

스퍼터링법에 의해 제작된 WO₃ 박막의 광분해 특성

이봉주

남서울대학교 전자공학과

Photocatalyst characteristic of WO₃ thin film with sputtering process

Boong-Joo Lee

Department of Electronic Engineering, Namseoul University

요약 본 연구에서는 지속적으로 심각한 대기오염의 문제로 실내 공기청정의 중요성이 대두되는 점을 감안하여 광촉매 단위기술을 개발하고자 건식 박막 공정 중 일반적으로 사용되어지는 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 WO₃ 단층막을 증착하였다. 초기 진공도는 1.8×10^{-6} [Torr]를 기준하여 최적의 스퍼터링 공정조건인 RF 100[W], 7[mTorr]진공 조건에서 Ar:O₂ 반응가스의 비율을 70[sccm]:2[sccm]으로 하여 제작된 WO₃ 단층막은 380[nm]-780[nm]의 가시광 영역에서 80% 이상의 높고 일정한 광투과 특성을 확인하였다. 공기 청정 효과를 확인 위해 제작된 WO₃ 박막의 광촉매 특성을 조사하기 위해 메틸렌블루 내에서의 흡광도 및 농도변화를 광조사 시간 변화에 따라 측정하였다. 그 흡광도 측정결과 시간에 따라 흡광도 특성이 보임을 확인하였고, 5시간 경과 후 기존 메틸렌블루 농도 대비 80% 수준의 농도로 낮아지는 것을 확인하였다. 이런 결과로 부터 스퍼터링법에 의해 제작된 기능성 WO₃박막의 광분해 특성을 통해 형광등의 반사갓 혹은 LED등의 렌즈에 활용된다면 차세대 조명의 공기청정 효과를 증진시킬 수 있는 박막을 개발하였다.

Abstract In this study, we developed photocatalytic technology to address the emerging serious problem of air pollution through indoor air cleaning. A single layer of WO₃ was prepared by using the dry process of general RF magnetron sputtering. At a base vacuum of 1.8×10^{-6} [Torr], the optical and electrical properties of the resulting thin films were examined for use as a transparent electrode as well as a photocatalyst. The single layer of WO₃ prepared at an RF power of 100 [W], a pressure of 7 [mTorr] and Ar and O₂ gas flow rates of 70 and 2 sccm, respectively, showed uniform and good optical transmittance of over 80% in the visible wavelength range from 380 [nm] to 780 [nm]. The optical catalyst characteristics of the WO₃ thin film were examined by investigating the optical absorbance and concentration variance in methylene blue, where the WO₃ thin film was immersed in the methylene blue. The catalytic characteristics improved with time. The concentration of methylene blue decreased to 80% after 5 hours, which confirms that the WO₃ thin film shows the characteristics of an optical catalyst. Using the reflector of a CCFL (cold cathode fluorescent lamp) and the lens of an LED (lighting emitting diode), it is possible to enhance the air cleaning effect of next-generation light sources.

Keywords : Optical catalyst characteristic, WO₃ thin film, methylene blue, RF magnetron sputtering

1. 서론

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds) 중 기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되어 대기 중에서 질

소 산화물등과 광화학 반응을 일으켜 오존 및 PAN (Peroxy Acetyl Nitrate)등 오염물질을 생성함으로써 광 화학 스모그 현상을 야기 시키는 등 건강과 환경에 미치는 부정적 영향들이 밝혀지면서 발생량 저감과 방지대책

본 논문은 남서울대학교 학술연구비로 지원에 의해 연구됨.

*Corresponding Author : Boong-Joo Lee(Namseoul Univ.)

