

## 다양한 초임계 유체를 이용한 ceria 미세입자 제조에 관한 연구

이은용\*, 이창하<sup>1</sup>, 임종성, 이윤우  
한국과학기술연구원 초임계 유체연구실, 연세대학교 화학공학과<sup>1</sup>  
(ywlee@kist.re.kr\*)

### Preparation of ceria fine particles with high crystallinity by using various supercritical fluids

Eun-Yong Lee\*, Chang-Ha Lee<sup>1</sup>, Jong Sung Lim, Youn-Woo Lee  
Supercritical Fluid Research Lab., Korea Institute of Science and Technology,  
Dept. of Chem. Eng., Yonsei university<sup>1</sup>  
(ywlee@kist.re.kr\*)

#### Introduction

CeO<sub>2</sub>의 대표적인 응용분야로는 차세대 에너지원으로 각광받고 있는 고체산화물 연료 전지에 전해질 재료와 반도체 CMP (Chemical Mechanical Planarization) 슬러리 재료를 들 수 있다 [1]. 특히 최근 들어 초고집적 소자를 제조하는 반도체 산업에서 트랜지스터의 집적도가 높아짐에 따라 점점 더 미세한 폭을 가진 배선들을 기판상에 형성하여야 하고 금속 배선들을 다층화 시키기 위한 반도체 평탄화 작업에 있어 CMP 용 연마입자로서 CeO<sub>2</sub>의 필요성이 커져가고 있다. 이는 최근에 대두되고 있는 선택적 연마 공정인 Damascene, STI 공정 등에서 CeO<sub>2</sub> 입자가 다른 CMP용 slurry에 비해 적은 입자의 농도로 높은 selectivity, removal rate를 가지고 있고 micro mechanical mechanism에 의해 polishing surface와 removal rate가 공정이 진행될수록 증가하는 특징을 가지고 있기 때문이다 [2].

일반적인 CeO<sub>2</sub>의 제조 방법으로는 hydrothermal synthesis [3], coprecipitation [4], thermal hydrolysis [5], decomposition of oxalate precursors [6] 등이 있다. 특히 초임계 수에서 수열합성법을 이용한 CeO<sub>2</sub>의 제조는 기존의 미세 입자 제조법에 비해 반응시간이 짧고 반응 온도가 낮고 소결이나 하소 공정 같은 후처리가 필요 없어 에너지소비가 적고 또한 회분식 공정에 비해 높은 수율을 얻을 수 있고 반응매체로 물을 사용하여 환경 친화적인 공정으로 알려져 있다 [7].

본 연구에서는 초임계 water와 초임계 methanol을 이용하여 결정성이 높은 CeO<sub>2</sub> 입자를 제조하였고 특히 생성된 CeO<sub>2</sub>는 solvent에 따라 입자의 형상을 변형시킬 수 있었다.

#### Experimental

초임계유체를 이용한 ceria 미세 입자 합성에 이용된 실험장치는 크게 시료주입부분 및 예열부분, 반응부분 그리고 입자 채취부분으로 구성되어있다. 시료주입부분에는 고압펌프 (Diaphragm metering pump, Pulsa feeder co. USA)가 사용되어 시료 주입에 사용되었다.

Cerium(III) nitrate hexahydrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, KANTO CHEMICAL)를 ceria 미세 입자를 제조하기 위한 전구체로 사용하였고 solvent로는 water, methanol (DAEJUNG, 95%)을 사용하였다.

Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액은 고압펌프 (Milton Roy, USA)에 의해서 상온상태로 주입 되고, 또 다른 고압펌프 (Milton Roy, USA)에 의해 주입되는 solvent와 MP1에서 혼합되어진다. solvent는 예열기를 통하여 고온으로 가열되어있고 또한 전구체 수용액에 비해 과량으로

주입되므로 MP1에서 급속히 초임계유체상태에 도달한다. 반응기는 전기로에 의해 초임계 상태의 일정한 온도를 유지시켰으며, 반응기에서 배출되어 생성된 미세입자를 포함하고 있는 고온, 고압의 생성물은 cooler 에 의해 상온, 고압의 슬러리로 변화되었으며, 이 슬러리는 filter (TF series Tee-type, 0.5  $\mu\text{m}$  element)에 의해 미세입자와 고압의 수용액으로 분리되도록 하였다. 시스템의 압력은 back-pressure regulator (Tescom, U.S.A)로서 조절되었다. 이 반응기를 통하여 얻어진 입자의 모양과 크기는 전자현미경 (SEM)을 통하여 확인하였고 products의 crystal의 structure는 X-ray diffractionmetry (XRD)-CuK $\alpha$  Radiation을 이용하여 분석하였고, FTIR, TGA를 통하여 입자표면의 작용기를 확인하였고 ELS-8000 (Otsuka electronic)을 이용하여 CeO $_2$  입자의 pH에 따른 표면 전하의 변화 및 입자의 크기와의 관계를 알아보았다.

