

형광 나노 포러스 박막을 이용한 표면 온도 센서의 제작 및 성능 연구 I

Fabrication and Performance Investigation of Surface Temperature Sensor Using Fluorescent Nanoporous Thin Film I

김현정(Hyun Jung Kim), 유재석(Jaisuk Yoo), 박진일(Jinil Park)[†]

아주대학교 기계공학과

Department of Mechanical Engineering, Ajou University, Suwon 443-749, Republic of Korea

(Received October 17, 2013; revision received October 21, 2013)

Abstract In this study, specimens with nano-sized porous thin films were manufactured by injecting fluorescence solution into the pores. We intended to find out the difference of the fluorescence intensity in each region of the specimen through an experimental apparatus that makes a temperature field. Before conducting experiments, the optimized manufacturing conditions were determined by analysis of all parameters that influence the emission intensity, and the experiments were carried out with the specimens produced in the optimized conditions. Then, the calibration curves of the fluorescence intensity versus temperature were performed by taking the intensity distributions from the specimen in various temperature fields. The surfaces of specimens were coated with Rhodamine-B (Rh-B) fluorescent dye and measured based on the fluorescence intensity. Silica (SiO₂) nanoporous structure with 1- μ m thickness was constructed on a cover glass, and fluorescence dye was absorbed into these porous thin films.

Key words Nanoporous(나노 다공성), Thin film(박막), Temperature sensor(온도 센서)

[†] Corresponding author, E-mail: jpark@ajou.ac.kr

기호설명

- I : 광원의 강도(Light intensity), W/m^2
 C : 형광염료의 농도(Concentration of dye), kg/m^3
 ϵ : 흡수율 상수(absorption rate constant), m^2/kg
 ϕ : 양자 효율(quantum efficiency)

하첨자

- 0 : 조사 광원

1. 서 론

최근 나노 기술의 비약적인 발전은 미소영역의 범주에서 적용가능한 기술을 요구하고 있다. 과거에는 온도 측정 방법에 있어 주로 열전대(Thermocouple)를 이용한 접촉식 측정 방법을 사용하였으나 미소디바이스에 대한 적용에는 한계가 있었다. 최근에는 연구영역이 나노 스케일에까지 접근해 감으로써 비접촉식 광학

기법을 통한 온도 측정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적으로 형광염료(Fluorescence Dye)를 이용한 LIF(Laser Induced Fluorescence) 기술이 온도를 측정하는데 사용되고 있다.^(1, 2)

LIF 기법은 이론과 측정 원리가 비교적 간단하고 측정된 신호의 해석이 용이하며 형광염료가 낮은 농도에서도 측정이 가능하다. 또한 LIF 기법은 광학적 측정 방법으로 유동 흐름을 방해하지 않아, 연소 진단에 널리 응용되고 있는 레이저를 응용한 측정 기법이다. 초기에는 주로 분광학이나 화학 분석에 주로 이용되었으나, 최근에는 유체 유동의 분자비, 밀도, 온도, 속도, 압력 등을 가시화 하는 데까지 활용되고 있다.⁽³⁾ 일반적으로 OH, NO, CH 등을 포함한 화학종(species)의 농도 분포 및 온도 측정에 응용되고 있으며,⁽²⁾ PLIF(Planar Laser Induced Fluorescence)를 이용한 2차원 측정으로 난류 화염의 연구에도 널리 사용되고 있다.^(4, 5)

스캐닝 시스템과 동기 회로를 이용할 경우, 3차원 tomography로 확장이 가능하며, 농도, 온도, 그리고 속도

장을 동시에 측정할 수 있는 장점이 있다. 이를 바탕으로 마이크로 열유동장에 LIF 기법을 적용하여 온도 측정 가능성에 대한 폭넓은 결과를 제시하기도 하였다.^(6, 7) 그 이후 LIF 기술을 마이크로 열유동장에 적용하여 마이크로 스케일의 공간해상도를 가지는 비접촉식 온도 측정 방법에 대한 많은 연구와 노력이 진행되고 있다.

