

Efficient Humidity Color Sensor Based on a Photonic Crystal with a Metal-Organic Framework

Jun Yong Kim, Sung Hak Lee, and Yun Seon Do[†]

School of Electronics Engineering, Kyungpook National University, 80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea

(Received September 20, 2018; Revised November 2, 2018; Accepted November 3, 2018)

In this study we suggest a humidity-sensitive color sensor using a one-dimensional photonic crystal and Hong Kong University of Science and Technology-1 (HKUST-1), which is a metal-organic framework (MOF) substance. One-dimensional photonic crystals have a photonic band gap, due to a periodic refractive-index change, and block and reflect light components in a specific wavelength band. The refractive index of HKUST-1 differs in dry and humid environments. Herein we designed a sensor using the presence of the photonic band gap, with FDTD simulation. As a result of optical analysis, the color conversion of the reflected light was superior to the color conversion of the transmitted light. When the center wavelength of the photonic band gap was 550 nm, the maximum peak value of the wet environment increased by a factor of about 9.5 compared to the dry environment, and the color conversion from achromatic to green was excellent as a sensor. The results of this study suggest the application of MOF materials to moisture sensors, and the nanostructure design of MOF materials will expand the applications to industrial devices.

Keywords: Photonic crystal, Metal organic framework, Photonic band gap, Chromatic sensor

OCIS codes: (230.5298) Photonic crystals; (280.4788) Optical sensing and sensors; (160.5293) Photonic bandgap materials; (330.1720) Color vision

금속-유기 구조체를 이용한 포토닉 크리스탈 기반의 효율적인 습도 컬러 센서

김준용 · 이성학 · 도윤선[†]

경북대학교 IT대학 전자공학부

Ⓣ 41566 대구광역시 북구 대학로 80

(2018년 9월 20일 받음, 2018년 11월 2일 수정본 받음, 2018년 11월 3일 게재 확정)

본 연구에서는 1차원 포토닉 크리스탈과 금속-유기 구조체 (MOF) 물질인 Hong Kong University of Science and Technology (HKUST-1)을 이용한 습도 감지 컬러 센서를 제안한다. 1차원 포토닉 크리스탈은 주기적인 굴절률 변화에 의해 포토닉 밴드갭이 존재하고, 특정한 파장 대역의 광 성분을 차단 및 반사한다. HKUST-1의 굴절률은 건조한 환경과 습한 환경에서 그 값이 서로 다르다. 여기서 우리는 포토닉 밴드갭의 유무를 활용하여 FDTD 시뮬레이션으로 센서를 설계하였다. 광학 해석 결과, 투과된 광의 색 변환보다 반사된 광의 색 변환이 우수하여 반사된 광을 이용하였다. 그리고 포토닉 밴드갭의 중심 파장이 550 nm인 경우, 건조한 환경 대비 습한 환경의 최대 피크 값이 약 9.5배로 증가했으며, 무채색에서 녹색으로 색 변환이 가능하여 센서로서의 특성이 우수하였다. 본 연구 결과는 MOF 물질의 습도 감지 컬러 센서로의 활용을 제시하였으며, MOF 물질의 나노 구조 설계로 산업 디바이스로의 활용성도 확대할 것이다.

Keywords: 포토닉 크리스탈, 금속 유기 구조체, 포토닉 밴드갭, 색 센서

OCIS codes: (230.5298) Photonic crystals; (280.4788) Optical sensing and sensors; (160.5293) Photonic bandgap materials; (330.1720) Color vision

I. 서 론

포토닉 크리스탈은 유전체 재료의 주기적인 굴절률 변화로 인해 포토닉 밴드갭이 존재하며, 특정한 파장 대역의 빛을

투과시키지 못하는 능력이 있다^[1]. 구조적인 측면에서 주기성과 굴절률 변화에 따라 1차원, 2차원, 3차원으로 분류된다. 포토닉 크리스탈은 재료 분야에서 높은 관심을 가지며, 디스플레이, 광전지 장치, 광섬유, 센서 등 여러 가지 응용 분야

[†]E-mail: yuns.do@knu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-0715-8033

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

들로 이용된다^[2-5]. 위의 응용 분야들 중 센서는 습기^[6,7], 용매^[8,9], 이온 강도 및 pH^[10,11], 온도^[7,12] 등과 같은 외부 자극에 반응하는 물질^[13]을 이용하여 만든다. 여러 가지 센서들 중 비색 센서는 저전력 및 저비용으로 포토닉 밴드갭을 이용한 환경 변화에 따른 색상 변환 센서이다^[14]. 따라서 우리는 포토닉 밴드갭을 이용한 컬러 센서를 연구한다.

우리는 포토닉 크리스탈에 사용되는 물질로 금속-유기 구조체(metal-organic framework, MOF)를 선택했다. MOF는 유기 리간드에 의해 금속 이온으로 구성된 다공성 고분자 물질이다^[15]. 몇몇의 연구자들은 최근에 MOF의 특성을 화학적인 센서로 연구하기 시작했다. MOF는 가스와 증기의 효과적인 발견을 위해 환경 모니터링, 산업 공정 및 식품 품질 관리, 화학적 위험 감지 등 여러 가지 응용 분야에 활용된다^[16]. 또한, 다른 나노 다공성 물질들보다 큰 기공 부피와 높은 표면적을 가지고 있어 많은 물을 흡착할 수 있다. 여러 가지 MOF 물질들 중 Hong Kong University of Science and Technology (HKUST-1)의 표면적은 1502 (BET), 2216 (Langmuir) m²g⁻¹, 기공 부피는 0.76 cm³g⁻¹, 40%wt의 물을 흡착할 수 있으며, 수분이 있는 환경에 노출되면 굴절률이 변한다. 그리고 열 안정성이 뛰어나 고온에서 흡착된 물을 제거하여 센서로 다시 사용할 수 있다. 따라서 MOF인 HKUST-1은 수분 감지 센서로 매력적이다^[17-21].

