



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2014년 2월

석사학위논문

광반응 재료가 코팅된 단주기격자 기반
자외선센서의 민감도 향상 연구

조선대학교 대학원

광기술평학과

송일신

광반응 재료가 코팅된 단주기격자 기반
자외선센서의 민감도 향상 연구

Sensitivity improvement of ultraviolet light sensor based
on fiber Bragg grating coated with Photo-responsive
material

2014년 2월 25일

조선대학교 대학원

광기술평학과

송일신

광반응 재료가 코팅된 단주기격자 기반 자외선센서의 민감도 향상 연구

지도교수 안 태 정

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함

2013년 10월

조선대학교 대학원

광 기 술 공 학 과

송 일 신

송 일 신의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 권 민 기 인

위 원 조선대학교 교수 안 태 정 인

위 원 조선대학교 교수 김 현 수 인

2013년 11월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

제1장 서 론	1
제2장 이 론	3
제1절 자외선	3
1. 자외선 개요	3
2. 자외선이 인체에 미치는 영향	3
3. 산업분야에서의 자외선 활용	4
제2절 자외선 센서	9
1. 자외선 감지기(UV 센서)의 필요성	9
2. 반도체 기반의 자외선 감지기	9
3. 코로나 발전기의 방전	10
4. 자외선 불꽃 감지기	11
5. 광섬유 기반의 자외선 감지기의 필요성	11
제3절 광섬유 격자	18
1. 단주기 격자(FBG)	18
2. 식각 단주기 격자(Etching FBG)	20
3. 장주기 격자	25

제4절 광기능성 소재	28
제3장 아조벤젠 코팅된 식각 FBG	32
제1절 제작방법 및 특성	32
1. 제작 방법	32
2. 특성	32
제4장 실험 방법 및 결과	44
제1절 자외선 세기에 따른 식각 FBG의 중심파장 이동량	44
제2절 원기둥렌즈를 이용한 자외선에 대한 민감도 향상	47
제3절 원기둥렌즈의 초점에 따른 반응도	53
제4절 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG의 온도 의존성	57
제5장 결론	60

[참고문헌]

[감사의 말씀]

그림 목 차

그림 2.1	자외선 파장별 분류	6
그림 2.2	자외선 경화의 산업별 분포도	7
그림 2.3	코로나 발전기에서의 자외선측정	13
그림 2.4	불꽃감지기의 종류	14
그림 2.5	광섬유 센서의 세계시장 동향	15
그림 2.6	FBG의 굴절률 분포와 FBG의 구조	22
그림 2.7	입력광의 스펙트럼, 투과광의 스펙트럼	23
그림 2.8	식각 FBG 모식화, 식각 FBG의 스트레인과 포스의 관계	24
그림 2.9	Azo-VE2를 함유한 광응답성 필름의 TMA 측정 결과	28
그림 2.10	Azo-VE를 함유한 필름의 광조사 시간에 따른 FT-IR/ATR 스펙트라	30
그림 2.11	광응답 재료를 함유한 필름의 광조사 시간에 따른 내후성 결과	31
그림 3.1	식각 FBG를 만들기 위한 HF가 들어가 있는 사각수조 모습, 실제 사각수조와 HF모습	34
그림 3.2	직경이 다른 식각FBG	35
그림 3.3	자외선램프의 스펙트럼	36
그림 3.4	아조벤젠이 코팅된 식각FBG	37
그림 3.5	테프론 주물의 모형도	38
그림 3.6	자외선에 의한 아조벤젠 코팅된 FBG의 변화	39
그림 3.7	실험 구성도	40
그림 3.8	직경이 다르게 식각된 FBG에 따른 반응도	41
그림 3.9	식각FBG의 직경에 따른 중심파장의 이동량 측정	42
그림 4.1	아조벤젠이 코팅된 식각FBG의 자외선의 세기에 따른 중심파장 이동량	45
그림 4.2	아조벤젠이 코팅된 식각FBG의 자외선 민감도 기울기 이동	46
그림 4.3	원기동렌즈를 이용한 실험의 모식도	49
그림 4.4	원기동 렌즈를 사용한 자외선에 대한 민감도	50

그림 4.5 원기둥렌즈의 모형	51
그림 4.6 원기둥렌즈의 투과 파장	52
그림 4.7 초점거리에 아조벤젠이 코팅된 식각FBG가 있을 경우	54
그림 4.8 초점거리에서 1 mm 앞에 아조벤젠이 코팅된 식각FBG가 있을 경우	55
그림 4.9 렌즈와 아조벤젠이 코팅된 식각FBG의 거리에 따른 반응도	56
그림 4.10 온도에 따른 민감도 실험 모식도	58
그림 4.11 식각 FBG의 직경에 따른 온도에 대한 민감도	59

표 목 차

표 2.1	과장에 따른 자외선 응용	8
표 2.2	반도체 기반 자외선 센서의 종류	16
표 2.3	자외선과 적외선 감지기 비교	17
표 2.4	광경화수지 배합	27
표 2.5	광응답성 및 재현성 측정 결과	29
표 3.1	시간에 따른 식각 FBG의 직경	43

ABSTRACT

Sensitivity Improvement of UV Sensor based on Photo-responsive material

Il Shin Song

Advisor : Prof. Tae-Jung Ahn, Ph.D.

Department of Photonic Engineering

Graduate School of Chosun University

We have recently reported an ultraviolet (UV) light sensor based on a fiber Bragg grating (FBG) coated with azobenzene polymer as a photo-responsive material. In principle, UV light induces strain force in the coating material, which leads to a change in the grating period, resulting in a center wavelength shift of the grating. The UV intensity can be estimated from the grating's wavelength shift. However, the induced strain force is very small, and hence, the wavelength shift is also small. In the paper, we have suggested a sensitivity improvement method for the UV sensor. It is hypothesized that the sensitivity can be improved by downsizing the grating diameter because the UV-induced strain force of the grating sensor with a smaller diameter is much bigger than that of the normal grating. Hydrogen fluoride (HF)-etched FBGs with different diameters, 60 μm , 70 μm , 83 μm , 101 μm , and 125 μm , were prepared for the proof-of-concept experiment and were coated with same amount of the azobenzene polymer material. We have tested the UV sensitivity of and temporal response for the etched FBG sensor. The

UV sensitivity is found to be inversely proportional to the square of the grating diameter. The photo-induced wavelength shift variation upon UV intensity for the sensor is also modified by etching the grating. The highly photosensitive azobenzene-coated FBG sensor can be expected to have many industrial applications such as UV-curing, frame detection, corona radiation monitoring, and lithography.

제1장 서론

자외선 센서는 환경 분야에서의 오존층 감시와 군사 분야의 미사일 탐지, 핵발전소, 위폐감지, 자동차 분야 등에서 많이 사용되고 있다^[1]. 특히 최근 들어 자외선 발광다이오드가 활발히 연구 되면서 자외선에 대한 응용이 많이 늘어나고 있다^[2]. 하지만 이런 고출력 자외선 발생기의 발전에 비해 자외선을 감지하는 장치의 발전은 부족하다. 또한 현재 사용되고 있는 전기적 신호의 자외선 감지기는 고온과 고 출력 전압으로 인한 전기적인 간섭에서는 자외선 감지가 어렵다. 최근 들어 분진폭발에 의한 화재로 인명, 재산피해가 많아지고 있다. 온도감지 화재센서보다 빠른 민감도를 보이는 자외선 광센서는 소방분야에서 불꽃 감지기(Flame detector)로 더욱 효과적이다. 더불어 최근에 초고압 송전을 위한 코로나 발전기의 방전에서 방출되는 자외선을 측정하여 발전기의 성능을 간접적으로 측정하는 기술이 연구되고 있다^[3]. 이러한 고출력 발전기로부터 발생하는 자외선을 측정하기 위해서는 기존의 자외선 광검출기를 주로 이용하지만, 이 방법은 전기적인 간섭에 의해 신호잡음이 증가되어 센서 자체를 발전기 가까이 가져가지 못한다. 이러한 이유로 전기적 간섭을 없는 광섬유소자를 이용한 광센서를 통한 자외선 감지가 필수적으로 대두되었다. 이처럼 자외선 감지기에 대한 응용과 시장이 계속적으로 증가하는데 비하여 작은 자외선에도 민감하게 반응하는 감지기의 개발이 미흡한 실정이다.

현재 사용되고 있는 자외선 감지기는 대부분 반도체 기반의 광센서이다. 본 연구실에서 최근에 자외선에 의해 화학적 반응을 일으켜 부피와 길이의 변화를 일으키는 아조벤젠 폴리머를 광섬유 단주기격자(Fiber Bragg grating)에 코팅하여 새로운 형태의 자외선센서를 제안하였다^[4-5]. 그 원리는 아조벤젠 코팅된 FBG에 자외선이 노출될 경우 아조벤젠의 이성화로 인하여 재료의 부피 및 길이가 변화하고, 이로 인해 FBG에 장력(strain force)으로 인한 격자주기가 변화된다. 이로 인해 FBG의 중심파장이 장파장으로 이동하게 되고, 이 파장의 이동량을 측정함으로써 노출된 자외선을 측정하게 되는 원리이다. 이 자외선 센서는 창의적인 기술이지만 실제 현장에서 사용하기에는 한계점이 있었다. 자외선의 세기에 대한 반응도가 낮아서 미세한 자외선을 측정하기 어렵다. 본 연구에서는 아조벤젠 코팅된 FBG 자외선센서의 광민감도를 높이는 기술을

제안하였으며, 연구 결과 뛰어난 성과를 도출하게 되었다.

광민감도를 높이기 위해 FBG에서 클래드(Cladd)를 일부 불산(hydrofluoric acid)으로 식각하여 직경이 작은 FBG를 제작하였다. 일반적으로 FBG의 직경이 작을수록 광섬유 격자의 환경에 대한 민감도가 증가하게 되는 것으로 알려져 있다. 실험을 위해 직경이 서로 다른 5개(60 μm , 70 μm , 83 μm , 101 μm , 125 μm)의 FBG를 제작하여 아조벤젠을 FBG 주위에 코팅한 후 자외선에 대한 민감도를 측정하였다. 제안된 FBG 자외선 센서는 직경이 작아질수록 자외선에 대한 민감도가 높아짐을 확인하였다. FBG를 식각했음에는 자외선에 세기에 대한 중심파장변화가 선형으로 나타났으나, 그 기울기는 80 μm 직경부터 급격하게 증가되는 것을 확인하였다. 이것은 적어도 80 μm 이상 식각을 해야 광민감도 개선이 됨을 의미한다. 또한 원기둥렌즈 (Cylindrical lens)를 통해 자외선이 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG에 집속을 시키고 이에 따른 반응도의 차이를 실험하였고 렌즈와 센서모듈간의 거리차이에 따른 반응도 실험을 하였다. 더불어 모듈화를 위한 실험을 통해 온도보상에 관한 실험을 하여 자외선에 대한 민감도 향상과 세기에 따른 반응도를 확인함으로써 자외선 센서의 가능성에 대해서 논의하였다.

제2장 이 론

제1절 자외선

1. 자외선 개요

자외선은 전리방사선과 비 전리방사선의 중간 영역에 해당하며 대략 파장이 10 nm 에서 400 nm 인 전자기파로써 가시광영역보다도 길고 X-Ray 보다는 짧다^[6]. 이러한 전자파는 일반적으로 파장이 짧을수록 높은 에너지를 갖으며, 파장의 길이에 따라 그림 2.1과 같이 분류한다. 자외선보다 파장이 긴 적외선, 극초단파(microwave)나 전파(radiowave)등은 열을 발생시킬 정도의 충분히 큰 양이 아니라면 인체에는 큰 영향을 미치지 않는다. 자외선은 이러한 전리방사선과 비 전리방사선의 중간 영역에 해당하며 대략 파장이 10 nm 에서 400 nm 인 전자파이다. 자외선은 또한 파장의 크기에 따라 UV-A, UV-B, UV-C 세 종류로 나누는데, 학자들 중에는 UV-A와 UV-B의 경계를 320 nm 가 아닌 315 nm 를 사용하기도 한다^[1]. 한편 파장이 200 nm 미만인 자외선은 공기를 몇 cm만 통과해도 거의 다 흡수되어 버리기 때문에 인체에 직접적인 작용을 미치지 않는다. 그래서 파장이 200 nm 미만인 자외선을 진공 자외선 영역(vacuum UV region)이라 한다. 자외선의 파장별 이용은 표 2.1 와 같다.

2. 자외선의 인체에 대한 영향

자외선이 인체에 미치는 영향은 피부, 눈과 면역계에 대한 영향으로 나눌 수 있다. 먼저 피부에 조사된 자외선은 피부에 미치는 영향으로는 홍반, 부종, 동통 등의 염증 소견이 나타나며 세포 또는 분자 수준의 회복을 거친 후 표피와 각질이 두꺼워지거나 멜라닌(melanin) 색소 침착이 증가하는 반응을 보인다. 만성으로는 일광탄력섬유증(solar elastosis), 일광변성(solar degeneration), 일광각화증(solar keratosis)등의 병변으로 나타나고 더 나아가서 편평상피세포암(squamous cell carcinoma), 기저세포암(basal cell carcinoma), 흑색종(melanoma)과 같은 피부 악성종양을 일으킬 수 있다.

UV B 노출에 따른 안과적 질환은 급성노출에 따라 광각막염(photokeratitis), 각막

혹은 수정체 피막하 백내장(cortical or posterior subcapsular cataract)등이 나타난다. 만성노출에 따라 각막 혹은 수정체 피막하 백내장(cortical or posterior subcapsular cataract)등이 발생될 수 있다.

마지막으로 자외선은 인체의 면역계에 광범위한 영향을 미친다. 그러한 증거로 광선 알레르기 반응, 일광두드러기의 일부, 다형 일광발진의 발생, 홍반성 루푸스 등의 발생이 있다.^[1]

3. 산업분야에서의 자외선 활용

가. 자외선 경화

자외선 경화형 수지에 미량이 들어 있는 광개시제가 자외선을 받으면 광중합 반응이 개시되어 수지의 주성분인 단량체(모노머:Monomer)와 중간체(올리고머:Oligomer)가 순간적으로 중합체(폴리머:Polymer)를 이루어 경화된다. 자외선 경화형 수지는 자외선을 조사하면 순간적으로 경화되는 성질을 가지고 있고 빠른 건조성과 투명성, 건조 후의 체적의 변화가 적다는 점에서 전자제품, 광학부품 등의 접착과 건조 등에 많이 사용되고 있다^[7]. 이 외에도 금속이나 알루미늄, 플라스틱 등 종이 이외의 건조가 어려운 재료에 인쇄할 경우에도 사용되고 있다. 유럽이나 미국에서는 도료, 도장 코팅제의 건조와 경화에도 사용되고 있다. 그림 2.2와 같이 산업분야의 분포도를 보이고 있으며 자외선 경화 기술은 많은 장점으로 인해 더욱 확대 될 것이다.

나. 살균 작용

자외선의 에너지는 미생물의 DNA 및 RNA를 파괴함으로써 미생물로 하여금 영원히 신진대사 또는 증식할 수 없도록 불활성화 시킨다^[8]. 이러한 자외선의 살균효과는 자외선 파장대중에서도 주로 200 nm 에서 280 nm 사이의 UV C 영역에 의해 발생한다. 가장 높은 살균효과를 나타내는 파장은 265 nm 이다. 저압 또는 고출력 저압 아말감 램프가 방출하는 254 nm의 파장 또한 매우 높은 자외선 살균효과를 가지나 이는 램프의 특성상 254 nm 의 파장만을 방출하기 때문에 그 파장이 가장 높은 효과를 가지는

것으로 알려져 있을 뿐 실제로는 265 nm 가 가장 높은 효율을 갖는 것은 입증된 사실이다. 자외선의 살균메커니즘은 자외선 에너지를 가진 광자를 DNA가 흡수하여 변형, 더 이상 유전자 복제가 이루어지지 않게 하는 것이다. 이러한 작용을 일으키는 가장 효과적인 자외선 파장은 263 nm 에서 275 nm 이며 대상미생물에 따라 달라진다. 이러한 메커니즘에 의한 자외선살균은 여타 화학적 방법에 의한 소독과는 달리 면역성을 가진 미생물이 생성될 가능성이 전혀 없다. 따라서 다양한 살균 분야에서 사용되고 있다.

다. 기타 자외선의 응용

자외선은 집적 회로 제작 시 실리콘칩 표면에 만들고자 하는 패턴을 빛으로 촬영한 수지를 칩 표면에 고정한 후 화학 처리나 확산 처리할 때 사용되고 있다. 최근 들어 의학 분야에서 주로 UV-A와 UV-B를 이용하며 최근 UV-B 중에서도 311 nm 부근의 파장만을 이용한 협대역 UV-B(narrowband UVB)치료와 UV-A 중에서도 일부만을 이용한 UV-AI 치료가 등장해서 아토피 피부염과 경피증 등의 치료에 이용되고 있다 [9].

