J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 18, No. 6, 2009, 24-29

≫ 研究論文 ≪

炭酸세륨으로부터 나노크기 酸化세륨 製造硏究†

金聖敦 · 金哲主 · ⁺尹虎成

韓國地質資源硏究院 鑛物資源硏究本部

Preparation of Nano Size Cerium Oxide from Cerium Carbonate†

Sung-Don Kim, Chul-Joo Kim and ⁺Ho-Sung Yoon

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, 305-350, Korea

요 약

나노크기의 산화세륨 분말을 제조하기 위해서는 출발물질로 탄산세륨[$Ce_2(CO_3)_3 \cdot XH_2O$]이 널리 사용되고 있는데, 탄산세륨은 소성을 통하여 탄산기체와 수증기를 방출하면서 더욱 작은 입자들로 쪼개진 다공성 구조의 산화세륨이 형성되며 이러한 다공성의 산화세륨을 분쇄함으로서 나노크기의 산화세륨을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 염화세륨용액으로부터 중탄산암모늄을 첨가하여 제조된 탄산세륨의 소성온도, 분쇄시간, 유성밀의 회전속도, 분산제 첨가량 및 장입된 분쇄 볼 크기 등의 변화에 따라 얻어지는 산화세륨의 평균 입자크기 분석을 통하여 탄산세륨으로부터 나노크기의 산화세륨 제조공정 특성에 대하여 알아보았으며, 소성온도 700ºC, 분쇄시간 5시간 조건에서 평균 입자크기 160 ㎚의 산화세륨 분말을 제조할 수 있었다.

주제어 : 탄산세륨, 산화세륨, 소성, 습식분쇄, 분산제

Abstract

Since cerium carbonate becomes porous cerium oxide by releasing carbon dioxide and vapour steam during calcination of cerium carbonate, nano size cerium oxide can be obtained by milling calcined cerium carbonate. Therefore cerium carbonate [$Ce_2(CO_3)_3 \cdot XH_2O$] is used generally for the preparation of nano size cerium oxide. In order to obtain nano size cerium oxide from cerium carbonate prepared by reactive crystallization of cerium chloride solution and ammonium bicarnonate solution, the effects of experimental variables in the milling and calcination of cerium carbonate, such as calcination temperature, milling time, rpm of planetary mill, amount of dispersant and ball size for milling on the size of cerium oxide was investigated in this study. Cerium oxide prepared with the conditions of calcination temperature of 700ºC, milling time of 5 hour was 160nm mean particle size.

Key words : cerium carbonate, cerium oxide, wet milling, calcination, dispersant

1. 서 론

화학적 기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing : CMP) 기술은 평탄화 기술의 하나로서, 반도체 공정에서 리소그라피 공정 정확도 확보 차원에서 그 중요성이 날로 강조되고 있다. 리소그라피 공정의 정확도를 확보하기 위해서는 제조공정 중에 있는 웨이퍼 면의 평탄도를 높이기 위해 CMP 공정이 중요하게 대두되고 있다.[1] 반도체 제조공정에서 CMP 슬러리는 나노크기의 산화세륨 입자가 사용되며, 이러한 나노급 산화세륨의 제조를 위한 출발물질로서 탄산세륨이 널리 사용되고 있다.

탄산세륨의 소성과 분해공정을 조절함으로서 비표면적이 큰 세륨 산화물의 제조가 가능하다. 즉 탄산세륨의 열분해 공정을 통하여 탄산기체와 수증기를 방출하면서 더욱 작은 입자들로 쪼개진 산화세륨은 다공성 구조를 갖기 때문에 비표면적이 크다.[2] 그리고 산화세륨 자체가 가지는 화학적 활성이 유리, 즉 산화규소계 막을 연

† 2009년 9월 23일 접수, 2009년 11월 13일 1차수정
2009년 11월 20일 수리
⁺E-mail: hsyoon@kigam.re.kr

마하는데 매우 중요한 역할을 하며, 다른 연마제에 비해 연마속도가 매우 높다. 따라서 반도체 공정에서 산화세륨 함유 슬러리의 용도가 초기에는 STI(Shallow Trench Isolation) 공정에만 사용되다가 고단차를 빠르게 제거하기 위한 HPS(High Planarity Slurry)용에도 사용범위가 확대되고 있으며, 또한 경제성을 개선하기 위하여 저농도용 슬러리 사용이 점차 확대되는 추세이기 때문에 산화세륨을 함유한 CMP 슬러리에 대한 관심이 커지고 있다.[3)]

