Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 20, No. 6 (2010) 262-266

Fabrication and properties of Calcium-aluminate electride thin films using by sol-gel process

K.H. Kim*,†, J.S. Park*, J.H. Chae*, W.S. Seo*, S.M. So*,**, T.K. Kim*,**, H.S. Kim*,** and B.H. Lee***

*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
**School of Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
***Department of Materials and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received October 20, 2010)
(Revised December 7, 2010)
(Accepted December 10, 2010)

Abstract The Calcium-aluminate electride thin films on the quartz substrates was coated by sol-gel process. The crystallization of the C12A7 thin film was observed at 800°C and high density C12A7 thin film was achieved on heat treatment at 1,200°C for 1 hour. The reduction heat treatment of C12A7 thin film could be converted from insulator to conductor and the electrical conductivity was 120 S/cm in the C12A7 thin film heat treated at 1,200°C with H_2 gas for 48 hours.

Key words Calcium-aluminate, Electride, Reduction, Conductor, Sol-gel, Thin film

Sol-Gel 법을 이용한 칼슘-알루미네이트계 전자화물 박막의 제조와 특성

김경훈*,†, **박주석***, **채재홍***, **서원선***, **소성민***,**, **김태관***,**, **김형순***,**, **이병하*****

*한국세라믹기술원 기업지원본부, 서울, 153-801
**인하대학교 금속공학과, 인천, 402-751
***명지대학교 신소재공학부, 용인, 449-728

(2010년 10월 20일 접수)
(2010년 12월 7일 심사완료)
(2010년 12월 10일 게재확정)

요 약 Sol-gel법을 적용하여 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$(C12A7) 전자화물 박막을 제조하기 위해 $CaO\text{-}Al_2O_3$ sol을 제조하여 dip 코팅법을 적용하여 quartz 기판에 박막을 형성하였으며 열처리를 통해 C12A7의 박막을 제조하였다. C12A7 상의 형성은 800°C에서 시작되었고 1,200°C 온도에서 1시간 열처리를 통해 치밀화된 박막을 제조할 수 있었다. 제조된 C12A7 박막은 부도체였지만 수소 환원 분위기 열처리를 통해 전기전도도를 나타내기 시작했으며 1,200°C 48시간 열처리 시 120 S/cm의 전기전도도를 나타내었다.

1. 서 론

$12CaO \cdot 7Al_2O_3$(이하 C12A7으로 기술)은 $CaO\text{-}Al_2O_3$ 계열의 화합물로 시멘트의 수화반응시 생성되는 주요 성분 중 하나로 CaO와 Al_2O_3의 혼합물의 고상반응에 의해 쉽게 합성할 수 있다[1]. C12A7은 단위 격자는 $[12CaO \cdot 7Al_2O_3]^{4+} \cdot 2O^{2-}$로 표현되는 입방정계 구조로 11.99 Å의 격자 상수를 가지며 단위 격자는 12개의 나노 케이지(cage)로 이루어져 있다[2, 3]. 단위 격자의 '자유산소이온'이라 불리는 2개의 산소이온은 화학양론적으로 케이지에 포집되어 있지만 케이지 외부로 분리시키거나 다른 음이온(H^-, O^-, OH^-, 할로겐 이온 등)으로 치환할 수 있으며 이를 통해 절연체인 C12A7에 다양한 전기적 특성을 부여할 수 있다[4, 5]. 그 중 2개의 산소이온이 격자 외부로 분리되고 전자로 치환된 $[12CaO \cdot 7Al_2O_3]^{4+} \cdot 4e^-$는 무기계 전자화물(inorganic electride)로 기존에 유기 전자화물과는 다른 물성을 나타낸다.

