

수계분산매체에서 나노 CeO₂ 입자의 계면전위 거동

이태원 · 백운규 · 최성철 · 이상훈* · 임형섭** · 김철진***

한양대학교 세라믹공학과, *대한광업진흥공사

** (주)석경화학, ***경상대학교 무기재료공학과

(2000년 5월 29일 접수)

Surface Potential Behavior of Nano CeO₂ Particles in Aqueous Media

Tae Won Lee, Ungyu Paik, Sung-Churl Choi, Sang Hoon Lee,*

Hyung Sup Lim** and Cheol Jin Kim***

CPRC, Dept. of Ceramic Eng, Hanyang Univ., Seoul, 133-791, Korea

*Technology and Research Institute of KORES, Seoul, 156-010, Korea

**Suk Gyung Chemical Co., Ltd., Ansan, 425-100, Korea

***Dept. of Inorganic Materials Eng., Gyeongsang Nat'l Univ., Chinju, 660-701, Korea

(Received May 29, 2000)

초 록

본 연구에서는 수열합성법에 의해 제조된 나노 크기의 CeO₂ 입자의 수계 분산안정성을 평가하기 위해 ESA(Electrokinetic Sonic Amplitude)를 이용하여 계면전위거동을 관찰하고 고상반응법에 의해 제조된 CeO₂ 입자의 계면전위거동과 상호비교하였다. 고상반응법에 의한 CeO₂ 입자는 pH 6.7에서 등전점을 갖는 반면, 수열합성법에 의한 CeO₂ 입자는 pH 9에서 등전점을 가졌다. 그리고 음이온 분산제인 D-3019를 0.1~1.0 wt%/ceria 첨가함에 따라 등전점이 pH 9에서 pH 2까지 이동하였다. 결합제인 B-1001 첨가시는 수열합성법에 의한 CeO₂ 입자의 표면에 흡착된 고분자가 전기적 이중층의 shear plane을 표면에서 바깥 쪽으로 이동시켜 등전점의 이동없이 입자의 계면전위 감소만이 나타났다. 이러한 CeO₂ 입자 계면전위 거동은 CeO₂ 슬러리의 분산안정성과 상호 연관되었다.

ABSTRACT

In this study, the dispersion stability of nano-sized CeO₂ particles synthesized by hydrothermal method in aqueous was evaluated from observing the surface potential behavior of CeO₂ particle with ESA(Electrokinetic Sonic Amplitude), which was compared with the surface potential behavior of CeO₂ particle synthesized by solid state reaction. The isoelectric point(IEP) of nano-sized CeO₂ synthesized by hydrothermal synthesis was found to be pH 9 contrary to the isoelectric point of micro-sized CeO₂ synthesized by solid state reaction at pH 6.7. IEP was shifted to pH 2.0 as the addition of D-3019 from 0.1 to 1.0 wt%. The surface potential of CeO₂ particles synthesized by hydrothermal synthesis was reduced as the addition of B-1001 used as a binder without change of IEP because the absorption of B-1001 polymer on the CeO₂ particles shifted the shear plane of CeO₂ particles outward away from the surface. This surface potential behavior was well correlated with the dispersion stability of slurry.

Key words : Surface potential, ESA, Isoelectric point, Dispersion stability

1. 서 론

CeO₂의 대표적인 응용분야로는 차세대 에너지원으로 각광 받고 있는 고체 산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)의 전해질 재료와 반도체 CMP(chemical mechanical planarization)용 슬러리 재료를 들 수 있다.