이 논문에서 우리는 포토닉 크리스탈 중 단순한 1차원 다층 구조를 사용하였으며, 상황에 따라 가변하는 포토닉 밴드갭을 이용한 컬러 센서를 제안한다. 그리고 1차원 포토닉 크리스탈에 사용된 물질로 MOF 중 물 흡착력이 좋고, 수분의 유무에 따라 굴절률이 변하는 HKUST-1을 사용하여 수분 감지 컬러 센서로 활용할 것이다.

II. 수분 감지 컬러 센서의 광학 설계 방법

1차원 포토닉 크리스탈은 굴절률이 다른 두 물질을 주기적으로 여러 층을 한 방향으로 쌓는 것이다. 물질의 주기적인 굴절률 변화로 인해 포토닉 밴드갭이 생기고, 포토닉 밴드갭의 중심 파장에 의해 구조로부터 특정한 파장 대역의 광을 차단 및 반사한다^[22,23]. 서로 다른 두 물질의 두께와 굴절률의 변화에 따른 포토닉 밴드갭의 중심 파장을 식 (1)에 의해 정의할 수 있다^[23].

$$d = \frac{\lambda}{4 \times n} \quad (1)$$

d는 각 물질의 두께, λ는 포토닉 밴드갭의 중심 파장, n은 물질의 굴절률을 의미한다. 식 (1)을 이용하여 1차원 포토닉 크리스탈을 설계했다. 그림 1은 3D finite-difference time domain method (FDTD Solutions, Lumerical Inc., Canada)로 시뮬레이션하고자 하는 1차원 포토닉 크리스탈 기반 수분 감지 컬러 센서의 개념을 보여준다. 유리 기판 위에 플루오르화칼슘(CaF₂)과 MOF 물질인 HKUST-1이 여러 쌍으로 이

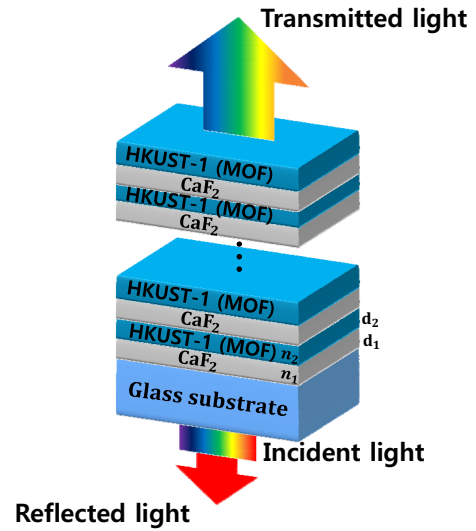


Fig. 1. Conceptual diagram of the 1-dimension photonic crystal for moisture sensing color sensor.

루어져 있다.

HKUST-1의 분말을 수분에 노출시킨 후, SEM (scanning electron microscope)을 통해 관찰된 결정형태는 변화가 없으며, XRD (X-ray diffraction)를 통해 관찰된 결정 구조는 유지된다. 수분의 유무에 따라 HKUST-1 박막의 두께가 변하지 않으므로, 굴절률 변화만 고려한다^[24]. HKUST-1은 EtOH 및 수분이 있는 환경에 노출되면 450 nm 파장에서 굴절률이 약 1.44에서 1.55로 증가한다^[25]. 식 (1)을 통해 물질의 굴절률이 변하면 포토닉 밴드갭의 중심 파장도 변하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 HKUST-1은 가시광선 내의 색 변환을 통해 수분 센서로 활용이 가능한 물질이다. 유리 기판 위에 HKUST-1과 다른 물질을 쌓아서 두 가지 방법으로 수분 센서를 설계할 수 있다. 첫번째 방법으로 건조한 환경에 노출된 HKUST-1의 굴절률(n=1.44)과 수분에 노출된 HKUST-1의 굴절률(n=1.55)이 아닌 물질을 사용하여 포토닉 밴드갭의 이동을 이용하는 것이다. 하지만 고정된 두께에서 HKUST-1의 굴절률이 1.44에서 1.55로 변해도 식 (1)에 의해 계산된 포토닉 밴드갭의 이동이 약 31 nm로 미세하다. 따라서 색 변환 감지가 어려우므로 센서로 적합하지 않다. 두번째 방법으로 건조한 환경에 노출된 HKUST-1의 굴절률(n=1.44)이나 수분이 있는 환경에 노출된 HKUST-1의 굴절률(n=1.55)과 같은 물질을 사용하여 포토닉 밴드갭의 유무를 이용하는 것이다. 포토닉 밴드갭의 유무는 on/off 형식으로 색 변환 감지가 효과적이므로 센서로 적합하다. 따라서 우리는 포토닉 밴드갭의 유무를 설계방향으로 정했으며, HKUST-1과 다른 물질로 450 nm 파장에서 건조한 환경에 노출된 HKUST-1의 굴절률(n=1.44)과 비슷한 CaF₂ (n=1.44)를 선택했다^[26].

