



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월02일
(11) 등록번호 10-1101833
(24) 등록일자 2011년12월27일

(51) Int. Cl.

C01F 17/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0090877
(22) 출원일자 2009년09월25일
심사청구일자 2009년09월25일
(65) 공개번호 10-2011-0033393
(43) 공개일자 2011년03월31일
(56) 선행기술조사문헌
논문1: J.OF KOREAN INST. OF RESOURCES
RECYCLING
JP2003252622 A
KR1020060086327 A

(73) 특허권자

솔브레인 주식회사

경기도 성남시 분당구 수내동 11-4 휴맥스빌리지 4층

한국지질자원연구원

대전 유성구 가정동 30번지

(72) 발명자

윤호성

서울특별시 서초구 서초4동 래미안 서초스위트 102동 2105호

김성돈

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 201동 120 6호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이진홍

(54) 침상형 탄산세륜으로부터 100 nm 급 크기의 산화세륜 제조방법

(57) 요약

본 발명은 0.4 ~ 1M 염화세륜수용액에 40 ~ 60℃에서 교반하면서, 중탄산암모늄을 첨가하여 반응 시킨 후 (110) 고액 분리하여 침상형 탄산세륜을 제조하는 단계(120);

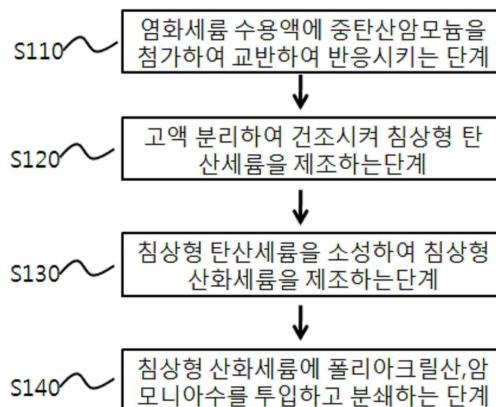
b)상기 침상형 탄산세륜을 600 ~ 700℃에서 소성시켜 침상형 산화세륜을 제조하는 단계(130); 및

c)상기 침상형 산화세륜에 폴리아크릴산 및 0.5 ~ 1M 암모니아수를 투입하고 분쇄(140)하여 평균입도 80 ~ 100nm의 산화세륜 입자를 제조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화세륜 입자 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 제조방법은 종래 판상형의 탄산세륜을 소성하여 제조한 산화세륜 입자보다 평균입경이 80 ~ 100nm 되는 미세한 산화세륜 입자를 제조할 수 있으며, 제조효율이 높은 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김철주

