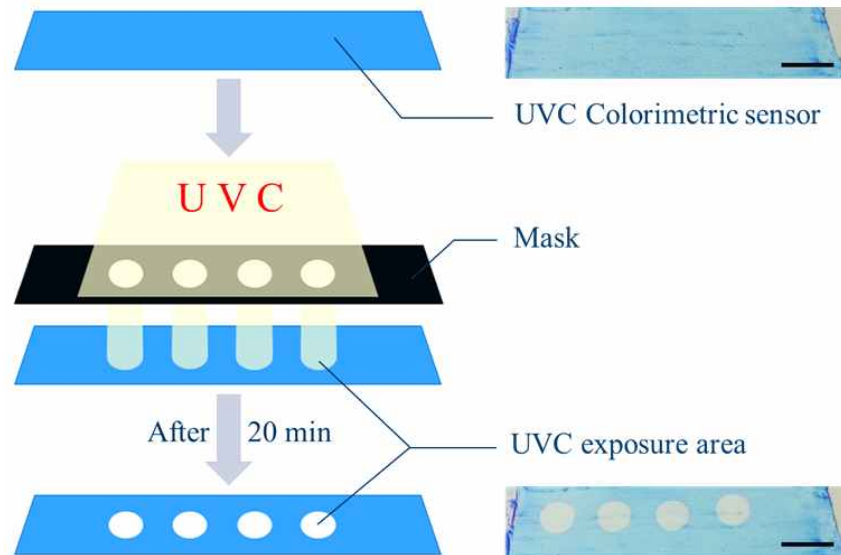
$$\Delta G = C_{1,G} - C_{2,G} \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta B = C_{1,B} - C_{2,B} \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta C = \sqrt{\left(2 + \frac{r'}{256}\right) \times \Delta R^2 + 4 \times \Delta G^2 + \left(2 + \frac{255 - r'}{256}\right) \times \Delta B^2} \dots\dots\dots (5)$$

도료 형태로 제작된 산화갈륨 색도계 센서의 분해반응을 확인하기 위해 <그림 6> 같이 실험을 진행하였다. 도료는 OHP 필름 위에 페인팅 방식으로 코팅된 후 60°C 에서 1 h 동안 건조되었다. 이후 알루미늄 마스크를 사용하여 선택 영역에서만 UVC에 노출되도록 구상하였다. UVC 소스는 6 Watt 출력의 254 nm UVC 램프를 사용하였다. UVC 램프에 20분 노출됨에 따라 염색된 샘플은 푸른색에서 흰색으로 변화하는 것이 확인되었다. 즉, MB의 환원으로 인해 염료 고유의 색은 무색으로 변화하였고 산화갈륨 파우더의 색인 백색에 가깝게 보이는 것을 확인할 수 있었다. 종래의 염료 분

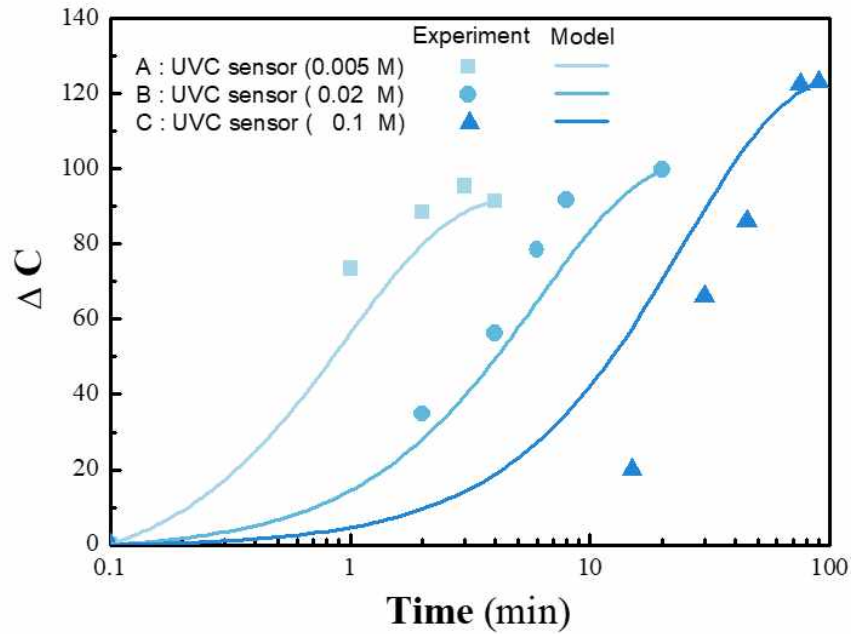
해 실험이 수분을 포함한 습식 분해라는 것이 단점이었다면 본 연구에서는 건식으로 충분한 분해반응을 유도하였다 [10].