CeO₂계 고체 산화물 연료전지는 저온에서도 작동특성을 나타내는 장점을 지니고 있으나 자기확산 계수가 낮은 CeO₂의 난소결성과 각종 도펀트(dopant)를 첨가하여 제조한 전해질 성형체의 불균일성으로 인한 소결밀도저하 등 여러 문제점이 대두되고 있다.¹⁾ 그리고 CMP 공정 기술은 초미

립 세라믹 입자의 화학적 작용 및 패드에 가해지는 물리적인 외력 등과 복합화된 메카니즘 기구 방식의 가공 기술로서 반도체 웨이퍼 가공 공정, 광학용 렌즈 가공 공정 및 VLSI(very large scale integrated circuit) 공정의 미세 가공 등과 같은 평평하고 손상이 없는 표면으로 가공하는 기술로서 주목을 받고 있다.²⁾ 그러나 현재 CMP 공정의 요소 기술인 세라믹 슬러리를 전량 국외 수입에 의존하고 있는 실정이며 ready made slurry를 모든 공정에 적용함에 따라 웨이퍼 가공시 세라믹 입자의 응집에 의한 슬러리의 불량에 따른 scratch 등과 같은 공정 불량이 발생하고 있다.

이와 같은 CeO₂ 입자의 응용상의 문제점 해결을 위해서

는 성형 공정에 사용되는 CeO_2 입자와 각종 도펀트 입자 그리고 유기공정첨가제간의 상호작용연구를 통하여 이들의 역할들을 충분히 이해하고 공정첨가제의 조절을 통한 입자의 분산 안정도 제어가 필수적이다.³⁻⁷⁾ 특히 CMP 가공 공정에서 세라믹 입자의 응집 및 분산은 반도체 웨이퍼 연마 속도, 연마면의 평활도, 그리고 잔류 세라믹 입자의 효과적인 제거 기술과 직접적으로 연관성을 갖고 있어 초미립 CeO_2 입자의 콜로이드 특성에 관한 기초적인 지식을 기본으로 한 CeO_2 입자의 응력 제어 기술이 가장 큰 요구사항으로 대두되고 있다.

일반적으로 콜로이드 세라믹입자는 열역학적으로 불안정하고, 높은 비표면적과 비교적 낮은 용해도를 지니며, 표면 화학이 세라믹 입자의 하전거동을 조절하는 경향이 있다. 세라믹입자의 표면은 재료 표면에서 이온들의 탈착, 표면조성 변화에 의한 입자의 표면과 액체 매체사이의 화학반응, 입자에 인접한 화학적 용액으로부터 특정한 첨가제 또는 불순물 이온들의 선택적인 흡착에 의해 하전된다.⁸⁾ 그러므로 수계분산매체에서 충분한 시간이 주어지면 콜로이드 입자는 응집되는 경향을 보이지만 입자의 정전기적 척력 또는 유기공정첨가제에 의한 입체적 상호작용 제어를 통해 응집에 대한 에너지 장벽을 제공함으로써 세라믹 입자에 kinetic한 분산 안정성을 부여할 수 있다.⁹⁾ 그러나 수계분산매체에서 CeO_2 입자의 분산 안정성에 관한 기본 메커니즘 규명에 관한 연구논문이 발표되었으나 논리적 규명은 미비한 실정이다.¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 수계 분산 매체에서 수열합성법에 의한 CeO_2 입자의 계면전위 거동과 분산제와 결합제인 CeO_2 입자의 계면전위 거동에 미치는 영향을 관찰하여 슬러리의 분산 안정성을 평가하고 CeO_2 를 이용한 성형 공정과 CMP 공정의 핵심 기술인 세라믹 슬러리 formulation에 필요한 기초적 공정 지식을 확보하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질 및 제조방법

본 연구에 사용된 CeO_2 분말은 수열합성법에 의해 제조된 고순도(99.9%)이며 평균 입경이 각각 90 nm, 60 nm의 나노(nano)급 SG-90, 60 CeO_2 분말(Suk Gyung Chemical Co. Korea)과 고상반응법에 의해 제조된 평균 입경 4 μm 인 CeO_2 분말(AMR. Canada)을 사용하였다. 나노급 CeO_2 분말의 제조과정은 Fig. 1과 같다.

