

나노입자의 생성 및 성장

이 글에서는 나노구조 재료의 근간물질이 되는 나노입자의 생성 및 성장 제어에 관한 기계공학적 측면을 살펴보았다. 최만수·이동근

나노구조 물질은 100 nm 이하의 입자 혹은 결정 크기를 가지는 재료를 말하며 1차원적으로는 fiber, 2차원적으로는 박막, 3차원적으로는 초미립분체 재료가 속한다. 구성물질의 크기가 작아짐에 따라 표면효과와 체적효과에 의해 기존의 마이크로 사이즈 물질의 성질과는 다른, 우수한 기계적, 광학적, 자기적, 전기적인 물성이 발견되었고 이로 인해, 최근 10 년간 물리, 화학, 재료, 화공 및 기계 등 거의 전 분야에서 나노구조 재료의 제조공정 개발과 특성파악에 대한 관심이 커져 왔다. 이 글에서는 나노구조 재료의 근간물질이 되는 나노입자의 생성 및 성장 제어에 관한 기계공학적 측면을 살펴보았다.

나노입자는 나노테크놀로지 중 한 축인 나노물질 제조에 있어서 시작점이 되는 물질이라고 할 수 있다. 미국 정부는 나노물질 제조를 포함하는 나노테크놀로지를 미래 기술의 우선 순위로 설정하고 있으

며 관련된 여러 연구 집단을 구축하는 데에 큰 노력을 기울이고 있다. 또한 유럽의 경우에는 유럽과학재단이 중심이 되어 나노입자의 기상 제조연구를 포함하는 NANO 프로그램을 수행하고 있으며 일본에서도 나노물질 제조연구에 많은 연구비를 투자하고 있다. 현재까지의 나노물질 제조연구에서 지적되어야 할 심각한 문제점은 나노미터 크기의 고순도, 고농도의 입자들을 생성하여 부착 후 소결 또는 채집 후 소결을 통한 최종 나노구조 물질을 제조함에 있어서 핵심이 되는 부분이 나노미터 크기의 입자 제어 기술, 즉 입자의 생성, 성장, 이동, 부착을 제어하는 기술임에도 불구하고 많은 경우 경험적인 접근에 한정되어 왔으며 주로 재료과학적 측면의 연구가 진행되어 나노입자의 생성 및 성장 제어 연구가 아직 초보적인 수준에 머물러 있다는 점이다. 또한 다중성분 입자로 구성된 복합체 물질의 제조에 있어서 입자의 형상,

결정상 및 조성의 제어가 최종물질의 물성을 결정한다는 사실에 주목하면 고순도의 나노상 물질을 고농도로 제조함과 동시에 그 구성물질의 형상, 결정상 및 조성을 제어할 수 있는 신 공정의 개발과 근원적인 메카니즘의 파악이 중요하다. 나노입자의 생성, 성장, 이동 및 부착이 온도, 속도, 농도장의 분포에 지배받고 있기 때문에 나노입자 제조시에 발생하는 열 및 물질전달의 이해가 필수적이고 따라서 열 및 물질전달 현상의 이해를 바탕으로 효과적인 나노입자 제어기술이 개발될 수 있는 것이다.

기계공학의 중요성

나노입자 연구자들의 이상적인 기술은 나노입자의 크기, 형상, 결정상, 조성 등을 원하는 대로 제어하는 것이며 이 기술은 입자의 생성과 성장을 근원적으로 제어하는 기술이다. 입자의 생성, 성장, 이동 및 부착을 성공적으로 제어하기 위하여서는 어느 한 분야의 전공지식만을 가지고서는 부족하다는 점을 강조하고 싶다. 즉 고온의 환경에서

precursor의 화학반응과 응축에 의한 입자의 생성은 화학과 물리분야에 관련되고, 입자의 성장은 입자간의 충돌과 융합에 의한 것이므로 기계 및 화공분야에 관련되며 제조된 입자의 소결을 통한 최종 물질의 제조는 재료분야에 관련된다고 할 수 있다. 특히, 그 입자의 생성, 이동 및 성장제어 측면에서 반응 기체간 또한 입자와 주위 기체간의 열 및 물질전달 현상의 근원적인 이해를 위하여 기계공학 전공자의 역할이 점차 커지고 있으며 다학제간의 교류를 통한다면 나노입자 제조분야의 연구 수준을 한 단계 높일 수 있으며 산업적으로도 획기적인 신물질의 제조가 또한 가능할 것이다.