그리고 포토닉 밴드갭의 중심 파장은 400 nm, 550 nm, 650 nm로 나오는 것을 목표로 한다. 사람의 눈에는 명소시 (photopic vision) 단파장, 중파장, 장파장의 광 성분을 수용하는 원추세포가 존재한다. 그림 S1(a)는 간상세포(rod) 및

3가지 원추세포의 스펙트럼 응답 곡선을 나타내었다. 3가지 SML 세포의 최대 감도 파장은 각각 최대 455, 530, 575 nm 이고, 이와 근접한 세 파장의 빛을 이용하여 눈의 컬러 시스템을 표현할 수 있다. 대표적으로 CIE 1931 표색계는 혼색 모델을 통한 XYZ 3원 자극을 이용하여 가시광 영역의 복합 색 자극을 표현할 수 있다. 여기서 Y 자극에 대한 색매칭함수(color matching function)는 그림 S1(b)에 표현된 명소시 눈의 비시감도와 일치되어 있으며, 최대 감도 파장은 약 550 nm이다^[27]. 이는 최대 색 차이를 표현하기 위해 550 nm 파장 성분을 단일 파장으로 선택해야 함을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 550 nm 단일 파장을 포함하여 가시광 영역의 단일 스펙트럼 광을 표현 할 수 있도록 청색(400 nm), 녹색(550 nm), 적색(650 nm) 파장 대역을 선택했다^[28-30].

CaF₂와 HKUST-1의 굴절률은 문헌 [25], [26]을 참고했다. 각 물질의 굴절률은 300 nm에서 800 nm로 증가할수록 작아지는 경향을 띠었다. 파장이 400 nm일 때, CaF₂의 굴절률은 약 1.44, HKUST-1의 굴절률은 약 1.47 (건조한 경우), 약 1.58 (습한 경우)이었다. 파장이 550 nm일 때, 각 물질의 굴절률은 약 1.44 (CaF₂), 약 1.41 (HKUST-1, 건조한 경우), 약 1.53 (HKUST-1, 습한 경우)이었고, 파장이 650 nm일 때, 약 1.43 (CaF₂), 약 1.40 (HKUST-1, 건조한 경우), 약 1.51 (HKUST-1, 습한 경우)이었다. 특정한 파장(400 nm, 550 nm, 650 nm)에 따른 각 물질의 두께는 식 (1)을 이용하여 표 1에 정리하였다. 표 1에서 각 파장의 HKUST-1의 두께는 EtOH 및 수분이 있는 환경에 노출된 굴절률로 정의했다. 모든 층의 두께는 고정된 상태에서 HKUST-1의 굴절률만 바꾸었다. 표 1에 정의된 두께에 따라 유리기판 위에 CaF₂를 구성하고, 그 위에 HKUST-1을 형성하도록 설계했다. 층수가 증가하면 굴절률 변화의 주기성이 증가하므로 포토닉 밴드갭의 중심 파장 피크가 증가한다. 따라서 CaF₂와 HKUST-1을 1쌍으로 하여 5, 10, 15, 20쌍을 구성하고, 층수 변화에 따른 스펙트럼 변화를 확인하였다. CIE 그래프에서 표현된 습도의 유무에 따른 색 차이를 수치적으로 해석하기 위해 식 (2)를 이용하여 계산하였다. (x1, y1)은 건조한 상태의 색 좌표, (x2, y2)는 습한 상태의 색 좌표를 의미한다.

$$\Delta xy = \sqrt{((x1 - x2)^2 + (y1 - y2)^2)}, Dry(x1, y1), Wet(x2, y2) \quad (2)$$

3D finite-difference time domain method (FDTD Solutions, Lumerical Inc., Canada)을 사용하여 물질의 두께와 층수 변

Table 1. Calculated thickness of CaF₂ and HKUST-1 for specific wavelength

	SPB-B	SPB-G	SPB-R
λ [nm]	400 (B)	550 (G)	650 (R)
CaF ₂ [nm]	69.44	95.49	113.64
HKUST-1 [nm]	63.29	89.87	107.62

화에 의한 z축 방향으로 투과 및 반사되는 광의 세기를 측정했다. x축은 Anti-symmetric, y축은 Symmetric, z축은 PML로 경계조건으로 하여 무한한 표면을 갖도록 설정했다. 무한한 유리기판 아래에 수직으로 입사한 광원은 300~1000 nm 대역 평면파로 조사하였고, 광원보다 아래에 모니터를 설정하여 반사된 광의 세기를 측정했다.

III. HKUST-1의 굴절률 및 층수 변화에 따른 색 변환

본 연구에서는 포토닉 밴드갭의 중심 파장을 400 nm, 550 nm, 650 nm로 설계한 디바이스를 SPB-B (Specific Photonic Band gap - Blue), SPB-G (Specific Photonic Band gap - Green), SPB-R (Specific Photonic Band gap - Red)로 정의할 것이다. 그림 2는 유리기판 위에 CaF₂와 HKUST-1을 5쌍 구성하고, SPB-G일 때, HKUST-1의 환경 변화에 따른 스펙트럼 변화 및 색 좌표 이동을 나타낸다. SPB-G에 따른 각 층