대전광역시 서구 둔산동 은초롱아파트 1001호

박휴범

충청남도 연기군 조치원읍 교리 목화아파트 1-301

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2007-054

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 나노 세리아 제조 및 특성제어 연구

기여율

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2007년01월01일~2009년09월30일

특허청구의 범위

청구항 1

a) 0.4 ~ 1M 염화세륨수용액에 40 ~ 60℃에서 교반하면서, 중탄산암모늄을 첨가하여 반응 시킨 후 고액 분리하여 침상형 탄산세륨을 제조하는 단계;
 b)상기 침상형 탄산세륨을 600 ~ 700℃에서 소성시켜 침상형 산화세륨을 제조하는 단계; 및
 c)상기 침상형 산화세륨에 폴리아크릴산 및 0.5 ~ 1M 암모니아수를 투입하고 분쇄하여 평균입도 80 ~ 100nm의 산화세륨 입자를 제조하는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화세륨 입자 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 c)에서 상기 침상형 산화세륨 100중량부에 대하여 상기 폴리아크릴산은 1 ~ 4중량부, 상기 0.5 ~ 1M 암모니아수는 10 ~ 40중량부를 투입하는 것을 특징으로 하는 산화세륨 입자 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,
 상기 c)에서 물을 더 투입하되 상기 침상형 산화세륨 100중량부에 대하여 750 ~ 850중량부를 투입하는 것을 특징으로 하는 산화세륨 입자 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 a)에서 염화세륨과 중탄산암모늄의 몰비는 1: 1 ~ 3인 것을 특징으로 하는 산화세륨 입자 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 상기 c)에서 분쇄는 유성밀(planetary mill)로 이루어지되, 분쇄매체는 평균입경 2 ~ 5mm인 지르코니아 볼을 사용하며, 상기 침상형 산화세륨과 지르코니아 볼의 무게비는 1: 20~25 인 것을 특징으로 하는 산화세륨 입자 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 a)에서 교반속도는 700 ~ 900rpm인 것을 특징으로 하는 산화세륨 입자 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 평균입도 80 ~ 100nm의 산화세륨을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노크기의 산화세륨 분말 제조를 위한 출발물질로서 탄산세륨이 널리 사용되고 있다. 종래 판상형 탄산세륨 $[Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O]$ 을 소성 및 분쇄하여 얻은 산물에서 100 nm 급 크기의 산화세륨 분말을 얻기 위하여 분급을 하면 40% 이상이 이 보다 큰 입자의 산화세륨으로 구성되어 있기 때문에 나노 크기의 산화세륨 제조 효율이 떨어진다. 일반적으로 탄산세륨의 형상은 소성 후 산화세륨으로 전환된 후에도 원래의 형상을 그대로 유지하는 특성

을 갖고 있기 때문에, 분쇄효과를 극대화하기 위해서는 탄산세륨의 형상을 제어할 수 있는 제조기술이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0003] 상기한 바와 같이 종래의 판상형 탄산세륨[Ce₂(CO₃)₃ · XH₂O]으로부터 100nm 급 크기의 산화세륨 입자를 제조 하였을 때 입자의 평균입경을 100nm 미만으로 제조하기 용이하지 않은 한계점 있다. 따라서 본 발명은 평균입도 80 ~ 100nm의 산화세륨 입자를 효과적으로 제조하는 방법을 제공하는 데 목적이 있다.

[0004] 보다 구체적으로 본 발명은 염화세륨 수용액에 중탄산암모늄을 첨가하여 탄산세륨을 제조할 때 반응 조건을 조절하여 침상형의 탄산세륨[Ce(OH)(CO₃)]을 제조하고, 소성 및 분쇄공정을 거쳐 평균입도 80 ~ 100nm의 산화세륨 입자를 제조하되 제조수율을 높이는데 목적이 있다.

과제 해결수단

[0005] 본 발명은 염화세륨 수용액에 중탄산암모늄을 첨가하여 침상형 탄산세륨을 제조한 후, 소성 및 분쇄 과정을 거쳐 80 ~ 100nm의 산화세륨 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 제조방법은 종래 판상형의 탄산세륨을 소성하여 제조한 산화세륨 입자보다 평균입경이 80 ~ 100nm 되는 미세한 산화세륨 입자를 제조할 수 있으며, 제조효율이 높은 장점이 있다.

[0006] 본 발명을 하기 도 1을 참조하여 보다 구체적으로 설명하고자한다.

[0007] 본 발명은 a) 0.4 ~ 1M 염화세륨수용액에 40 ~ 60℃에서 교반하면서, 중탄산암모늄을 첨가하여 반응 시킨 후 (110) 고액 분리하여 침상형 탄산세륨을 제조하는 단계(120);

[0008] b)상기 침상형 탄산세륨을 600 ~ 700℃에서 소성시켜 침상형 산화세륨을 제조하는 단계(130); 및

[0009] c)상기 침상형 산화세륨에 폴리아크릴산 및 0.5 ~ 1M 암모니아수를 투입하고 분쇄(140)하여 평균입도 80 ~ 100nm의 산화세륨 입자를 제조하는 단계;

[0010] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화세륨 입자 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 상기 a)단계에서 염화세륨수용액에 40 ~ 60℃에서 교반하면서 서서히 중탄산암모늄을 첨가하여 탄산세륨을 제조 하는데 이때 염화세륨수용액을 0.4 ~ 1M의 범위로 조절하고, 서서히 투입하며, 반응 시 40 ~ 60℃에서 교반할 때 침상형 탄산세륨을 제조할 수 있으며, 상기 침상형 탄산세륨을 소성 시킬 때 본 발명이 목적하는 나노크기의 산화세륨 입자를 제조할 수 있다.