기상 중 나노입자의 생성, 성장 및 이동 부착

기상중에서 물리적 방법이나 화학적 방법으로 나노입자를 생성시킬 수 있다. 물리적 방법은 제조하려는 나노입자의 물질 성분을 가지는 bulk 물질을 증발시켜 기체화하고 급속냉각을 통하여 과포화도를 높여 응축시켜 나노입자를 생성시키는 것이다. 화학적방법은 여러 화학기체들의 화학반응을 통하여 나노입자 물질의 분자를 만들며 이 분자들의 충돌과정을 거쳐 나노입자가 발생하게 된다. 나노입자의 생성은 물리적 방법이나 화학적 방법에서 온도분포, 농도분포가 결정적인 역할을 한다. 생성된 나노입자들은 주로 브라운 운동에 의하여 서로 충돌하며 성장하게 된다. 충돌률 역시 온도와 입자의 농도의 함수이므로 열 및 물질전달이 나노입자의 성장을 지배한다. 주위 기체의 온도에

따라서, 충돌되면서 성장된 입자가 구형을 유지할 수도 있고 비구형의 형태를 가질 수도 있다. 입자의 온도가 높은 경우 입자들이 충돌하면서 빠른 속도로 융합(coalescence)되므로 구형으로 성장하고 온도가 낮은 경우 융합이 잘 일어나지 않아 포도송이 모양의 집합체 나노입자가 형성된다. 다시 말하자면 입자간의 충돌속도와 융합속도의 상대적 크기에 따라 입자의 형상이 결정된다는 것이다. 즉 입자의 충돌속도가 융합속도보다 크면 비구형의 집합체 입자가 형성되고 융합속도가 더 크면 구형의 입자가 형성된다. 여기에서 다시 입자온도의 제어가 중요함은 명백하다. 입자의 성장은 이동과 함께 이루어지며 부착지점까지 걸리는 체류시간에 따라 입자의 크기가 결정된다. 주위 기체의 속도장이 결국 입자의 체류시간을 결정하게 되므로 유체 유동의 정확한 해석과 측정은 매우 중요하다. 나노입자의 부착지점(기판, substrate)에 부착되는 메카니즘은 많은 경우 열영동(thermophoresis)으로서 설명될 수 있으며 이는 매우 작은 입자가 온도구배가 존재하는 기체중에 있을 때 기체분자들의 충돌로 인한 운동량 차이로 입자는 온도가 높은 구간에서 낮은 구간 방향으로 움직이는 현상을 말한다. 따라서 입자들의 효과적인 부착과 부착의 균일도를 제어하기 위해서는 기판 근처에서의 온도분포제어가 필수적이다. 위에서 언급한 바와 같이 열 및 물질전달, 유체유동이 나노입자의 생성, 성장, 이동 및 부착을 지배하며 따라서 기계공학자들의 공헌이 나노입자연구에 중요한 역할을 하며 나노입자의 물성측정, 새로운 물리적,

화학적 현상의 파악 등을 위한 재료과학, 물리, 화학적 접근과 더불어 나노입자 제어기술의 확립에 다학제간 협력 연구가 중요한 것이다.