그러므로 본 연구에서는 CMP 슬러리에서 핵심적인 역할을 하고 있는 나노크기의 산화세륨을 제조하기 위한 기초연구로서, 염산수용액으로부터 중탄산암모늄을 첨가하여[4,5)] 제조된 탄산세륨을 출발물질로 하여 소성과 분쇄공정을 통해 나노크기의 산화세륨을 제조할 때, 소성온도, 소성시간, 분쇄시간, 유성밀의 회전속도, 분산제 첨가량 및 장입된 분쇄 볼 크기 등의 변화에 따라 얻어지는 산화세륨의 결정구조와 입도분석, 입형 등의 고찰을 통하여 나노크기의 산화세륨 제조공정 특성에 대하여 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 탄산세륨 제조방법

본 연구에서는 염화세륨(미국 Aldrich Chemical Co., $CeCl_3 7H_2O$)을 증류수에 용해하여 염화세륨 수용액을 제조하였으며, 침전제로 중탄산암모늄 (국산 동양화학공업(주), NH_4HCO_3)을 사용하였다. 이때 제조된 염화세륨 수용액의 pH는 약 4 정도 이었다.

염화세륨 수용액에 중탄산암모늄을 첨가하면 다음과 같은 반응에 의하여 탄산세륨 결정이 형성된다.[6)]

$$2CeCl_3 + 3NH_4HCO_3 + nH_2O \rightarrow Ce_2(CO_3)_3 + 3NH_4Cl + 3HCl \quad (1)$$

본 연구에서 사용한 반응기는 Rushton type의 표준 반응기로서 pyrex 재질을 사용하여 자체 제작하였으며, 아크릴로 된 4개의 baffle을 반응기 내벽에 90°각도로 설치하였다. Impeller는 6-paddle turbine type으로 재질은 stainless steel로 제작하였다. 반응기에 먼저 일정농도의 염화세륨 수용액을 투입한 후, peristatic pump (Master Flex, No. 7520-00)를 이용하여 중탄산암모늄 수용액을 일정한 유량으로 주입하였다. 이 때 균질한 혼합을 유도하기 위하여 impeller의 회전에 의하여 형성되는 vortex부분에 중탄산암모늄 용액을 주입하여 탄산세륨을 합성하였다. 투입되는 중탄산암모늄 수용액의 pH는 7.5정도이며, 초기 탄산세륨 합성 반응이 진행될 때 반응용액의 pH는 5정도가 유지되는데, 이러한 이유는 반응식 (1)과 같이 탄산세륨 형성 시 반응부산물로 생성되는 염산 때문이라 사료된다. 반응 종료 후에는 탄산수소암모늄의 과량 존재로 인하여 반응용액의 pH가 증가한다. 그러므로 반응용액의 pH가 6~7정도에 근접하면 반응이 종료되었음을 알 수 있다.

2.2. 나노산화세륨 제조방법

본 연구에서 탄산세륨을 소성할 목적으로 사용된 로는 아전(주)에서 제작한 것으로, 30cm(H)×30cm(W)×30cm(L)의 siliconit 발열체를 사용한 muffle furnace로서, 온도조절은 P. I. D. controller 그리고 열원은 electrical heater로 이루어졌다. 이 로를 이용하여 탄산세륨 시료를 400°C~800°C로 4시간 소성하였으며, 소성된 시료를 가지고 분쇄시간(1, 2, 3, 4~10hrs), 분쇄 볼 크기 (1~5mm), 유성밀의 회전속도(500rpm), 시료장입량(1g, 2g, 10g) 및 매체(폴리아크릴산, 암모니아수)를 실험변수로 선정하여 분쇄실험을 수행하였다. 분쇄에 사용된 분쇄기는, 유성밀(Plantary Ball Mill, FRITSCH, 독일)을 사용하였다. 이 기기에 사용되는 포트의 조재질은 지르코니아 80 ml Bowl 이며, 분쇄볼도 지르코니아 재질의 1 mm~5 mm 크기를 사용하였다.