Tel: +82-41-580-2702 email: bjlee@nsu.ac.kr

Received May 9, 2016

Revised (1st July 4, 2016, 2nd July 5, 2016, 3rd July 6, 2016)

Accepted July 7, 2016

Published July 31, 2016

에 대해 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다[1-3]. 더불어 아파트나 대형건물에 사용되는 각종 건설자재에서 배출되는 휘발성 유기화합물, 포름알데히드등 각종 오염물질은 아토피성피부염, 두통등 각종 질환의 원인이 되고 있다. 이러한 오염원을 제거하기 위한 광촉매 분해과정은 강력한 산화 분해성질은 각종 유기물을 궁극적으로 물과 이산화탄소로 분해하는데 이는 30,000 °C 이상에서의 연소반응과 같은 효과를 나타내며, 광촉매반응에서는 온도가 상승하지 않고 실온의 상태에서 반응이 진행되기에 많은 장점이 있으며, 이로 인해서 각종 세균도 일종의 유기화합물이므로 산화 분해작용에 의해 살균이 가능한 장점을 가지고 있다고 판단된다. 여기서 촉매란 화학 반응에서 자신은 변화하지 않으면서 반응속도를 변화시키거나 반응을 개시하는 등의 역할을 수행하는 것이다. 광촉매는 빛과 촉매의 합성어로 광에너지를 촉매로 하여, 광에 의하여 화학반응을 촉진할 수 있거나 촉매작용을 갖게 되는 물질을 말한다. 즉 광촉매에 빛을 조사하면 반응에 참여할 수 있는 전자와 정공을 발생시켜 산화-환원 반응을 촉진시켜 각종 세균 및 오염물질을 분해시켜주는 물질이다. 이러한 광촉매는 70년대부터 이산화티탄 단결정 전극에 빛을 조사하였더니, 이산화티탄은 분해가 되지 않으면서 물이 산소로 분리가 일어나는 것을 발표한 이후 급속하게 연구가 진행되었다.

광촉매는 환경분야에서 유독성 유기물인 NO_x, SO_x, 미세먼지 등에 제거 효율이 높아 공기 청정기 등에 광촉매를 많이 이용하며, 수질분야에서도 물속의 유기물이나 하수도 및 정수기 등에 많이 이용한다. 또한 실내의 건축물에 광촉매를 이용할 수 있는데, 실내의 VOC들을 광촉매 코팅으로 제거할 수 있다. 실외에서도 비닐하우스에 적용하면 내부 및 외부적으로 공기로 전염되는 농작물의 피해를 막을 수 있으며, 도로 주변의 많은 먼지와 자동차 매연으로 인한 환경오염을 줄일 수 있다[4-6].

광촉매는 다른 공정에 비하여 비교적 값이 싸고, 재생 가능한 에너지원을 이용하여 난분해성 유기물의 산화 분해 반응에도 응용할 수 있다. 광촉매의 연구 대상은 매우 다양하고 응용분야도 환경기술 전반에 걸쳐 활용이 가능하다. 이와 같은 장점들을 통해 향후 인간의 모든 생활 주변에 접근할 것으로 예상할 수 있다.

본 연구에서는 지속적으로 공기청정의 중요성이 대두되는 점을 감안하여 광촉매 단위기술을 개발하고자 투명한 WO₃ 단일박막을 제작하였고 이에 대한 광촉매 특성

을 확인하고자 한다. 이 결과를 토대로 향후 조명광원의 공기청정 단위기술의 적용에 대한 기반기술을 개발하는 것이 연구의 목적이다.

2. 이론 및 실험방법

2.1 박막 형성

본 실험에서는 WO₃ 단층박막을 RF 마그네트론 스퍼터(Atech Co.Ltd)를 이용하여 유리 기판에 증착하였다. 유리 기판은 초음파 세척기를 이용하여 아세톤/에탄올/증류수에서 세척하였고 질소가스로 건조된 기판을 사용하였다. 증착시 온도는 상온에서 하였다. 초기 진공도는 1.8×10^{-6} [torr]를 유지하였으며 타겟은 직경과 두께가 각각 4-inch WO₃를 사용하였다. 반응 가스로는 Ar과 O₂를 사용하였으며, 유량조절기(MFC)를 거쳐 챔버 내부로 들어오게 된다. 타겟의 표면 세정을 위하여 WO₃타겟을 각각 10분씩 pre-sputtering를 하였다[7].