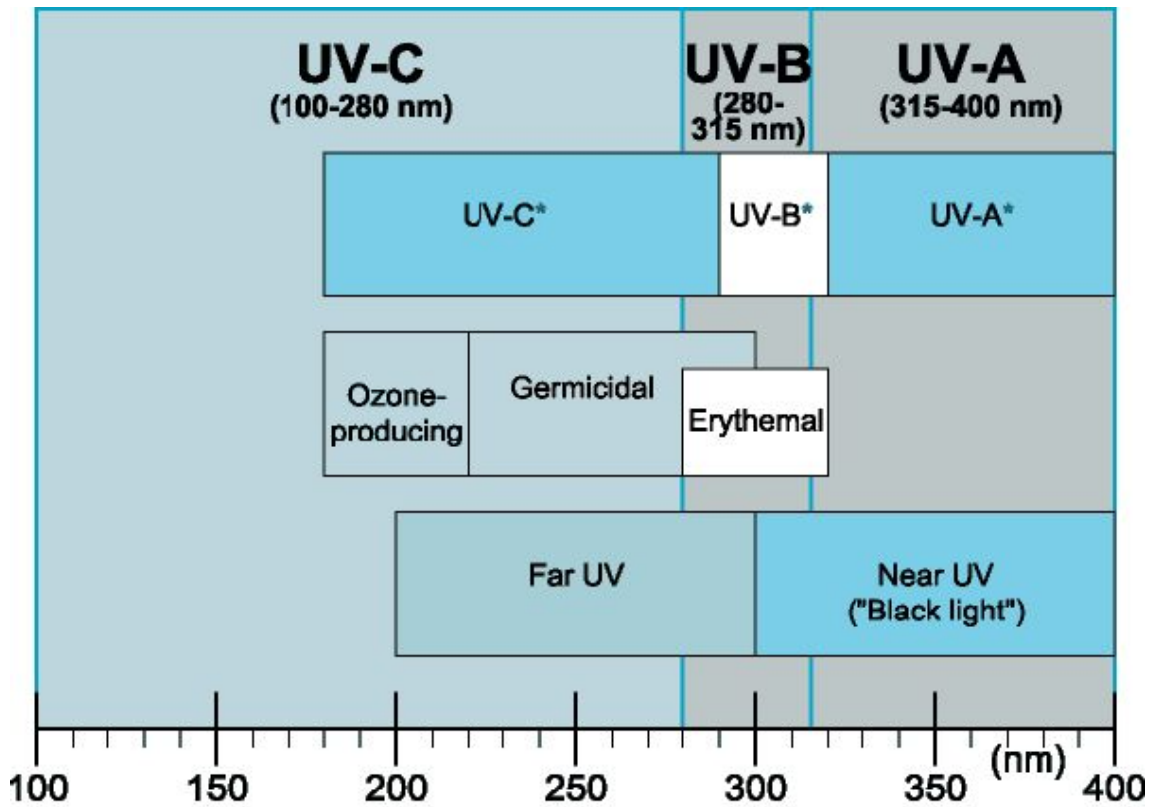


그림 2.1 자외선 파장별 분류

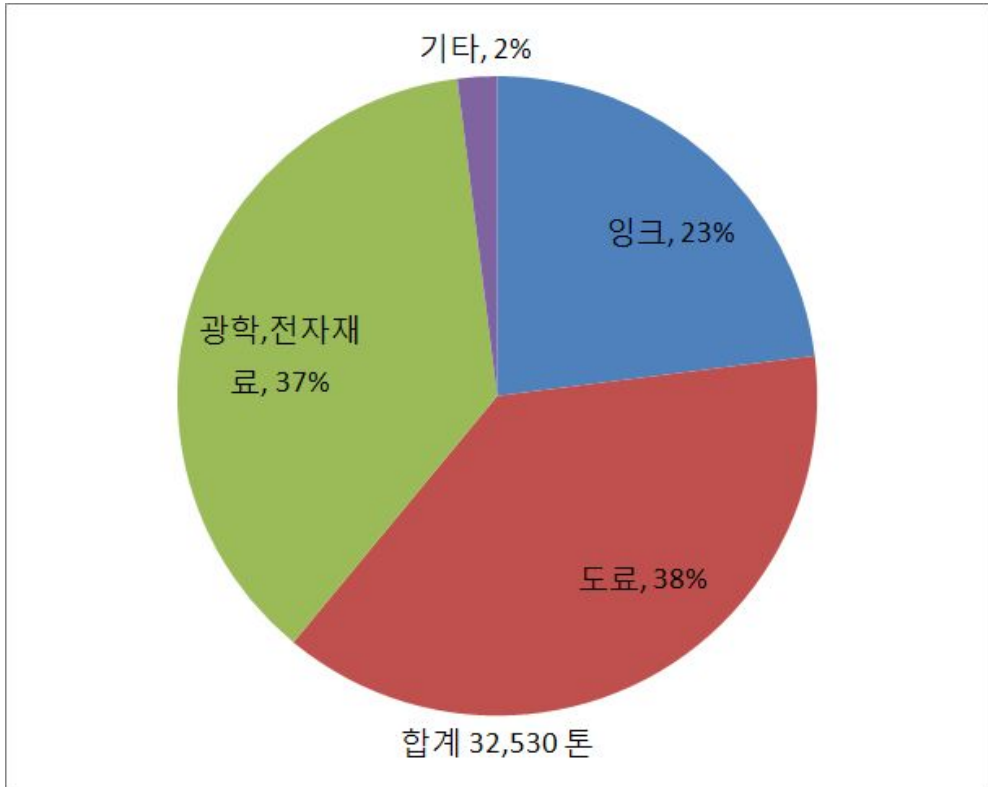


그림 2.2 자외선 경화의 산업별 분포도

표 2.1 파장에 따른 자외선 응용

구 분	파장(nm)	내 용
UV-A	315-400	폴리머 또는 프린트 잉크의 경화, 가스 측정, 질소요소 측정, 조명, 확학센세 이미지 색소측정, 위폐감지 등
UV-B	280-315	UV 경화, 광학 치료, 광학 센서, 이미지 색조 측정, 범죄 분석, 단백질 분석, DNA 스쿼엔싱, 약개발 등
UV-C	100-280	살균, 오존탐지, 표면이나 물 오염 제거, 단백질 분석, DNA스쿼엔싱, 약 개발, 광학 센서, 이미지 색조 측정 등

제2절 자외선 센서

1. 자외선 감지기(UV 센서)의 필요성

과학 기술의 발전으로 인간의 삶의 질은 향상되었으나 급속한 발전으로 인해 위험한 사고에 노출되어 있다. 따라서 위험의 노출로부터 감지할 수 있는 센서의 개발이 활발히 진행되고 있다. 그 중 하나가 자외선 센서이다.

자외선은 햇빛과 전기적인 아크^[10], 수은등^[11], 자외선 램프^[12] 등에서 발생한다. 이것은 의학적 치료^[9], 수질 살균^[8], 자외선 경화^[7], 잉크 경화 등 많은 산업현장에서 사용되고 있다. 이에 따라 자외선 센서의 개발 활발히 진행되고 있다. 특히 산업현장에서는 대부분 대용량급 자외선을 이용한다. 특히 경화기의 경우 0.5~30 KW급의 대용량의 자외선을 사용한다. 이러한 고출력의 자외선은 자외선을 눈으로 볼 수 없을 뿐 아니라 인체에도 큰 영향을 미친다.

자외선 중 300 nm 이하의 파장대는 사람의 피부에 투과 되지 않지만 390 nm 보다 긴파장은 인체의 진피(眞皮)까지 도달한다. 자외선에 노출된 피부는 홍반이 발생하고 피부암의 원인이 되기도 한다. 특히 UV-C(100~280 nm)영역은 염색체 변이를 일으키고 단세포 유기물을 죽이며, 눈의 각막을 해치는 등 인체에 매우 유해하다. 태양에서 나오는 UV-C는 대부분 오존층에서 흡수되나 환경오염으로 인해 오존층이 파괴 되면서 지상으로 많은 UV-C가 지표면으로 도달 하고 있다. 뿐만 아니라 산업현장에서 사용되는 자외선 발생기의 경우 모든 영역의 자외선이 방출되기 때문에 모든 자외선영역이 감지가 가능한 자외선 센서의 개발이 필요하며 자외선의 노출 시 자외선의 세기에 따른 실시간 모니터링이 대두 되고 있다.

2. 반도체 기반의 자외선 감지기

반도체 기반의 자외선 센서는 크게 외부 광전효과형과 내부 광전효과형으로 나뉜다. 외부 광전효과형은 진공 중에 놓은 금속이나 반도체에 빛이 조사되면 그 표면에서 진공 중에 전자(광전자)를 방출하는 광전효과를 이용하며, 주로 진공관 형태의 광전관이 대표적이다. 내부 광전효과형은 N형 반도체와 금속과의 접촉에 의해서 생기는 장벽층

에 빛이 조사되면 전도내 내의전자나 충전대 내의 정공의 수가 늘어서 도전율이 증가하는 현상인 광도전 효과를 이용하며, 주로 실리콘(Si) 포토다이오드나 질화물(GaN)의 쇼트키, SiC의 포토다이오드 등이 대표적이다. 표 2.2는 대표적인 자외선 영역 검출 소자들의 특성을 보여준다^[2].

3. 코로나 방전기의 방전

코로나 방전(corona discharge)이란 도체 주위의 유체의 이온화로 인해 발생하는 전기적 방전이며 전위 정도(전기장의 세기)가 특정값을 초과하지만 완전한 절연 파괴나 아크를 발생하기에는 불충분한 조건일 때 발생한다.

코로나는 공기와 같은 중성유체 속의 높은 전위의 전극으로부터 발생하는 주로 지속적인 전류에 의한 반응이자 유체가 전극 주위에 플라즈마를 형성하도록 이온화시키는 반응이다. 생성된 이온은 결국 낮은 전위인 주변 지역에 전하를 넘겨주거나 재결합하여 중성 기체 분자를 형성한다.

전위 기울기(전기장)가 유체의 임계점보다 충분히 크면 그 점에서 유체는 이온화하고 전도성을 띄게 된다. 만약 대전된 물체에 뾰족한 점이 있다면 그 점 주위의 공기는 다른 곳보다 높은 전위경도를 띄게 된다. 전극 주위의 공기는 이온화되며(부분적으로 전도성이 되어), 더 먼 부분은 이온화되지 않는다. 그 점 주위의 공기가 전도성을 띄면, 도체의 겉보기 크기가 커지는 효과가 생긴다. 새로운 전도성 구역은 덜 뾰족하기 때문에 지금의 구역을 넘어서 이온화가 확대되지는 않는다. 이온화되고 전도성을 띄는 구역의 밖에서는 대전 입자가 중성이 되기 위해 천천히 반대 전하의 물체를 향하게 된다.

이온화 구역이 계속해서 커질 수 있는 기하학적 조건과 전위정도 조건이 만족된다면, 완전한 전도성 경로가 형성되어 순간적인 스파크 또는 지속적인 아크가 발생된다. 따라서 스파크와 아크의 자외선의 방출 측정이 필요하다. 이에 따라 산업 현장에서는 자외선 카메라를 이용하여 실시간 모니터링을 하고 있다. 하지만 자외선 카메라는 수입 진단 장비로서 높은 가격 때문에 현장에 많이 보급되어 있지 않다. 이러한 이유로 그림 2.3과 같이 자외선 센서를 이용하여 이미지를 측정하는 개발이 활발히 진행되고

있다^[3].

4. 자외선 불꽃 감지기

불은 여러 가지의 연소반응에 의해 나타나는데 그 표출 형태는 열, 연기, 연소가스, 복사 등으로 나타난다. 이중 열복사로 빛이 방출되는데 그 빛은 화염의 온도에 따라 각각 특성이 다른 파장을 가지며 이러한 파장의 차이로 인해 화염으로부터 나오는 광원은 자외선 가시광선 적외선 등 파장의 영역이 다른 세 가지로 대별된다. 이러한 광학적인 특성을 이용하여 해상도 높은 광분석기(센서)로 각각의 광원을 인식하고 화재의 형태에 해당하는 광원을 식별해 내는 것이 불꽃감지기의 주요 작동 원리이다^[9].

한편, 불꽃감지기의 감지 센서 종류에는 자외선, 또는 적외선을 식별하는 크게 두 종류의 센서가 있는데 일상적인 상황과 화재시의 상황에서 나타나는 광원이 다양하며 자연적이거나 인공적인 광원과 화재시의 광원을 분리, 인식해서, 화재인식의 효율성을 높이기 위하여, 이들 센서를 사용 환경에 맞게 조합한 여러 종류의 불꽃감지기가 사용되고 있다. 또한, 그에 기초한 데이터를 가공하여 생성된 2차적 데이터의 조합(알고리즘)을 화재인식의 틀로 이용할 수 있게 함으로써 비화재보를 줄이고 보다 더 정교한 화재인식을 수행할 수 있게 한다. 이처럼 화재인식을 위한 센서의 조합에 따라 불꽃감지기는 자외선 감지기(UV), 자외선/적외선 감지기(UV/IR), 적외선감지기(주로 IR3)등으로 구별된다. 불꽃은 초기 발생부터 특유의 연소특성을 나타내는데 이 특성 중 육안으로는 감지하지 못하는 자외선과 적외선의 서로 다른 파장대에 존재하는 특수한 파장을 방사한다. 이러한 불꽃에서 방사되는 자외선 파장특성(185~260nm)을 감지하는 자외선 센서를 복합적으로 구성하여 그 크기를 연산하고 분석하여 화재를 감지하는 원리를 이용한 화재 감지기이다. 그림 2.4은 불꽃 감지기의 종류를 보여준다.

5. 광섬유 기반의 자외선 감지기의 필요성

광섬유 센서는 작은 크기, 전기적인 간섭으로부터 탈피, 높은 민감도 등의 많은 장점으로 많은 산업분야에서 사용되고 있다^[13]. 특히 FBG센서는 스마트 건물, 토목 공학,

가혹한 환경, 그리고 건물의 상태를 실시간으로 모니터링 하는 분야에서 많이 사용되고 있다^[14-16]. 따라서 세계의 광섬유 센서 시장의 소비교가가 2011-2016년 연 평균 20.5% 성장해 2011년에는 13억 4,000만 달러를 기록하고, 2016년에는 33억 4,000만 달러를 기록하고, 2016년에는 33억 9,000만 달러에 달할 것으로 예상되고 있다.

광섬유 센서와 광섬유 케이블을 사용한 모니터링 및 데이터 전송은 이제 다양한 용도에서 일반적으로 행해지고 있다. 여기에는 내장형 광섬유 센서와 외장형 광섬유 센서가 사용되고 있다.

광섬유센서기술은 1980년대 초부터 눈부신 성장을 보여주고 있다. 세계의 외장형 광섬유 센서 소비 규모는 2011-2016년 연평균 약 20.7% 성장할 전망이다. 한편 외장형 고아섬유 센서 소비 규모는 같은 기간 중 연평균 18.15%의 성장률을 기록할 것으로 예측되고 있다.(그림 2.5 참고)

반도체 기반의 자외선 센서들은 전기적인 방해를 받을 때 오작동과 가격과 제작의 단점을 가지고 있다. 또한 실시간 모니터링에 적용하기 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 이들의 단점을 극복할 수 있는 연구가 국내·외로 활발히 진행되고 있다. 최근 이러한 단점을 극복한, 자외선에 민감한 아조벤젠 폴리머가 코팅된 광섬유격자 센서를 제안 했다.

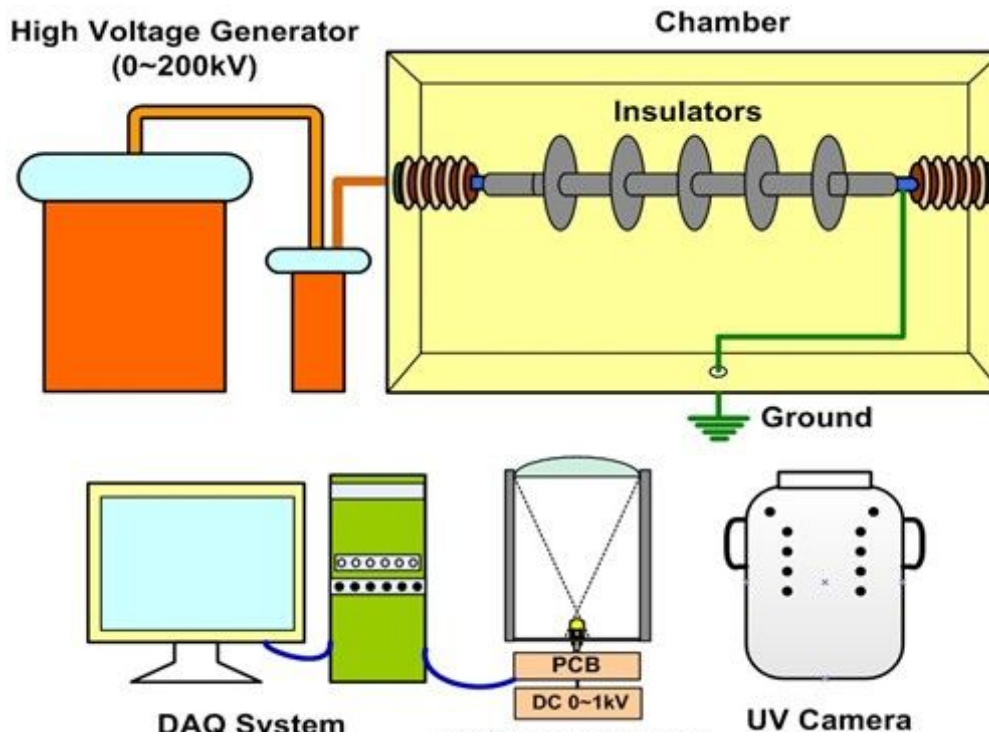


그림 2.3 코로나 발전기에서의 자외선측정.