전자화물은 전자가 양이온에 의해 화학양론적으로 포

†Corresponding author
Tel: +82-2-3282-7870
Fax: +82-2-3282-2490
E-mail: khkim@kicet.re.kr

www.kci.go.kr

획된 물질로 유기 전자화물이 대분분으로 극저온에서 안정하며 수분과 공기 중에 상당히 민감한 특징을 가지고 있지만 C12A7 전자화물은 상온에서 전기전도도를 가지며 열적으로 매우 안정하고 공기와 수분 중에서도 안정한 특징을 가지고 있어 열전 재료, 전계방출형 디스플레이 광원, 투명 전도막 등 많은 분야에서 다양하게 활용될 것으로 기대되는 재료이며, 특히 박막 형성 시 안정한 투명 전도막을 만들 수 있으며, 일함수(약 0.6 eV)가 낮아 인가전압을 낮출 수 있으며 원료의 가격이 타 재료에 비해 매우 저렴하다는 장점을 가지고 있다[4-7].

최근의 C12A7 전자화물 박막의 제조는 주로 PLD (pulsed laser deposition)법을 이용하여 이뤄지고 있는데 이 방법은 화학 양론적으로 잘 맞고 고품질의 박막을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 고비용이 필요하며 넓은 면적에는 균일한 박막을 제조할 수 없는 단점을 가지고 있다[8, 9]. 따라서 본 연구에서는 광학재료, 보호재료, 반도체재료 등에 다양하게 쓰이며 다성분 혼합계 제조에도 유용한 방법으로 액체 상태에서 여러 성분을 혼합할 수 있으며, 화학양론적으로 균일하고 간편하게 박막을 만들 수 있는 장점을 가진 sol-gel 법을 사용하여 C12A7 박막을 제조하여 그 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

Sol-gel법을 이용한 C12A7 sol의 제조는 Al 이온 및 Ca 이온을 포함한 각각 두 종류의 용액을 준비하여 $CaO : Al_2O_3 = 12 : 7$의 몰비가 되도록 섞어서 제조하였다. Al_2O_3 sol의 제조는 Al source로 aluminum tri-sec-butoxide (reagent grade, Sigma-aldrich, USA)을 사용하여 ethyl acetoacetate(reagent grade, Sigma-aldrich, USA)와 1 : 1의 몰비로 혼합하고 50°C 온도에서 30분간 마그네틱 교반기로 혼합하여 chelated aluminum alkoxide 용액을 만들었다. 이때의 반응식은 Fig. 1과 같다.

준비된 chelated aluminum alkoxide 용액에 ethanol을 aluminum tri-sec-butoxide : ethanol = 1 : 4의 몰비로 첨가하여 교반한 후 aluminum tri-sec-butoxide : H_2O = 1 : 3

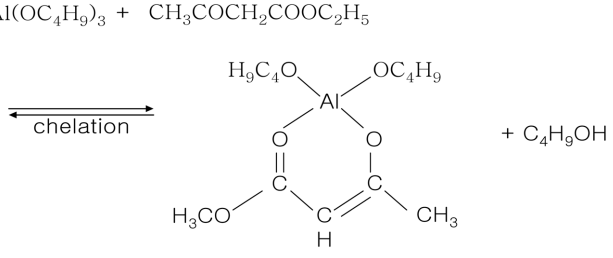


Fig. 1. The formation of chelated aluminum alkoxide by the reaction of aluminum tri-sec-butoxide with ethyl acetoacetate.

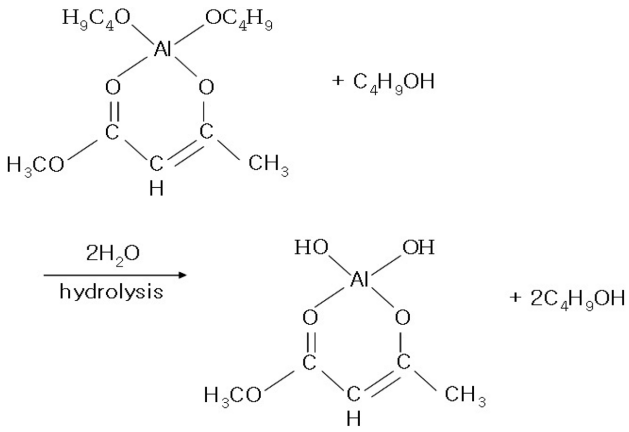


Fig. 2. The formation of alumina sol by the hydrolysis of chelated aluminum alkoxide.