또한 기존의 방법인 Transient liquid crystal(TLC)을 이용한 방법은 공간 해상도의 관점에서 원천적인 문제점을 가지고 있다. Microcapsule TLC Bead를 사용하더라도 그 크기가 수십 마이크로미터로 비교적 크기 때문에 나노 스케일의 온도장을 구현하기에는 적합하지 않다. 그러나 LIF 기법의 경우에는 사용하는 형광 염료의 분자크기가 액체에 용해된 후에는 일반 현미경으로는 감지할 수 없을 정도의 작은 크기인 5 nm 정도의 크기를 가지므로 이론적으로 충분히 작은 공간해상도를 가지고 있다고 할 수 있다. 하지만 형광 염료의 용해상태에서의 화학적 불균일성, 염료의 시간에 대한 변화성, 온도 외에 다른 인자에 대한 반응성 등과 같은 많은 문제들의 해결이 선행되어야 한다.

하지만 기존에 발표된 마이크로 스케일에서의 LIF 연구는 대부분 유체에 형광 염료를 섞어서 유체 내부의 온도장을 측정된 결과이다.⁽⁸⁾ 따라서 본 논문에서는 고체 표면에 형광염료를 도포하여 LIF 기법이 적용될 수 있는 온도센서를 제작하고자 한다. 본문에서 설명하겠지만 고체 표면에 형광 물질을 도포하면 형광 물질로부터 나오는 형광강도가 온도에 따라 변하는 폭이 매우 제한적이다. 그 이유는 형광 염료가 유체 내부의 유체 분자들과의 간섭을 통해 진동에너지 형태의 손실을 통해 온도에 따라 형광강도가 다른 현상이 일어나는데 형광염료 분자 주위에 간섭을 일으킬 주변 분자들이 없기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 형광강도의 온도 민감성이 최대가 나타나는 제작 조건을 찾고 온도에 따른 형광강도 변화곡선을 제시하고자 한다.

2. 형광(Fluorescence)의 원리

형광물질은 분자 내에서 전자 변이(electronic transition)에 의해 발생하는 방사성 감소의 성질을 가진다. Fig. 1은 이러한 형광의 원리를 나타내고 있다. 형광 염료의 분자가 전자기에 노출되면, 분자로 들어가는 광자(photon)에 의해 전자의 전위가 일어난다. 이로 인해 형광 염료의 분자는 기저상태(ground state)에서 첫 번째 여기상태(excited state,)로 포텐셜 에너지가 증가된다. 이렇게 여기된 분자의 에너지 상태가 다시 기저상태로 돌아올 때 형광물질은 방사성 과정과 동일하게 빛을 발하게 된다.

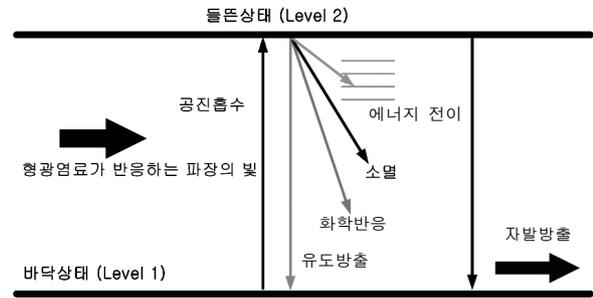


Fig. 1 The theory of fluorescence.

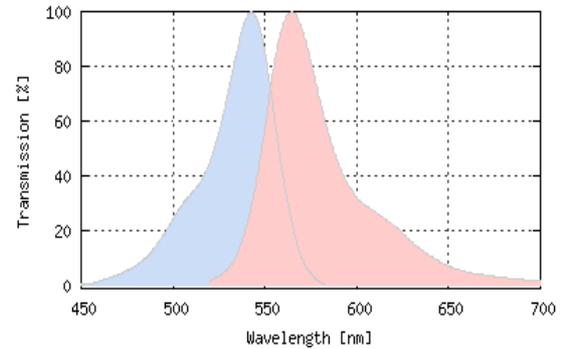


Fig. 2 The absorption and emission wavelength range of Rhodamine-B.