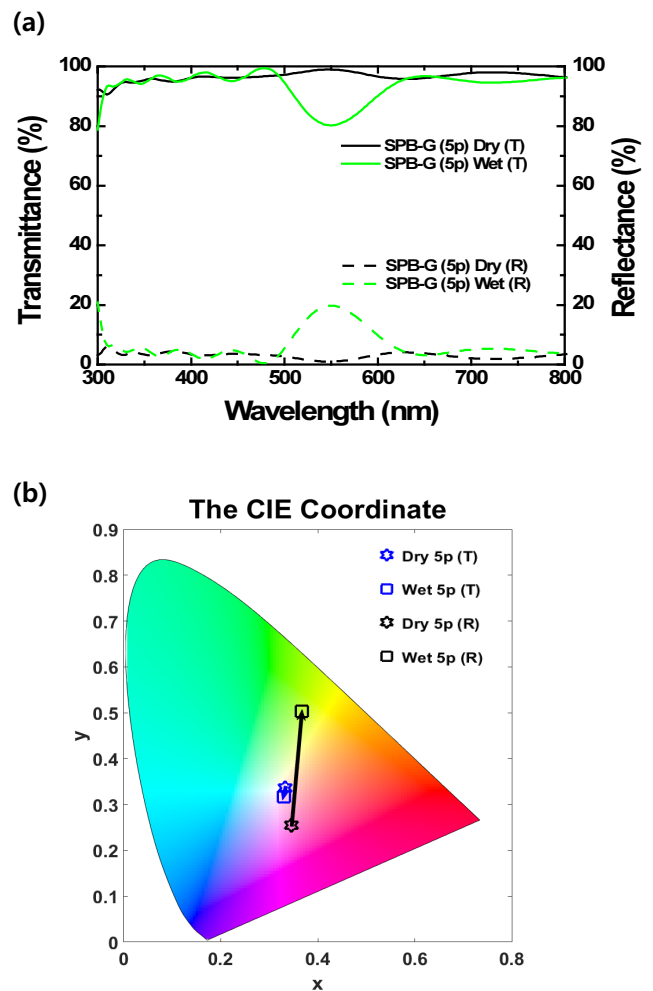


Fig. 2. The spectra and color coordinate of transmittance and reflectance of HKUST-1 in dry and wet environments at a center wavelength 550 nm of the photonic band gap. (a) Transmittance and reflectance spectra, (b) Color coordinate for transmittance and reflectance.

의 두께는 표 1에 나타난 값들로 고정하고, HKUST-1이 건조한 환경에서 수분이 있는 환경으로 변하면 입사한 광 성분 중 550 nm 파장 대역의 광 성분이 차단 및 반사되는 것을 볼 수 있다(그림 2(a)). HKUST-1이 건조한 환경에 있을 때, CaF₂와 굴절률 차이가 미세하여 입사한 광원은 모두 투과된다. 파장이 300~800 nm의 평균 투과율은 약 96.4%, 평균 반사율은 약 3.2%로 계산되었다.

그리고 수분이 있는 환경으로 변하면 HKUST-1과 CaF₂의 굴절률 차이가 증가하여 550 nm 파장대역에서 약 20%의 광이 차단 및 반사되는 것을 볼 수 있다. 마찬가지로 SPB-B, SPB-R의 스펙트럼 변화도 SPB-G와 비슷한 그래프로 나타났다. 건조한 상태일 때, SPB-B, SPB-R의 평균 투과율이 약 96.2%, 96.4%, 평균 반사율은 약 3.5%, 3.2%로 나왔다. 그리고 수분에 노출된 상태일 때, 404 nm 파장 대역에서 약 31%, 652 nm 파장 대역에서 약 17%의 광이 차단 및 반사되었다. 따라서 환경 변화에 따른 HKUST-1의 굴절률 변화에 의해 400 nm, 550 nm, 650 nm 파장 대역의 광을 차단 및 반사하여 수분 감지 컬러 센서로 활용할 수 있다.

CIE 1931 색 공간에서 HKUST-1의 환경 변화에 따른 투과 및 반사된 광의 색 좌표 이동을 볼 수 있다(그림 2(b)). 파란색 선은 투과된 광의 색 좌표를 나타내며, 검은색 선은 반사된 광의 색 좌표를 나타낸다. 투과된 광의 색 좌표는 (0.3330, 0.3358)에서 (0.3301, 0.3168)로 이동했다. 그리고 반사된 광의 색 좌표는 (0.3462, 0.2552)에서 (0.3669, 0.5031)

로 이동했다. 그리고 식 (2)를 이용하여 투과된 광과 반사된 광의 환경 변화에 따른 색 변환 차이를 볼 수 있다(그림 S2). 투과된 광의 색 변환 차이값(Δxy)은 약 0.02, 반사된 광의 색 변환 차이값(Δxy)은 약 0.25로 계산되었다. 투과된 광의 색 변환보다 반사된 광의 색 변환이 우수하다는 것을 볼 수 있다. 따라서 우리는 반사된 광 성분을 선택했다.

그림 3은 SPB-B, SPB-G, SPB-R에 따라 계산된 표 1의 값으로 각 층의 두께를 고정하고, CaF₂와 HKUST-1의 층수를 5, 10, 15, 20쌍을 구성하여 스펙트럼의 변화를 나타냈다. HKUST-1이 건조한 환경에 노출되었을 때, 층수 변화에 따른 스펙트럼 변화를 볼 수 있다(그림 3(a), 3(b), 3(c)). 건조한 환경에서 HKUST-1과 CaF₂의 굴절률을 같게 하여 포토닉 밴드갭의 영향을 받지 않도록 설계하는 것이 목표이다. 하지만 그림 3에서 나타나듯이 모든 경우에서 포토닉 밴드갭의 중심 파장에 미세한 피크가 나타났다. SPB-G인 경우, 피크가 약 8% (518 nm)로 미세하게 증가했다. 반면에 SPB-B와 SPB-R인 경우, 층수가 증가할수록 중심 파장 대역의 피크가 약 28% (390 nm), 약 18% (616 nm)까지 증가했다. 이러한 현상은 실제로 400 nm, 550 nm, 650 nm 파장 대역에서 건조한 환경에 노출된 HKUST-1과 CaF₂의 굴절률 차이가 존재하기 때문이다. 굴절률이 450 nm에서 약 1.44로 비슷했으나, 400 nm와 550 nm의 파장 대역에서 약 0.03, 650 nm에서 약 0.04의 굴절률 차이를 확인했다.