	
<p>REZONTECH(RMD-5T)</p>	<p>ESSER by Honeywell(FMX- 5000 UV)</p>
	
<p>XSPARK(XSKH048)</p>	<p>Omniguard (600 UV)</p>

그림 2.4 불꽃감지기의 종류

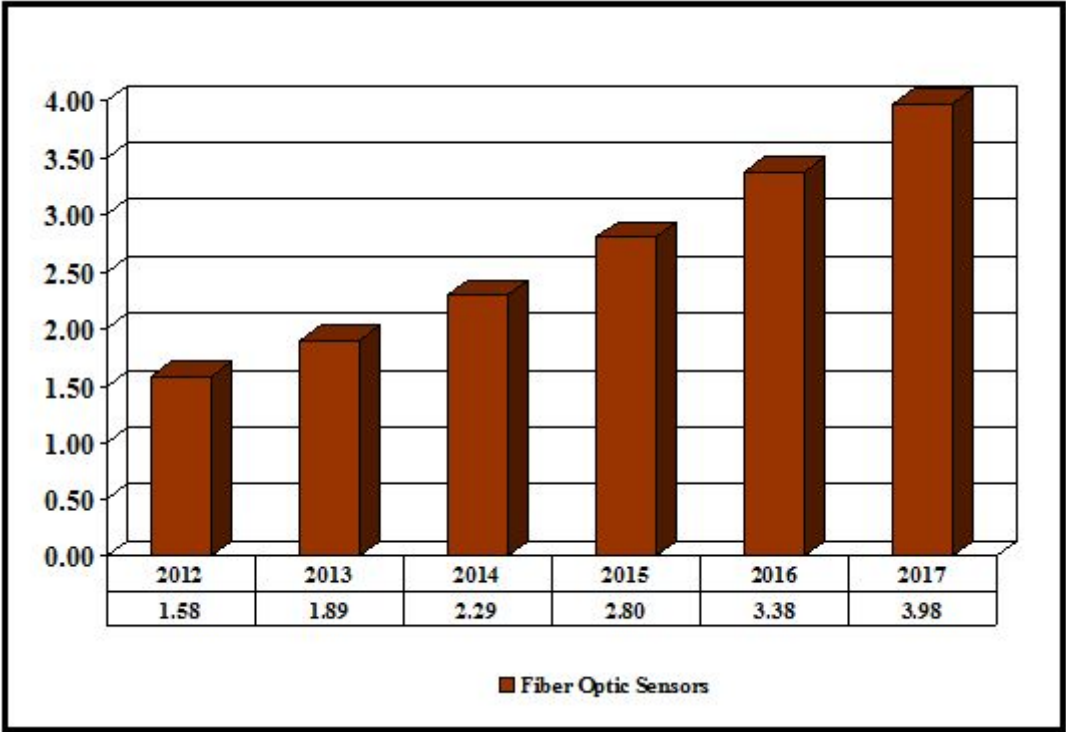


그림 2.5 광섬유 센서의 세계시장 동향

표 2.2 반도체 기반 자외선 센서의 종류

	GaN Schottky	SiC Photodiode	Silicon Photodiode	UV tron
Spectral range	200~365 nm	200~365 nm	400~1200 nm	185~265 nm
peak responsivity	0.18 A/W	0.04 A/W	0.55A/W	-
response time	118 ns	-	0.1 μ s	0.1 μ s
maximum operation temp.	~ 300 $^{\circ}$ C	~ 275 $^{\circ}$ C	~ 125 $^{\circ}$ C	~ 125 $^{\circ}$ C

표 2.3 자외선과 적외선 감지기 비교

	UV감지기	IR감지기
장점	1)수소화재에 동작함 2)고온 CO2에 동작않함 3)반응속도 빠르다 4)태양광에 동작하지 않음	1)솔벤트증기에 영향없음 2)용접불꽃에 영향없음 3)연기에 영향없음 4)단파장에 강하다
단점	1)연기에 오동작 2)용접불빛에 오동작 3)단파장에 오동작 4)솔벤트증기에 오동작	1)수소화재에 동작않함 2)반응속도 느리다 3)수증기/서리에 민감하다 4)금속화재에 동작않함
투시각도	90 °C	100도 °C
용도	1)옥외형 2)가연성 또는 폭발성물질 저장장소	1)옥내형 2)은폐창고나 폐쇄된 공간
파장	짧다(0.18~0.26 μ m)	길다(4.4 μ m CO2 공명방식)

제3절 광섬유 격자

1. 단주기 격자(FBG)

단주기격자는 빛을 반사시킬 수 있으므로 파장대역반사 필터, 파장투과필터, 광섬유 레이저 및 반도체 레이저의 외부 반사거울, 광섬유 격자 페브리 페로 에탈론, 광섬유격자 센서 등에 가장 많이 응용되고 있다. 단주기 광섬유 격자 제조를 위해 사용되는 자외선 레이저로는 KrF 엑시머 레이저(248 nm), XeCl 엑시머 레이저로 여기된 dye 레이저의 2차 hamonic 레이저(244 nm), Argon 레이저의 2차 hamonic 레이저(244 nm), 그리고 Nd-YAG 레이저의 4차 hamonic 레이저(265 nm) 등이 사용되고 있다. 이러한 자외선 레이저를 사용하여 간섭현상을 유도하여 단주기 격자를 제조한다. 자외선 레이저를 이용하여 주기가 짧은 간섭무늬를 유도하기 위해 사용하는 소자가 위상마스크(Phase mask)이다. 위상 마스크 기반 단주기 광섬유 격자 제조기술은 가격이 비싸고 격자 주기가 고정 된다는 단점이 있으나 안정된 성능과 생산성이 높아서 국내외적으로 보편적으로 이용되고 있다^[18-19].

단주기 격자(그림 2.6)는 앞으로 진행하는 코어 모드가 단주기 격자를 만나면 브래그(Bragg) 위상 정합 조건 식 (1)을 만족하는 파장에서 반사를 유도할 수 있다^[20].

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \quad (1)$$

여기에서 n_{eff} 는 광섬유 격자의 유효굴절률이고, λ_B 와 Λ 는 각각 공진파장과 격자의 주기이다. 유효굴절률은, 진공중의 광속과 물질내에서의 광속으로 나눈 값이다. 유효굴절률은 파장뿐만 아니라 도파로내를 진행하는 빛의 전파 모드에 따라 달라진다. 때문에 유효굴절률을 모달(modal) 굴절률이라고도 한다. 식 (1)에서 보는 바와 같이 FBG의 공진 파장은 격자의 주기와 굴절률의 크기에 의해 결정된다. 때문에, FBG는 특정 파장에 대해서만 필터역할을 수행할 수 있다. 그림 2.7은 넓은 파장의 광원을 FBG에 진행 시켰을 때의 투과, 반사 스펙트럼이다. 수 nm이상의 스펙트럼 폭을 지닌 빛(그림 2.7 위)이 브래그 격자가 새겨진 광섬유를 진행하면, 격자의 특성에 의해서 특정 파장에 대해서만 반사가 일어난다. 브래그 격자를 투과한 빛의 스펙트럼은, 그림 2.7(아래)

과 같이 격자 주기에 의해 차단된 빛을 제외한 형태로 나타난다. 반사된 빛의 반사율과 스펙트럼 폭은 브래그 격자의 특성에 따라 달라지지만, 일반적으로 파장 폭은 0.2 nm정도로 매우 좁은 파장 대역을 가지며, 반사도는 90%이상이다.

공진파장(λ_B)은 격자의 굴절률과 주기에 의해서 파장과, 스펙트럼 폭이 결정된다. 그림 2.6은 FBG의 공진파장의 세기를 좀 더 명확하게 보여준다. 공진파장의 스펙트럼 폭($\Delta\lambda$)은 식(2)를 통해 얻을 수 있다.

$$\Delta\lambda = \left[\frac{2\delta n_0 \eta}{\pi} \right] \lambda_B \quad (2)$$

여기에서, δn_0 은 격자의 굴절률과 코어의 굴절률차($n_3 - n_2$)이다. η 는 광섬유 코어상의 필드 분포를 나타내는 함수이다^[20]. 공진파장의 최대 세기($P_B(\lambda_B)$)는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_B(\lambda_B) = \frac{\sinh^2 \left[\eta(V) \delta n_0 \sqrt{1 - \Gamma^2} N \Lambda / \lambda \right]}{\cosh^2 \left[\eta(V) \delta n_0 \sqrt{1 - \Gamma^2} N \Lambda / \lambda \right] - \Gamma^2} \quad (3)$$

$$\Gamma(\lambda) = \frac{1}{\eta(V) \delta n_0} \left[\frac{\lambda}{\lambda_B} - 1 \right] \quad (4)$$

V 는 규격화된 주파수(normalized frequency)이고 N 은 굴절률 주기변화의 수이다^[19,20,21].

FBG는 스트레인과 온도에 민감성을 가지기 때문에 광섬유 센서로 사용할 수 있다. 스트레인은 격자의 주기를 변화시켜 공진파장의 파장 및 세기를 변화시키며, 열은 광섬유의 재료인 유리의 부피를 팽창시켜 공진파장의 특성을 변화시킨다. 공진 파장(λ_B)과 공진파장의 변화량($\Delta\lambda_B$), 스트레인(ε)과 온도(ΔT)의 관계는 다음과 같다^[20].

$$\left[\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} \right] = C_s \epsilon + C_T \Delta T \quad (5)$$

또는,

$$\left[\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} \right] = (1 - p_e) \epsilon + (\alpha_A + \alpha_n) \Delta T \quad (6)$$

식(5)에서, C_s 는 스트레인 계수이고, C_T 는 열 계수를 의미한다. 또한 ϵ 은 광섬유 격자에 적용되는 스트레인을 나타내며, ΔT 는 광섬유 격자의 온도변화를 나타낸다. 식(6)은 식(5)를 광섬유에 적용시킬 수 있도록 변형하였다. 여기에서, p_e 와 α_A , α_n 는 각각 광섬유 격자에 적용된 스트레인-광학 계수와 열 팽창 계수, 굴절률 변화를 나타낸다. FBG는 스트레인과 온도에 따라, 공진 파장과 파장 폭이 결정되기 때문에 두 효력을 구분하여야 한다. 유리의 팽창 계수(α_A)는 실질적으로 무시해도 될 정도로 작기 때문에 온도에 의한 공진 파장의 변화는 굴절률의 변화로 기술할 수 있다.^[22]

2. 식각 단주기 격자 (Etching FBG)

최근 들어, 식각 FBG는 적은 손실률과, 큰 소멸과, 강한 결합, 용이성, 견고함으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 특히 통신과 센서, 레이저 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있는데 그 이유는 소멸과가 크고 크기가 작기 때문이다^[23,24].

위에서 식 (1) 통해 단주기격자의 반사되는 중심파장을 결정하는 정합조건에 대해 확인 하였다^[25].

자외선에 의해 발생하는 아조벤젠의 스트레인이 식각 FBG에 적용되는 것은 그림 2.8에 의해 도식화 하였다. 적용된 스트레인(ϵ)이 FBG의 파장의 이동(λ_B)의 비율은 식 (7)과 같다^[25].

$$S_s = \frac{\Delta\lambda_\beta}{\epsilon} = \lambda_\beta(1 - p_{eff}) \quad (7)$$

스트레인 민감도는 격자의 신장에 관한 파장 변화 반응이기 때문에 격자의 구조에 의존하지 않는다. 그러나 힘에 대한 민감도는 FBG의 직경에 의해 관계를 갖는다. 힘에 대한 민감도는 식 (8)과 같다.^[25]

$$S_F = \frac{S_s}{\pi d^2 E} \quad (8)$$

여기에서 E 는 영의 모듈에 관한 상수 이고 d 는 FBG의 직경이다. 위 식(8)을 통해 힘에 대한 민감도는 FBG의 직경의 제곱에 반비례한다고 확인 할 수 있다.

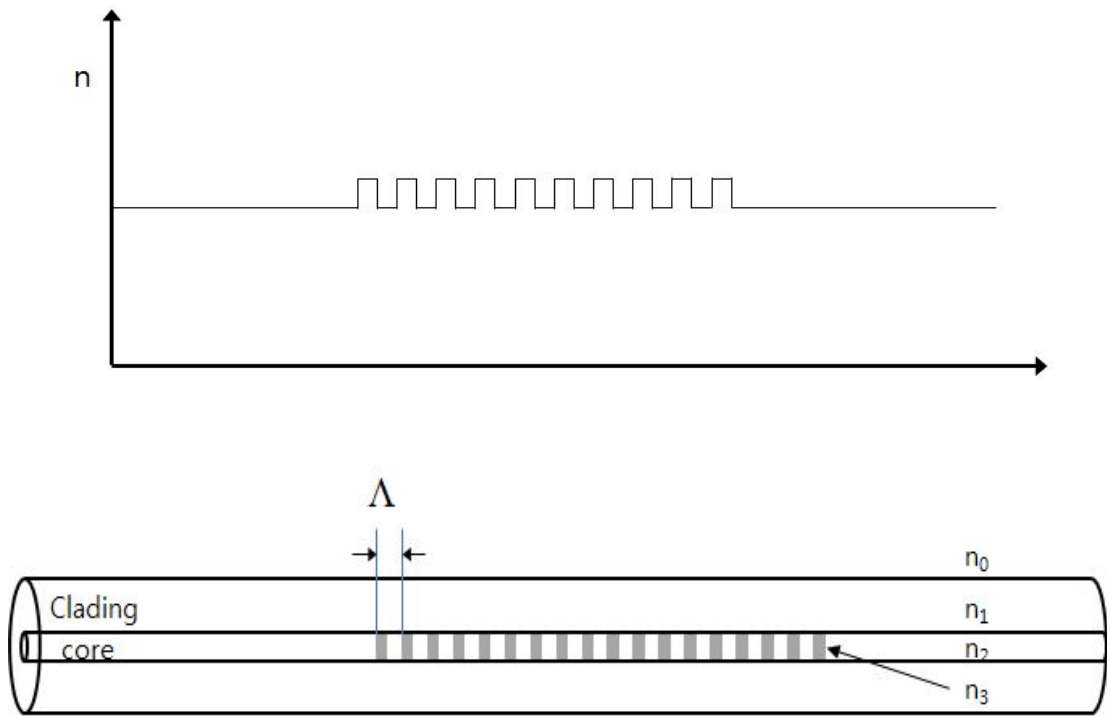


그림 2.6 FBG의 굴절률 분포(위)와 FBG의 구조(아래)