박막 공정 조건을 표 1에 정리하여 나타내었다.

Table 1. Experiment conditions of sputtering

Target	WO ₃
Base pressure	1.8×10^{-6} torr
RF power	100W
Gas glow rate	10 - 100sccm
working pressure	7×10^{-3} torr
Substrate temp	Room Temperature

2.2 광촉매의 원리

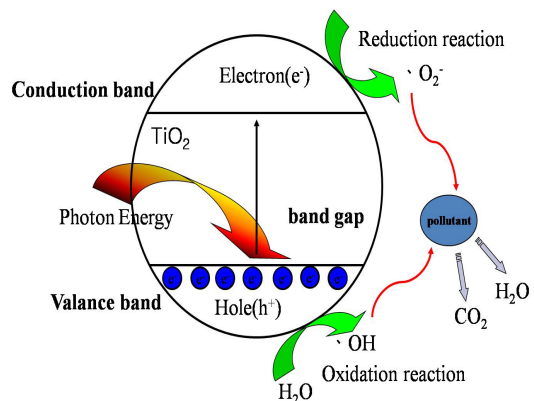


Fig. 1. Reaction principle of the photocatalytic[4]

광촉매의 원리는 광촉매 물질의 가전자대와 전도대의 밴드갭 에너지와 관련되어 있다. 대표적인 광촉매 물질로는 TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , WO_3 등이 있으며 이러한 물질에 밴드갭과 같거나 이상의 에너지를 갖는 빛을 조사할 경우에 그 빛 에너지를 흡수하여 광자는 가전자대에서 전도대로 전자를 여기시키며 가전자대에 정공을 생성하게 된다. 이 때 생성된 정공과 여기전자는 정공과 전자쌍을 이루게 되며 정공은 촉매 표면에 흡착된 수분을 산화하여 산화력이 강한 수산화기(-OH)를 생성하거나 흡착된 유기물을 산화시킬 수 있다. conduction band의 전자는 산소와 결합하여 O_2^- 를 형성시켜 이 O_2^- 가 유기물이나 물 등과 산화 반응을 하게 된다. 그림1은 광촉매의 반응 원리를 나타낸 것이다.

밴드갭 에너지가 크면 클수록 한번 여기된 전자가 정공으로 되돌아가는데 시간이 많이 걸리게 되므로 반응이 일어날 확률이 높아지게 된다. 하지만 반대로 여기하는데 많은 에너지를 필요하게 되므로 쉽게 여기되지 못하여 광촉매 반응이 일어나지 않게 된다. 반대로 밴드갭 에너지가 작으면 작은 에너지로도 쉽게 광여기가 되지만 그만큼 또 쉽게 정공-전자 쌍의 재결합이 빠르게 일어나게 되어 반응이 잘 일어나지 않게 된다. 따라서 적당한 밴드갭 에너지를 같은 광촉매 물질이 최적의 효율을 얻을 수 있게 해 준다. 보통 약3.02-3.2[eV]의 밴드갭 에너지를 갖는 TiO_2 가 광촉매로서 가장 널리 사용되고 있다. 이 에너지의 파장은 가시광선주변의 근 자외선 영역으로 태양광의 응용이 시도되고 있는 파장이다. 즉 일반적인 가시광선 영역의 파장에서는 광촉매 반응이 잘 일어나지 않는 단점이 있다[4-6].

2.3 WO_3 박막의 광촉매 특성평가

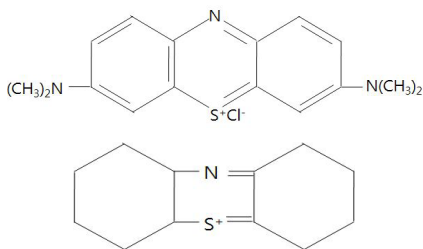


Fig. 2. Structural formula of methylene blue and thiazine

여러 광촉매의 광활성 특성평가 중에 메틸렌 블루($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)수용액을 이용한 광분해 실험으로

평가하였다. 메틸렌 블루의 발색단인 thiazine은 수용액 상에서 어두운 청록색을 띄게 되는데, 이 물질을 광촉매로 분해함으로써 색도 감소에 따른 분해율을 쉽게 육안 또는 측정 장비로 평가할 수 있다. 그림 2에 메틸렌 블루의 화학구조식과 메틸렌 블루가 청록색을 띄게 하는 thiazine 발색단의 구조를 나타내었다.