수분에 노출되면 CaF₂와 HKUST-1의 굴절률 차이가 증가

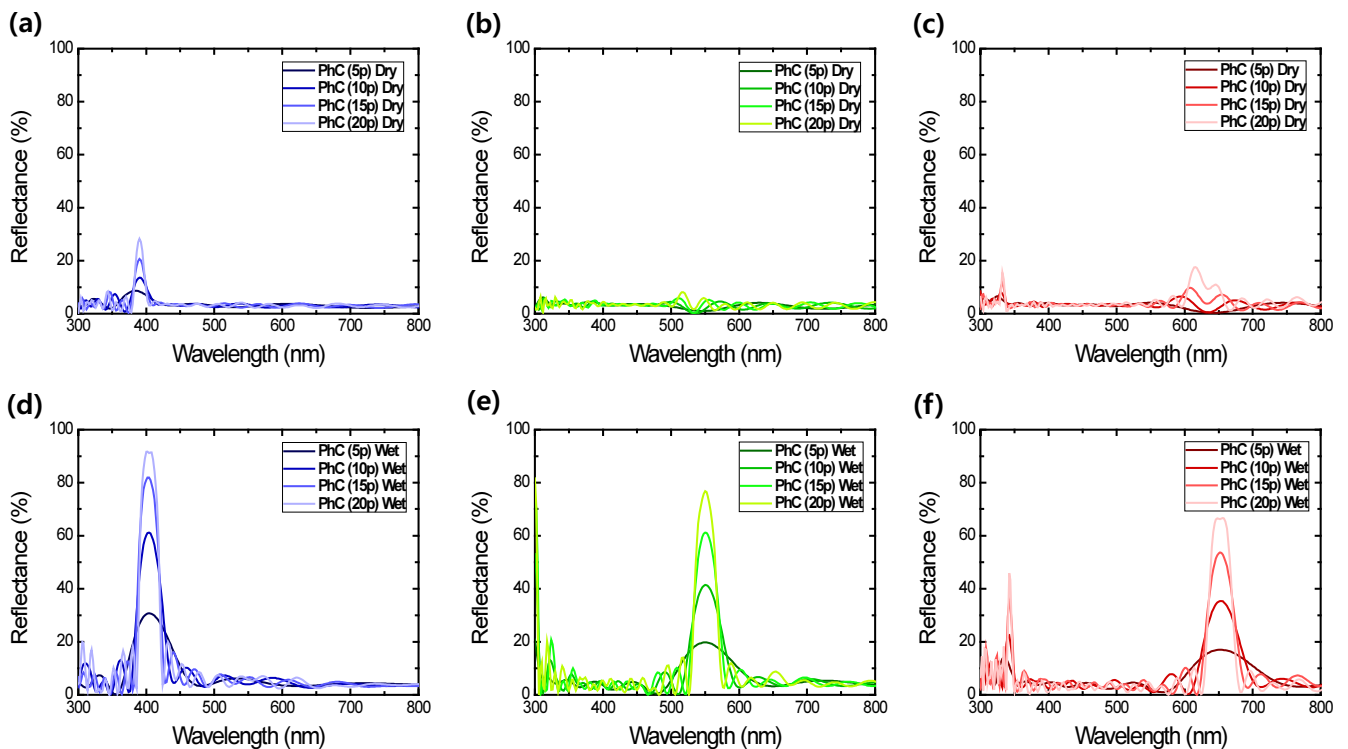


Fig. 3. Measured spectra at different numbers of layers. (a-c) The HKUST-1 is exposed to a dry environment, and the specific wavelengths are (a) 400 nm, (b) 550 nm, and (c) 650 nm. (d-f) The HKUST-1 is exposed to a wet environment, and the specific wavelengths are (d) 400 nm, (e) 550 nm, and (f) 650 nm.

하여 포토닉 밴드갭 효과가 더 강화되고, 포토닉 밴드갭의 중심 파장에서 피크가 도드라진다. 층수 변화에 따라 포토닉 밴드갭의 중심 파장 피크가 증가하는 것을 볼 수 있다(그림 3(d), 3(e), 3(f)). 층수가 5쌍 쌓인 경우, 각 SPB-B, SPB-G, SPR-R은 약 31% (404 nm), 약 20% (550 nm), 약 17% (652 nm)의 광을 반사하였다. 층수가 20쌍까지 증가한 경우, 반사된 광은 약 92% (404 nm), 77% (550 nm), 66% (652 nm)까지 증가했다. 층수가 늘어날수록 굴절률이 다른 두 물질 사이의 경계면이 늘어나 반사되는 빛의 모드 수가 증가하며, 또 이 경계면이 주기적으로 배치됨으로써 반사되는 여러 모드 간에 상쇄 간섭이 특정 파장 영역에서 도드라지게 나타나게 된다. 따라서 CaF₂와 HKUST-1의 층수를 조절하면 반사된 광의 세기를 조절할 수 있다. 그리고 상쇄 간섭이 일어날 수 있는 조건이 다중으로 발생하므로 1차 모드로 설정한 SPB-R, SPB-G, SPB-B의 중심파장 영역 주파수의 정수배 영역에 2차, 3차 등 고차 모드의 포토닉 밴드갭이 나타날 수 있다. 이 때문에 SPB-G와 SPB-R인 경우, 300~350 nm 파장 대역에서 증가된 2차 피크가 존재하지만, 가시광선을 벗어난

범위이므로 컬러 센싱에는 영향을 미치지 않는다.