### Results and discussion

본 연구에서는 초임계 water, methanol을 이용하여 결정성이 높은 CeO $_2$  입자를 제조 하였다. 반도체 평탄화하는데 있어 CMP slurry인 CeO $_2$ 는 spherical 한 형상을 가지고 균일한 입자로 제조되어야 하며 입자의 크기를 80 ~ 230 nm의 크기로 제어해야 한다. Fig. 1는 초임계 수 (a), 초임계 메탄올 (b)을 이용하여 제조한 CeO $_2$  입자의 SEM 결과이다. 제조된 입자는 용매의 종류와 관계없이 균일하고 크기는 40 ~ 60 nm로 작았으나 입자의 morphology는 초임계 수에서 제조된 입자는 octahedral 모양을 가지는 반면, methanol을 solvent로 사용하였을 경우 구형의 입자를 얻을 수 있었다.

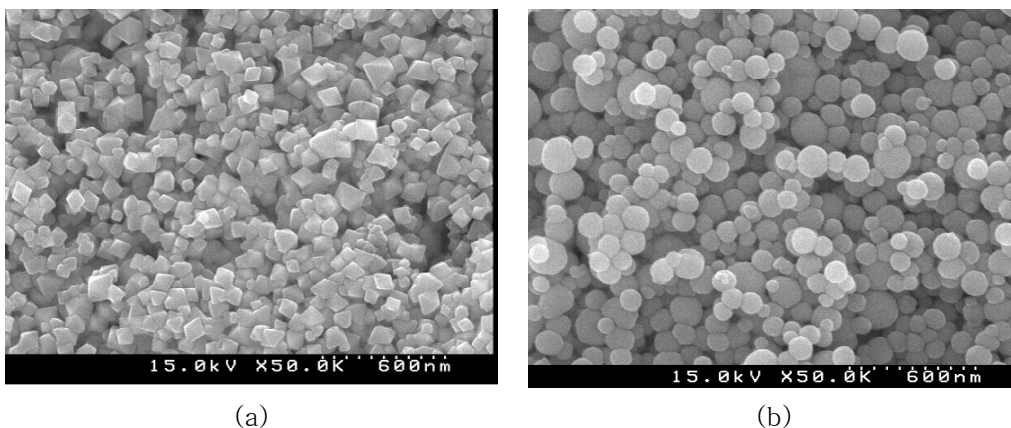


Fig 1. SEM images of ceria particles with supercritical water (a), methanol (b).

Fig. 2는 초임계 water, methanol에서 제조한 CeO $_2$ 의 IR spectrogram 분석결과이다. 초임계 methanol에서 제조한 CeO $_2$ 의 경우 3000 ~ 3800  $\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H결합에 의한 peak, 1050  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O 결합에 의한 peak, 1370  $\text{cm}^{-1}$ 에서 CH $_3$ 결합에 의한 peak가 강하게 나타났고, 초임계 water에서 제조한 CeO $_2$  입자에서는 O-H결합에 의한 peak만이 3000 ~ 3800  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. Fig. 4에서는 TGA분석 결과를 나타내었다. 초임계수에서 합성한 ceria의 경우에는 800  $^{\circ}\text{C}$ 까지 중량 변화가 거의 없는 반면 초임계 메탄올에서 합성한 ceria는 표면에 부착된 CH $_3\text{OH}$ 이 분해되어 떨어져 나가기 때문에 약 12 wt%의 중량 감소가 있었다. 특히 특히 100  $^{\circ}\text{C}$  근처에서는 많은 양의 수분이 제거되고, 200 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$  사이에서는 CH $_3\text{OH}$ 이 분해되어 생성되는 CH $_4$ , CH $_2=\text{CH}_2$ , H $_2$ 등이 떨어져 나가면서 중량이 감소 할 것으로 예상된다. 따라서 초임계 메탄올에서 합성된 ceria는 Fig. 3 (b)에서처럼 입자 표면에 CH $_3\text{O}$ -functional group이 많이 존재하는 입자가 생성되었다고 볼수 있다.