본 연구에서는 0.05[wt%]의 메틸렌 블루 수용액을 증류수와 섞어 5[ppm] 수용액으로 만들었다. 그리고 WO_3 박막의 공정 조건을 RF power는 100[W], 공정 압력은 7×10^{-3} [torr]로 하고, gas 공정 조건을 Ar의 유량은 70 [sccm], O_2 의 유량은 0에서 2[sccm]으로 변경하여 제작하였다. 제작한 WO_3 박막을 제조된 메틸렌블루 수용액 10 mL가 담긴 비커에 넣고, 광원을 통해 광반응 시켰다. 광반응 시간 1시간 간격으로 5시간까지 각 시간에 대한 용액을 5 [mL]를 취하고, UV-vis Spectrophotometer (LAM BDA 750)을 이용하여 흡광도를 측정하였다. 시간에 따른 메틸렌블루의 농도 분석에는 투과율 대신 흡광도를 이용한다. 흡광도를 A라고 할 때, 식 (1)과 관련된 에서 로그를 취한 값으로 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$A = -\log_{10} T = \log I/I_0 \quad (1)$$

흡광도는 Beer의 법칙을 통해 로 표기할 수 있으며, a는 흡광계수(Absorptivity)이며, b는 용기의 두께, c는 용액의 농도 이다. 보통 용기의 크기는 고정되어 있으므로 농도의 변화에 대한 흡광도를 측정한 후 농도 차를 통해 광분해 특성을 평가 할 수 있다.

3. 실험결과

3.1 WO_3 단층 박막의 특성[4,5]

이전 연구결과를 바탕으로 sputtering으로 제작된 WO_3 박막의 광학적 특성은 정리해보면, 박막 공정시 챔버내의 반응가스 Ar과 O_2 의 유량과 비율에 따른 WO_3 단층 박막의 투과율을 측정한 결과 O_2 유량이 2[sccm]일 경우에는 전 영역에서 유량이 1sccm일 때보다 높은 투과율을 보여 주고 있다. O_2 유량이 3[sccm]일 때 또한 2[sccm]과 같이 전 영역에서 높은 투과율을 보여주고 있다. 낮은 파장 때에는 2[sccm]과 동일하게 비율이 증가할수록 투과율이 감소하지만 높은 파장 때에는

1[sccm]과 동일하게 증가하는 것을 보여주었다. 2[sccm] 일 때보다 높은 투과율이지만 일정하지 않았다. 이런 실험결과를 통해 WO₃ 단층 박막의 경우, O₂ 유량을 2[sccm]으로 할 때 안정적으로 80[%] 이상의 투과율 특성을 얻을수 있었다. 표면특성을 파악하기 위해 WO₃ 박막의 공정 압력에 따른 접촉각을 측정하였고, 특정된 접촉각을 기하여 표면에너지를 구한값을 표2에 나타내었다. 공정 압력은 동일하게 5, 7, 10 [mTorr]로 변경하였으며, 신뢰성 있는 결과를 얻기 위 해 5회 이상 접촉각을 측정한 후 그 평균값을 사용하여 표면에너지를 구하였다. 공정 압력이 낮아질수록 증류수의 접촉각은 37[°]에서 47[°]로 증가하였으며, Diiodomethane의 접촉각은 35[°]에서 39[°]로 증가하였다. Owen-Wendt 실험식을 통해 표면에너지를 구한 결과, 공정 압력이 낮아질수록 62.0142 [J/m²]에서 55.5774 [J/m²]으로 낮아지는 결과를 보여준다. 실험을 통해 공정 압력이 낮아질수록 낮은 표면에너지를 가지게 되어 소수성화가 되는 것을 나타냈다. 이런 결과값을 기준할 때 WO₃박막의 제작시 진공도는 5 [mTorr]을 기준하여 증착하였다.