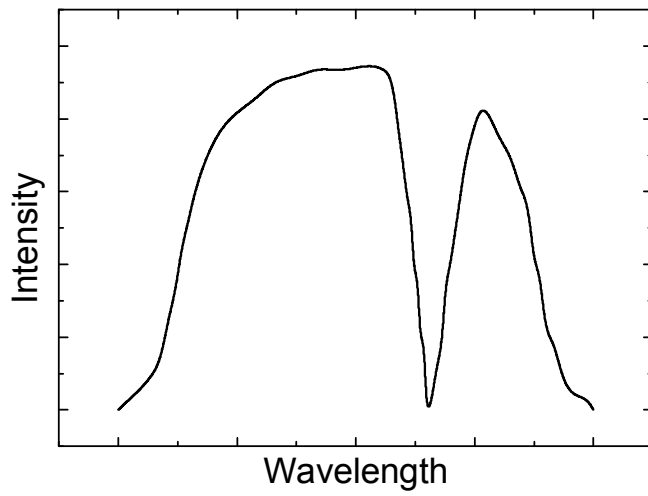
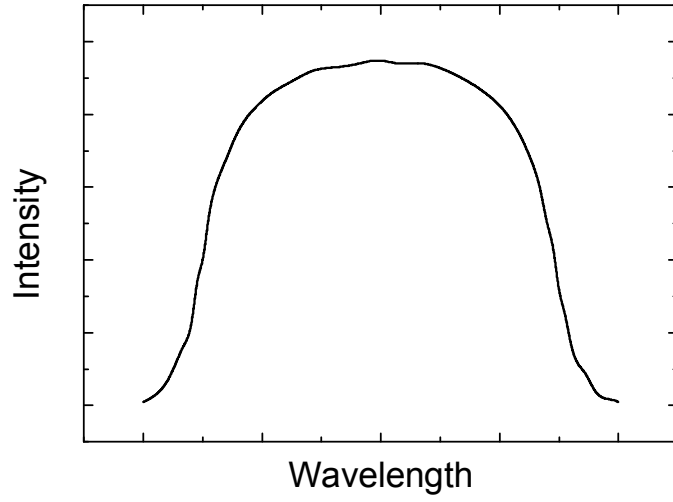
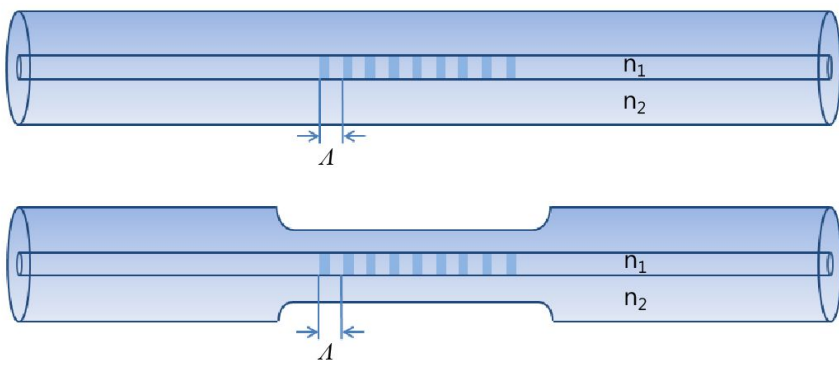
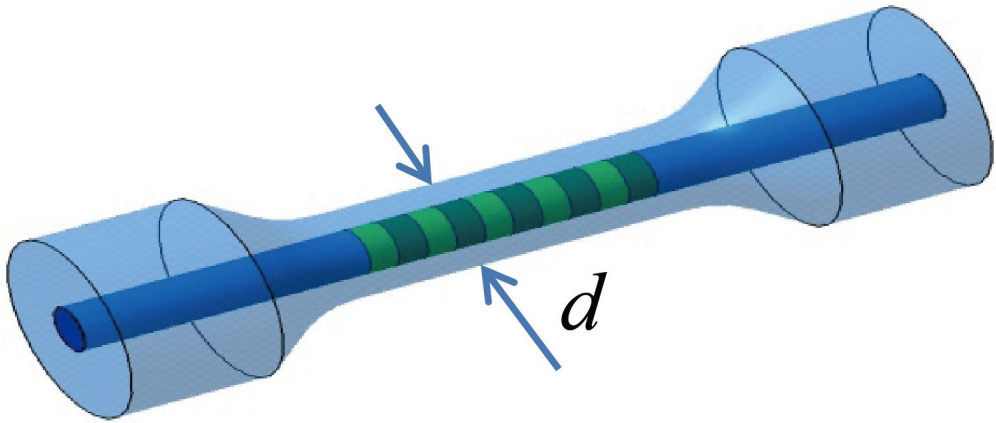


그림 2.7 입력 광의 스펙트럼(위), 투과광의 스펙트럼(아래)



$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} : F_1$$

|| **⇓**

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} : F_2$$

그림 2.8 식각 FBG 모식화(위), 식각 FBG의 스트레인과 포스의 관계(아래)

제4절 광기능성 소재

이전 논문(ref)의 광응답재료는 요구되어지는 적절한 물성을 보여주는 반면 광응답재료 본연의 목적인 광응답성이 부족했던 부분이 있으며 이와 같은 원인은 재료의 불투명함이 가장 큰 원인으로 추측하였다^[26]. 광응답재료의 불투명성은 일반적으로 표면을 제외한 내부의 광감응도를 현저히 낮추는 요인으로 꼽히는 가운데 이러한 불투명성을 해결하고자 광응답재료의 구성을 새로이 할 필요성이 부각되었다. 이에 따라 광응답재료를 Methacrylate계열의 배합물로 대체하여 재료의 투명성을 높이고자 함이 주 목적이며 이 경우 광응답재료 자체의 함유율 증가로 인한 물성 저하를 막기 위하여 Vinylether계열의 배합물도 추가 합성하였다.

광응답재료의 투명성을 극대화하기 위해 표 1과 같이 아크릴레이트 계열의 화합물을 배합하였으며 해당 재료의 저조한 물성을 극복하고자 추가로 바이닐이서 계열의 새로운 화합물을 배합하였다. 바이닐이서 계열의 화합물은 조건에 맞는 개시제를 사용하여야 하며 이 경우 단편적으로 확인하는 경화효율은 저조하게 나타날 수 있으며 이를 해결하기 위하여 개시제에 대한 추가 배합을 설계하였다. 특히, 올리고머와 모노머의 배합비를 조절하여 점도 4000cp 범위의 배합물을 얻었다. Azo-VE계열은 상대적으로 기계적 물성이 확연히 좋은 것을 알 수 있었다.

UV를 조사하게 되면 필름 길이가 elongation 되었다가 UV를 차단하게 되면 다시 원상태로 돌아오는 가역적인 길이 변화를 나타내고 있다. 즉 UV 조사의 on-off 스위칭에 따라 필름의 길이 역시 가역적인 스위칭 현상을 나타내고 있다. 그림 1에서 Azo-VE를 함유한 필름의 경우에는 안정한 가역 현상을 나타내고 있다. 특히 UV 조사에 따른 변위량이 10 ~ 12 μ m으로 상당히 양호한 광응답 반응성을 보이는 것을 알 수 있으며, UV 조사 후 급격한 기울기를 보이는 부분을 측정한 광응답 반응속도는 각각 2.9 초와 3 초로 이전의 재료보다 높은 반응 속도를 보이고 있다.

가역적으로 발생하는 길이변화의 재현성을 평가하기 위해 다음과 같은 식(9)을 이용하였다.

$$\text{재현성 (\%)} = [(S_{UVon} - S_{UVoff}) / S_{UVon}] \times 100 \quad (9)$$

표 2의 결과에서 알 수 있듯이, Azo-VE2 계열은 2 % 내에서 안정적인 재현성을 보여준다. 결과에서 볼 수 있듯이 UV-on / off 에 의한 가역적인 변화량의 안정성을 알 수 있는 재현성이 2% 이하로 확인되었다.

다음으로 Azo-VE2 함유한 필름에 대해 자외선에 대한 광안정성을 평가 하였다. 광안정성 평가는 TMA 측정 시 사용한 UV 세기 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 조건으로 진행하였다. 필름에 총 500시간의 QUV 테스트를 실시하며 광조사 시간에 따른 필름의 구조적 변화를 100시간당 FT-IR/ATR을 이용하여 측정하였다. 내후성 평가는 광조사시 degradation이 쉽게 될 수 있는 C=O 카보닐 흡수 피크를 모니터링 하였으며 그 결과는 그림 13에 나타내었다. 결과로부터 알 수 있듯이 500 시간의 광조사 후 측정된 C=O 피크는 초기에 비해 Azo-VE2는 약 83%정도의 흡수 피크를 나타내고 그림 14와 같이 90%정도의 내후성을 보인다.

표 2.4 광경화수지 배합 (wt%)

구성성분		Azo-VE2
Oligomer ^a		20
Monomer ^b		80
Azo 화합물	Azo-VE	5
	Azo-A	-
광개시제	TPO	2
	Irgacure 250	1
점도 (cp)		4000

a EB 284 Oligomer (SK-Cytec)

b TMPEOTA, HDDA Monomer (SK-Cytec)

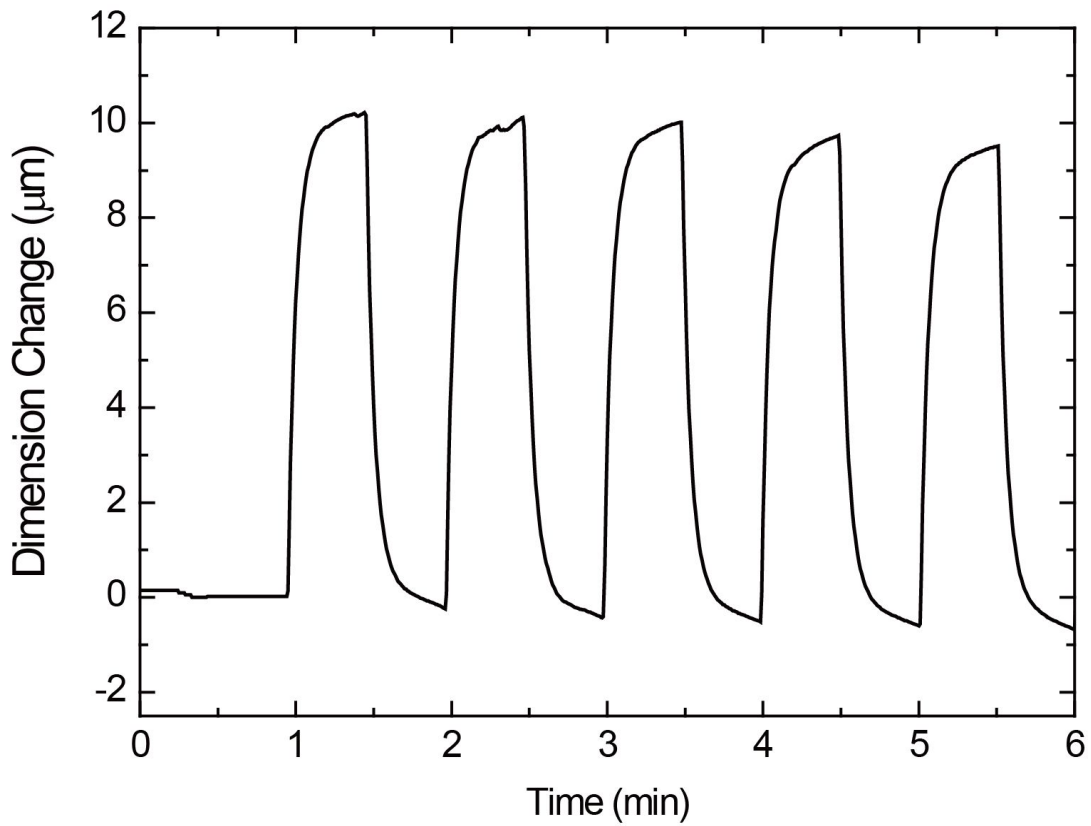


그림 2.9 Azo-VE2를 함유한 광응답성 필름의 TMA 측정 결과

표 2.5 광응답성 및 재현성 측정 결과

	Azo-VE2
평균 길이 변화(μm)	10.27354
신장률(%)	0.15
재현성	< 2

그림 2.10 Azo-VE를 함유한 필름의 광조사 시간에 따른 FT-IR/ATR 스펙트라

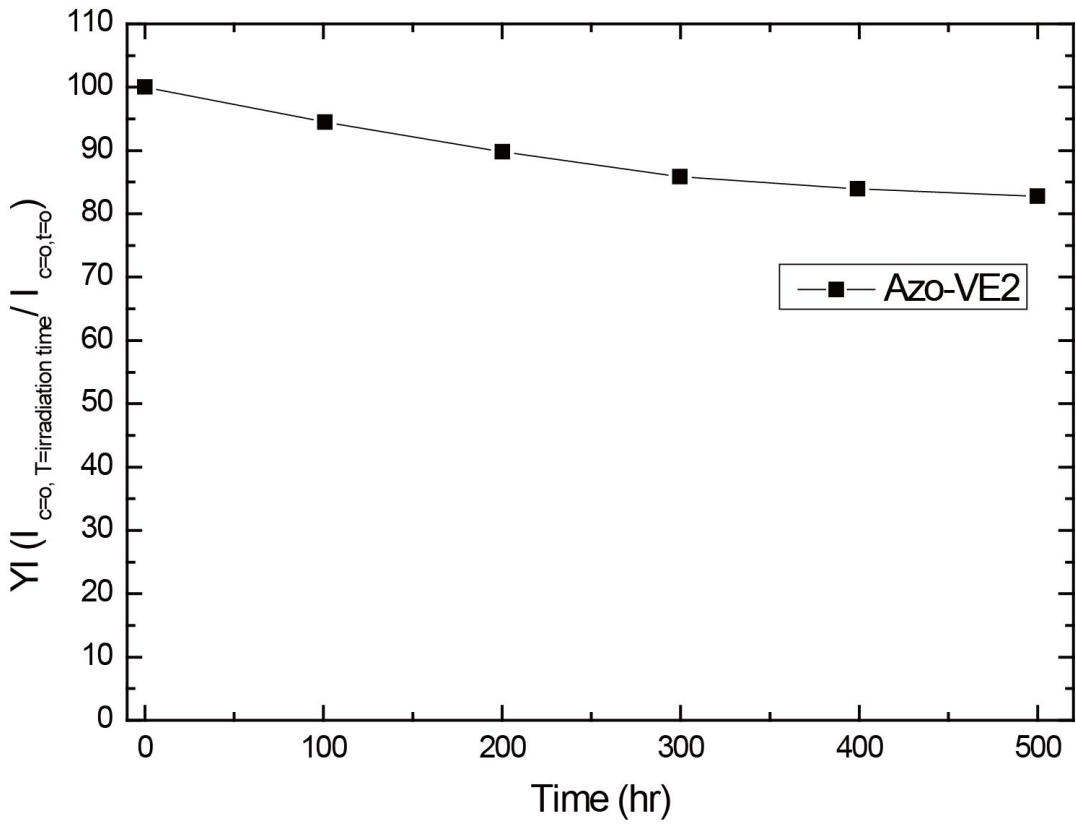


그림 2.11 광응답 재료를 함유한 필름의 광조사 시간에 따른 내후성 결과

제3장 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG

제1절 제작 방법 및 특성

1. 제작 방법

광기능성 소자인 아조벤젠의 부피변화 특성과 식각된 FBG의 특성을 결합한 자외선 감지기의 민감도 향상을 위해 FBG의 직경을 식각 시키는 방법을 사용 했다. 그림 3.1에서 보는 바와 같이, 농도 25%의 불화수소(HF, hydrogen fluoride)가 들어 있는 식각액 아크릴 수조에 FBG를 넣고 표 3.1과 같이 노출시간에 따라 직경의 크기를 다르게 제작 하였다. 이러한 방법으로 그림 3.2와 같은 직경이 다른 총 4개의 식각 FBG를 만들었다. 그 후 자외선 경화법을 이용하여 그림 3.3과 같은 320 nm ~ 480 nm의 파장폭을 지닌 자외선을 25 mW/cm² 노출하여 15분간 경화시켰다.

아조벤젠이 코팅된 식각 FBG는 그림 3.4와 같이 주위에 아조벤젠 폴리머를 제작된 형태이다. 이는 그림 3.5와 같은 지름 0.5 mm, 길이 70 mm,의 테프론 주물에 식각된 FBG를 고정하고 아조벤젠 폴리머를 주물위에 적당량을 부어 아조벤젠을 노출시켜 코팅하였다. 이 방법은 다른 물질의 방해가 없이 아조벤젠이 프리스탠딩 상태에 있기 때문에 아조벤젠의 부피의 변화가 식각된 FBG에 스트레스가 전해진다.

본 실험에서 테프론을 사용한 이유는 테프론(폴리 테트라 플루오르에치렌)이 불소수지의 수요 중 60%를 차지하는 가장 대표적인 불소수지로, 내열성, 내한성, 내약품성, 저마찰 특성, 비점착성, 전기적 성질 등이 뛰어나며 그 특성이 매우 독특하다. 여러 가지의 특성을 동시에 필요로 하는 분야에서 주로 사용되며, 화학공업이나 반도체 산업의 내약품, 내용제성을 필요로 하는 용도로 사용 된다^[27]. 특히 모든 고체 중에서 가장 작은 마찰계수를 가지고 있으며, 비흡수성과 내약품성, 가공의 용이성 때문에 아조벤젠 코팅을 위한 주물의 재료로 채택하였다.

2. 특성

단주기 격자의 표면에 원형형태로 코팅된 아조벤젠 폴리머는 자외선의 노출에 따라

부피가 증가 한다. 이 부피의 증가는 단주기 격자의 주기에 스트레스를 가하게 되고 이는 FBG의 반사되는 빛의 파장을 장파장 영역대로 변화시키게 된다. 그림 3.6은 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG가 부피의 변화에 의해 주기가 변화하는 것을 도식화 한 그림이다. 아조벤젠 코팅된 식각 FBG는 일반 FBG의 특성과 같이 특정 파장을 차단시킨다. 또한 자외선의 노출에 의해서 아조벤젠 폴리머의 부피의 증가가 격자의 주기의 증가시킴으로써 식(1)에 따라 FBG의 공진 파장도 장파장 영역으로 이동한다. 여기서 일반 FBG는 아조벤젠 폴리머의 양이 일정할 경우 FBG에 가해지는 스트레스는 항상 일정하다. 하지만 FBG를 식각했을 경우 식 (8)에서와 같이 FBG의 단위면적당 가해지는 스트레인이 FBG의 지름(r)²에 비례하여 그에 가해지는 Force의 힘이 더 커지게 된다. 따라서 FBG의 직경이 작아질수록 자외선 노출에 따른 FBG의 격자의 이동량이 더 많아 진다.