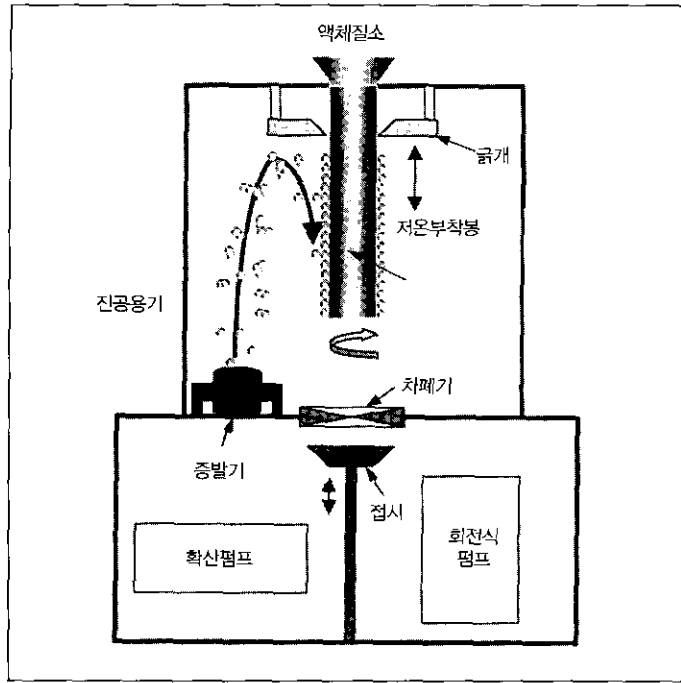
나노입자 제조 방법

나노입자가 공업재료로서 중요한 위치를 점하기 위하여서는 제조기술의 확립이 필수불가결한 요소이다. 나노입자의 제조법은 고순도의 그리고 100 nm 크기 이하의 입자를 고농도로 제조할 수 있음과 동시에 그 크기, 형상, 결정상 및 조성의 제어가 용이해야 하는 전제조건에 충족을 필요로 하며 액상법(직접침전법, 공침법, 냉동건조법, 분무열분해법 등)과 기상법으로 대별된다. 여기서 기상법이 액상법보다 고순도의 입자를 추가 공정없이 연속적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라 개개 입자의 응집을 상대적으로 줄일 수 있어 장래산업화를 위한 유망한 나노입자 제조법으로 각광 받고 있다. 기상법을 나노입자의 형성 메카니즘에 의해 분류하면 증발-응축법(IGC)과 기상화학반응법(CVC 등)으로 나눌 수 있다.

IGC(inert gas condensation)는 용점이 낮고 증기압이 높은 금속을 증발-응축시키는 방법으로 1986년 H. Gleiter 등에 의해 처음 시도된 후 미국의 Nanophase Technologies Inc.와 일본의 Vacuum Metallurgical Co.에서 일부 나노 크기 금속입자를 생산하고 있다. 증발 열원에 따라 저항 가열법, 플라즈마 가열법, 유도가열법, 레이저 가열법 등으로 나눌 수 있으며 생산성과 목적으로 하는 물질에 따라 그 증발열원을 선택하여 사용한다. (그

림 1 참조)

CVC(Chemical vapor condensation)법은 감압 IGC법과 CVD법을 조합한 것으로 IGC법의 가열 도가니 대신에 고온으로 유지되는 반응기를 대신한 것으로서, 액상의 precursor 내를 통과한 carrier 가스를 반응기에서 열분해, 반응, 응축시켜 목적으로 하는 나노입자를 제조하는 방법이다. 반응기는 주입된 기상의 precursor를 화학 반응시키기 위하여 공급하는 열원에 따라 hot wall 반응기, 화염반응기, Laser 반응기와 플라즈마 반응기 등으로 나눌 수 있으며 현재 CVC법에 의해 나노크기의 산화물 (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3) 입자, 탄화물 (SiC), 질화물 (Si_3N_4) 및 금속 (Si, Ge) 입자들이 실험실 규모로 제조되고 있다. CVC법에 의해 무응집 나노 분말을 제조하기 위하여서는 carrier 가스 내의 낮은 precursor 농도 유지, heating zone에서의 가스 stream의 급격한 팽창, 입자의 핵이 형성된 가스의 급격한 냉각, 용기내의 낮은 압력유지가 요구된다. 그러나 생산성을 높이기 위하여 필요한 높은 농도의 precursor 주입과 생산장비의 경제성을 고려할 때 상압에서의 동작이 필요한 점은 CVC 법의 가장 중요한 장점인 무응집 나노분말의 제조와 상충하여 실제 산업체에서의