[0012] 보다 구체적으로 상기 a)에서 염화세륨과 중탄산암모늄의 몰비는 1: 1 ~ 3이고, 반응온도를 상기 범위를 유지 할 때, 침상형 탄산세륨을 제조할 수 있으며, 상기 범위에서 크게 벗어날 경우 부산물로 인하여 침상형 탄산세륨의 생성효율이 떨어질 수 있다. 또한 상기 a)단계에서 교반시 격렬하게 교반하는 것이 반응성이 좋으며, 침상형 탄산세륨을 효과적으로 제조할 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 a)에서 교반속도는 700 ~ 900rpm일때 반응으로 인한 부생성물을 줄일 수 있다. 또한 중탄산암모늄은 수용액 상태로 첨가하는 것이 반응성이 좋다. 상기 중탄산암모늄 수용액을 첨가 시 농도는 0.5 ~ 0.8M의 농도로 첨가하는 것이 좋다.

[0013] 상기 반응 후 제조된 침상형 탄산세륨은 고액 분리하여 건조시킨 다음 c)단계를 수행하는 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명은 상기 b)단계에서 침상형 탄산세륨은 600 ~ 700℃에서 소성하는 것이 좋으며, 상기 온도범위에서 소성 하였을 때, 분쇄 과정 후 생성된 산화세륨 입자를 나노크기로 제조할 수 있다. 상기 온도 범위로 소성 하였을 때 탄산세륨에서 탄산기체와 수증기를 방출하면서 더욱 작은 입자들로 쪼개진 다공성 구조의 산화세륨을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0015] 본 발명은 상기 c)에서 침상형 산화세륨에 폴리아크릴산 및 0.5 ~ 1M 암모니아수를 투입하여 분쇄하는 것이 좋 으며, 상기 폴리아크릴산 및 암모니아수를 투입하여 분쇄할 때 분산제의 역할을 하여 보다 미세한 산화세륨 입자를 제조할 수 있으며, 이때 함량의 범위는 침상형 산화세륨 100중량부에 대하여 상기 폴리아크릴산은 1 ~ 4중량부, 상기 0.5 ~ 1M 암모니아수는 10 ~ 40중량부를 투입하는 것을 특징으로 한다. 상기 폴리아크릴산 및 암모니아수를 투입한 후 물을 더 투입하여 분쇄할 수 있으며, 상기 물의 범위는 침상형 산화세륨 100중량부에 대하

여 750 ~ 850중량부를 투입하는 것이 좋다.

[0016] 상기 암모니아수를 투입하여 분쇄함으로써 분쇄 후 제조된 산화세륨의 입자를 pH가 7 ~ 9로 유지할 수 있다. 이때 pH가 중성 이상 될 때 산화세륨 입자들의 제타포텐셜(zeta-potential) 값이 -30~-40을 유지하여 분산성이 좋다. 또한 상기 pH범위를 유지하면, 반도체 웨이퍼의 CMP 슬러리로 효과적으로 사용할 수 있다. 폴리아크릴산은 분쇄산물의 응집을 방지하는 역할을 할 수 있다.

[0017] 또한 본 발명에 의한 산화세륨입자는 반도체 CMP슬러리용인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에서 상기 c)에서 분쇄는 유성밀(planetary mill)로 이루어지되, 분쇄매체는 평균입경 2~5 mm인 지르코니아 볼을 사용하며, 상기 침상형 산화세륨과 지르코니아 볼의 무게비는 1: 20 ~ 25인 것을 특징으로 하며, 상기 조건으로 분쇄 시 평균입경 80 ~ 100nm인 산화세륨 입자를 좁은 입도분포로 고효율로 얻을 수 있다. 상기 유성밀로 분쇄할 경우 400 ~ 600rpm의 회전수로 4 ~ 5시간 분쇄하는 것이 효과적이며, 분쇄시간은 분쇄시킬 산화세륨의 양에 따라 달라질 수 있으며, 이에 크게 제한 받지 않는다.