단위 부피당 방출되는 형광 강도 $I(W/m^3)$ 는 아래와 같이 정의된다.

$$I = I_0 C \Phi \epsilon \quad (1)$$

여기서 $I(W/m^2)$ 는 투사되는 광량, $C(kg/m^3)$ 는 염료의 농도, Φ 는 분자에 의해 흡수되는 양자 에너지 당 방출되는 총 에너지의 비인 양자 효율(quantum efficiency), 그리고 $\epsilon(m^2/kg)$ 은 흡수율 상수를 나타낸다. 대부분의 유기 염료에서 양자 효율은 온도에 따라 변화하는 특성을 가진다.

본 연구에서 적용한 형광 물질은 Rhodamine-B(Rh-B)로서 형광 강도의 온도에 따른 변화량은 온도당 2%로 다른 형광 물질에 비하여 다소 큰 변화율을 보이고, 반대로 흡수율 상수는 온도당 0.05%의 미세한 변화율을 보인다.⁽⁹⁾ Fig. 2는 Rh-B의 흡수 파장대(왼쪽)와 방출 파장대(오른쪽)를 나타내고 있다.

3. 형광(Fluorescence) 박막의 제작

메조 포러스 박막의 골격 물질은 비교적 합성이 쉽고 기계적, 열적 안정성이 뛰어난 실리카 물질로 되어 있다. 나노 포러스 실리카 박막은 일반 현미경에 사용

하는 유리판의 한쪽 면을 이용하여 제작하게 된다. 유리판은 코팅을 하기 전에 나노 포러스 실리카 박막과의 결합력을 좋게 하기 위하여 왕수에 24시간 담근 후 추가로 과산화수소 용액(23%)에 24시간 담가둔다. 이렇게 해주면 유리판 표면에 하이드록실기(hydroxyl기)가 많아지게 되어 결합력을 향상시켜주어 450°C의 열처리 후에도 갈라짐이나 불균일한 코팅을 방지 할 수 있다. 메조 포러스 실리카 박막의 합성은 먼저 에탄올에 염산과 실리카 소스로 사용되는 TEOS(Tetraethyl orthosilicate, 98%)를 둥근 플라스크에서 섞은 뒤 가열교반기를 사용하여 TEOS를 수화시킨다. 다음에 이것을 상온으로 빠르게 냉각시킨 후 주형으로 사용될 계면활성제를 첨가하여 완전히 녹인다. 그리고 이것을 짧은 시간 동안 잘 섞어서, 알맞은 크기로 자른 유리판에 스핀 코팅을 하고 코팅된 유리판을 살레에 넣은 후 40°C의 오븐에서 24시간을 건조한다. 주형인 계면활성제를 제거하기 위해 450°C에서 2시간 동안 열처리하여 유기 물질인 계면활성제를 태워버린다. 기공 크기의 디자인이나 기공 구조의 디자인을 어떻게 하느냐에 따라서 합성 방법은 약간씩 달라 질 수 있다. 그러나 전체적인 합성법은 Fig. 3의 과정을 기본으로 한다.

형광 물질의 코팅 과정은 다음과 같다. 형광물질을 특정한 용매에 녹인 후 앞서 언급한 열처리를 끝낸 나노 포러스 실리카 박막을 이 용액에 약 1시간 동안 넣어 둔다. 그리고 이 용액을 교반하여 기공 안으로 잘 들어가도록 도와준다. 1시간이 지나고 나서 기공 안에