그림 3.7은 실험을 위한 구성도이다. SLED에서 나온 1500 nm ~ 1600 nm대역의 빛의 스펙트럼이 아이솔레이터를 지나 서큘레이터 거쳐 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG에서 반사된 빛이 다시 서큘레이터를 돌아 나와 광 스펙트럼 분석기(OSA)를 통해서 측정된다. 이때 자외선이 조사되면 중심파장의 이동이 광스펙트럼 분석기를 통해 반사되는 광신호를 분석하게 된다. 이때 자외선에 노출되면 반사되는 중심파장의 이동이 측정하게 된다. 그림 3.8는 식각된 FBG의 직경에 따른 15 mW/cm²의 세기의 자외선램프가 켜졌을 때와 꺼졌을 때의 중심파장의 변화를 보여준다. 처음 A(0초)부분에서 자외선이 조사되면 급속히 식각된 FBG의 중심파장은 이동하게 된다. 시간이 지남에 따라 B부분부터 증가율이 감소하는 경향을 보인다. 이 과정에서 식각되어 FBG의 직경이 작아질수록 반응도가 더 높아진다. 또한 자외선램프가 꺼졌을 때에 회복하는 C구간에서의 초기상태(D)로의 상대적인 이동량도 크다.

또한 그림 3.9은 그림 3.8과 같이 총 5회 실험을 하여 평균값과 표준편차를 측정한 것이다. 60 μ m, 70 μ m, 83 μ m, 101 μ m, 125 μ m의 직경을 가진 FBG의 공진 파장이 각각 1.81 nm, 1.31 nm, 0.81 nm, 0.50 nm, 0.27nm 이동량을 가졌다. 이론값과 같이 직경(r)²에 비례하여 증가하였다. 이를 통해 자외선의 노출에 따라 식각된 FBG의 직경이 작을수록 민감도가 증가하는 것을 확인하였다.

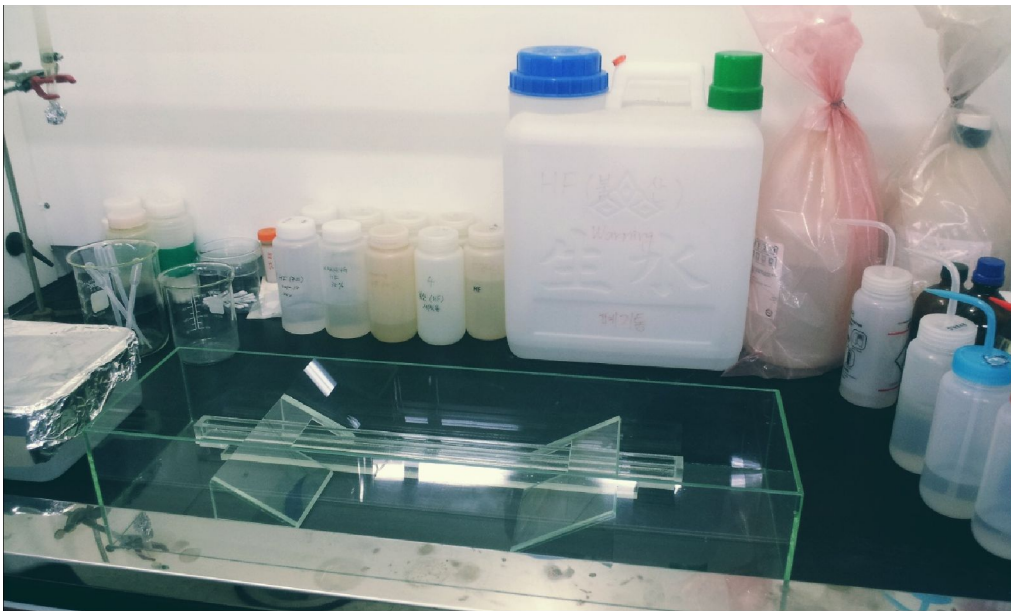


그림 3.1 식각 FBG를 만들기 위한 HF가 들어가 있는 사각수조 모습(위), 실제 사각수조와 HF모습(아래)