포토닉 밴드갭의 유무에 따른 변화를 이용한 수분 감지 기능을 정량적으로 분석하기 위해 층수 변화에 따른 SPB-B, SPB-G, SPB-R의 피크 값 변화를 분석하였다. 건조한 환경과 수분이 있는 환경에 노출된 SPB-B, SPB-G, SPB-R의 최대 피크 값을 비교하였다. 층수가 20쌍 쌓였을 때, 각 SPB-B, SPB-G, SPB-R의 최대 피크 값이 확인되었다. 수분에 노출된 SPB-G의 최대 피크 값은 건조한 환경의 최대 피크 값보다 약 9.5배 증가했다. 반면에 SPB-B와 SPB-R은 약 3.2배, 약 3.8배 증가했다. SPB-B와 SPB-R보다 SPB-G의 최대 피크 값의 변화가 우수하였다. 따라서 포토닉 밴드갭의 유무를 이용한 수분 감지 컬러 센서로 SPB-G가 적합하다. 그리고 층수 변화에 따라 스펙트럼 형태가 변하므로 색 좌표의 변화를 분석하였다.

그림 3의 스펙트럼 분포를 CIE 1931 색 공간에 나타냈다(그림 4(a), 4(b), 4(c)). 각각의 SPB-B, SPB-G, SPB-R이 층수 변화에 따른 색 좌표 이동을 볼 수 있다. 건조한 환경에서 수분이 있는 환경으로 변할 때, 층수 변화에 따른 색 좌표

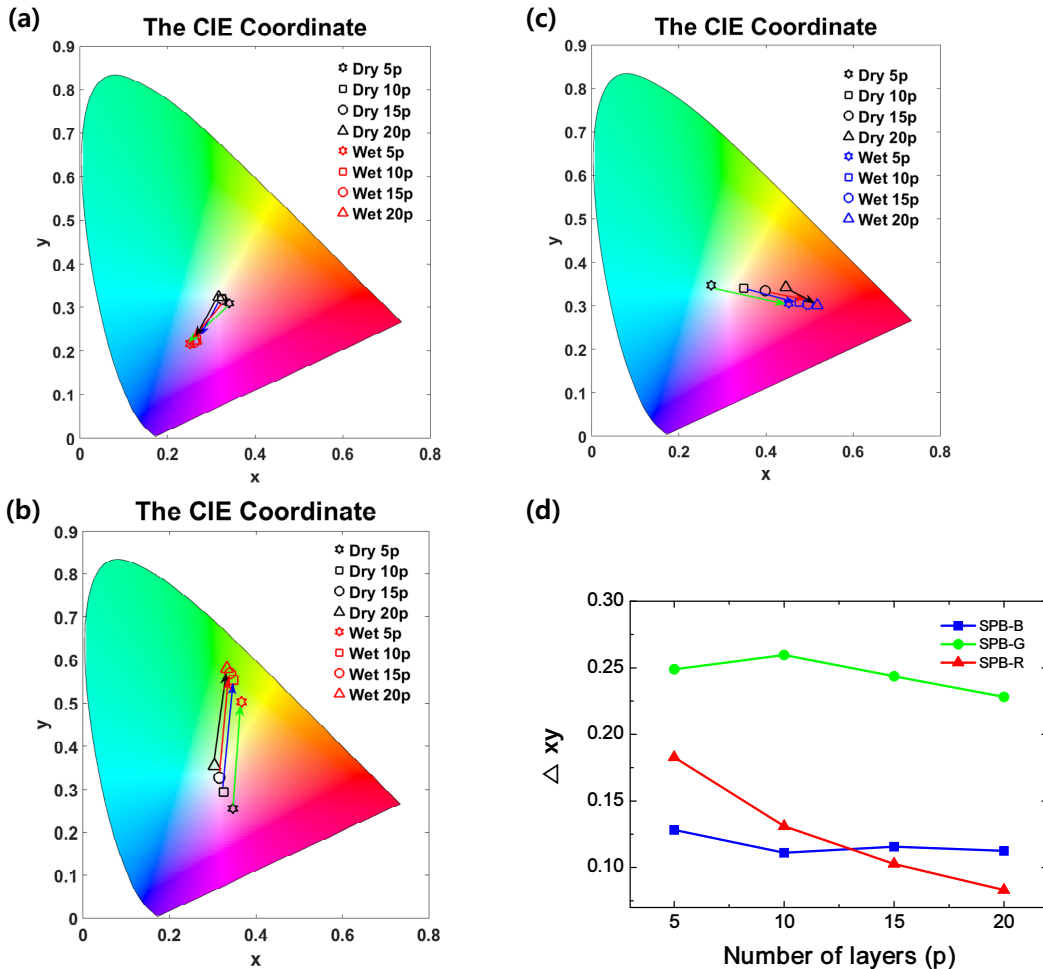


Fig. 4. Movement of color coordinate along with change in number of layers. The color conversion according to the refractive index change of HKUST-1 is expressed as lines. Color coordinate for number of layers (a) SPB-B, (b) SPB-G, (c) SPB-R, (d) Color conversion difference according to the number of layers.

이동을 녹색, 청색, 적색, 검은색 선으로 나타냈다. 수분이 있는 환경일 때, 각각의 SPB-B, SPB-G, SPB-R의 색 좌표가 청색, 녹색, 적색 영역에 있는 것을 볼 수 있다. 층수 변화에 따른 색 좌표 이동이 SPB-B보다 SPB-G, SPB-R이 우수하다. SPB-R은 층수가 증가할수록 색 좌표 이동이 줄어들지만, SPB-G는 비슷한 것을 볼 수 있다. 그리고 식 (2)를 이용하여 SPB-B, SPB-G, SPB-R의 층수 변화에 따른 색 변환 차이를 수치적으로 해석했다(그림 4(d)). SPB-G의 색 변환 차이가 SPB-B, SPB-R보다 우수한 것을 볼 수 있다. 층수 변화에 따라 계산된 색 변환 차이값(Δxy) 중, SPB-G 샘플이 층수가 10쌍 쌓였을 때 가장 우수했다. Δxy_{SPB-B} 와 Δxy_{SPB-R} 의 최대값은 층수가 5층에서 약 0.13, 0.18, Δxy_{SPB-G} 의 최대값은 층수가 10층에서 약 0.26으로 계산되어, SPB-G 샘플이 다른 샘플에 비해 약 1.44~2배 가량 변화율이 큰 것을 확인할 수 있다. 따라서 SPB-G가 수분 감지 컬러 센서로 적합하다.