<그림 6> UVC 노출 반응 실험 과정 모식도 및 제작된 샘플 이미지 (Scale : 2cm)

색 변화를 보다 정량적으로 분석하기 위해 MB 농도별 UVC 노출에 따른 ΔC 를 측정하여 비교하였다. <그림 7>과 같이 A, B, C 순으로 농도가 짙어질수록 분해시간이 점점 증가하는 경향성을 보였다. 농도 조건별 ΔC 의 변화는 세 샘플에서 유사한 경향성을 보였다. 초기 약 20분 이내에 ΔC 의 변화가 가장 크게 나타났으며 시간이 경과 할수록 증가폭은 감소하여 일정해지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 다음의 지수 함수로 모델링 한 결과 <표 1>의 물리적 의미를 얻을 수 있었다.

$$y = A \times \exp(-x/t) + y_0 \dots\dots\dots (6)$$



<그림 7> 도료 농도에 따른 ΔC 변화

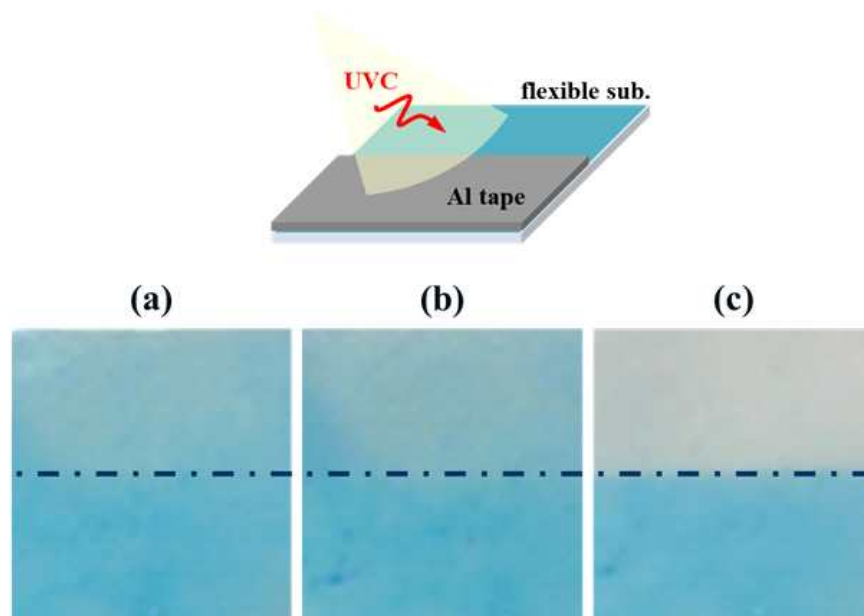
<표 1> ΔC 변화 모델링 파라미터

| Sample | t | A | y_0 |
|----------------|-------|--------|--------|
| A (0.005 mole) | 0.98 | -34.42 | 93.21 |
| B (0.02 mole) | 6.02 | -35.05 | 103.42 |
| C (0.1 mole) | 24.37 | -42.26 | 126.25 |

MB의 농도가 증가할수록 t은 증가하였는데 이는 농도가 증가할수록 염료의 색이 분해되어 백화 되기까지의 시간이 더 오래 걸리기 때문에 초기 값 대비 일정 수준 이상으로 변화하는 반응의 속도는 느려진 것 이라고 해석할 수 있다. 또한 MB 농도 별 각 지수함수는 기울기가 증가하다가 감소하여 포화상태를 보인다. 이는 A와 y_0 을 이용하여 각 그래프가 근접하는 점근선을 얻을 수 있는데 샘플 A, B, C 각 각 $y=58.79$, $y=68.37$, $y=83.99$ 의 점근선을 갖는다. 이 값은 농도의 증가와 비례하여 증가한다. 이는 MB의 분해가 완료되어 ΔC 의 변화 없이 포화상태로 접어드는 시점은

MB의 농도가 증가할 때 더 늦게 발생하는 것과 관련이 있다. 또한 농도가 짙은 샘플의 경우 흰색 대비 더욱 진한 색을 띠기 때문에 ΔC 의 값이 초기 값에 비해 더욱 많이 변화하므로 점근선도 보다 큰 값을 갖는 것으로 해석할 수 있다. 이것은 UVC 노출되는 시간에 맞게 MB의 농도를 조절하여 요구에 맞는 UVC 색도계 센서의 제작이 가능하다는 것을 보여준다.

3.4 유연 UVC 색도계 센서



<그림 8> UVC 색도계 센서. (a), (b), (c)는 각각 가시광선, UVA, UVC에 조사된 것.

유연 UVC 패치는 셀로판테이프에 염색된 파우더를 부착시켜 제작되었다. 제작된 패치는 <그림 8>과 같이 알루미늄 테이프에 의해 절반이 가려진 상태로 각각 가시광선, UVA, UVC에 30분 동안 조사되었다. 그 결과 <그림 8>에서 확인할 수 있듯이 UVC에 조사된 시료에서만 색 변화를 관찰 할 수 있었다. 이는 제작된 UVC 색도 센서가 UVC와 그 이상에서의 고 에너지 파장에서 센서의 역할을 한다는 것을 보여준다. (a), (b), (c) 각 세 조건의 ΔC 를 도출해 본 결과 15.12, 27.80, 141.95로 UVC 조건 하에서 가장 큰 ΔC 값을 보임을 확인하였다.