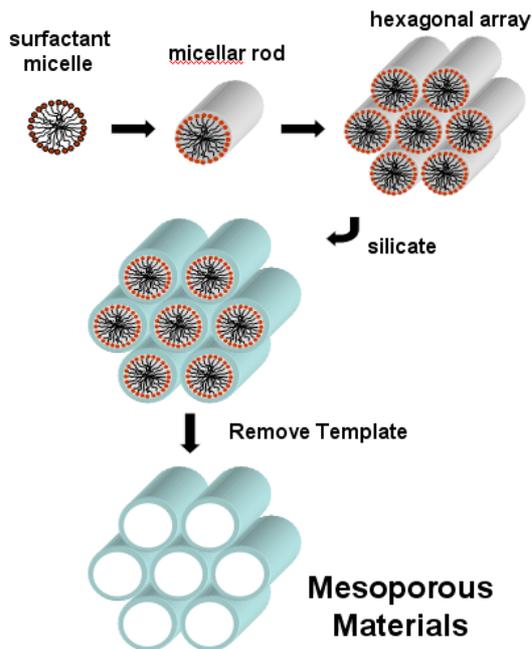


Fig. 3 Fundamental process for nanoporous thin film.

흡착된 나노 포러스 실리카 박막을 40°C에서 약 하루 정도 말려준다. 이때 기공 외부에 페놀프탈레인 용액이 흡착되어 있는데 이를 제거하기 위해서 에탄올을 클리닝 페이퍼에 적셔서 가볍게 닦아준다. 세척 후, 다시 40°C 오븐에 말리면 형광물질의 코팅이 완성된다. 이 때 소성 온도가 너무 높게 되면 박막이 갈라지게 된다. 그렇게 되면 투명도가 떨어지고 박막과 유리기판의 결합까지도 약해져 박막이 부스러지게 된다. 따라서 나노 포러스 실리카 박막의 손상 없이 계면활성제를 제거 할 수 있는 최적의 온도는 실험 결과 400°C~ 450°C 정도가 알맞다.

Fig. 4는 나노 포러스 실리카 박막을 칼로 끊어서 TEM 분석을 한 것이다. 이 시료는 주형인 계면활성제로 CTABr을 사용하였다. 기공이 3 nm의 크기로 매우 균일하게 뿔려 있는 것을 알 수 있다. 또한 2D-Hexagonal 형태가 아닌 3D-Hexagonal 형태의 기공을 가지고 있음을 알 수 있다. 2D-Hexagonal 형태의 기공은 합성을 위한 계면활성제의 농도 범위가 넓어 합성이 용이한 반면에 긴 채널형태이므로 물질 확산에 대한 문제점이 있다. 반면에 3D-Hexagonal 형태의 기공은 합성을 위한 계면활성제의 농도 범위가 좁아 합성은 어렵지만 채널이 입체적으로 서로 연결되어 있어 물질의 확산에 매우 유리하다.

제작된 나노 포러스에 형광물질을 주입하기 위해서는 첫 단계로서 증류수에 Rh-B를 녹인 용액을 생성된 포러스에 채우기 위해 1시간 동안 침지(dipping)한다. 여기서 불순물의 영향을 최소화하기 위해서 3차 증류수(3rd deionized water)를 사용하였다. 마지막으로 침지한 시편은 24시간 동안 건조시킨다.

위의 제작과정을 통해 만들어진 형광 나노 포러스 박막은 18 mm×18 mm×1 mm 크기의 유리판 한 면에 1 μm 두께로 형성되었으며 그 공간에는 수많은 3 nm 직경의 포러스의 공간에 온도센서기능을 가지고 있는 Rh-B 용액이 존재하게 된다.

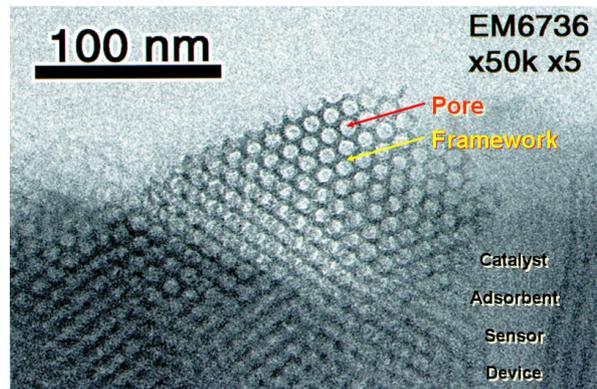


Fig. 4 Nanoporous structure image using TEM.