Table 2. WO₃ thin film contact angle variation according to change of working pressure

Working pressure	Surface energy[J/m ²]
10mTorr	62.0142
7mTorr	58.4899
5mTorr	55.5774

3.2 광분해 특성

그림 3은 제작된 WO₃ 단층막을 메틸렌블루 용액에 담근 후, 형광램프에서 방사되는 가시광에 노출시키면서, UV-vis spectrophotometer를 사용하여 메틸렌블루 용액의 흡광도와 농도의 변화를 나타낸 그래프이다.

UV-vis spectrophotometer에서 측정 파장은 250[nm]에서 780[nm]까지 하였다. 흡광특성을 통해 알수 있듯이 메틸렌블루의 흡광도 파장은 약 290[nm]와 510[nm]임을 알 수 있다. 특성 결과값을 분석한다면 가시광조사 시간의 증가에 따른 특성파장의 흡광도의 변화율이 커지는 것을 알 수 있다. 특히 5시간이상의 경우 매우 급격한 특성값의 변화를 알 수 있었다.

이러한 특성값의 변화율을 분석하기 위하여 그림4는 메틸렌블루의 흡수특성값을 기준하여 조사시간에 따른

변화율에 대한 분석한 내용을 표현하였다.

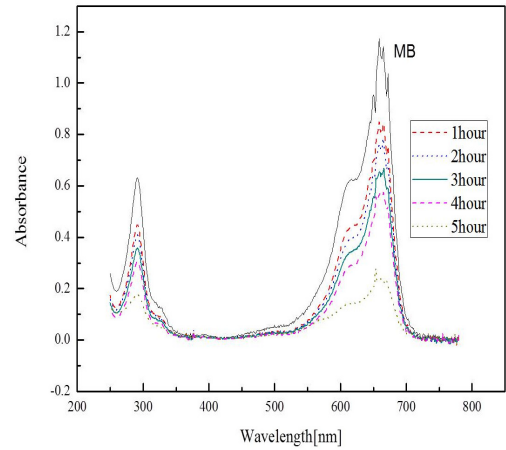


Fig. 3. Absorbance variation according to change of time and reaction of Methylene Blue

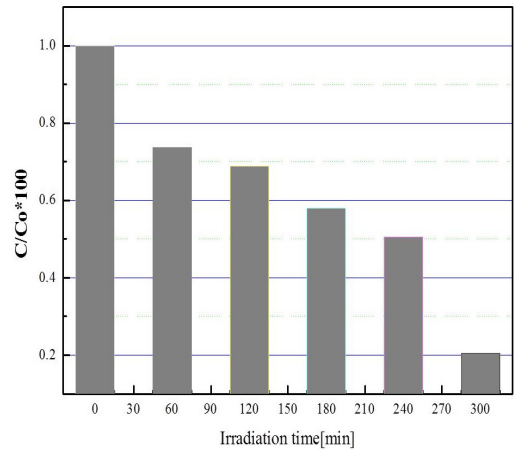


Fig. 4. WO₃ thin fim's absorbance variation according to irradiation time and methylene blue

그림에서 Co는 기존 농도를 나타내며, C는 각 시간에 대한 농도를 의미하여 농도의 변화를 나타낸다. 조사시간의 증가에 따른 흡광도에 대한 변화율은 커지고 있음을 알 수 있다. 즉 광분해 특성을 확인할 수 있었다.

특히, 가시광 노출 시간 대비 메틸렌블루 농도 변화를 조사한 결과, 5시간 경과 후 초기 메틸렌블루 농도 대비 80[%] 수준의 농도로 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 WO₃ 박막이 광촉매 특성을 가지는 것을 의미한다.