효 과

[0019] 본 발명에 의한 제조방법은 종래 판상형의 탄산세륨을 소성하여 제조한 산화세륨 입자보다 평균입경이 80 ~ 100nm 되는 미세한 산화세륨 입자를 제조할 수 있으며, 제조효율이 높은 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0020] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일례를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0021] [실시예1]

[0022] 침상형 탄산세륨 제조

[0023] 50℃를 유지하면서, 0.5M 농도의 200ml 염화세륨 수용액을 700rpm으로 강력하게 교반시키면서 0.75M의 농도를 가지는 중탄산암모늄 수용액 200ml를 첨가하여 제조하였다. 상기 제조된 탄산세륨을 전자현미경으로 관찰하여 하기 도 2에 나타내었다. 그리고 상기 제조된 탄산세륨을 x-선 회절분석을 하여 하기 도 3에 나타내었다. 하기 도 2 및 3을 통해서 제조된 탄산세륨은 Ce(OH)(CO₃)의 구조를 갖는 침상형의 탄산세륨임을 알 수 있었다. 상기 제조된 침상형 탄산세륨은 건조시켰다.

[0024] 나노크기의 산화세륨 입자 제조

[0025] 상기 제조된 탄산세륨을 700℃에서 소성한 후, 유성밀(planetary mill)을 이용하여 분쇄하였다. 분쇄포트는 YSZ(yttria stabilized zirconia) 재질로 부피는 80ml이었으며, 분쇄에 사용된 볼은 크기가 2mm였다. 분쇄포트에 탄산세륨을 700℃에서 소성한 산화세륨을 5g 장입한 후, 분쇄볼을 120g 장입하였다. 여기에 분산제로서 폴리아크릴산 0.1g, 1M암모니아수 1g 그리고 물을 40g 첨가하였다. 이렇게 장입된 분쇄포트를 유성밀에 설치하여 회전수 500 rpm으로 5시간 분쇄하였다. 분쇄된 산물은 회수하여 미세입도 분석기를 이용하여 제조된 산화세륨 입자의 입도를 분석하여 하기 표 1 및 도 6에 나타내었다. 하기 표1 및 도 6에서 볼 수 있듯이 제조된 산화세륨 입자의 평균 입도는 92nm임을 알 수 있었다.

[0026] 상기 실시예 1에서 제조된 산화세륨의 전자현미경 사진을 도 7에 나타내었다.

[0027] [비교예1]

[0028] 판상형 탄산세륨 제조

[0029] 상기 실시예1과 동일하게 실시하되 반응온도를 상온으로 한 것에 차이를 두었고 나머지는 상기 실시예1과 동일하게 실시하였다. 제조된 탄산세륨의 전자현미경 사진을 하기 도4에 나타내었고 x-선 회절 분석을 하여 그 결과를 하기 도5에 나타내었다. 하기 도 4 및 5를 보아 제조된 탄산세륨은 Ce₂(CO₃)₃·H₂O의 구조를 갖는 판상형 탄산세륨임을 알 수 있었다.

[0030] 산화세륨 입자 제조

[0031] 상기 실시예1과 동일하게 실시하였고, 탄산세륨은 상기 제조된 판상형 탄산세륨을 사용하였다. 제조된 산화세륨 입자의 입도분포를 상기 실시예1과 동일한 방법으로 분석하여 하기 도 8 및 표2에 나타내었다. 하기도 8 및 표2

를 통해서 제조된 산화세륨 입자의 평균입도가 165nm임을 확인하였다.