의 몰비로 증류수를 첨가해 Fig. 2와 같이 가수분해 반응을 진행시킨 후 1 M의 HCl을 aluminum tri-sec-butoxide : HCl = 1 : 0.075 몰비로 넣고 혼합하여 투명하고 균질한 용액을 제조하였다.

CaO sol의 제조를 위해 Calcium nitrate tetrahydrate (reagent grade, Sigma-aldrich, USA)을 calcium nitrate tetrahydrate : ethanol = 2 : 5의 몰비가 되도록 ethanol을 첨가하여 1시간 동안 교반하여 완전히 녹인 후 calcium nitrate tetrahydrate : H_2O = 3 : 4의 몰비로 증류수를 넣고 다시 15분간 혼합하여 투명한 용액을 제조하였다.

이렇게 만들어진 2종류의 용액을 혼합한 후 마그네틱 교반기로 강하게 상온에서 1시간 혼합하여 C12A7 sol을 제조하였다. 제조된 C12A7 sol을 100°C에서 48시간 동안 gel화 시킨 후 건조시켜 분말을 만들었으며 TG/DTA (DTG-60H, Shimadzu, Japan) 분석을 통해 상전이 및 결정화 거동을 관찰하였다.

C12A7 박막은 만들어진 용액을 quartz기판에 dip 코팅하고 100°C에서 24시간 동안 유지하여 솔벤트와 물을 증발시킨 후 700~1200°C의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 박막 시편을 제조하였다. 제조된 C12A7은 XRD (M03XHF22, MAC Science. Co. Ltd., Japan) 분석을 통해 상분석을 실시하였고, 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL, Japan)을 통해 미세구조를 관찰하였으며, 제조된 C12A7 박막 시편을 1,200°C 수소분위기(0.5 *l*/min)에서 48시간 동안 열처리를 진행하여 4단자 전기전도도 측정법을 통해 전기 전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

온도변화에 따른 C12A7 gel 분말의 상전이 및 결정화 거동을 분석하기 위해 대기 분위기에서 1,400°C까지 10°C/min의 승온 속도로 중량 및 시차 열분석한 결과를

www.kci.go.kr

Fig. 3에 나타내었다. DTA 분석 결과를 보면 몇 번의 흡열과 발열 peak를 나타내고 있는데 약 130°C 근처에서 흡열 peak는 잔류 수분 및 solvent의 증발에 의해 나타나는 것으로 사료되며 250°C 부근의 발열 peak은 잔류 유기물의 산화에 의해 나타나는 것으로 사료된다[10-12]. 약 350°C 근처의 흡열 peak는 calcium nitrate precursor의 탈수반응에 의해서 생성되고[13], 420°C 근처의 흡열 peak는 boehmite에서 γ-Al_2O_3로의 상전이에 의한 것으로 사료되며[14], 약 550°C에서는 calcium nitrate가 CaO로 분해되면서 흡열 peak가 생성된다고 사료된다[13]. 또한 820°C 근처의 발열 peak는 CaO의 결정화에 의해 생성되며[13], 950°C의 발열 peak는 γ-Al_2O_3에서 α-Al_2O_3로의 상전이에 의해 형성된다[15]. 1,070°C 부근의 흡열 peak는 비 평형 상태의 $CaOAl_2O_3$ 상이 평형 상태의 C12A7 상으로의 전이에 의해 형성되며[16], 약 1,370°C 부근에서 시작되는 흡열 peak는 합성된 C12A7 상의 용융에 의해 형성된다. 이러한 상전이 및 결정화에 따라 TG 분석 결과는 DTA 분석 결과에 상응하여 중량 감소를 나타내고 있으며 약 650°C 이상의 온도에서는 중량의 감소가 거의 나타나고 있지 않다.