〈그림 1〉 증발-응축법(IGC)의 개략도

적용에서는 입자의 집합체화 (agglomeration)를 피할 수 없는 실정이다. 또한 전술한 다른 제조방법들(액상법, 증발-응축법) 역시 제조된 입자가 체인모양으로 집합체화하는 심각한 문제점을 가지고 있다. 널리 알려진 바와 같이 많은 성형체로의 응용분야에서 구성하는 입자의 집합체화는 소결공정시 저밀도화와 큰 grain 사이즈를 유발하여 “나노구조상”이라는 목적에 위배되므로 반드시 제거하여야 함은 당연하며 입자의 형상, 결정상 및 조성을 그 응용목적에 따라 입자제조공정 중에 제어하는 것이 중요하다. 따라서 고농도 조건에서 무응집 나노 입자의 제조와 동시에 입자의 형상, 결정상 및 조성에 관한 신공법의 발명이 절실히 요구되고 있다.

나노입자 성장 제어-화염에어로졸

공정

많은 제조방법들 중에서 경제성이 높고 연속공정이 가능한 상압 CVC법의 하나인 화염에어로졸 제조법 (Flame Aerosol Synthesis)에 의하여 입자를 제조할 때 입자의 형상, 성장, 이동 및 부착 현상을 이해하기 위하여 그림 2에 그 개략도를 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 버너로부터 형성된 고온의 화염으로 주입된 precursor가 열분해

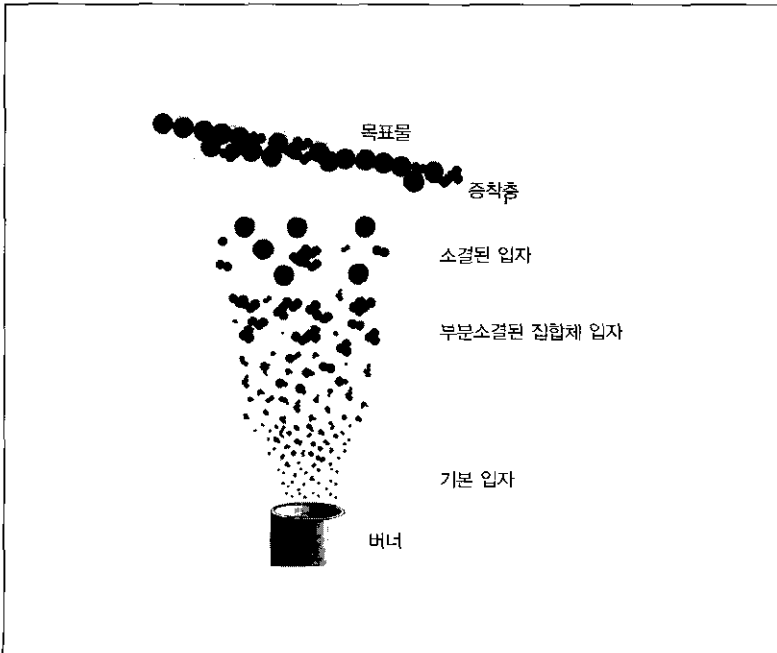
또는 산화 및 가수분해 반응에 의해 증기상의 생성물로 변환되고 이때 생성물 증기의 높은 과포화도로 인하여 입자의 임계핵이 형성된다. 이를 monomer라 칭하고 이들간의 상호 충돌과 융합과정 또는 표면성장과정을 거쳐 포도송이 모양의 집합체(aggregate)로 성장하며 고온의 화염에 의하여 융합이 계속되어 최종적으로 30~120 nm 정도의 상대적으로 큰 구형의 입자가 된다. 이때 입자의 크기와 형상(구형 또는 비구형)은 입자의 충돌과 융합간의 상호 경쟁에 의하여 결정된다. CVC법을 이용하여 무응집 입자를 제조하기 위하여 precursor의 농도가 낮아야 한다는 조건은 입자의 충돌을 낮추기 위하여 필요한 것이고 고생산성을 위하여 고농도의 precursor의 분사는 필수적이므로,

제조하려는 입자의 형상과 생산성과의 타협이 이루어져왔다.