제조에 사용된 원료 및 시약은 $Ce(CO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와 HNO_3 , HCl , NH_4OH 이었다. CeO_2 합성을 위한 제조 공정은, 먼저 원료로 선정된 Cerium Carbonate를 HNO_3 및 HCl 로 완전히 용해시켜 원료자체에 혼재되어 있는 불순물 성분을 제거하기 위하여 0.5 μm -셀룰로스 아세테이트계 멤브레인 필터로 여과 정제한 뒤 얻어지는 filtrate를 정제 원료로서 사

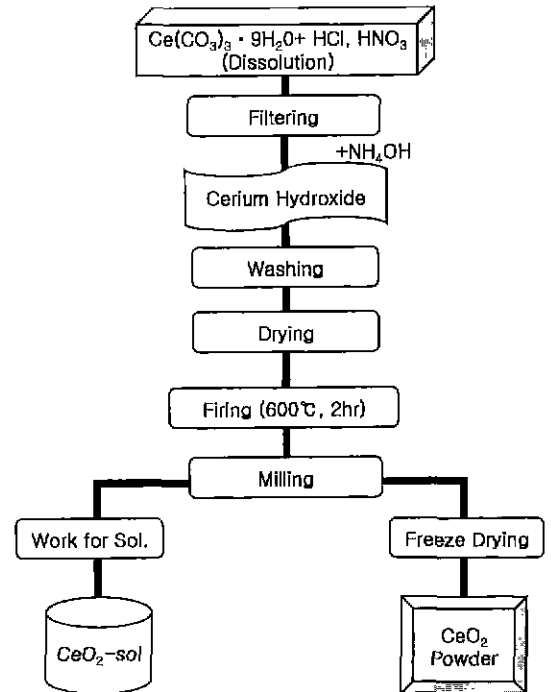
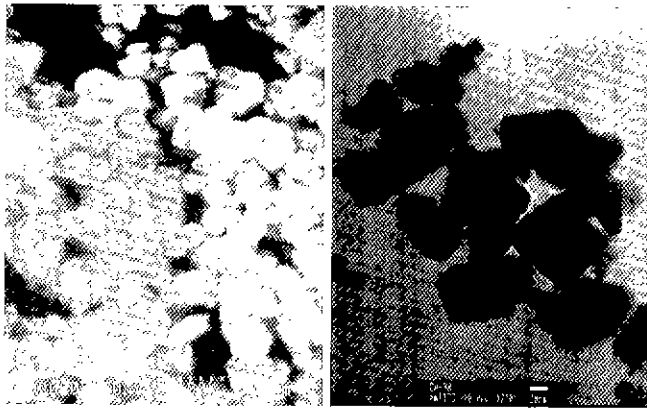


Fig. 1. Flow chart of synthesis of CeO_2 .

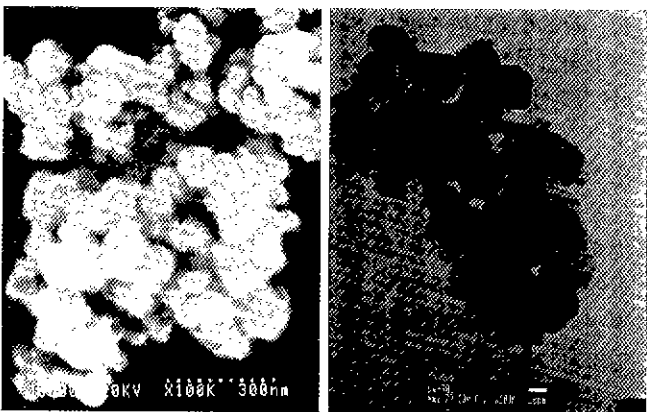
용하였다. 이렇게 정제된 중간 원료로부터 NH_4OH 적정법에 의해 Cerium Hydroxide를 합성한 뒤, 잔존하는 NO_3^- , Cl^- 를 초정수로 충분히 세정 제거하였다. 이 공정 중 최종 세척은 탈수공정 중의 입자간 응집현상 방지를 위하여 에탄올 용매탈수 공정을 도입하였고, 탈수된 시료는 일반 대류식 건조기에서 $60^\circ C$ 로 건조시켰다.