[0032] [비교예2]

[0033] 상기 실시예1과 동일하게 실시하되 암모니아수를 넣지 않은 것에 차이가 있으며, 나머지는 상기 실시예1과 동일하게 실시하였다. 제조된 산화세륨입자의 입도 분포를 상기 실시예1과 동일한 방법으로 분석한 결과 평균입도가 173nm임을 확인하였다.

[0034] 표1

Size(nm)	26	32.7	41.2	51.9	65.3	82.3	103.6	130.4	164.2
Number density(%)	8.8	26.1	30.6	20	9.4	3.6	1.2	0.3	0.1

[0036] 표2

Size(nm)	72.5	91.3	115	144.8	182.3	229.5
Number density(%)	8.7	28.6	35.7	20.8	5.6	0.6

도면의 간단한 설명

[0038] 도1은 본 발명에 의한 산화세륨 입자 제조단계를 나타낸 도식도이다.

[0039] 도2는 실시예1의 침상형 탄산세륨의 전자현미경 사진을 나타낸 도식도이다.

[0040] 도3은 실시예1의 침상형 탄산세륨의 x-선 회절분석결과를 나타낸 것이다.

[0041] 도4는 비교예1에서 제조된 판상형 탄산세륨의 전자현미경 사진을 나타낸 도식도이다.

[0042] 도5는 비교예1에서 제조된 판상형 탄산세륨의 x-선 회절 분석결과를 나타낸 도식도이다.

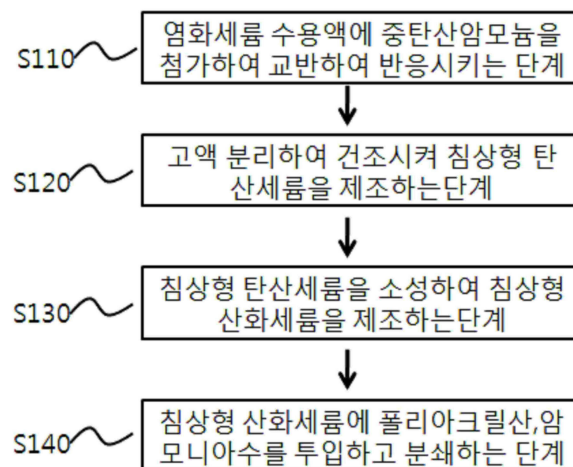
[0043] 도6은 실시예1에서 제조된 산화세륨 입자의 입도 분포를 나타낸 그림이다.

[0044] 도7은 실시예1에서 제조된 산화세륨의 전자현미경 사진을 나타낸 도식도이다.

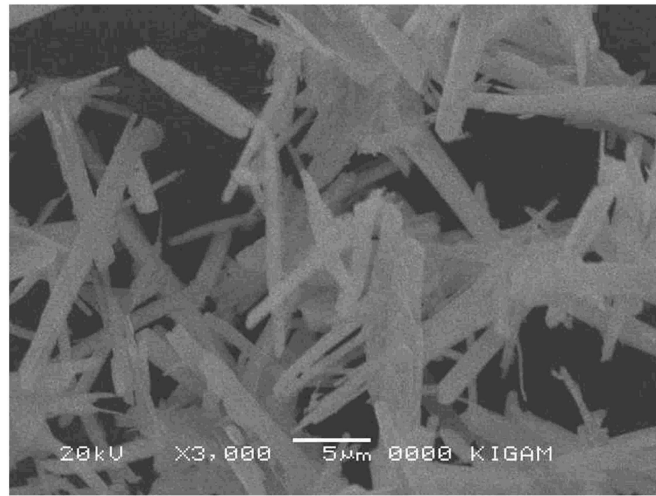
[0045] 도8은 비교예1에서 제조된 산화세륨 입자의 입도 분포를 나타낸 그림이다.