Sol-gel법에 의해 제조된 C12A7 박막의 결정화 거동을 분석하기 위해 quartz에 dip 코팅 후 700~1,200°C의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 제조된 C12A7 박막의

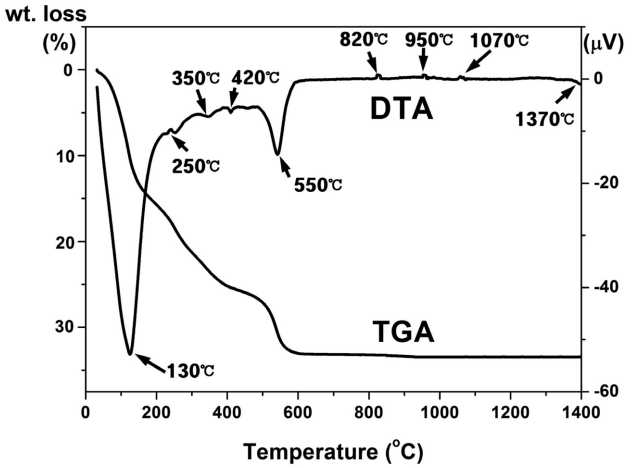


Fig. 3. TG/DTA diagram of dried C12A7 gel powder.

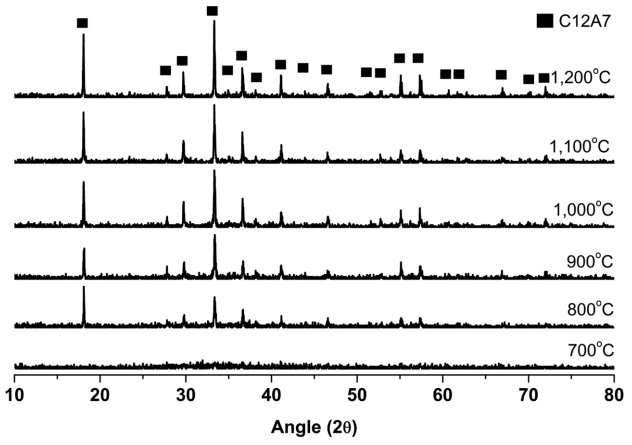


Fig. 4. XRD patterns of C12A7 thin film heat treated at different temperatures for 1 hour.