4. 형광 박막의 온도에 따른 형광 강도 변화량 측정

4.1 형광 강도 측정장치

형광 강도 측정장치의 개략도는 Fig. 5에 나타내었으며 형광 나노 포러스 박막의 온도 변화에 대한 형광 성능 변화를 측정하기 위한 이 실험장치는 현미경(Olympus 社, BX51)에 설치된 광원, 각종 필터, 데이터 획득 장치로 분류된다. 광원으로는 백색광을 내는 수은램프(Mercury Lamp)를 사용하였다. 수은램프의 영역별로 다른 빛의 세기 분포를 균일하게 보정하기 위한 목적으로 프로스트(Flost) 필터를 사용하였으며, Rh-B 흡수과장대의 빛만 주사하기 위하여 그 파장대의 빛만 투과시키는 광학여과기(Bandpass filter, 510~550 nm)를 사용하였고 투과된 빛과 시편에서 방출하는 빛의 경로를 구분하기 위하여 Dichromatic mirror를 사용하였다.

데이터 획득장치는 온도에 따른 형광 성능 변화를 측정하기 위해 명암을 14 bit(16384단계)로 표현 할 수 있고 1600×1200 pixel의 분해능을 가진 CCD 카메라(PCO.1600)를 사용하였고, 이를 컴퓨터와 연결한 후 Camware 프로그램을 통하여 이미지 및 형광 데이터를 획득하였다. 또한 시편의 온도를 변화시키기 위해 현미경 스테이지에 원통형 저항히터를 부착하여 사용하였으며, 히터표면에 K형 열전대를 부착하여 전원공급장치로 온도를 제어하였다. 대안렌즈는 10배율렌즈를 사용하였으며 시편측정면의 크기는 1.2 mm×0.8 mm이다.

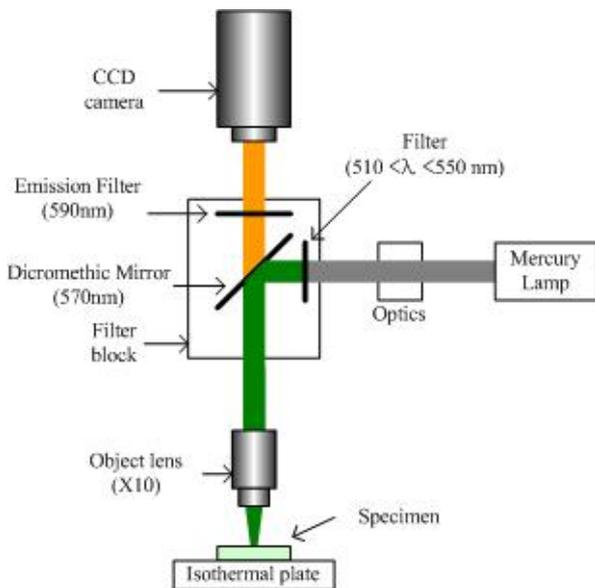


Fig. 5 Schematics of experimental apparatus.

4.2 형광 박막의 최적 제작 조건

형광 나노 포러스 박막의 제작 과정을 통해 제작된 시편의 형광 성능에 영향을 줄 것이라 예상되는 제작 변수들을 도출하였고 최적조건을 찾기 위해 각 조건에서 완성된 시편들의 형광성능을 비교하였다. 시편의 형광성능에 영향을 주는 제작변수들은 계면활성제의 종류, 스핀코팅 시 회전속도(RPM), 용매의 종류, 용액의 농도, 코팅작업 반복 횟수로 예상하였다. 각 제작변수에서 후보조건을 선택하였고 그 제작조건들에 따라 시편을 제작하였다.