그러나 입자의 집합체화를 피하면서도 고농도의 입자를 제조하는 새로운 방안이 개발된다면 나노기술 중 나노입자 제조기술 분야에서 획기적인 발전이 있을 수 있다. 이를 위하여 최근 몇 가지 새로운 방법이 개발 및 제안되어 왔고 대표적으로 예를 들면 다음과 같다. 첫 번째, 스위스 ETH의 Pratsimis 교수 그룹은 화염 중에서 생성된 입자는 대전되어 있고 이들 입자의 흐름 좌우에 전기장을 부가한다면 같이 대전된 입자간의 밀침을 이용하여 입자의 충돌률을 감소시킬 수 있다고 제안하였고 실제로 집합체 입자의 크기와 구성하는 기본입자의 크기를 동시에 감소시킬 수 있음을 밝혔다. 그러나 양쪽 전극으로 입자가 이동하고 부착됨으로써 발생하는

수율의 감소와 입자의 이동으로 인한 화염의 교란에 의해 발생하는 난류성분으로부터 생성되는 집합체화는 피할 수 없는 한계를 가졌다. 또한, 1995년도에 Dufaux와 Axelbaum은 화염중 생성된 입자 주위에 NaCl을 coating하여 입자의 집합체화를 막고 무응집의 입자를 제조할 수 있었으나 washing 공정중의 2차오염의 가능성 때문에 고순도의 입자 제조는 어려우며 2차적인 응집 등의 단점을 가지고 있다. 그 외 많은 연구자들에 의하여 마이크론 사이즈 입자 자체의 증발 후 응축과정을 통한 집합체화 방지방법, precursor의 선택적인 레이저 빔 흡수를 이용한 입자제조방법 등이 제안되었지만 저농도의 조건에서만 가능하거나 역시 집합체화를 피할 수 없는 한계를 가져서 제한적인 성공만을 거둔 실정이다.

그러므로 고농도 조건에서도 무응집의 나노사이즈의 입자를 제조할 수 있는 새로운 방법이 실용적 나노입자 제조기술을 위하여 요구된다. 본 연구그룹에서 제안한 입자의 융합촉진을 이용한 새로운 나노입자 제어기술은 고농도 조건에서도 구형의 나노입자를 보다 작게 제조할 수 있는 가능성을 열고 있다. 위의 간단한 review를 살펴보면 대부분의 연구자들의 제어방법은 입자의 충돌률을 감소시키는 데 주안점을 두었음을 알 수 있으며 본 연구 그룹에서는 또 다른 제어인자인 입자의 융합 촉진을 이용하여 그 한계를 극복하고자 하였다. 즉, 아주 작은 집합체가 존재하는 입자 생성 초기 단계에 강력한 레이저 빔을 조사하여 융합만을 촉진한다면 부피가 같은 구형의 입자로 만들 수 있고 변환된 구형의 입자는 원래의 집합체에 비하여 충돌 단면적이 훨씬 작기 때문에 화염을 따라 진행하여도 구형을 유지하면서 입자의 성장을 지연시킬 수 있음을 알 수 있다. 실제로 고농도 조건에서 SiO_2 입자의 제조에 이 방법을 응용하여 레이저 파워를 증가함에 따라 구형을 유지하면서 선행적으로 입자의 크기를 줄일 수 있음을 밝혔고 TiO_2 입자의 경우는 fractal 집합체로부터 약 24 배 정도 작은 부피의 20 nm 크기의 완전한 구형입자의 제조가 가능하였다. 레이저 조사의 영향은 정성적 그리고 정량적으로 그 조사 위치에 따라 서로 다를 수 있으며 결정상 입자의 경우에는 입자의 결정상까지 레이저 파워에 따라 제어할 수 있음이 밝혀졌다.



〈그림 2〉 화염에어로졸제조법의 개략도