건조된 Cerium Hydroxide시료를 산화분위기 소성로에서 $600^\circ C$, 2시간 열처리함으로써, 최종 미립자 CeO_2 분말을 합성하였다. 합성된 CeO_2 분말을 습식 미분쇄기에서 적정 시간동안 분쇄 처리하여 얻어지는 슬러리를 정밀 용매 조절에 의해 최종 CeO_2 sol 결과물로 얻을 수 있었다. 한편, 나노 크기의 CeO_2 분말은 분쇄 처리된 슬러리를 $-40^\circ C$ 이하로 동결시킨 뒤 10 mmTorr 감압 조건 하에서 동결 건조시켜 제조할 수 있었다.

수계분산매체에서 CeO_2 입자의 분산 안정성을 부여하기 위해 분산제로는 DURAMAX™ D-3019(Rhom & Haas Co., Philadelphia, U.S.A), 결합제로는 DURAMAX™ B-1001(Rhom & Haas Co., Philadelphia, U.S.A)를 사용하였다. 그리고 High Resolution SEM(Hitachi S900, Japan)과 TEM(Jeol Jen-2010, Japan)을 통해 본 연구에 사용된 나노급 CeO_2 분말이 Fig. 2와 같이 입자가 완전한 구형은 아니지만 구형에 가까운 다각형임을 관찰하였다. 입도 크기와 분포는 laser scattering법을 이용한 입도분석기(Model 380 AccuSizer, Particle Sizing Systems, Ins. Santa Barbara, Calif., U.S.A)를 이용하여 측정하였으며 이들의 결과는 Table 1, Fig. 3에 나타내었다.



(a) SG-Ce90 SEM / TEM



(b) SG-Ce60 SEM / TEM

Fig. 2. SEM/TEM morphology of CeO₂.

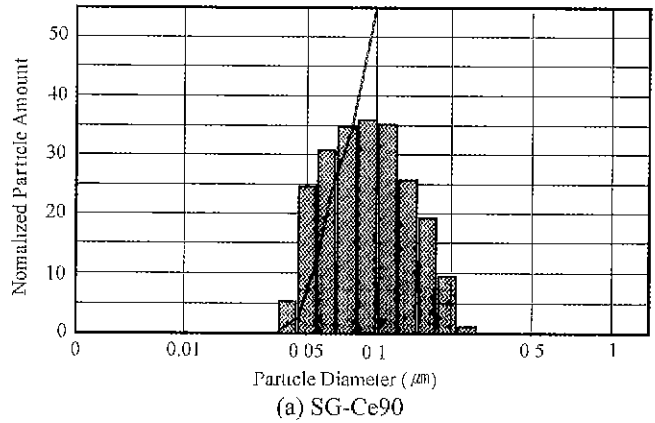
Table 1. Physical Properties of CeO₂ Particles

	Mean Diameter	Density(g/cm ³)
SG-Ce90	61(nm)	7.215
SG-Ce90	98(nm)	7.215
AMR CeO ₂	4(μm)	7.215