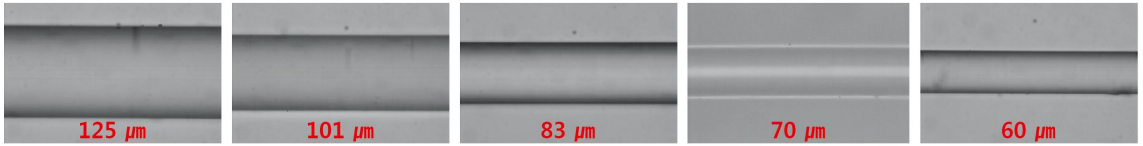


그림 3.2 직경이 다른 식각FBG

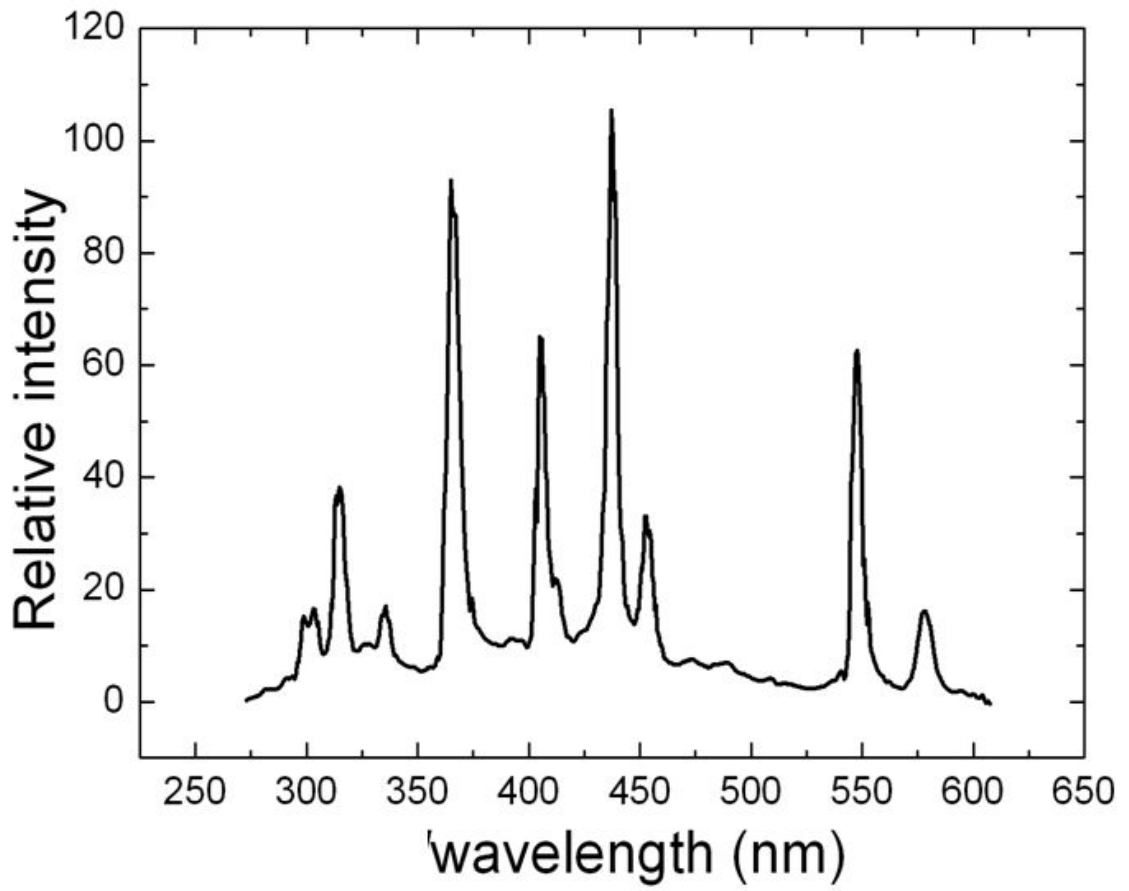


그림 3.3 자외선램프의 스펙트럼

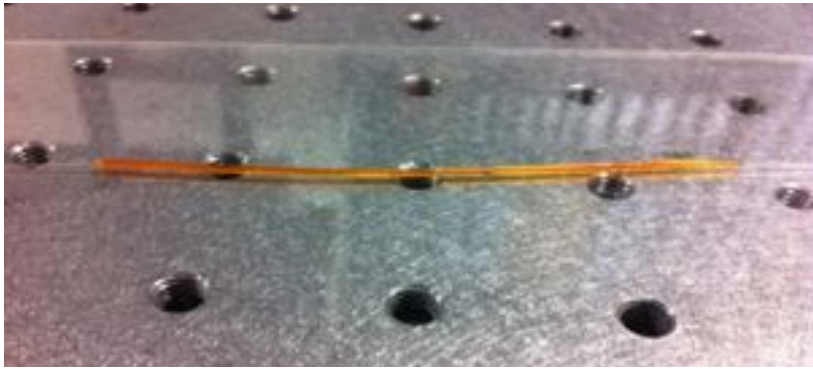


그림 3.4 아조벤젠이 코팅된 식각FBG

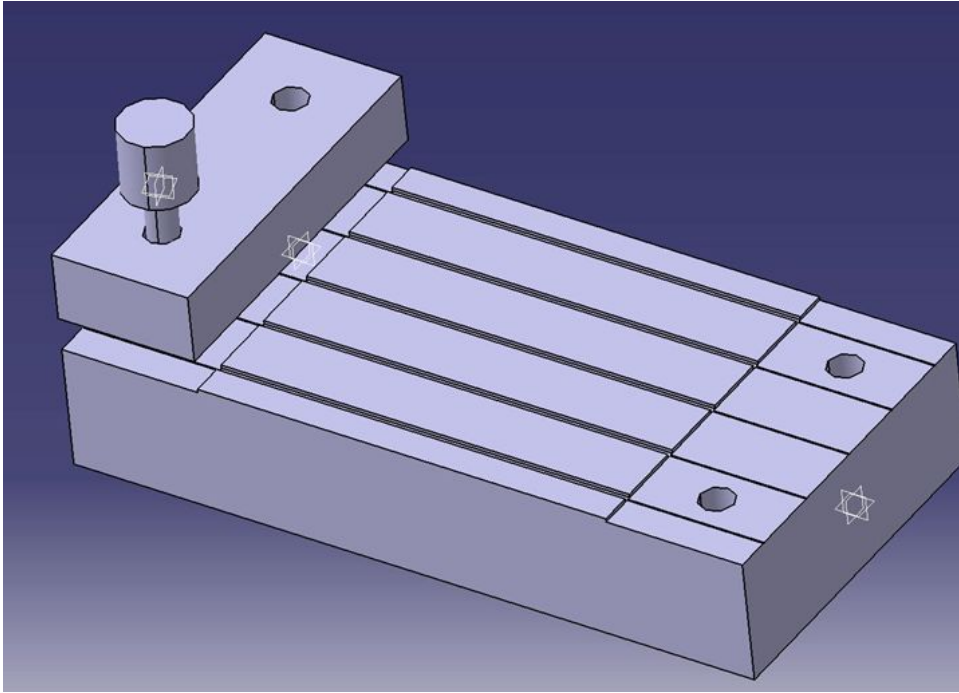


그림 3.5 테프론 주물의 모형도

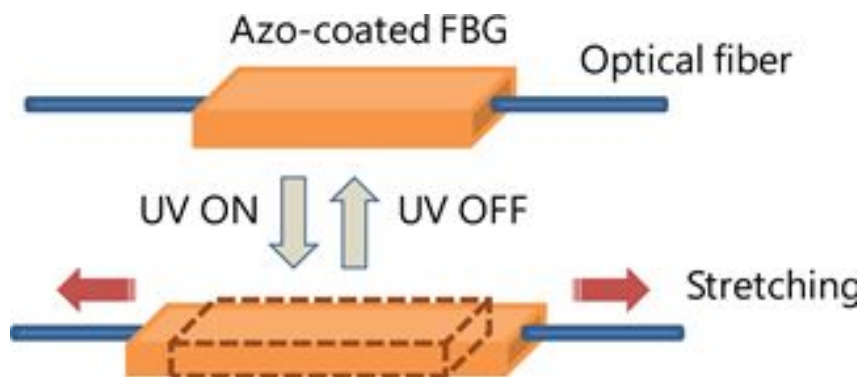


그림 3.6 자외선에 의한 아조벤젠 코팅된 FBG의 변화

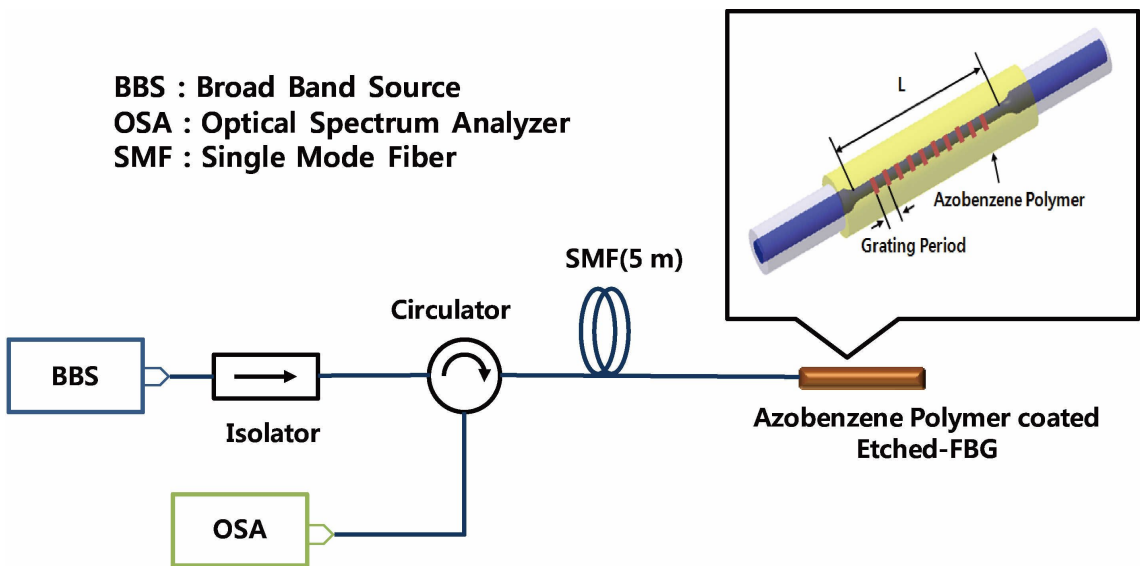


그림 3.7 실험 구성도

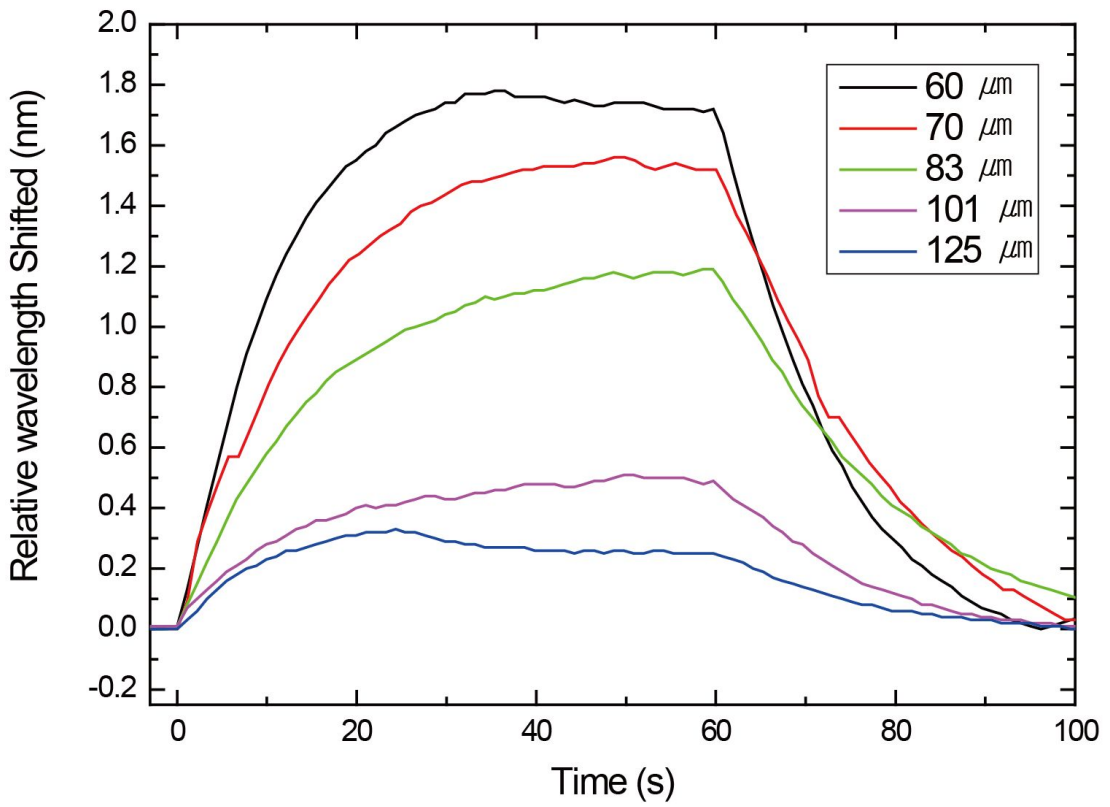


그림 3.8 직경이 다르게 식각된 FBG에 따른 반응도

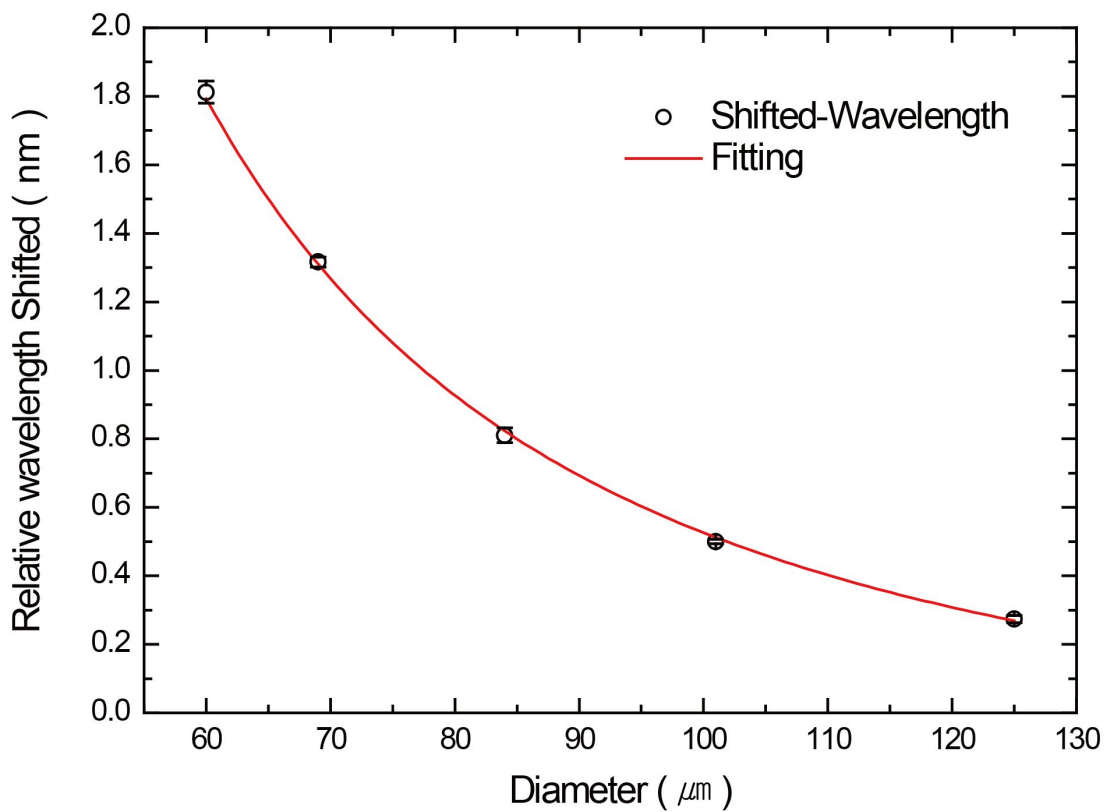


그림 3.9 식각FBG의 직경에 따른 중심파장의 이동량 측정

표 3.1 시간에 따른 식각 FBG의 직경

	식각시간	식각된 FBG의 직경
1	6 min.	101 μm
2	12 min.	83 μm
3	18 min.	70 μm
4	22 min.	60 μm

제4장 실험 방법 및 결과

제1절 자외선 세기에 따른 식각 FBG의 중심파장 이동량

아조벤젠이 코팅된 FBG에 조사되는 자외선의 세기에 따라 중심파장이 장파장 영역으로 이동되는 것은 이전 논문에서 논의 되었다^[4]. 본 논문 위에서 식각된 FBG의 직경에 따라 중심파장이 장파장 영역으로 이동하는지 재확인하였다.

여기에서는 센서로서의 활용을 위해 2초 동안 자외선에 노출했을 때 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG의 중심파장의 이동량을 나타낸다. 그림 4.1에서 보이는 바와 같이 아조벤젠 코팅된 식각 FBG에 15 mW/cm^2 부터 30 mW/cm^2 까지 5 mW/cm^2 간격으로 자외선의 세기에 따라 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG의 중심파장의 이동도를 측정하였다. $60 \mu\text{m}$ 에서는 15 mW/cm^2 의 자외선의 세기로 0.277 nm 중심파장이 이동하고 자외선의 세기가 강해짐에 따라 30 mW/cm^2 의 세기에서는 0.451 nm 까지 선형적으로 증가한다. 이와 같은 반응은 직경이 다른 식각 FBG에서도 같은 특성을 보인다. 이러한 특징은 실시간 자외선 세기의 모니터링을 위해서 필수적인 특성이다.

또한 세기에 따른 선형적으로 증가하는 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG의 기울기를 측정하였다. 그림 4.2에서 보는 바와 같이 $125 \mu\text{m}$ 와 $101 \mu\text{m}$ 는 $0.8 \text{ pm}/(\text{mW}/\text{cm}^2)$ 정도의 비슷한 기울기를 가지게 된다. 이에 반해 $83 \mu\text{m}$, $70 \mu\text{m}$, $60 \mu\text{m}$ 는 $1.8 \text{ pm}/(\text{mW}/\text{cm}^2)$ 정도의 기울기를 가지게 된다. 이러한 특징은 절대적인 중심파장의 이동량은 식각이 많이 되어 직경이 작은 FBG가 이동량이 많지만 세기에 따른 이동량은 $83 \mu\text{m}$ 부터는 비슷함을 확인하였다.

따라서 세기에 따라 절대적인 이동량이 많은 직경이 작은 $60 \mu\text{m}$ 과 절대적인 이동량이 적은 $83 \mu\text{m}$ 을 자외선의 세기에 따른 환경에 따라 다르게 적용할 수 있다는 것을 확인하였다.

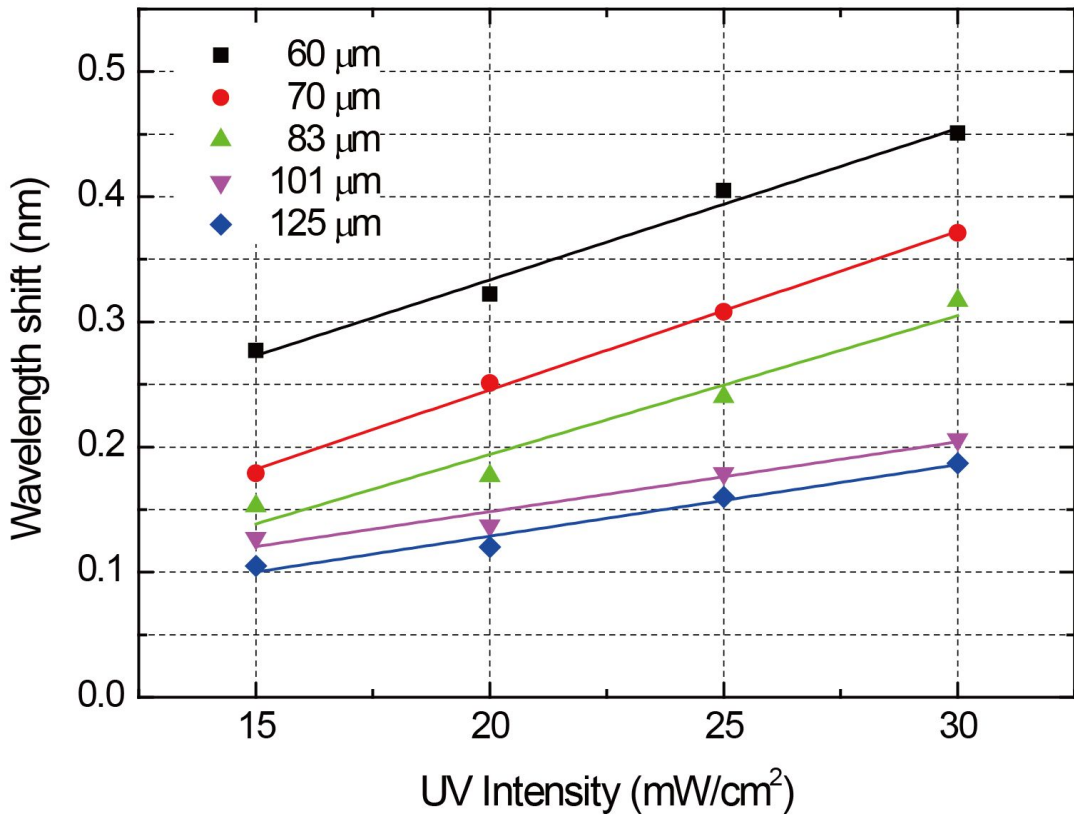


그림 4.1 아조벤젠이 코팅된 식각FBG의 자외선의 세기에 따른 중심파장 이동량

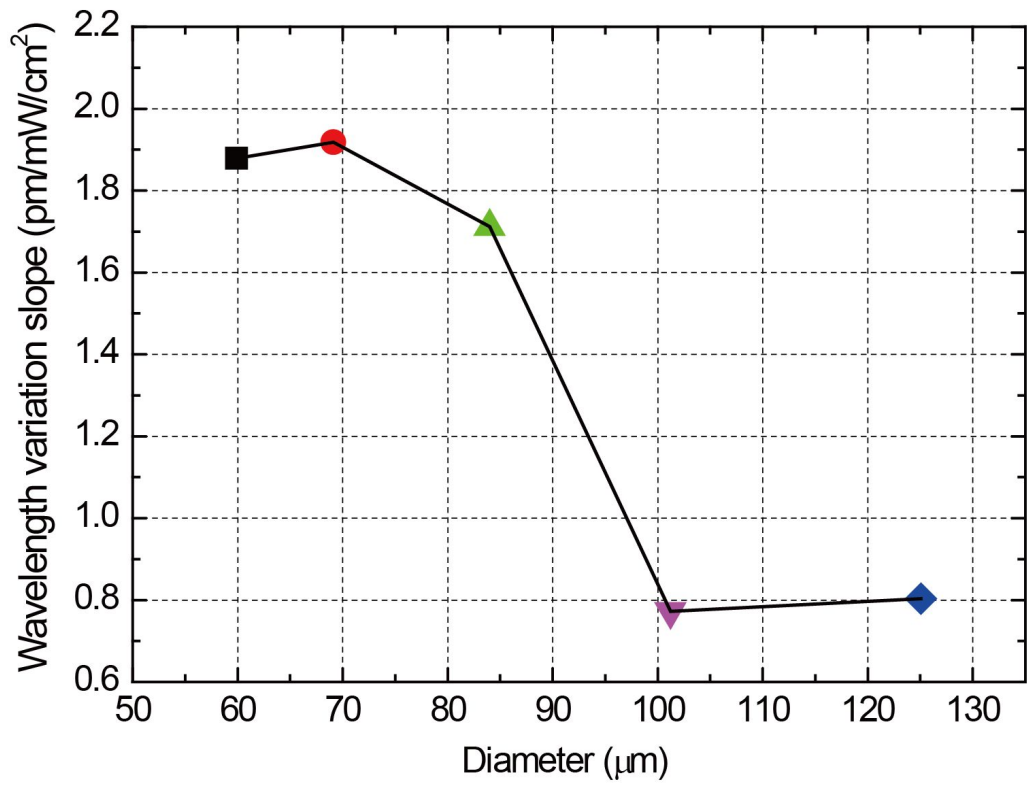


그림 4.2 아조벤젠이 코팅된 직각FBG의 자외선 민감도 기울기

제2절 원기둥 렌즈(CYLINDRICAL LENS)를 이용한 자외선에 대한 민감도 향상

본 논문에서 아조벤젠이 코팅된 FBG 15 mW/cm^2 의 자외선의 세기로 0.277 nm 중심파장이 이동하고 식각된 $60 \mu\text{m}$ 에서는 1.81 nm 의 중심파장이 이동하는 것을 확인하였다. 하지만 이는 아직 미세한 세기의 자외선에 대한 감지가 부족하다. 따라서 본 논문에서는 그림 4.3과 같은 방법으로 원기둥 렌즈를 이용한 민감도 향상 실험을 하였다. 원기둥 렌즈로 자외선을 집속했을 때 자외선의 세기가 강해지기 때문에 반응도가 높아질 것이라는 것을 예상할 수 있다.

그림 4.4은 15 mW/cm^2 세기의 자외선 조사 시, 시간의 경과에 따른 공진 파장의 세기의 변화를 보여준다. 3초의 대기 시간을 가진 후에 자외선을 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG에 자외선을 노출시켰고, 노출된 자외선은 그림 4.5과 같은 모형과 그림 4.6의 투과 스펙트럼을 가지는 원통형렌즈를 통해 아조벤젠이 코팅된 FBG에 집속된 후 60초 후에 자외선의 노출을 멈췄다. 자외선 노출에 의해서 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG는 중심파장이 장파장영역으로 증가하였다.

아조벤젠이 코팅되어 있지 않은 $125 \mu\text{m}$ 에서는 열에 의한 중심파장의 이동량만 있다. 아조벤젠이 코팅된 $125 \mu\text{m}$ FBG는 0.27 nm 의 자외선에 대한 이동량을 보인다. 동일한 조건에서 렌즈를 이용하여 자외선을 조사했을 때에는 1.13 nm 의 중심파장 이동량을 확인 하였다. 이 이동량은 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG $83 \mu\text{m}$ 의 0.81 nm 보다 더 많은 중심파장의 이동량을 가진다. 또한 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG $83 \mu\text{m}$ 에 원기둥 렌즈를 이용하여 중심파장의 이동량을 측정하여 2.58 nm 의 이동량을 확인하였다. 이와 같은 방법으로 아조벤젠이 코팅된 $63 \mu\text{m}$ FBG의 중심파장 이동량은 6.50의 이동량을 보인다. 이 실험을 통해 원통형 렌즈를 사용하여 자외선을 집속 했을 경우 $125 \mu\text{m}$ 는 중심파장 이동량이 0.86 nm 더 이동 하였고, $83 \mu\text{m}$ 는 1.77 nm , $63 \mu\text{m}$ 의 경우는 5.69의 더 많은 이동량을 보였다. 이로써 원통형 렌즈를 이용하여 집속하게 되면 자외선의 세기가 작은 Flame Detector 등에 사용가능한 센서임을 확인 할 수 있었다.

또한 원통형 렌즈를 사용했을 경우 자외선에 대한 반응성에 대한 기울기가 렌즈를 사용하지 않을 때보다 더 크기 때문에 순간적인 반응에도 더 빠르게 반응할 수 있는 센

서라는 것을 보이고 있다. 더하여 초기 상태로 돌아오는 회복속도도 이동량이 적은 센서모듈과 거의 비슷한 시간에 회복된다.