도면

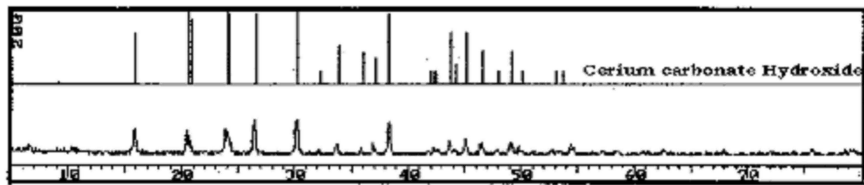
도면1



도면2



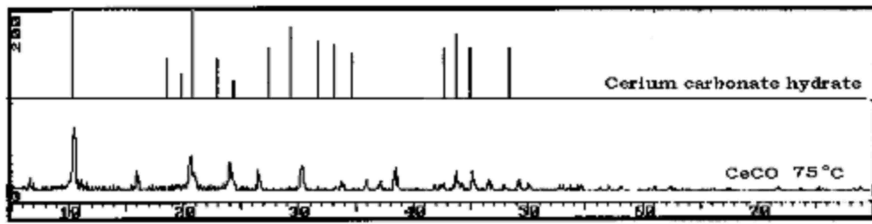
도면3



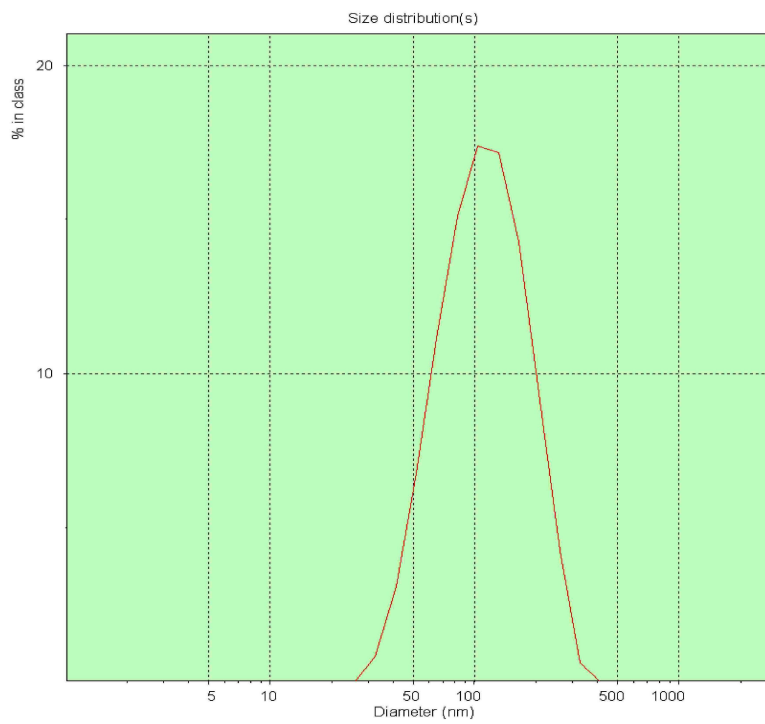
도면4



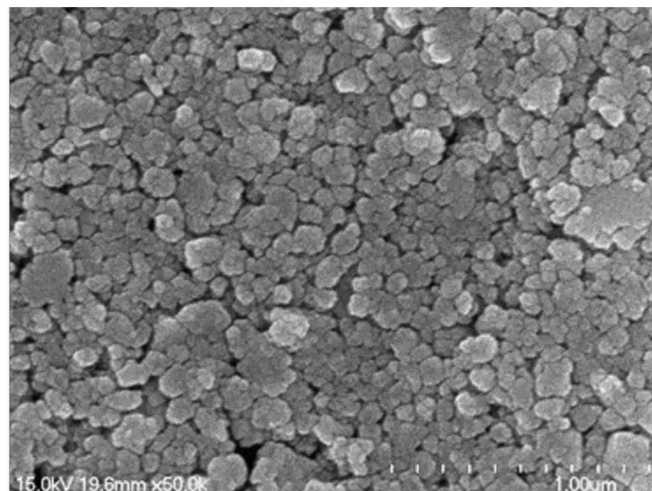
도면5



도면6



도면7



도면8