IV. 결 론

이 논문에서는 1차원 포토닉 크리스탈과 MOF 물질인 HKUST-1을 이용하여 환경 변화에 따른 색 변환을 시뮬레이션으로 분석하였다. 여기서, 표준 색좌표 상 분광 색차의 크기로 습도를 표현했다. 따라서 표시 색역(gamut)이 넓고, 색차 표현 범위가 넓어야 습도 표현 해상도가 좋다고 볼 수 있다. 습도를 센싱하기 위해 컬러를 육안으로 확인하지는 않았지만, 가시광 영역에서 정량적 색표현 성능을 고려한 포토닉 밴드갭의 중심 파장을 설정했다. 파장 450 nm에서 건조한 환경에 노출된 HKUST-1의 굴절률과 비슷한 CaF_2 를 선택하여 포토닉 밴드갭의 유무를 이용했다. CIE 1931 색 공간에서 투과된 광의 색 변환보다 반사된 광의 색 변환이 우수하여 반사된 광을 이용한 수분 감지 컬러 센서를 선택했다. 그리고 층수 변화에 따른 스펙트럼 변화에서 SPB-G의 스펙트럼 변화가 포토닉 밴드갭의 유무를 이용한 수분 감지 컬러 센서로 적합했다. SPB-G에서 CaF_2 와 HKUST-1이 5쌍 쌓인 경우, 건조한 환경에서 300~800 nm 파장 대역의 평균 반사율은 약 3.2%로 계산되었고, 수분에 노출된 환경에서 550 nm 파장 대역의 광이 약 20% 반사되었다. 건조한 환경에서 수분이 있는 환경으로 노출되면 반사된 광의 색이 변했다. 층수 변화에 따라 건조한 환경에서 불필요한 피크들이 존재하지만, SPB-G의 불필요한 피크는 약 8% (518 nm)까지만 증가했다. 수분에 노출되면 포토닉 밴드갭의 중심 파장이 형성되어 반사된 광이 도드라지게 나타나고, 층수 변화에 따라 반사된 광의 세기와 색이 변했다.

그리고 입사된 광의 각도 변화에 따라 포토닉 밴드갭의 중심 파장이 변하므로 색상이 변할 수 있다. 입사된 광의 각도 변화에 따라 색상이 변할 수 있지만, 수분의 유무에 따른 포토닉 밴드갭의 유무 현상은 존재하므로 센서로의 동작이 가능하다. 위의 특성들을 고려하여 수분 감지 컬러 센서로 활용할 수 있다. 차후에는 설계된 수분 감지 컬러 센서가 일상적인 생활에 사용될 수 있도록 산업 공정 및 응용 장치에 대

해 연구할 것이다. 마지막으로 MOF 물질의 수분 감지 컬러 센서로의 활용을 제시함으로써, MOF 물질의 나노 구조로 설계된 산업 디바이스의 활용성에 영향을 미칠 것을 기대한다.

감사의 글

본 논문은 교육부의 지방대학 특성화 사업(CK-1)의 지원을 받아 수행된 연구결과이다.

Supplementary data

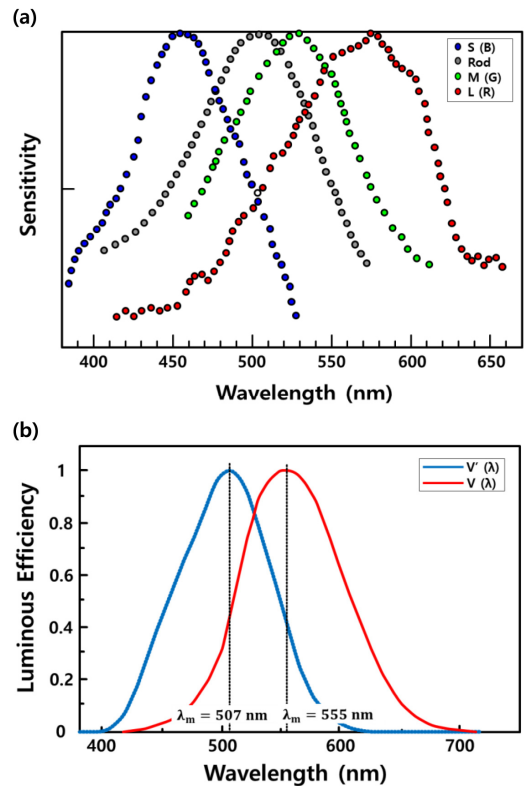


Fig. S1. (a) Spectral response characteristics of the rod and three cone cells. (b) Spectral luminous efficiency function, $V(\lambda)$: photopic vision, $V'(\lambda)$: scotopic vision.

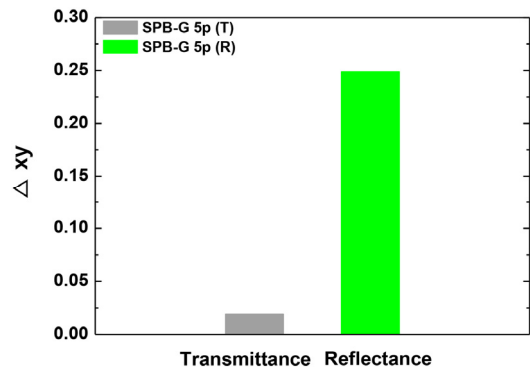


Fig. S2. Color conversion difference of the transmittance and reflectance.