4. 결론

와이드 밴드갭을 갖는 산화갈륨 반도체를 이용하여 무전력 자외선 색도계 센서를 제작하였다. 색도계 센서는 산화갈륨 내 자외선에 의해 생성된 EHPs를 이용하여 MB를 분해하는 메커니즘으로 구성되었다. 광 여기된 캐리어는 MB를 환원시켜 광흡수 반응을 억제시킨다. 그 결과 염료 고유의 푸른색을 띠는 MB는 산화갈륨에 염색되어 자외선에 노출됨에 따라 무색으로 변화한다. 센서는 산화갈륨 파우더를 이용하여 도료 형태와 파우더 형태로 제작되었다. 두 형태에서 모두 UVC 노출 시 색변화를 확인할 수 있었다. 색 변화 결과는 투과도와 ΔC 값으로 도출되어 보다 정량적으로 확인되었다. 직경 2cm 이하의 면적으로도 충분히 제작이 가능하여 UVC에 대한 노출 정도에 관한 정보가 필요한 곳은 어디든 휴대가 가능하다. 또한 도료와 파우더 형태로 제작된 색도계 센서의 적용으로써 유연하고 얇은 형태로 제작하여 UVC 패치 센서로의 활용 가능성을 제시하였다. 사용처가 제한적이었던 종래의 액체 기반 색도계 센서에 비해 본 연구에서 제시하는 무전력 색도계 센서는 항공우주근로 환경에서 보다 다양하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

- [1] Smith, R. C., Prezelin, B. B., Baker, K. E. A., Bidigare, R. R., Boucher, N. P., Coley, T., Ondrusek, M. (1992). Ozone depletion: ultraviolet radiation and phytoplankton biology in Antarctic waters. *Science*, 952-959.
- [2] Singh, S., Barick, K. C., Bahadur, D. (2013). Functional oxide nanomaterials and nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 3, 20.
- [3] Kudo, A., Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253-278.
- [4] Brash, D. E., Rudolph, J. A., Simon, J. A., Lin, A., McKenna, G. J., Baden, H. P., Ponten, J. (1991). A role for sunlight in skin cancer: UV-induced p53 mutations in squamous cell carcinoma. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 88(22), 10124-10128.
- [5] Kim, Seungdu, et al. "A Zero-Power, Low-Cost Ultraviolet-C Colorimetric Sensor Using a Gallium Oxide and Reduced Graphene Oxide Hybrid via Photoelectrochemical Reactions.", *Catalysts* 7.9, pp.248, (2017)
- [6] Guo, D., Wu, Z., Li, P., An, Y., Liu, H., Guo, X., Tang, W. (2014). Fabrication of β -Ga₂O₃ thin films and solar-blind photodetectors by laser MBE technology. *Optical Materials Express*, 4(5), 1067-1076.
- [7] Morkoc, H., Strite, S., Gao, G. B., Lin, M. E., Sverdlov, B., Burns, M. (1994). Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics*, 76(3), 1363-1398.
- [8] Suzuki, R., Nakagomi, S., Kokubun, Y. (2011). Solar-blind photodiodes composed of a Au Schottky contact and a β -Ga₂O₃ single crystal with a high resistivity cap layer. *Applied Physics Letters*, 98(13), 131114.
- [9] Kumar, S. S., Rubio, E. J., Noor-A-Alam, M., Martinez, G., Manandhar, S., Shutthanandan, V., Ramana, C. V. (2013). Structure, morphology, and optical properties of amorphous and nanocrystalline gallium oxide thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(8), 4194-4200.
- [10] Kim, Seungdu, et al. "A Zero-Power, Low-Cost Ultraviolet-C Colorimetric Sensor Using a Gallium Oxide and Reduced Graphene Oxide Hybrid via Photoelectrochemical Reactions.", *Catalysts* 7.9, pp.248, (2017)
- [11] Kim, S., Han, K. I., Lee, I. G., Park, W. K., Yoon, Y., Yoo, C. S., Hwang, W. S. (2016). A Gallium Oxide-Graphene Oxide Hybrid Composite for

Enhanced Photocatalytic Reaction. *Nanomaterials*, 6(7), 127.

[12] Kim, S., Han, K. I., Lee, I. G., Yoon, Y., Park, W. K., Hong, S. W., Hwang, W. S. (2017). A Zero-Power, Low-Cost Ultraviolet-C Colorimetric Sensor Using a Gallium Oxide and Reduced Graphene Oxide Hybrid via Photoelectrochemical Reactions. *Catalysts*, 7(9), 248.

[13] J. Cenens and R. A. Schoonheydt (1988). "VISIBLE SPECTROSCOPY OF METHYLENE BLUE ON HECTORITE, LAPONITE B, AND BARASYM IN AQUEOUS SUSPENSION" (PDF). *Clay and Clay Minerals* 36 (3): 214-224.