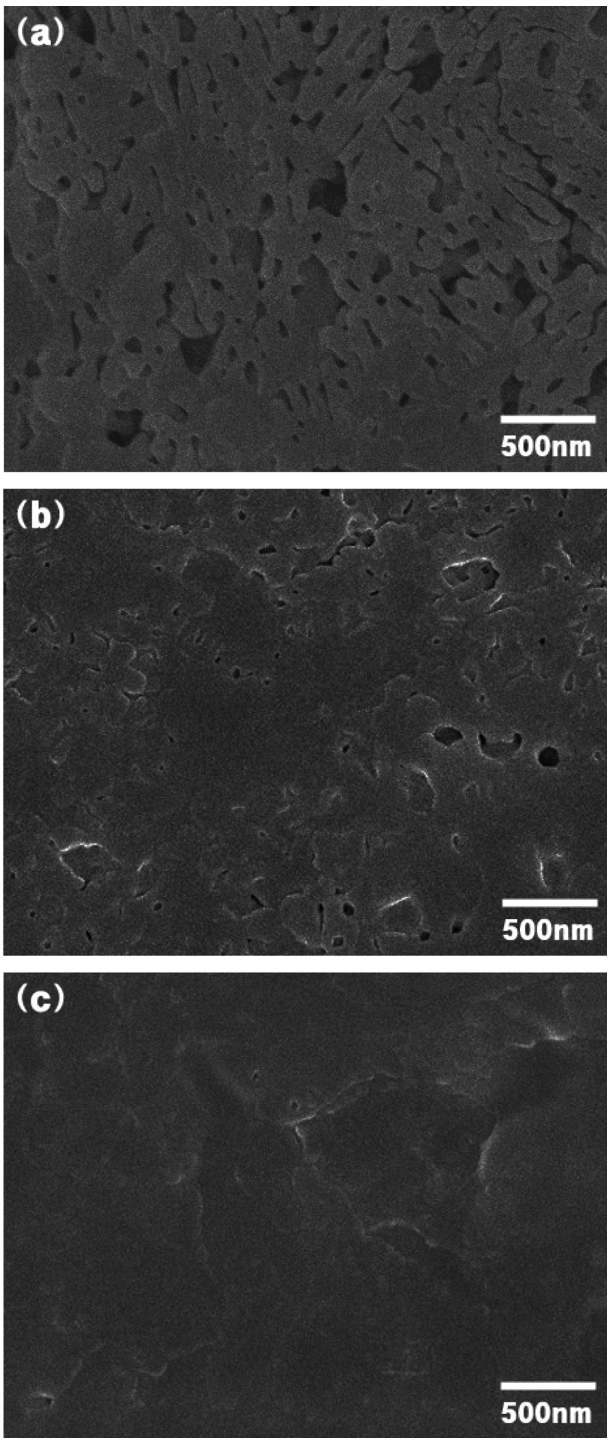


Fig. 5. SEM images of C12A7 thin film heat treated at different temperatures for 1 hour; (a) 800°C, (b) 1,000°C and (c) 1,200°C.

www.kci.go.kr

XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. C12A7의 결정화는 800°C에서 시작이 되며 온도가 증가할수록 결정의 성장이 촉진되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고상 반응법으로 C12A7을 제조할[1] 때 C12A7 상이 형성 온도보다 약 200°C 정도 낮은 온도에서 단시간에 C12A7 상의 결정화가 진행되는 것으로 sol-gel 법으로 제조된 C12A7 경우 원료의 혼합이 매우 균일하며 입자가 작고 입자간의 거리가 가까워 반응 온도가 낮아지고 반응 시간이 짧아 진 것으로 사료된다.

Fig. 5는 각각 800°C, 1,000°C 및 1,200°C에서 1시간 열처리하여 제조된 C12A7 박막의 표면의 미세구조를 나타내는 주사전자현미경 사진이다. 800°C에서 제조된 시편(Fig. 5a)의 경우 입자 생성 후 열처리에 의해 어느 정도 입자간의 결합이 형성되었지만 전체적으로 서로 연결된 상태의 기공이 분포하고 있는 치밀하지 못한 구조를 보여주고 있다. 1,000°C에서 열처리된 시편(Fig. 5b)의 경우에는 800°C 시편의 경우보다 치밀화가 진전되었지만 여전히 미세한 기공이 고르게 분포 하고 있으며 일부 연결된 형태의 기공도 관찰되고 있다. 하지만 1,200°C에서 소결된 시편(Fig. 5c)의 경우에는 기공이 관찰되지 않은 완전 치밀화된 미세구조를 보여주고 있다.

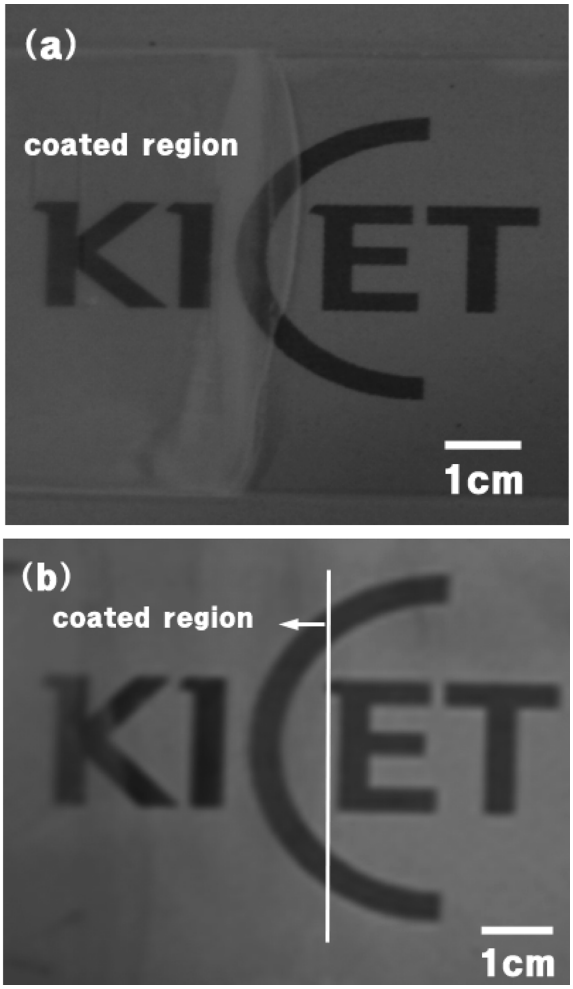


Fig. 6. Photographs of C12A7 thin film; (a) before heat treatment and (b) after heat treatment with H_2 gas at 1,200°C for 48 hours.