2.3. 특성분석

탄산세륨 및 나노산화세륨 산물의 결정특성 분석은 X-선 회절분석기(Rigaku, RTP 300RC)를 이용하였으며, 나노산화세륨의 입자특성은 미세입도분석기(MALVERN Zetasizer, 3000HS_A)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄산세륨 결정화 특성

0.5M 염화세륨 수용액에 0.75M 중탄산암모늄 수용액을 첨가하여 반응성 결정화를 통하여 탄산세륨이 제조되는데, 이 때 교반속도는 700rpm으로 고정하였다.

염화세륨 수용액(초기 pH>4.5)이 담겨있는 반응기에 peristatic pump를 이용하여 중탄산암모늄 수용액을 서서히 첨가였으며, 첨가는 수용액의 pH가 7 근처에 도달하면 반응이 종료되었으며, 반응시간은 약 2시간 정도 소요되었다. 이렇게 얻어진 탄산세륨을 충분히 세척

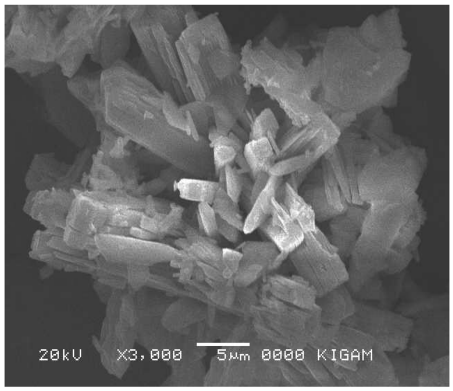

Fig. 1. SEM of cerium carbonate.

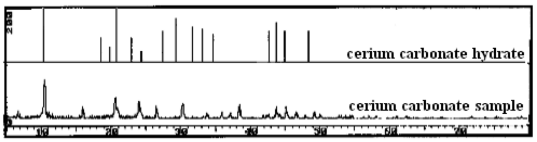

Fig. 2. XRD patterns of cerium carbonate.

하여 염소이온을 제거한 후, 건조로에서 50°C로 건조하여 탄산세륨 분말을 얻었다.

Fig. 1과 2는 탄산세륨의 입형과 X-선 회절분석 결과를 나타내고 있다. 본 연구에서 제조된 탄산세륨은 사각형의 판상구조를 가지며, 작은 조각들이 응집된 형태를 가지며, 응집체를 구성하는 작은 조각들의 크기는 약 5~10 μm 크기를 갖고 있음을 알 수 있다. X-선 회절분석 결과에 의하면 탄산세륨은 결정수를 함유하고 있는 탄산세륨 결정특성을 보인다.

3.2. 나노크기 산화세륨 제조공정 고찰

3.2.1. 소성온도가 입자크기에 미치는 영향

탄산세륨 소성 후, 분쇄하여 나노급 산화세륨을 제조함에 있어서, 소성온도가 산화세륨의 평균 입자크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Muffle Furnace에서 소성온도를 400°C~800°C까지 온도별로 각각의 시료를 4시간씩 소성하였다. 소성된 산화세륨 산물 2g을 분쇄포트에 장입한 후, 볼 크기 2mm, 볼 장입량 150g, 회전수 500, 분쇄시간 1시간 및 습식분쇄매체(분산제 0.1ml +암모니아수 1ml + 물 35ml)를 첨가하여 분쇄하였다. 분산제는 폴리아크릴산을 사용하였다.

Fig. 3은 소성온도에 따라 분쇄된 산화세륨의 평균입도를 나타내고 있는데, 소성온도가 증가할수록 평균 입자크기는 감소함을 알 수 있다. 이러한 이유는 소성온도가 증가함에 따라 산화세륨의 결정도가 더욱 증가하기 때문에[7] 분쇄 충격에 의한 분쇄효과가 크기 때문이라 사료된다. 소성온도 700°C 이상에서는 영향이 크지 않음을 알 수 있다.

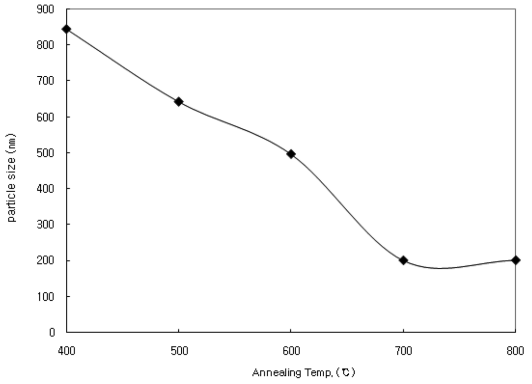

Fig. 3. Effect of annealing temperature on the size of cerium oxide.