계면활성제로 Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTABr)와 ethylene glycol-block-propylene glycol-block-ethylene glycol(P123) 두 종류의 시약으로 시편을 제작하였다. CTABr을 사용하여 제작하였을 때 약 3 nm의 3D-hexagonal 구조의 포러스가 생성되고 P123을 사용하여 제작하였을 때 포러스 크기가 약 8 nm로 만들어진다. 각각의 제작 조건에서 제작된 시편은 온도에 대한 형광강도를 측정하여 성능을 판단하였으며 Table 1은 비교할 조건들과 최종적으로 선정된 최적조건을 나타낸다. 계면활성제 CtaBr, P123으로 제작한 시편의 형광 세기를 비교하였고 스핀코팅 속도는 100~6000 rpm 범위에서 조절하면서 균일하게 코팅되는 회전속도를 알아보았다. 또한 스핀코팅을 반복하여 커버글라스의 코팅상태를 비교하였으며, Rh-B의 용매로 증류수(deionized water), 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 아세톤을 사용하여 제작한 시편들의 형광 성능을 비교하였다. 또한 Dip-coating 후 코팅 표면과 공기와의 접촉을 없애는 목적으로 실리카 물질인 TEOS를 스핀 코팅하였다. 그 결과 계면활성제 : CtaBr, 스핀코팅 회전속도 : 1700 rpm, 코팅 반복 횟수 : 1회, 용매 : 증류수, 농도 : 0.0003%의 조건에서 제작된 시편이 코팅 균일도나 형광강도 면에서 비교적 높은 성능을 나타냈다.

Table 1 Parameters selection on specimen

Parameters	Conditions	Optimized conditions
Surfactant	CTABr, P123	CTABr
RPM	100~6000 rpm	1700 rpm
Coating number	1~5	1
Solvent	Deionized water, Ethanol, Propanol, Methanol, Butanol, Acetone	Deionized water
Concentration	0.0001~0.1%	0.0003%

4.3 온도변화에 따른 형광성능 변화 측정

제 4.2절에서 선정된 최적 형광 성능 박막시편을 온도형성장치 위에 올려놓고 일정시간 유지하여 히터의 온도와 시편의 온도를 동일하게 하였다. 시편의 온도는 30℃에서 60℃사이에서 10℃ 간격으로 조절하였고 일정온도에서 10분간 유지시킨 후 형광세기를 측정하였다. 온도에 따른 형광세기 측정은 특정온도에서 시편이 얼마의 형광세기를 나타내는지를 알아내는 실험으로서 각 온도에서의 형광세기를 측정하였다. 한편 주사 광원에 의한 형광 염료의 photobleaching을 방지하기 위하여 측정 시편을 실험 조건의 온도에 다다르게 한 후 광원을 조사하였다. 측정 시간은 6초를 수행하였고 이로부터 약 180장의 이미지를 얻었다.

Fig. 6은 30℃, 40℃, 50℃, 60℃에서 형광 세기를 나타내고 있다. 시편의 온도 1℃당 약 0.86%의 형광성능 감소율을 보였다. 픽셀의 300, 400 위치와 200, 150 위치에서의 형광강도 값을 나타내었다. 데이터점의 값은 180장 이미지에서 얻은 형광 강도 값의 평균 값이다. 두 값의 차이는 광원의 불균형으로 나타나는 것으로 추후 광원의 불균형에 대한 영향을 배제한다면 그 차이가 줄어들 것으로 예상된다. 나머지 곡선은 시편 전체 픽셀의 형광강도 값의 평균 값을 나타낸다.

5. 결 론

본 연구에서 형광 나노 포러스 박막의 제작 조건에 따른 성능 비교 과정을 통해 선정한 제작 방법은 다음과 같다.