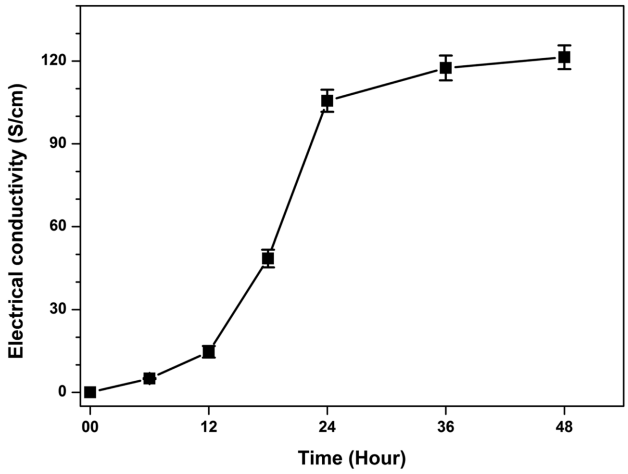


Fig. 7. The electrical conductivity of heat treated C12A7 thin films at 1,200°C with H_2 gas for different time.

Fig. 6과 7은 1,200°C에서 열처리해서 제작된 C12A7 박막 시편을 수소 분위기 1,200°C에서 48시간 동안 열처리 후 시편의 사진과 4단자법으로 측정된 전기전도도를 나타낸 것이다. 수소 열처리 전 C12A7 박막 시편(Fig. 6a)은 투명한 유백색의 색을 나타내고 있지만 수소 분위기 1,200°C에서 48시간 동안 열처리 후 C12A7 박막(Fig. 6b)은 투명한 검은색의 색을 나타내고 있음을 보여준다. 이러한 색의 변화는 부도체이던 C12A7이 전기전도도를 가짐에 따라 짙은 초록색 또는 검은색 계열의 색을 나타낸다고 알려져 있다[6, 8, 9].

열처리 시간에 따른 전기전도도의 변화(Fig. 7)를 살펴보면 열처리 12시간 이후 전기전도도는 급속하게 증가하기 시작하며 24시간 열처리 후 약 105 S/cm에 도달한다. 하지만 이후 열처리 시간을 증가에 따라 전기전도도는 급속한 변화 없이 완만한 기울기를 나타내며 수렴하는 경향을 보이고 있으며 48시간 열처리 후 약 120 S/cm의 값을 나타내고 있다. C12A7은 단위격자의 케이지 내에 화학양론적으로 2개의 산소이온이 포집되어 있을 경우 부도체이지만 이러한 산소 이온을 케이지 외부로 분리시켜 내거나 1가의 음이온으로 치환할 경우 전하 보상을 위해 자유전자가 발생하기 때문에 전기전도성을 나타내게 된다[4, 5]. 따라서 열처리 시간의 증가에 따른 C12A7 박막의 전기전도도의 증가는 수소 환원 분위기에서 열처리를 진행함에 따라 고온에서 수소 원자에 의해 C12A7 케이지 외부로 분리되는 산소 이온 양의 증가와 산소 이온을 치환하는 수소 이온의 양이 증가에 따른 자유 전자 생성이 증가되기 때문이라 사료된다[5, 17, 18].

www.kci.go.kr

4. 결 론

Sol-gel 법을 이용하여 C12A7 sol을 제조한 후 dip 코팅법을 적용하여 quartz에 코팅막을 형성하여 열처리 공정을 통해 C12A7 박막을 제조할 수 있었다. Sol-gel 법을 적용한 C12A7 박막의 제조 시 800°C의 온도에서 C12A7의 결정화가 시작됨을 확인할 수 있었으며 열처리 온도가 증가할수록 결정화가 촉진되었으며 1,200°C의 열처리 온도에서는 치밀화된 박막을 제조할 수 있었다. Sol-gel 코팅에 의해 제조된 C12A7 박막을 수소 가스를 이용한 환원 분기기에서 장시간 열처리하여 전기 전도성을 가진 C12A7 전자화물 박막을 제조할 수 있었으며 전기 전도도를 가짐에 따라 C12A7 박막의 색 변화를 확인할 수 있었다. 이러한 C12A7 박막의 제조에 sol-gel 공정의 도입은 현재 주로 이용되고 있는 PLD 법을 대체할 수 있어 대면적의 C12A7 박막의 제조가 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천개발사업의 지원에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