3.2.2. 분쇄시간이 입자크기에 미치는 영향

탄산세륨 소성 후 분쇄 시, 분쇄시간이 산화세륨의 평균 입자크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여 분쇄시간을 1시간에서 8시간까지 변화시키며 실험하였다. 이때의 실험조건은 800°C에서 4시간 소성한 시료를 볼 크기 2mm, 볼 장입량 120g, 회전수 500rpm, 시료첨가량 2g 으로 하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분쇄시간이 증가할수록 산화세륨의 평균 입도크기는 감소하며, 그러나 분쇄 5시간 이후의 평균 입자크기가 약 20nm 정도 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한

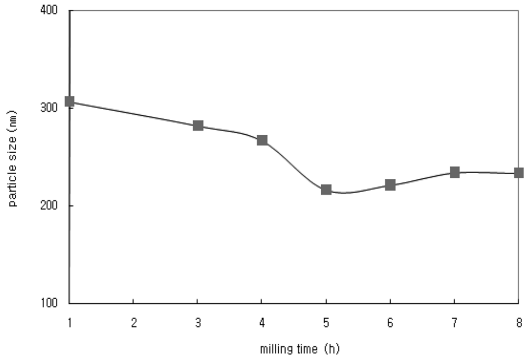

Fig. 4. Effect of milling time on the size of cerium oxide.

이유는 분쇄매체로서 일정량의 폴리아크릴산을 분산제로 첨가하는데, 분쇄시간이 증가함에 따라 평균 입도가 감소하고 이에 따라 비표면적이 증가함에 따라 첨가된 분산제의 양이 부족하여 분쇄산물이 응집하여 평균 입도가 증가하는 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구조건에서 보다 작은 크기의 산화세륨을 얻기 위해서는 분쇄시간이 5시간 이내가 적절하다고 사료된다.

3.2.3. 볼 장입량이 입도크기에 미치는 영향

탄산세륨의 소성산물을 분쇄할 때, 볼 장입량이 pot 내의 분쇄 대상과의 충돌 빈도에 영향을 미칠 수 있으므로 볼 장입량 변화가 평균 입자크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여 볼 장입량을 120~200g으로 변화시키며 실험하였다. 이때의 실험 조건은 800°C에서 4시간 소성한 시료를 볼 크기 2mm, 회전수 500rpm, 시료첨가량 2g, 분쇄시간 5hr 이었으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 실험결과 볼 장입량이 증가함에 따라 평균 입자크기는 감소하였다. 특히 200g이 120g과 150g에 비하여 30nm~50nm정도 입자크기가 현저히 감소함을 나타내고 있으며, 따라서 일정 볼 크기에서 볼 장입량이 어느 정도 적당하게 채워져야 분쇄가 효과적인 것을 보여주고 있다.

3.2.4. 혼합 볼 장입량 및 시료첨가량이 입자크기에 미치는 영향

일반적으로 분쇄 실험 시, 분쇄산물의 입자크기는 볼과 분쇄대상물의 충돌 빈도 및 분쇄 대상물들 사이의 완충 효과에 영향을 받을 수 있다. 그러므로 장입되는 볼 크기와 시료첨가량 변화가 평균 입자크기에 미치는 영향

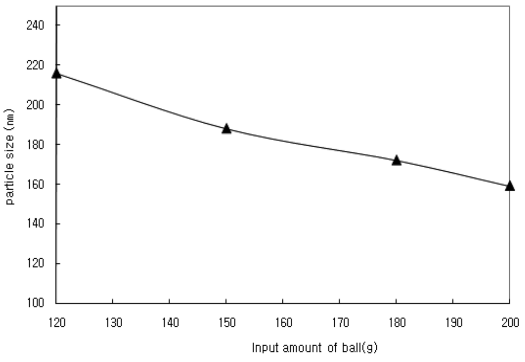

Fig. 5. Effect of input amount of ball on the size of cerium oxide.