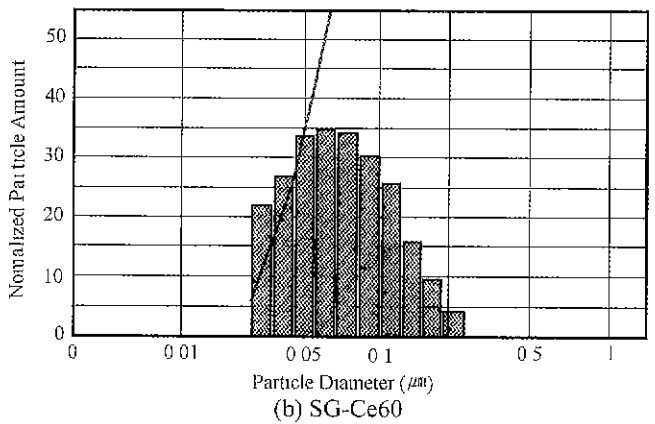
2.2. 세라믹 슬립 준비과정 및 물성측정

CeO₂ 분말을 탈이온 초정수(DI-water, 18 MΩcm)에 분산시킨 후 일정 농도의 D-3019 · B-1001을 첨가하여 고형분량 0.5 vol%와 2 vol% 220 ml의 슬러리를 제조하였다. 이후 슬러리 내에 존재하는 응집입자를 제거하기 위하여 초음파 분쇄기(Sonifier 450, Branson, Ultrasonics, Danbury, CT, U.S.A.)를 사용하여 2회(3분/1회)의 초음파 처리를 실시하였다. 특히 슬러리의 온도상승에 따른 첨가제의 특성변화를 방지하기 위해 Ice bath를 사용하여 슬러리의 온도를 제어하였다. 이렇게 초음파 처리한 슬러리를 12시간 불빛에서 숙성시켜 첨가된 분산제, 결합제와 CeO₂ 입자간의 반응시간을 부여하였다.

위와 같이 준비된 슬러리를 시약급 1.0 N HCl 또는 NH₄OH를 사용하여 적정시켜 Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA-8000, Matec Applied Sc., Hopkinton, MA, USA)를



(a) SG-Ce90



(b) SG-Ce60

Fig. 3. Particle size distribution.

통해 입자의 계면전위를 관찰하고 입자의 정전 안정화 및 고분자에 의한 입체 안정화의 두 메커니즘으로 CeO₂ 입자의 분산 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

기존의 세라믹 입자의 계면전위를 측정하는데 있어서는 전기 영동학적(Electrophoretic Method)에 의해 아주 낮은 세라믹 입자농도에서 계면전위를 관측함으로써 회석영향 및 고분자가 흡착된 세라믹 입자의 계면전위를 관측하는데 많은 어려움이 있었으나, 본 연구에서 사용한 ESA는 전기 음향학적 방법(Electroacoustic Method)에 의해 세라믹 입자농도 최대 40 vol%의 높은 농도에서 세라믹 입자의 계면전위를 측정할 수 있게 되었다. 이는 고분자의 흡착에 따른 세라믹 입자 표면의 계면전위 거동을 실제 상황에서 측정할 수 있게 하였다.¹¹⁻¹³⁾ CeO₂ 입자의 계면전위 측정에 앞서 수계분산매체에서 입자의 표면하전 거동에 영향을 미치는 CeO₂ 입자의 조성을 각각의 분말에 대해 XRD로 관찰하였다. 그러나 Fig 4와 같이 뚜렷한 차이점을 발견하지 못하였다.

Fig. 5는 수계분산매체에 수열합성법으로 합성된 나노 크기의 CeO₂ 분말을 분산시킨 0.5 vol% 220 ml 슬러리와

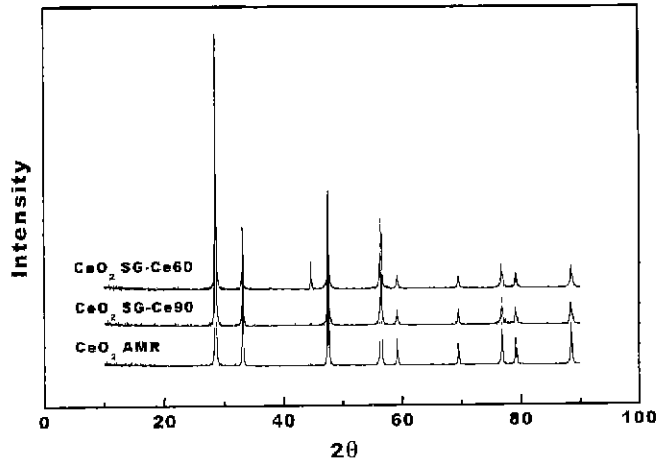


Fig. 4. XRD patterns of CeO₂.