일반적으로 무기산화물입자에는 용액의 pH값의 변화에 따라 zeta-전위가 크게 변화하고 또는 특정 pH값에서는 표면 전위가 0이되는 등전점 (IEP)를 갖고 있다. 이 등전점에서 정

전기적인 반발력이 감소하기 때문에 입자는 응집력이 강하여 현저하게 입자의 secondary particle size가 커진다. 특히 CMP 공정에서, 공정의 특성상 CMP slurry는 완전 분산상태, 즉 입자간의 큰 척력이 요구되는데 이러한 이유로 제타전위의 절대값이 클수록 유리하다. Fig. 4는 각각 초임계 water, methanol에서 제조한 CeO<sub>2</sub> 입자의 pH의 변화에 따른

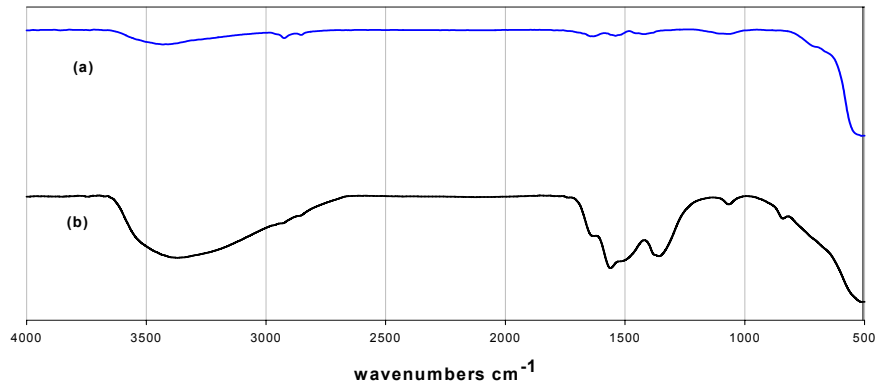


Fig. 2. FTIR analysis of ceria particles synthesis in scH<sub>2</sub>O (a) and scCH<sub>3</sub>OH (b)

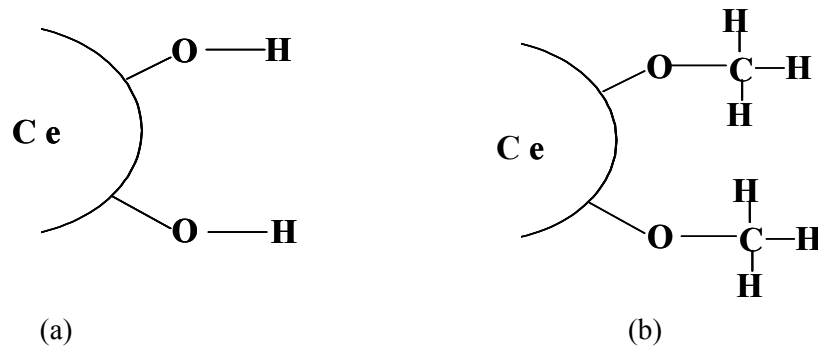


Fig 3. The proposed surface of ceria particles synthesis in scH<sub>2</sub>O (a) and scCH<sub>3</sub>OH (b)

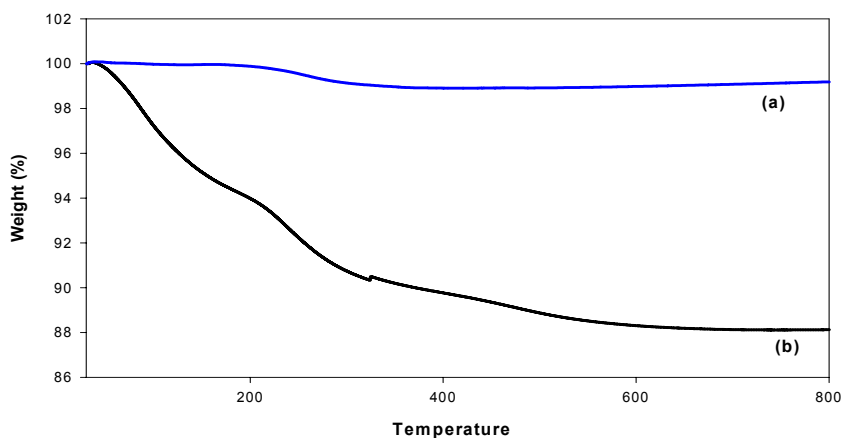


Fig 3. The results of FTIR and TGA for ceria particles prepared at supercritical water (a) and methanol (b)

표면 전의 변화 및 입자의 크기와의 관계를 나타낸 그림이다. 제조된 입자의 표면에 hydration의 정도에 따라 IEP는 영향을 받게 되는데 (IEP는 hydration 이 증가함에 따라 증