[1] H. Hosono and Y. Abe, “Occurrence of superoxide radical ion in crystalline $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ prepared via solid-state reactions”, Inorg. Chem. 26 (1987) 1192.
[2] R.W. Nurse, J.H.Q. Welch and A.J. Majumdar, “The $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ phase in the $CaO\text{-}Al_2O_3$ system”, Trans. Br. Ceram. Soc. 64 (1965) 323.
[3] H. Bartl and T. Scheller, “Zur struktur des $12CaO \cdot 7Al_2O_3$”, Neuse Jahrb. Mineral. Monatsh. 12 (1970) 547.
[4] H. Hosono, “Functioning of traditional ceramics $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ utilizing built-in nano-porous structure”, Sci. Technol. Adv. Mater. 5 (2004) 409.
[5] J.E. Medvedeva and A.J. Freeman, “Hopping versus bulk conductivity in transparent oxides; $12CaO \cdot 7Al_2O_3$”, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 955.
[6] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, “High-density electron anions in a nanoporous single crystal; $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e\text{-})$”, Science 301 (2003) 626.
[7] J.L. Dye, “Electrons as anions”, Science 301 (2003) 607.
[8] M. Miyakawa, Y. Toda, K. Hayashi, M. Hirano, T. Kamiya, N Matsunami and H. Hosono, “Formation of inorganic electride thin films via site-selective extrusion by energetic inert gas ions”, J. Appl. Phys. 97 (2005) 023510.
[9] M. Miyakawa, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono, “High electron doping to a wide band gap semiconductor $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ thin film”, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 182105.
[10] S. Rajesh Kumar, C. Suresh, Asha K. Vasudevan, N.R. Suja, P. Mukundan and K.G.K. Warrier, “Phase transformation in sol-gel titania containing silica”, Mater. Lett. 38 (1999) 161.
[11] R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara and T. Ishida, “Perovskite crystallization of sol-gel processed (Pb, $La_{0.06}$,$Gd_{0.02}$)($Zr_{0.65}$,$Ti_{0.35}$)O_3 thin films; Dielectric, ferroelectric and optical properties”, J. Mater. Res. 17 (2002) 2652.
[12] M. Mazloumi, R. Khalifehzadeh, S.K. Sadrnezhaad and H. Arami, “Alumina nanopowder production from synthetic Bayer liquor”, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2004) 3654.
[13] W. Brockner, C. Ehrhardt and M. Gjikaj, “Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, in comparison to $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$”, Thermochim. Acta 456 (2007) 64.
[14] H.S. Potdar, K.W. Jun, J.W. Bae, S.M. Kim and Y.J. Lee, “Synthesis of nano-sized porous γ-alumina powder via a precipitation/digestion route”, Appl. Catal. A 321 (2007) 109.
[15] L. Shi and N.B. Wong, “Preparation and characterization of alumina membranes and alumina-titania composite membranes”, J. Mater. Res. 14 (1999) 3599.
[16] Y.M. Sung and S.A. Dunn, “Phase transformation of calcia-alumina-magnesia fibres produced by inviscid melt spinning”, J. Mater. Sic. 31 (1996) 4741.
[17] K. Hayashi, Y. Toda, T. Kamiya, M. Hirano, T. Yamamoto and H. Hosono, “Electronic insulator-conductor conversion in hydride ion-doped $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ by electron-beam irradiation”, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 22109.
[18] S.W. Kim, S. Matuishi, M. Miyakawa, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono, “Fabrication of room temperature-stable $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ electride: a review”, J. Mater Sci.: Mater. Electron 18 (2007) S5-S14.

www.kci.go.kr