References

1. Q. Yan, L. Wang, and X. S. Zhao, "Artificial defect engineering in three-dimensional colloidal photonic crystals," *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3695-3706 (2007).
2. K. Tsakmakidis, "In the limelight," *Nat. Mater.* **11**, 1000-1001 (2012).
3. S. John, "Why trap light?," *Nat. Mater.* **11**, 997-999 (2012).
4. Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, C. Zhu, and Z. Gu, "Bio-inspired variable structural color materials," *Chem. Soc. Rev.* **41**, 3297-3317 (2012).
5. C. Paquet and E. Kumacheva, "Nanostructured polymers for photonics," *Mater. Today* **11**, 48-56 (2008).
6. E. Tian, J. Wang, Y. Zheng, Y. Song, L. Jiang, and D. Zhu, "Colorful humidity sensitive photonic crystal hydrogel," *J. Mater. Chem.* **18**, 1116-1122 (2008).
7. I. Pavlichenko, A. T. Exner, M. Guehl, P. Lugli, G. Scarpa, and B. V. Lotsch, "Humidity enhanced thermally tunable TiO₂/SiO₂ bragg stacks," *J. Phys. Chem. C* **116**, 298-305 (2012).
8. S. Colodrero, M. Ocaña, and H. Míguez, "Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals," *Langmuir* **24**, 4430-4434 (2008).
9. S. Y. Choi, M. Mamak, G. Von Freymann, N. Chopra, and G. A. Ozin, "Mesoporous bragg stack color tunable sensors," *Nano Lett.* **6**, 2456-2461 (2006).
10. Y.-J. Lee and P. V. Braun, "Tunable inverse opal hydrogel pH sensors," *Adv. Mater.* **15**, 563-566 (2003).
11. H. S. Lim, J. H. Lee, J. J. Walish, and E. L. Thomas, "Dynamic swelling of tunable full-color block copolymer photonic gels via counterion exchange," *ACS Nano* **6**, 8933-8939 (2012).
12. S. Kubo, Z. Z. Gu, K. Takahashi, A. Fujishima, H. Segawa, and O. Sato, "Tunable photonic band gap crystals based on a liquid crystal-infiltrated inverse opal structure," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8314-8319 (2004).
13. C. I. Aguirre, E. Reguera, and A. Stein, "Tunable colors in opals and inverse opal photonic crystals," *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2565-2578 (2010).
14. M. M. Hawkeye and M. J. Brett, "Optimized colorimetric photonic-crystal humidity sensor fabricated using glancing angle deposition," *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3652-3658 (2011).
15. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, and J. Reedijk, "Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013)," *Pure Appl. Chem.* **85**, 1715-1724 (2013).
16. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, "2-40 metal-organic framework materials as chemical sensors," *Chem. Rev.* **112**, 1105-1125 (2012).
17. M. Allendorf, "Stress-induced chemical detection using flexible metal - organic frameworks," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14404-14405 (2008).
18. S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, "A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n," *Science* **283**, 1148-1150 (1999).
19. E. Biemmi, A. Darga, N. Stock, and T. Bein, "Direct growth of Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ · xH₂O thin films on modified QCM-gold electrodes - Water sorption isotherms," *Microporous Mesoporous Mater.* **114**, 380-386 (2008).
20. Q. M. Wang, D. Shen, M. Bülow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, and J. Semanscin, "Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification," *Microporous Mesoporous Mater.* **55**, 217-230 (2002).
21. I. Senkowska and S. Kaskel, "High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks Cu₃(btc)₂, Zn₂(bdc)₂dabco, and Cr₃F(H₂O)₂O(bdc)₃," *Microporous Mesoporous Mater.* **112**, 108-115 (2008).
22. J. N. Winn, Y. Fink, S. Fan, and J. D. Joannopoulos, "Omnidirectional reflection from a one-dimensional photonic crystal," *Opt. Lett.* **23**, 1573 (1998).
23. J. M. Bendickson, J. P. Dowling, and M. Scalora, "Analytic expressions for the electromagnetic mode density in finite, one-dimensional, photonic band-gap structures," *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **53**, 4107-4121 (1996).
24. B. Bowser, L. Brower, M. Ohnsorg, L. Gentry, C. Beaudoin, and M. Anderson, "Comparison of surface-bound and free-standing variations of HKUST-1 MOFs: Effect of activation and ammonia exposure on morphology, crystallinity, and composition," *Nanomaterials* **8**, 650 (2018).
25. E. Redel, Z. Wang, S. Walheim, J. Liu, H. Gliemann, and C. Wöll, "On the dielectric and optical properties of surface-anchored metal-organic frameworks: A study on epitaxially grown thin films," *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013).
26. M. Daimon and A. Masumura, "High-accuracy measurements of the refractive index and its temperature coefficient of calcium fluoride in a wide wavelength range from 138 to 2326 nm," *Appl. Opt.* **41**, 5275-81 (2002).
27. G. Wyszecki and W. S. Stiles, *Color Science 2nd Edition* (John Wiley & Sons, New York, 1982), pp. 257.
28. A. C. Harris and I. L. Weatherall, "Objective evaluation of colour variation in the sandburrowing beetle chaerodes trachyscelides white (Coleoptera: Tenebrionidae) by instrumental determination of CIELAB values," *J. R. Soc. New Zeal.* **20**, 253-259 (1990).
29. H. S. Fairman, M. H. Brill, and H. Hemmendinger, "How the CIE 1931 color-matching functions were derived from Wright-Guild data," *Color Res. Appl.* **22**, 11-23 (1997).
30. W. S. Stiles and J. M. Burch, "N.P.L. Colour-matching investigation: Final report (1958)," *Opt. Acta Int. J. Opt.* **6**, 1-26 (1959).