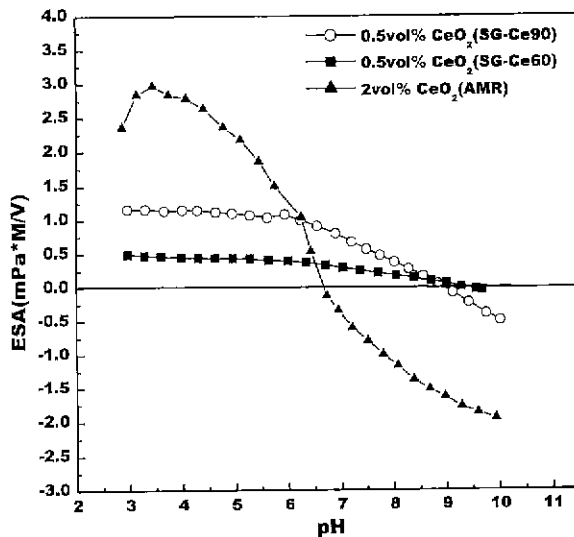


Fig. 5. ESA of CeO₂ with a different particle size.

고상반응법으로 합성된 마이크로 크기의 CeO₂ 입자를 분산시킨 2 vol% 220 m의 슬러리를 이용하여 입자의 계면전위를 관찰하였다. 본 연구에서는 지금까지 수계분산매체에서 CeO₂ 입자는 음전하를 띄며 등전점을 가지지 않는다고 발표한 기존의 연구결과¹⁰⁾와는 상이하게 수열합성법에 의한 나노 CeO₂ 입자의 경우, pH 9이상의 영역에서는 CeO₂ 입자표면에 수계분산매체 내에 존재하는 전위결정이온(PDI, potential determining ion)인 OH⁻ 이온의 흡착으로 음전하를 띄다가 pH 9에서 입자의 표면전위가 영인 등전점(IEP, Isoelectric Point)을 갖고 pH 9 이하의 영역에서는 수소이온(H⁺)농도의 증가로 입자의 표면에 수소이온의 흡착으로 양전하를 띄는 계면전위 거동을 관찰하였다. 그리고 고상반응법에 의한 CeO₂ 입자의 경우, pH 6.7에서 등전점이 관찰되었다. 이와 같이 CeO₂ 입자가 수계분산매체에서 각기 다른 등전위점이 관찰되는 것은 Fig. 4의 XRD 결과로는 관

찰되지 않았지만 수열합성법과 고상반응법에 제조된 CeO₂ 분말 입자의 구조적인 특성 차이에 따라 분산매체에서 입자의 계면화학이 상이하게 나타나는 것으로 생각된다. 그리고 입경이 큰 CeO₂ 분말이 높은 계면전위를 가졌는데 이는 ESA를 통한 세라믹 입자의 계면전위는 'ESA=c Φ Δρ μW G_f=P/E' (P/E: 가해진 교류전기장에서의 압력의 크기, c: 분산매체에서의 음속, Φ: 입자부피분율, Δρ: 용매와 입자간의 밀도차, μW: dynamic mobility, G_f: 기하학적 인자)의 식^{11,12)}에 포함된 기하학적인 인자의 영향으로 입자의 크기에도 직접적인 영향을 받으므로 입자의 입경이 증가하면 G_f 값이 증가하여 전체적인 ESA값이 증가하였다.