현재 대표적인 광촉매 물질로 사용되는 것으로 TiO_2 가 있다. 보통 WO_3 의 경우에는 광촉매 효율이 낮아 다른 물질을 첨가하거나 열처리 등으로 효율을 향상시킬 수 있다.[4]

본 연구에서 제작된 WO_3 투명박막의 광촉매 특성이 확인 되어 이 박막은 공기청정을 목적으로 한 광분해 물질로 사용될 수 있는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 기존 디스플레이에서 사용되는 투명 전극을 대체하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 광촉매 특성을 가질 수 있는 WO_3 박막을 통해 광촉매 효율을 조사하여 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

WO_3 단층막의 광촉매 특성을 메틸렌블루를 이용한 방법으로 평가한 결과, 가시광 노출 5시간 경과 후 초기 메틸렌블루 농도 대비 80[%] 수준의 농도로 낮아지는 광촉매 특성을 보였다. 본 논문에서 제시한 WO_3 박막은 다양한 응용분야에 적용될 수 기능성을 가짐을 확인하였다. 또한, 다층구조로 적용하여 기존 투명 전극을 대체할 수 있음을 제시하였다.

본 논문에서 제작한 WO_3 단층막은 다양한 전자기기 및 전자소자의 투명 전극 및 광촉매 물질로 적용될 수 있을 것으로 판단되며, 투명하며 광촉매효과가 있는 WO_3 박막은 향후 조명광원 혹은 디스플레이 소자의 표면코팅 기술과의 융합 단위기술로 적용된다면 실내의 공기청정 기술에 대한 큰 기대가 된다.

References

- [1] Raju Reddy Jitta, Ravi Gundeboina, Naveen Kumar Veldurthi, Ravinder Guje and Vithal Muga, "Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications - a review", *J. Chem Technol Biothechnol.* DOI 10.1002/jbth. pp.4745, 2015.
- [2] Ravelli D. Dondi D, Fagnoni M and Albini A, "Photocatalysis for the formation of the C-C bond." *Chem Soc Rev*, Vol.38, pp.1999-2011, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b714786b>
- [3] Chatterjee D and Dasgupta S, "Blog This Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants", *J Photochem Photobiol C:Photochem Rev* Vol.6, pp.186-205, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001>

- [4] Hyun-wook Choi, Ulsan University, 2009.
- [5] Michitaka Ohtaki, Hirofumi Sato, Hiroyuki Fujii, Koichi Eguchi, "Intramolecularly selective decomposition of surfactant molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO_2 photocatalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Vol.155, pp.121, 2000. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00325-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00325-8)
- [6] Marye Anne Fox, Maria I. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis", *Chem. Rev.* Vol.83, pp.341, 1993. DOI: <http://dx.doi.org/10.5370/KIEE.2014.63.11.1533>
- [7] Dong-Soo Kang, Boongjoo Lee, Hong-Kyu Kwon, Paik-Kyun Shin, "A Electrical and Optical studies of $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ Transparent Electrode by RF Magnetron Sputteri", *The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers*, Vol.63, pp.1533, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.5370/KIEE.2014.63.11.1533>
- [8] Dong-Soo Kang, Boongjoo Lee, Hong-Kyu Kwon, Paik-Kyun Shin, "Surface Properties of $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ Transparent Electrode Film with Multilayer Structures", *The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers*, Vol.64, pp.1323-1329, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5370/KIEE.2015.64.9.1323>

이 봉 주(Boong-Joo Lee)

[정회원]



- 1996년 2월 : 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사)
- 1998년 2월 : 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)
- 2003년 2월 : 인하대학교 전기공학과 졸업(공학박사)
- 2004년 6월 ~ 2007년 8월 : LG전자 디지털디스플레이 연구소
- 2007년 9월 ~ 현재 : 남서울대학교 전자공학과 교수

<관심분야>

유기소자(트랜지스터, 메모리), 태양전지, 발광소자(OLED, LED), 조명, 디스플레이