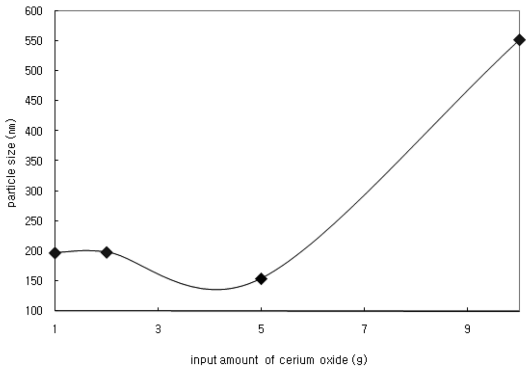

Fig. 6. Effect of input amount of cerium oxide on the size of cerium oxide.

을 조사하기 위하여 시료 장입량을 변화시키면서 분쇄실험을 수행하였다. 이때의 실험조건은 소성온도 800°C로 4시간 소성된 시료, 분쇄시간 5hr, 회전수 500rpm, 혼합볼 크기 1mm/2mm, 볼 장입량 200g/50g으로 입도실험을 하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 시료 첨가량이 1g, 2g에서는 거의 비슷한 평균 입자크기를 보여주고 있으며, 5g에서는 최소값을 보이다가 10g에서는 입자크기가 급격히 증가하고 있다. 이는 시료첨가량이 적은 경우 가해지는 바와량이 상대적으로 높아져 미분 발생량이 증가하나, 시료첨가량이 많은 경우에는 상대적으로 볼에 의한 충격량이 감소하기 때문에 분쇄효율이 떨어지는 것으로 사료되며, 본 연구조건에서 미세입자를 얻기 위한 최적의 시료장입량은 5g인 것을 알 수 있었다.

3.2.5. 일정 시료첨가량에 따른 볼 크기가 입자크기에 미치는 영향

유성밀에 장입된 시료첨가량과 볼 크기 변화는 분쇄매체 및 볼의 충돌정도에 따라 분쇄에 많은 영향을 미친다고 언급하였는데, 이러한 영향을 알아보기 위하여, 시료첨가량을 각각 2g, 5g으로 볼 크기는 2mm에서 5mm까지 변화시켜 분쇄 실험을 수행하였다. 이때의 실험조건은 볼 장입량 200g, 회전수 500rpm, 분쇄시간을 5시간으로 하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 시료첨가량 2g에서는 볼 크기에 따라 평균 입자크기가 약간의 차이는 있으나 그다지 크지 않음을 알 수 있으며, 시료첨가량 5g에서의 분쇄실험 결과 볼 크기가 증가함에 따라 평균 입자크기가 급격히 감소한다. 이러한 결과는 볼 크기가 2-3mm일 때 시료첨가량이 적은 경우에는 볼이 시료에 직접 가해지는 충격량이 상대적으로 높아져 미

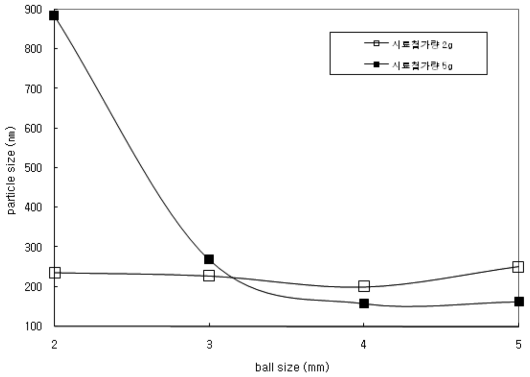

Fig. 7. Effect of ball size and input amount of the sample on the size of cerium oxide.

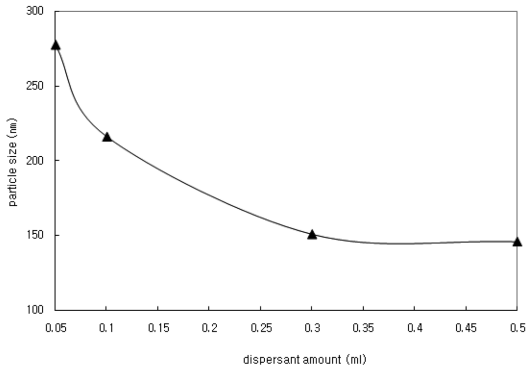

Fig. 8. Effect of dispersant amount on the size of cerium oxide.