Fig. 6은 음이온계 분산제인 D-3019의 첨가량을 '0.1~1.0 wt%/CeO₂'까지 변화시켜가며 CeO₂ 입자의 계면전위를 관찰하였다. 분산제를 첨가하지 않은 순수한 CeO₂ 입자는 pH 9에서 등전점을 가졌으나, D-3019의 첨가량이 증가함에 따라 pH 2까지 등전위점이 변위되었다. 다시 부연하여 설명하면 pH 9이하의 영역에서는 분산매체 중의 전위 결정이온 중 수소이온이 CeO₂ 입자표면에 충분히 흡착되어 양전하를 띄고 있으나, 음이온 계면활성제인 D-3019를 첨가함에 따라 양전하의 CeO₂ 입자와 음전하를 갖는 D-3019의 정전기적 인력으로 입자의 표면에 강하게 흡착되어 CeO₂ 입자의 전위가 음성적 영역으로 변위되어 감을 알 수 있다. 그러므로 CeO₂ 입자 표면의 전체전위는 전위결정이온인 수소이온의 양성적 전위와 입자표면에 흡착한 음성적 전위의 합으로써 전체 전위가 나타나고 있다. 그리하여 D-3019를 첨가량이 0.1 wt%일 때는 등전위점이 pH 7이며, 첨가량을 0.5 wt%로 증가시키면 pH 4로 더 산성쪽으로 이동하였으며, 1.0 wt% 첨가시는 pH 2까지 이동하였다. 이로써 1.0 wt% D-3019 첨가시는 고분자에 의한 입체안정화로 인해 pH 5이상의 비교적 넓은 pH영역에서 분산 안정성을 가졌다. 그리고 X. Yang¹⁴⁾ 등에 의하면 일반적으로 나노 크기 (nm)의 세라믹 입자의 경우, 약 0.2 vol% 이하로 희석된 슬러리는 정전기적 반발력에 의한 분산 안정화가 효과적이거나 0.2 vol% 이상의 농도를 가진 슬러리는 정전기적 반발력에 의한 분산 안정화보다 고분자에 의한 입체적 분산 안정화가 더 효과적인 것으로 알려져 있고 고형분량에 첨가되는 분산제의 첨가량은 입자의 비표면적이 크면 클수록 많은 것으로 알려져 있다.

Fig. 7은 0.1 wt% D-3019가 첨가된 슬러리에 무극성 결합제인 B-1001을 CeO₂ 입자표면에 흡착시킨 후 이들이 CeO₂ 입자의 계면전위에 미치는 영향을 관찰한 것이다. Fig. 6에서와 같이 음이온 분산제 D-3019를 첨가함에 따라 CeO₂의 등전위점이 변위되어 가는 것과는 대조적으로 무극성 고분자 B-1001의 첨가시는 전기적 이중층의 shear plane을 입자의 표면에서 바깥쪽으로 이동시켜 입자의 제타포텐셜이 감소하게 되고 이로써 등전위점의 변화없이 입자의 계면전위만 감소되었다.¹⁵⁾

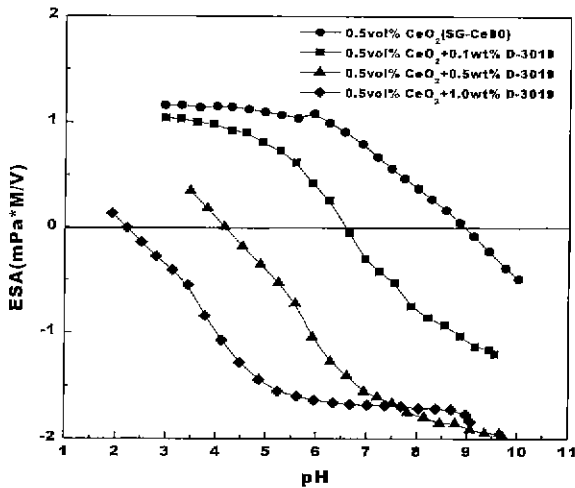


Fig. 6. ESA of CeO₂(SG-Ce90) as the addition of D-3019.

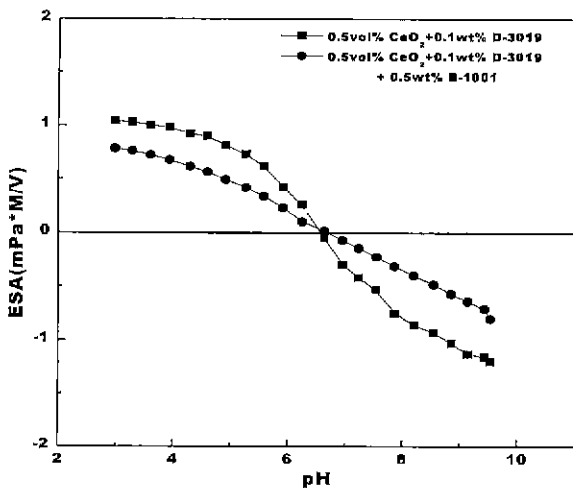


Fig. 7. ESA of CeO₂(SG-Ce90) as the addition of D-3019/B-1001.