형광 나노 포러스 박막의 합성은 에탄올에 염산과 실리카 소스로 사용되는 TEOS(Tetraethyl orthosilicate,

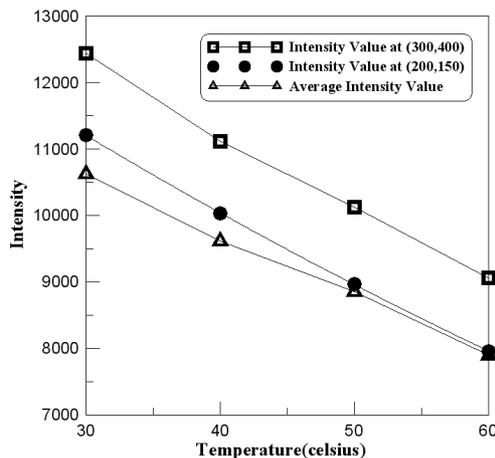


Fig. 6 Fluorescence intensity curve of specimen as temperature variations.

98%)를 섞어 상온으로 냉각시킨 후 주형으로 사용될 계면활성제를 넣어 완전히 녹인다. 교반을 통해 잘 섞은 후에 커버글라스에 1700 rpm으로 스핀코팅을 한다. 코팅한 시편을 40℃ 오븐에서 24시간을 건조시킨다. 주형인 계면활성제를 제거하기 위해 400℃에서 2시간 동안 열처리하여 유기 물질인 계면활성제를 태워 기공(포러스)을 만든다. 제작한 시편의 코팅 면에 형성된 포러스에 형광물질을 주입하는 과정으로 증류수에 Rh-B를 0.0003% 녹인 용액에 넣고 1시간 동안 교반한다. 기공 안에 흡착된 나노 포러스 실리카 박막을 40℃에서 약 하루 정도 말린다. 건조한 시편의 코팅 면과 공기의 접촉을 막기 위해 실리카 물질인 TEOS로 한 번 더 코팅한다. 이와 같은 과정을 통해 제작한 형광 나노 포러스 박막의 성능은 온도 1 K에 대한 형광 성능 감소율이 0.86%로 측정되었으며 고체 표면의 온도장 측정에 온도센서로써 사용될 수 있는 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부(No. 2010-0022588)의 지원과 2012년도 아주대학교 일반연구비 지원으로 수행된 연구결과입니다.

Reference

1. Sakakibara, J. and Adrian, R. J., 1997, Measurement of whole field temperature using two-color LIF, Journal of Visualization Society of Japan, Vol. 17, pp. 333-336.
2. Coppeta, J. and Rogers, C., 1998, Dual emission laser induced fluorescence for direct planar scalar behavior measurements, Experiments in Fluids, Vol. 25, pp. 1-15.
3. Yoon, J. H. and Lee, S. J., 2000, Temperature field measurement of non-isothermal jet flow using LIF technique, Trans. KSME B, Vol. 24, No. 10, pp. 1399-1408.
4. Coolen, M. C. J., Kieft, R. N., Rindt, C. C. M., and Van Steenhoven, A. A., 1999, Application of 2-D LIF temperature measurements in water using a Nd-Yag laser, Experiments in Fluids, Vol. 27, pp. 420-426.
5. Auban, O., Lemoine, F., Vallette, P., and Fontaine, J. R., 2001, Simulation by solutal convection of a thermal plume in a confined stratified environment : application to displacement ventilation, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 44, pp. 4679-4691.
6. Sato, Y., Irisawa, G., Ishizuka, M., Hishida, K., and Maeda, M., 2003, Visualization of convective mixing in microchannel by fluorescence imaging, Meas. Sci.

- Technol., Vol. 14, pp. 114-121.
7. Kim, H. J., Kihm, K. D., and Allen, J. S., 2003, Examination of ratiometric laser induced fluorescence thermometry for microscale spatial measurement resolution, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 46, pp. 3967-3974.
 8. Oh, Y. S., Baek, I. G., Kim, H. J., and Yoo, J. S., 2007, The visualization of temperature field for nanoporous thin film using laser-induced fluorescence, Proceedings of the KSME 2007 Spring Annual Meeting, pp. 3112-3117.
 9. Kim, J. M. and Ryoo, R., 1998, Synthesis and characterization of mesoporous molecular sieve MCM-48, Applied Chemistry, Vol. 2, pp. 421-424.