분 발생량이 증가하며 반대로 시료첨가량이 많은 경우에는 개별 입자에 가해지는 충격량이 상대적으로 감소하기 때문에 적은 시료투입량에서 평균 입자크기가 작게 나타나는 것을 알 수 있다. 그러나 볼 크기가 4mm 이상일 경우에는 적은 시료투입에 대해서는 볼 사이의 간격이 넓어짐에 따라 분쇄효과 감소하나, 많은 시료투입에서는 볼이 시료에 직접 충격을 가하고 입자들 사이의 충돌정도가 증가함에 따라 평균입자 크기가 더욱 작아지는 것을 알 수 있다.

3.2.6. 분산제 첨가량이 입도크기에 미치는 영향

앞에서 언급한 바와 같이, 분산제 첨가량이 최종 산물의 평균 입자크기에 영향을 미치기 때문에 분산제 첨가량의 변화가 유성밀에 의한 분쇄에 미치는 영향을 조사하기 위하여 분산제 첨가량을 0.05ml, 0.1ml, 3ml, 5ml로 변화시켜 분쇄 실험을 수행하였다. 이때의 실험조건은 볼 장입량 120g, 시료첨가량 2g, 회전수 500rpm, 분쇄시간 5hrs으로 하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 분산제 첨가량이 증가할수록 분쇄산물의 평균 입자크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 따라서 볼 크기, 볼 장입량, 분쇄시간, 시료첨가량도 중요한 요소 중에 하나이지만 균일한 입도를 갖는 미세 입자를 얻기 위해서는 분산제 첨가가 중요한 역할을 하고 있음을 알았다.

4. 결 론

나노 산화세륨은 탄산세륨을 소성하여 분쇄과정을 거쳐 제조되는데, 이 때 소성온도, 분쇄시간, 볼 장입량, 시료첨가량 및 분산제 첨가량 등의 실험변수가 나노 산화세륨의 평균 입자크기에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 탄산세륨의 소성온도가 증가함에 따라 산화세륨의 결정도가 증가하기 때문에 분쇄 충격에 의한 분쇄효과로 최종 산화세륨의 평균 입자크기가 감소하였으며, 소성온도 700°C 이상에서는 영향이 크지 않음을 알 수 있었다.

2) 분쇄시간이 증가할수록 산화세륨의 평균 입도크기는 감소하나, 분쇄 5시간 이후에는 평균 입자크기가 약 20nm 정도 증가한다. 이러한 이유는 분쇄시간이 증가함에 따라 평균 입도가 감소하여 비표면적이 증가함에 따라 분산제 첨가량이 부족해지므로 분쇄산물이 응집하여 평균 입도가 증가하기 때문이다. 분산제 첨가량을 증가시키면 이러한 효과를 줄일 수 있음을 확인하였다.

3) 본 연구 조건에서 소성온도 700°C, 분쇄시간 5시간 그리고 분쇄효과를 극대화 하기 위해서 볼 장입량 200g, 시료장입량 5g이 가장 적절하였으며, 이 때 평균 입자크기 160nm 정도의 산화세륨 분말을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. 양희용 등, 2007: *반도체 분야 특허심사 가이드*, 특허청, 11-1430000-000674-01 pp 188-194.
2. F. H. Firsching and J. Mohammadzadel, 1986: *Solubility Products of the Rare Earth Carbonates*, J. Chem. Eng. Data, **31**(1), p.40.
3. Ye-Hwan Kim *et al*., 2008: *Crystalline structure of ceria particle controlled by the oxigen partial pressure and STI CMP performances*, Ultramicroscopy, **108**, pp. 1292-1296.

4. S. Liu, and R. Ma, 1996: *Synthesis and structure of hydrated europium carbonate*, J. of Crystal Growth, 169, pp. 190-192.
5. H. S. Yoon *et al*., 2001: *Preparation of High Grade Cerium Compounds*, Technical Report of MOCIE, R-ME01-P-03.
6. 김성돈, 김철주, 윤호성, 2008: *염화세륨 수용액으로부터 탄산세륨 결정화 특성 고찰*, 한국자원리싸이클링, **17**(6), pp. 10-16.
7. Li. Yong Xiu *et al*., 2003: *Preparation of nano-sized CeO_2 by mechanochemical reaction of cerium carbonate with sodium hydroxide*, Materials Letters, **58**, pp. 245-249.

金 聖 敦

• 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
• 당 학회지 제12권 5호 참조

金 哲 主

• 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
• 당 학회지 제11권 2호 참조

尹 虎 成

• 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
• 당 학회지 제11권 2호 참조