4. 결 론

본 연구에서는 수계분산매체에서 CeO₂ 입자의 계면 물리 화학적에 따른 계면전위 거동을 관찰하여 CeO₂ 입자의 분산 안정성을 평가하였다. 수열합성법과 고상반응법에 의한 CeO₂ 분말의 입자의 구조적인 특성변화에 따라 수계분산매체에서 입자의 계면화학이 바뀌어 각각 pH 9와 pH 6.7에서 등전점을 갖는 계면전위 거동을 나타냄을 확인하였다. 음이온 분산제인 D-3019는 양전하의 CeO₂ 입자와 정전기적 인력으로 흡착되어 CeO₂ 입자의 전위를 음성적 영역으로 변위시켰고, 무극성 결합제인 B-1001는 CeO₂ 입자의 표면에 흡착하여 전기적 이중층의 shear plane을 입자의 표면에서 바깥쪽으로 이동시켜 입자의 제타포텐셜이 감소하게 되고 이로써 등전위점의 변화없이 입자의 계면전위만 감소되었다. 이로써 CeO₂ 분말에 작용하는 공정첨가제의 흡착은 CeO₂ 입자의 계면전위 거동과 밀접한 관계를 가지며 이후의 CeO₂ 슬러리의 분산 안

정성에도 직접적인 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국과학재단 특정기초연구과제(98-0300-04-01-3)의 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. S. J. Hong and A. V. Virkar, "Lattice Parameters and Densities of Rare-Earth Oxide Doped CeO₂ Electrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2), 433-439 (1995).
2. 久保直人, "CMP用研磨資材の 現状," RODEL CMP Seminar, 1996.
3. R. R. Landham, M. V. Parish and H. K. Bowen, "Organotitanate Dispersants for BaTiO₃ and Al₂O₃," *J. Mat. Sci.*, **22**(5), 677-681 (1987).
4. S. Mizuta, M. Parish and H. K. Bowen, "Dispersion of BaTiO₃ Powders: Part I," *Ceram. Int.*, **10**(2), 43-48 (1984).
5. L. Braun, J. R. Morris and W. R. Cannon, "Viscosity of Tape Casting Slips," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(5), 727-729 (1985).
6. E. P. Hyatt, "Making Thin, Flat Ceramics: A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 637-638 (1986).
7. I. A. Aksay, "Microstructure Control Through Colloidal Consolidation," pp.94-104 in *Advances in Ceramics*, Vol. 9, Forming of Ceramics, Ed. J. A. Mangles, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, U.S.A., 1984.
8. J. S. REED, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," John Wiley and Sons, N.Y., 132-139, 1988.
9. V. A. Hackley, "Colloidal Processing of Silicon Nitride with Poly(acrylic acid). I. Adsorption and Electrostatic Interactions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(9), 2315-2325 (1997).
10. 현상훈, 권재환, 김승구, 김계태, "전자 및 전도성 CeO₂-Sm₂O₃ 고체 전해질 막의 합성 및 응용," *한국요업학회지*, **35**(4), 355-363 (1998)
11. R. W. O'Brien, "The Electroacoustic Equations for a Colloidal Suspension," *J. Fluid. Mech.*, **212**, 81-93 (1990).
12. V. A. Hackley and S. G. Malghan, "Investigation of Parameters and Secondary Components Affecting the Electroacoustic Analysis of Silicon Nitride Powders," in *Electroacoustics for Characterization of Particles and Suspension*, *NIST Special Publication*, **856**, 161-179, 1993.
13. 김봉호, 김명호, 이수, 백운규, "질화규소 현탁액에서 분산제와 결합제의 상호작용연구," *한국요업학회지*, **32**(8), 901-908 (1995).
14. X. Yang and M. N. Rahaman, "Thin Film by Consolidation and Sintering of Nanocrystalline Powders," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**, 525-535, (1997).
15. V. A. Hackley, U. Paik, B. H. Kim and S. G. Malghan, "Aqueous Processing of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride: I. Dispersion Properties of Silicon Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1781-88 (1997).