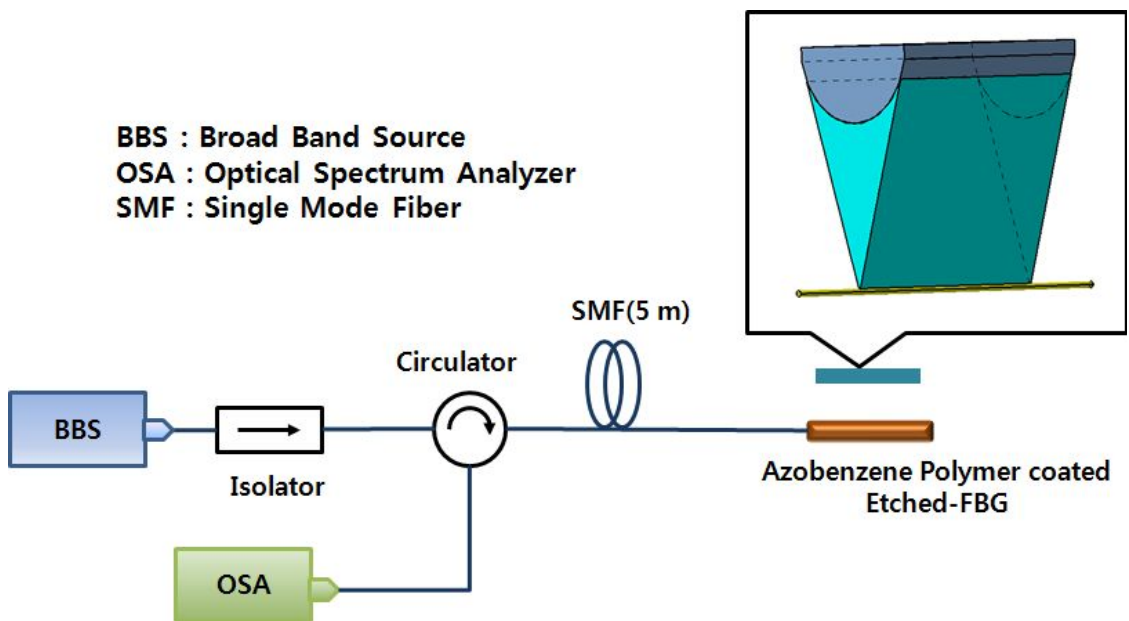


그림 4.3 원기둥렌즈를 이용한 실험의 모식도

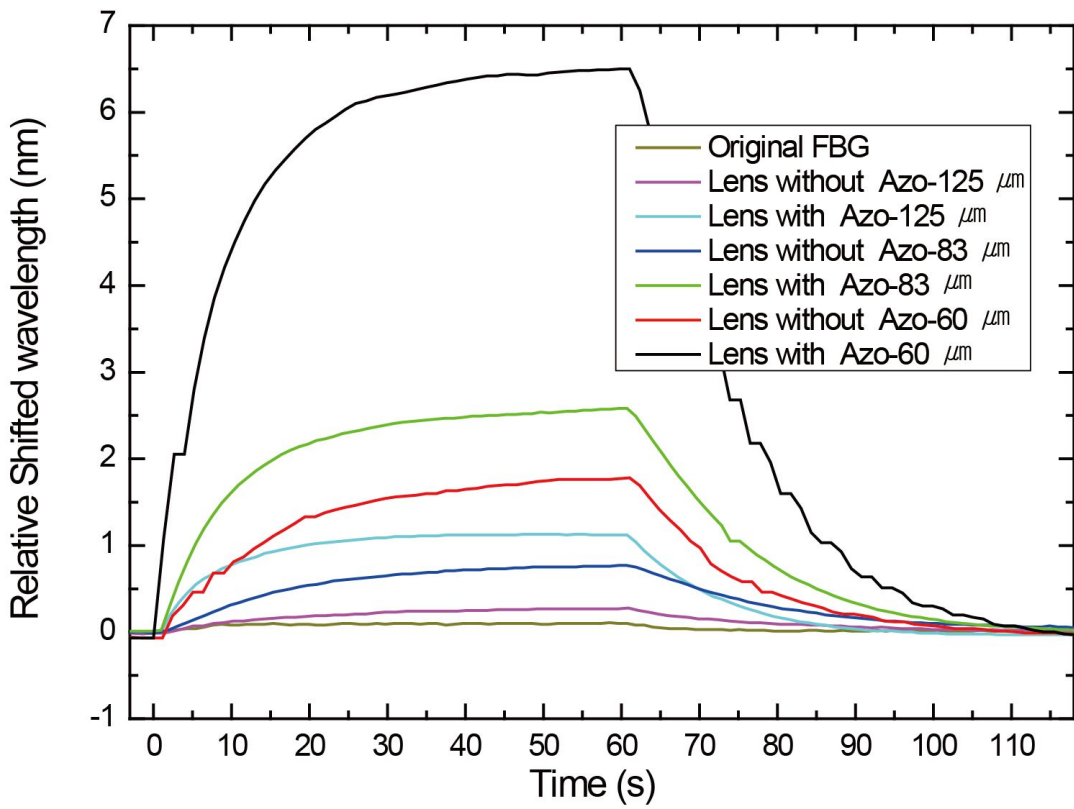
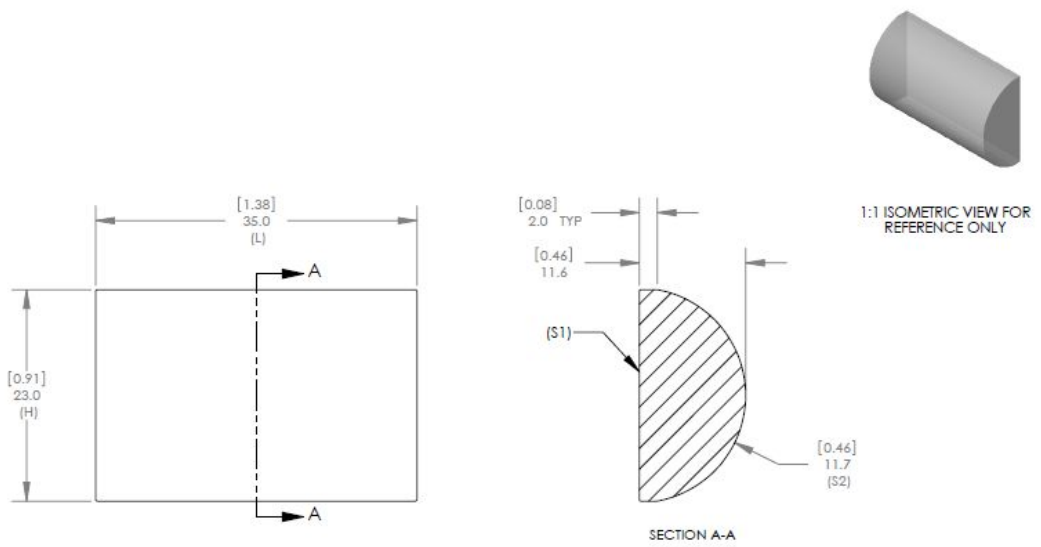


그림 4.4 원기둥 렌즈를 사용한 자외선에 대한 민감도



그

그림 4.5 원기둥렌즈의 모형

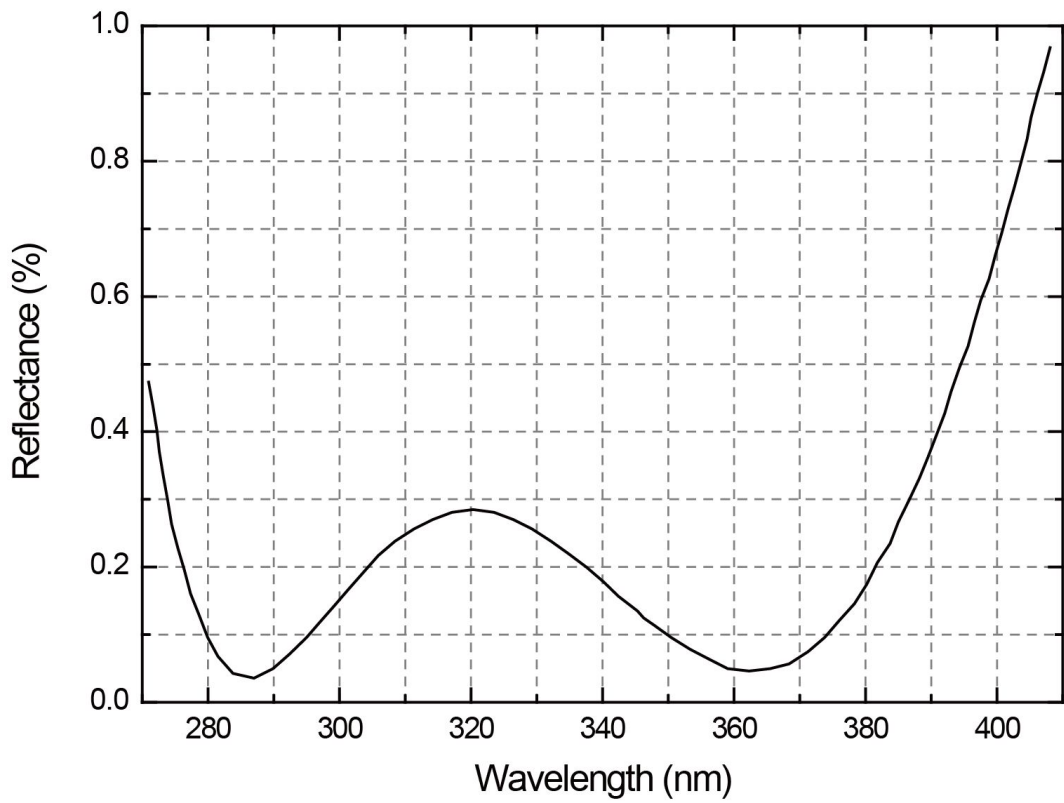


그림 4.6 원기둥렌즈의 투과 파장

제3절 원기둥 렌즈(CYLINDRICAL LENS)의 초점에 따른 반응도

앞 절에서 제안한 원기둥 렌즈를 사용하면 민감도를 향상 시킨다는 것을 확인 하였다. 그림 4.7을 보게 되면 렌즈의 초점이 가장 잘 맺혀진 부분은 렌즈의 초점 거리인 25.4 mm 이다. 하지만 초점의 거리로 모듈을 만들게 되면 식각된 FBG의 주위에 원형으로 코팅되어져 있는 모든 아조벤젠이 자외선에 노출되어 있지 않는다. 이를 초점 거리에서 1 mm 정도 앞에 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG를 위치해 두었을 경우에는 그림 4.8과 같이 FBG주위에 코팅되어져 있는 모든 아조벤젠이 자외선에 노출되어진다. 따라서 모든 아조벤젠이 자외선에 반응을 일으켜 부피와 길이의 변화를 더 많이 가지게 된다. 여기서 우리는 초점 보다 1 mm 정도 높은 위치에 있는 센서모듈이 반응도가 더 높을 것이라는 것을 예상 할수 있다.

본 실험에서는 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG의 센서 모듈을 제작하기 위해 렌즈의 초점 25.4 mm 를 중심으로 스테이지를 사용하여 1 mm 간격으로 이동하였고 자외선의 세기는 3.5 mW/cm^2 을 사용하였다. 그림 4.9과 같이 초점 거리인 25.4 mm에서는 다음과 같이 0.64 nm 의 이동량을 보인다. 초점으로부터 1 mm 앞부분에서는 0.70 nm 가 이동한다. 초점거리로부터 2 mm 앞에 있을 경우에는 초점거리와 비슷한 이동량인 0.64 정도의 이동량이 보인다. 하지만 이보다 앞에 있을 경우에는 조금씩 반응도가 떨어진다. 또한 초점거리로부터 멀어질수록 급격하게 반응도는 떨어진다. 이것은 수차 등에 의해 렌즈의 초점이 잘 맺혀지지 않기 때문이다.

이 실험을 통해 센서모듈을 제작할 때에 렌즈를 초점의 거리보다 1 mm 앞에 제작하는 것이 자외선에 대한 반응도를 높일 수 있다는 것을 확인하였다.

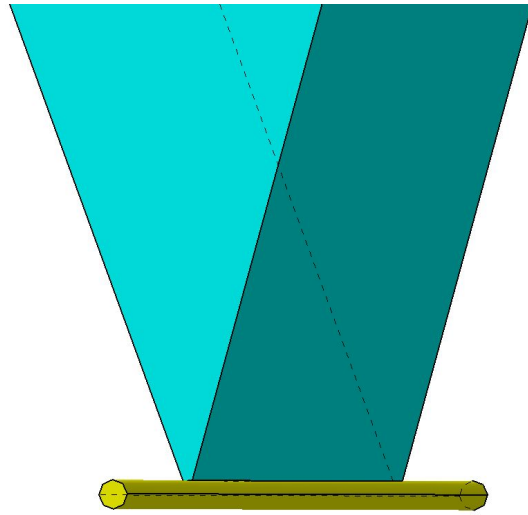


그림 4.7 초점거리에 아조벤젠이 코팅된 식각FBG가 있을 경우

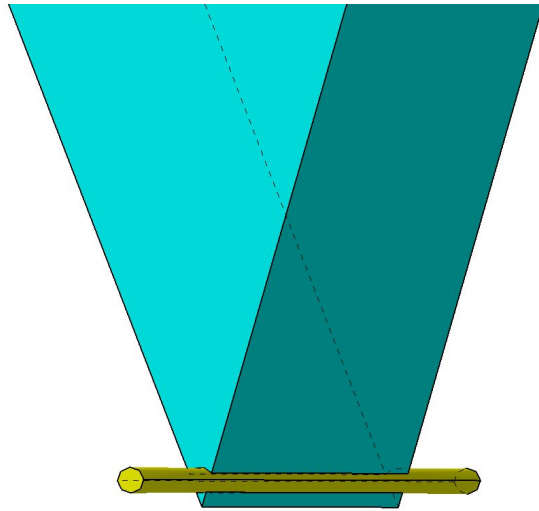


그림 4.8 초점거리에서 1 mm 앞에 아조벤젠이 코팅된 식각FBG가 있을 경우

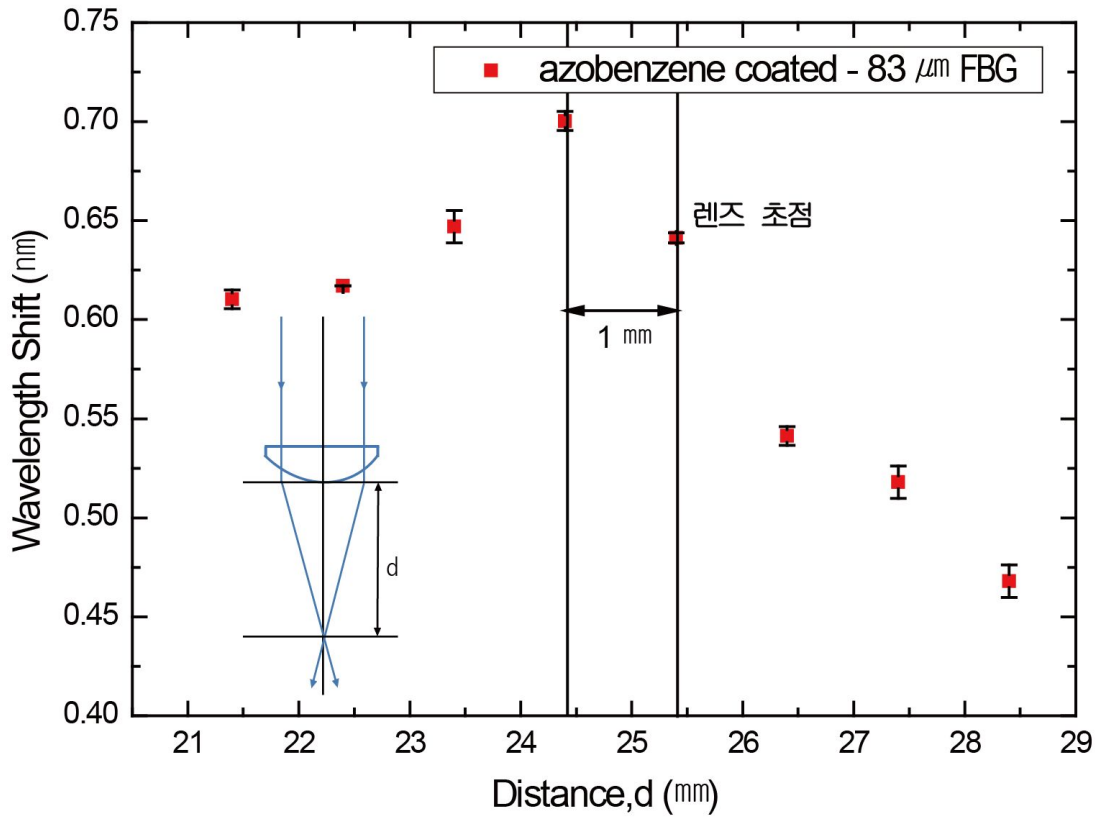


그림 4.9 렌즈와 아조벤젠이 코팅된 식각FBG의 거리에 따른 반응도

제4절 아조벤젠이 코팅된 식각FBG의 온도 의존성

본 실험에서는 아조벤젠이 식각된 FBG에 대한 온도 의존성대한 실험을 하였다. 아조벤젠 폴리머와 식각FBG가 결합 했을 경우 온도에 대한 반응도를 실험하였다.

이 실험에서는 그림 4.10와 같은 방법으로 실험을 하였다. FBG의 지름(60, 83, 125 μ m)에 따른 온도의 의존성과 아조벤젠이 코팅된 FBG의 온도의 변화를 측정하였다. 이 실험에서 오븐의 온도를 5 $^{\circ}$ C씩 증가하며 샘플의 파장의 변화를 측정하였다. 각 식각된 FBG에 아조벤젠을 코팅한 식각 FBG의 온도특성도 측정하였다. 그림 4.11를 보게 되면 지름이 작을수록 온도에 대한 반응도가 높은 것을 확인하였다. 그리고 아조벤젠이 코팅될 경우 온도반응도에 크게 영향을 주지 않다. 이것은 식각된 FBG센서를 이용하기 위해서는 센서모듈을 개발할 때 온도보상을 위한 장치를 추가해야 한다.

이를 통해 우리는 FBG의 직경이 작아질수록 온도반응도가 증가되는 것을 다시 확인하였다. 또한 아조벤젠이 코팅된 식각된 FBG와 식각된 FBG의 온도의 차이가 약 0.03nm 의 차이가 나는 것을 확인하였다. 따라서 우리가 최종 목표인 UV 센서에서의 온도에 의한 변화가 큰 영향을 주지 않는다는 걸 확인할 수 있었다. 또한 Interrogation 시스템에서는 상대적인 중심파장의 이동량을 측정하기 때문에 온도에 대한 보상이 필요하다.