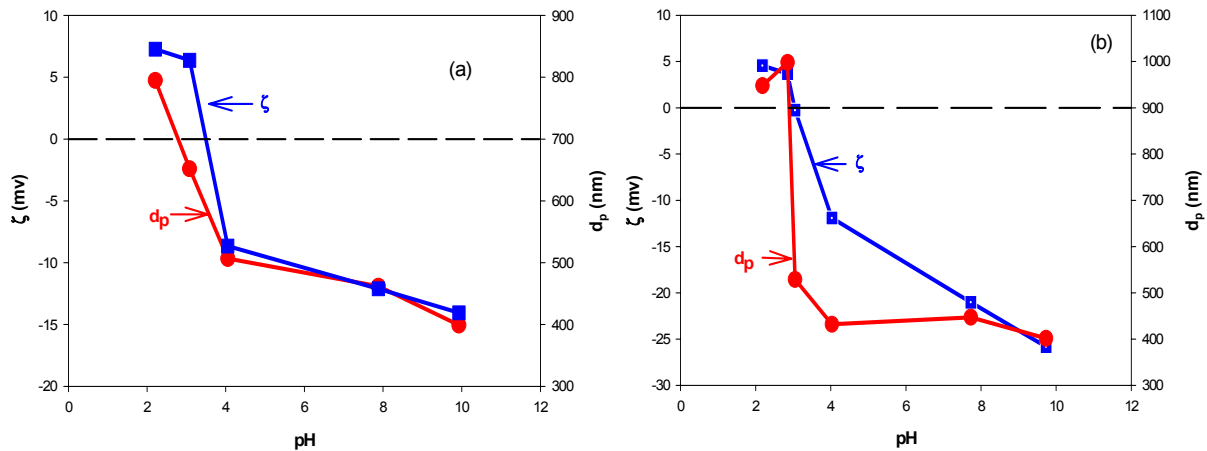


Fig 4. Zeta Potential as a function of pH for ceria particle in methanol (a) and water (b)

가 된다 [5]), 본 연구에서 초임계 수, 메탄올을 이용 제조한  $\text{CeO}_2$  입자는 pH 3에서 등전점이 형성되었다. pH가 2 ~ 10으로 변함에 따라 secondary particle size는 370 nm에서 1000 nm 까지 변화하였으며 등전점이 pH 3 근처에서 secondary particle size가 크게 나왔다.

### Conclusion

다양한 초임계 유체를 이용하여 차세대 에너지원으로 각광받고 있는 고체산화물 연료 전지에 전해질 재료와 반도체 CMP (Chemical Mechanical Planarization) 슬러리 재료인  $\text{CeO}_2$  미세입자를 합성했다. 합성된  $\text{CeO}_2$ 의 평균 입자의 크기는 40 ~ 60 nm 정도로 작았으며, 반응시간은 약 1분 이내의 조건하에서 calcination과 같은 열처리 공정 없이 균일한  $\text{CeO}_2$  입자가 연속적으로 제조되었으며, 특히 solvent에 따라서 입자의 morphology를 변형시킬 수 있었는데, 초임계 수에서 제조된 입자는 octahedral 모양을 가지는 반면, methanol을 solvent로 사용하였을 경우 구형의 입자를 얻을 수 있었다. 초임계 물과 메탄올을 이용하여 제조한  $\text{CeO}_2$  입자의 IEP는 pH 3에서 형성 되었다.

### Reference

1. T. Kudo and H. Obayashi, "Oxygen ion Conduction of the Fluorite-Type  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ ", J. Electrochem. Soc., 122 (1), 42-47 (1975).
2. C. W. Nam, H.S. Choi, S.D. Kim and C. T. Kim, "The Present and Future of CMP Technology", Perspectives of industrial Chemistry, 2 (3), 11-24 (1999).
3. E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Crystallization and Crystal Growth of  $\text{CeO}_2$  under Hydrothermal Conditions", J. Mater. Sci. Lett., 1, 461-462 (1982).
4. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi and H. Arai, "High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte", J. Electrochem. Soc., 135, 2077-2081 (1988).
5. M. Hirano, Y. Fukuda, H. Iwata, Y. Hotta and M. Ingaki, "Preparation and Spherical Agglomeration of Crystalline Cerium(IV) Oxide Nanoparticles by Thermal hydrolysis", J. Am. Ceram. Soc., 83 (5), 1287-1289 (2000)
6. J. V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Fabrication and Sintering of Fine Yttria-Doped Ceria Powder", J. Am Ceram. Soc., 80 (4), 933-940 (1997).
7. Y. W. Lee, Theories and Application of Chemical Engineering, 6(2), 3085 (2000).