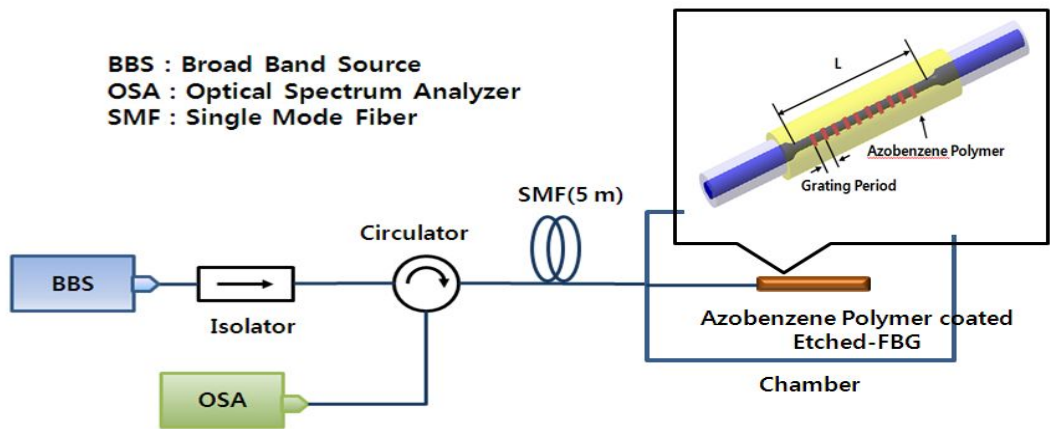


그림 4.10 온도에 따른 민감도 실험 모식도

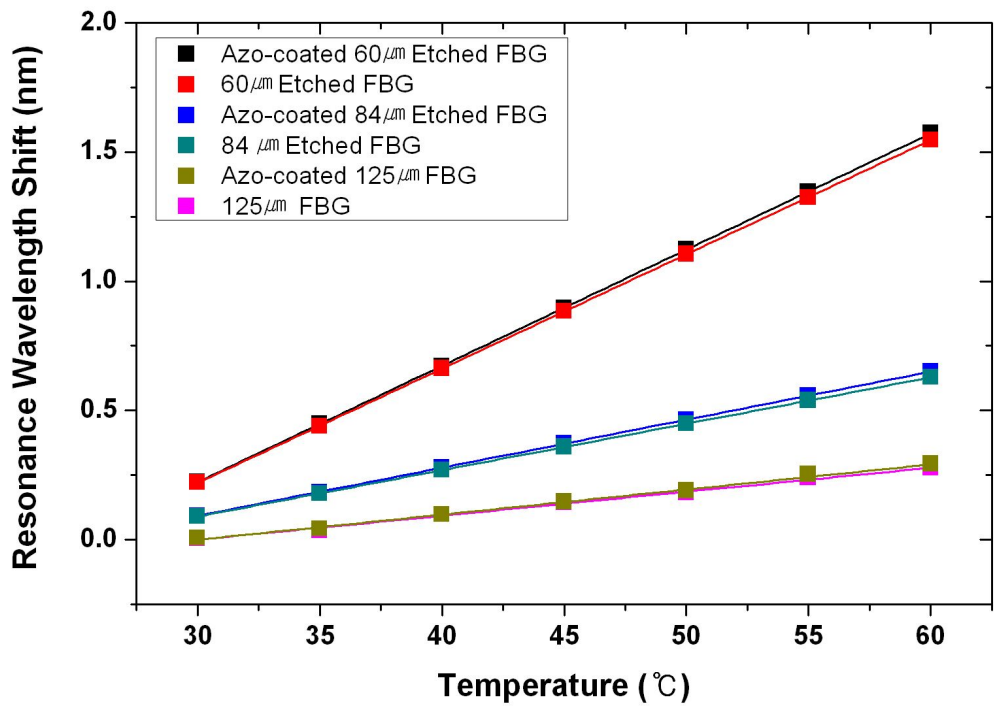


그림 4.11 식각 FBG의 직경에 따른 온도에 대한 민감도

제5장 결론

본 논문에서는 기존에 제안 되었던 아조벤젠이 코팅된 FBG의 센서의 민감도 향상을 위한 방법들을 제안 하였다. 아조벤젠 폴리머는 새로운 형태의 광반응성 물질로써, 자외선에 의해 이성화 작용을 함으로써, 부피 및 길이의 증가를 가져오게 되고 이것은 FBG의 주기를 변화시킴으로써 중심파장의 이동을 측정 할 수 있다.

가장 먼저 자외선에 대한 민감도를 높이기 위해 아조벤젠 폴리머의 불투명성을 개선하였다. 폴리머의 불투명성은 내부의 광감응도를 현저히 낮추는 요인으로 광응답재료를 Methacrylate계열의 배합물로 대체하여 재료의 투명성을 높이고자 함이 주 목적이며 이 경우 광응답재료 자체의 함유율 증가로 인한 물성 저하를 막기 위하여 Vinylether 계열의 배합물도 추가 합성하였다. Vinylether계열을 추가 함으로써 경화효율이 저조하게 나타 날 수 있으므로 이를 해결하기 위한 개시제에 대한 배합을 새롭게 설계하였다. 특히, 올리고머와 모노머의 배합비를 조절하여 점도 4000cp 범위의 배합물을 얻었다. Azo-VE계열은 상대적으로 확연히 좋은 기계적인 물성을 가진 폴리머를 만들었다.

FBG를 농도 25%의 불화수소(HF, hydrogen fluoride)를 이용하여 불산에 노출되어 있는 시간을 달리 함으로써 직경이 다른 5개의 FBG를 제작하였다. 이를 통해 15 mW/cm²의 자외선에서 125 μ m의 직경의 FBG는 이전 논문에서 평균 2.7 nm의 중심파장이 이동하였으나 새로운 아조벤젠 폴리머와 60 μ m의 직경을 가지는 FBG는 평균 1.8 nm의 중심파장의 이동량을 가지는 것을 확인 하였다. 또한 식 (8)과 같이 FBG의 단위 면적당 가해지는 스트레인이 FBG의 지름(r)²에 비례하여 그에 가해지는 Force의 힘이 더 커지게 된다. 이를 바탕으로 FBG의 직경이 작아질수록 자외선 노출에 따른 FBG의 중심파장의 이동량이 직경에 반비례하여 많아진다는 것을 확인 하였다.

자외선에 대한 원격 모니터링을 위한 필수조건인 자외선에 대한 세기에 따른 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG의 중심파장에 대해서 실험 하였다. 15 mW/cm²부터 30 mW/cm²까지 5 mW/cm² 간격으로 자외선의 세기를 변화시키며 측정한 결과 FBG의 직경이 작을수록 자외선의 세기에 대한 민감도가 높아진다는 것을 확인 하였다. 특히 100 μ m와 80 μ m사이에서 자외선에 대한 민감도의 기울기가 급격히 증가한다는 것을 확인하였다.

식각한 FBG의 민감도를 보다 더 높은 민감도를 위해 원기둥렌즈(Cylindrical Lens)

를 이용하여 아조벤젠이 코팅된 식각 FBG에 자외선을 집속시킴으로써 이에 대한 민감도 향상 테스트를 함으로써 60 μm 의 경우 15 mW/cm^2 에서 6.5 nm 까지 이동하는 것을 보이고 있다. 이로써 아주 미세한 작은 자외선에도 반응할 수 있는 민감도가 높은 자외선센서의 모듈의 가능성을 확인 할 수 있었다. 또한 렌즈와 센서 모듈간의 거리에 따라 민감도의 차이에 대해서 실험 하였다. 렌즈의 초점이 25.4 mm 이다. 따라서 이를 중심으로 1 mm 간격으로 거리를 줄이는 실험과 늘리는 실험을 하여 거리에 따른 반응도 실험을 하였다. 그 결과 렌즈의 초점이 아닌 초점 보다 1 mm 앞에서 더 많은 양의 자외선이 아조벤젠에 도달하기 때문에 반응도가 더 높다는 것을 확인 하였다.

아조벤젠과 식각된 FBG의 경우 온도에 민감하다. 따라서 온도에 따라 민감도가 어떻게 달라지는지 확인한 결과 가장 민감한 60 μm 에서 0.03 nm의 차이가 나는 것을 확인 하였다. 향후 센서 모듈로 상품화 하기위해 온도 보상을 위한 장치가 추가 되어야 한다는 것을 확인 하였다.

[참고문헌]

- [1]“The strength of surface UV radiation over Korean peninsula and the consequent minimum erythema dose (MED) and its exposure time for Korean skin type and reaction”, Ministry of health and welfare (2001)
- [2] Y. K. Su, S. J. Chang, C. H. Chen, J. F. Chen, G. C. Chi, J. K. Sheu, W. C. Lai and J. M. Tsai, “GaN Metal - Semiconductor - Metal Ultraviolet Sensors With Various Contact Electrodes,” *IEEE Sens. J.* 2, 4, (2002).
- [3] Kil-Mok Shong, Young-Seok Kim and Sun-Gu Kim, “Images Detection and Diagnosis of Corona Discharge on Porcelain Insulators at 22.9kV D/L.” in *Proceedings of SDEMPED (Cracow, Poland, 2007)*, pp. 462-466.
- [4] H. K. Kim, W. Shin, and T.-J. Ahn, “UV Sensor based on photomechanically functional polymer-coated FBG,” *IEEE Photon. Technol. Lett.* 22, 1404-1406 (2010).
- [5] D. S. Choi, H.K. Kim and T.-J Ahn, “The study of thermal effect suppression and wavelength dependence of azobenzene- coated FBG for UV sensing application,” *Optical Society of Korea*, 22(2), 67-71, (2011).
- [6] M. R. Patela, J. C. Zarnecki and D. C. Catling, “Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor,” *Planet. Space Sci.* 50, 915-927(2002).
- [7] Roberta Bongiovanni, Andrea Medici, Alberto Zompatori, Silvia Garavaglia and Claudio Tonelli, “Perfluoropolyether polymers by UV curing:design,synthesis and characterization.” *Polym Int* 61, 65-73, (2012).
- [8] Lianfeng Zhang, Tatsuo Kanki, Noriaki Sano and Atsushi Toyoda, Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification.” *Sep. Purif.Technol.* 31,105-110, (2003).
- [9] A. R. Pauchard, D. Manic, A. Flanagan, P. A. Besse and R. S. Popovic,“A method for spark rejection in ultraviolet flame detectors.” *IEEE T Ind. Electron.* 47, 1, (2000).

- [10] F. Fang, J. Futter, A. Markwitz and J. Kennedy, "UV and humidity sensing properties of ZnO nanorods prepared by the arc discharge method," *Nanotechnology* 20, 245-502 (2009).
- [11] P. Jandik and W. R. Jones, "Optimization of detection sensitivity in the capillary electrophoresis of inorganic anions," *J. Chromatogr. A* 546, 431-443,(1991).
- [12] E. H. Y. Chu, N. C. Sun and C. C. Chang, "Induction of Auxotrophic Mutations by Treatment of Chinese Hamster Cells with 5-Bromodeoxyuridine and Black Light." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 69(11), 3459 - 3463, (1972).
- [13] L. Zhang, P. Lu, L. Chen, C. Huang, D. Liu and S. Jiang, "Optical fiber strain sensor using fiber resonator based on frequency comb vernier spectroscopy," *Opt. Lett.* 37, 2622-2624 (2012).
- [14] K. O. Hill and G. Meltz, "Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview," *J. Lightwave Technol.* 15(8), 1263-1276 (1997).
- [15] A. Othonos, "Fiber Bragg gratings," *Rev. Sci. Instrum.* 68(12), 4309-4341 (1997).
- [16] J. L. Zheng, R. Wang, T. Pu, L. Lu, T. Fang, Y. Su, L. Li, and X. F. Chen, "Phase-controlled superimposed FBGs and their applications in spectral-phase en/decoding," *Opt. Express* 19(9), 8580-8595 (2011).
- [17] <http://www.giikorea.co.kr/report/el245023-electronicast-fiber-optic-sensors-global-market.html>
- [18] J. M. Kim, Y. G. Han, S. H. Seo, K. Oh, M. S. Kim and B. H. Choi, The 5th COOC, ThA1-2 (1998).
- [19] L. Dong, L. Reekie, J. L. Cruz, J. E. Caplen, J. P. de Sandro and D. N. Payne, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 9, 64 (1997).
- [20] Othonos, Andreas, Kalli, Kyriacos, *Fiber Bragg Gratings: Fundamentals and Applications in Telecommunications and Sensing*, Artech House, (1999)
- [21] P. Ferraro, G. De Natale, "On the possible use of optical fiber Bragg gratings as strain sensors for geodynamical monitoring", *Optics and Lasers in Engineering* 37 (2-3), 115 - 130. (2002).

- [22] National Instrument, "FBG(Fiber Bragg Grating)광학 감지의 기본사항"ent, "FBG(Fiber Bragg Grating)광학 감지의 기본사항"
- [23] G. Brambilla, "Optical fibre nanowires and microwires: A review," J. Opt. 12, (2010), pp. 1-19.
- [24] J.-L. Kou, M. Ding, J. Feng, Y.-Q. Lu, F. Xu and G.Brambilla, "Microfiber-based Bragg gratings for sensing applications," Sensors 12, 8861-8876, (2012).
- [25] Y.J. Rao, "In-fibre Bragg grating sensors," Meas. Sci. Technol. 8, 355-375, (1997).
- [26] H. K. Kim, X. S. Wang, Y. Fujita, A. Sudo, H. Nishida, M. Fujii, and T. Endo, "A rapid photomechanical switching polymer blend system composed of azobenzene-carrying poly(vinylether) and poly(carbonate)," Polymer, 46, 5879 - 5883 (2005).
- [27] E. Kim, D. S. Han, and T. J. Kang, J. "Photochromic Properties of Cellulose Derivatives Having Spirobanzopyran Group", Kor. Soc. Imaging Sci. & Tech., 20 (1999).

[감사의글]

어느덧 2년의 석사생활이 끝나고 학생의 신분을 벗어나려고 합니다. 지금까지 많은 도움을 주신 분들께 이렇게나마 졸업논문을 통해 감사의 인사를 전하려고 합니다.

먼저, 2년 반의 시간동안 실험실에서 저를 지도해주신 안태정 교수님께 진심으로 감사드립니다. 부족한 면이 많은 저에게 항상 격려와 자신감을 북돋아 주시고 모든 일을 스스로 생각하고 해결할 수 있는 능력을 훈련해주신 교수님께 감사드리며 앞으로의 생활에도 지금 모습을 잃지 않고 살아가겠습니다. 학교생활동안 항상 연구하는 연구자의 모습을 보여주신 김진태 교수님, 웃으며 반겨주시던 김현수 교수님, 논리적으로 상상하는 법을 가르쳐주신 박종락 교수님, 학생의 말을 귀담아 들어주시던 권민기 교수님, 열정적인 모습으로 모든 것을 전해주시던 주기남 교수님, 모든 교수님께 평생 잊지 못할 고마운 마음을 표현하고자 합니다.

실험과 논문을 위해 폴리머제작에 도움을 주신 김현경 교수님과 유종수 선생님에게도 고마움의 인사를 드리고, 파이버 에칭에 도움을 주신 김복현 박사님과 임창현에게도 진심으로 감사의 마음을 전해드립니다. 따듯하게 맞아주신 손익부 박사님에게도 감사의 인사를 드립니다.

이렇게 실험실 활동을 잘 할 수 있게 졸업을 하고나서도 항상 연락하며 논문과 미래를 고민해준 동석이형과 회석이에게도 진심으로 감사드립니다. 또한 항상 옆에서 친구가 되어주고 챙겨주던 훈국이에게도 감사의 인사를 전하고 싶습니다. 2년 반동안 옆에서 친구이자 후배로써 저를 많이 도와준 찬영이, 실험실 막내로써 모든 일을 잘 해쳐가고 있는 우영이에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 함께 대학원 생활을 했던 동준이형, 건국이형, 기찬이, 김훈, 신성선, 최관주, 최유민, 김명진, 안철용외에 많은 선후배님에게 진심으로 감사의 인사를 드립니다.

항상 바쁘다는 핑계로 얼굴 한번 제대로 비추진 못했지만 언제나 같은 모습으로 반갑게 맞이해준 조대부고 친구들, 기훈이, 동렬이, 명진이, 용구, 규선이, 찬혁이, 은총이, 진태, 남권이, 재형, 제연에게도 고맙다는 말을 하고 싶습니다.

지금까지 자신의 안위보다는 저의 건강과 안녕에 모든 것을 희생해주신 부모님, 편하게 공부할 수 있게 도와주신 할머니, 묵묵히 할 일을 하는 동생 진관이, 항상 저를 위한 기도제목을 준비하시고 기도 해주시는 외할아버지, 외할머니에게 감사의 인사를 드립니다. 또한 저를 응원해주고 걱정 해주시는 고모들과 친척들, 외삼촌 외 외가식구들에게도 진심으로 감사의 인사를 드리고 싶습니다.

이 외에도 언급하지 못한 고마운 분들이 정말 많이 있습니다. 그분들의 이름을 하나하나 나열하지 못함을 죄송하게 생각하며 모든 분들이 행복하길 기도 하겠습니다.