

나노분말소재의 합성 및 응용

박종구 · 안재평

한국과학기술연구원 재료연구부 나노재료연구센터

Synthesis and Applications of Nano-powders

Jong-Ku Park and Jae-Pyoung Ahn

Nano-Materials Research Center, Department of Materials Science and Engineering, KIST

1. 서 론

나노기술이라 함은 나노미터(nanometer(nm), 10억분의 1m(10^{-9} m)) 수준에서 물질 혹은 소자(시스템)을 다루는 기술을 총칭하는 것이다. 재료적인 관점에서 보면 수 개 내지 수 백개의 원자 혹은 분자 크기를 갖는 소재를 다루는 기술에 해당한다. 우리가 알고 있는 대로 물질의 성질을 결정하는 최소단위는 분자(경우에 따라서는 원자(단원자 분자))이므로 나노소재기술은 현재의 과학상식으로는 마지막 소재기술이라 할 수 있다. 재료분야는 금속재료로부터 세라믹, 고분자 등 매우 다양한 분야로 세분될 수 있고 각 재료 분야에서 관심있는 대상(구성요소)의 크기도 다르다. 금속재료의 경우 관심 대상(연구 대상)의 크기가 대략 $1\mu\text{m}$ 수준이다.¹⁾ 세라믹 소재에서 관심 있는 크기는 소결체의 경우 $0.1\mu\text{m}$ (100 nm) 이하이며 분말의 경우는 직경이 이보다 더 작은 수십 nm 이하이다. 고분자 소재의 경우는 나노 영역에서 미크론 영역까지 다양하게 분포하고 있다.

나노소재는 분말 형태(0 차원), 튜브 내지는 휘스커 형태(1 차원), 박막 형태(2 차원), 벌크 형태(3 차원) 등 다양한 형태를 가질 수 있다. 이 중 가장 보편화되어 있고 가장 많은 연구가 진행되고 있는 분야가 나노분말 및 박막 소재 분야이다. 자성 박막을 포함한 박막소재는 본격적으로 나노소재에 관심을 갖기 이전부터 많은 부분이 사실상 나노소재였다. 따라서 현재 나노소재 분야에서 가장 활발히 연구되고 있는 분야는 나노분말소재 분야라고 할 수 있다. 나노분말소재가 많이 연구되고 있는 이유는 다양한 합성

법에 의해 비교적 쉽게 제조될 수 있다는 점과 여러 분야에 걸쳐 효용성이 매우 높다는 점 때문이다.

원리상으로는 모든 재료가 나노분말화의 대상이 될 수 있지만 열역학적 안정성, 제조 방법상의 어려움 등의 이유로 아직까지는 대상의 폭이 넓지 못하다. 금속소재의 경우 분말 크기를 계속 줄여가면 비표면적(일정 무게(1g)의 분말이 갖는 전체 표면적) 증가에 따른 표면에너지의 증가로 분말이 불안정하게 된다. 분말이 한계 크기 이하가 되면 대기 중에서 자연발화를 거쳐 급격히 산화된다. 금속의 종류에 따라 활성 정도가 다르기 때문에 한계 크기에 차이가 있는 하지만 자연발화를 일으키는 크기는 대략 $1\mu\text{m}$ 영역 근처에 있다. 자연발화가 되지 않는 큰 크기의 분말도 대기 중에서 보관할 경우 표면이 계속해서 산화되므로 안정하다고 볼 수는 없다. 따라서 대단히 큰 활성을 갖는 나노크기의 금속분말을 제조하고 이를 활용하기 위해서는 특별한 대책이 필요하다.

본고에서는 금속소재를 포함한 전반적인 나노분말소재의 합성법 및 응용 분야를 제시하고자 한다. 금속나노분말이 갖는 근본적인 문제점 및 제한된 해결 방안 등의 이유로 대부분의 기술(記述) 내용은 세라믹계 나노분말소재에 관한 것이 될 것이다.

2. 나노분말소재의 합성방법

나노분말의 합성에는 대상 소재 및 목적(주로 크기에 따라 매우 다양한 합성법들이 채택된다. 나노분말 합성법을 분류하면 표 1과 같다.^{2,4)} 나노분말 합성법은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 나눌

Table 1. Synthesis methods of nano-sized powders.

Type	Method	Materials	References	
Physical methods	Gas evaporation	TiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , SnO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , Cu-Zn, Fe, Ni	[2-9]	
	Sputtering	Co, Ag, Fe, Cu	[5,10,11]	
	Vacuum evaporation	CdS, Co, Al	[12]	
	Mechanical alloying	ODS-superalloy, CuZr, AuTi, FeTi, CuTi, NiAl, TiAl, CuFe, Al	[13-15]	
	Milling	high energy reaction milling	TiC, Si ₃ N ₄ /SiC, VC	[16,17]
		cryomilling	M50, AlON, FeAl	[18,19]
	Arc-discharge	Ni, Fe, Co	[20-22]	
Cryomelting	Al, Fe, Cu	[23]		
Chemical methods (Liquid Phase)	Coprecipitation	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , BaTiO ₃	[24]	
	Sol-gel	TiO ₂ , SiO ₂ , ZrO ₂ , BaTiO ₃ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃	[25-28]	
	Hydrothermal	BaTiO ₃ , CeO ₂ -ZrO ₂	[29,30]	
	Thermal decomposition of organometallic compounds	Pt, Pd, Au/Pd, Au/Pt, Fe, Ni, Ag, ZrO ₂	[31,32]	
Chemical methods (Vapor phase)	Aerosol process	TiO ₂ , SiO ₂ , SnO ₂	[33,34]	
	Vapor-phase hydrolysis	TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃	[35,36]	
	Chemical vapor deposition	SiC, Si ₃ N ₄ , MgO, TiO ₂	[37,38]	
	Chemical vapor condensation	ZrO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃	[39]	
Mechanochemical methods	Mechanochemical	Fe, Cu	[40,41]	

수 있다. 표 1에 제시된 여러 방법 중 활용도가 높은 몇 가지의 제조 방법에 대하여 설명하고자 한다.

(1) 물리적 방법에 의한 나노분말소재의 합성

대표적인 물리적 방법으로는 기계적으로 덩어리(벌크)를 분쇄하여 나노미터 크기까지 작게 하는 방법, 열 혹은 전자빔 등 높은 에너지를 가하여 대상 물질을 용해시킨 후 증발·응축하여 나노분말을 얻는 방법이 있다. 기계적 합금화(mechanical alloying)와 같은 방법(milling)으로 나노분말 혹은 나노분말이 분산된 마이크론 크기의 복합분말을 얻는 방법이 전자에 속한다¹³⁻¹⁷. 후자에 속하는 것으로는 가스응축법(inert gas condensation)을 들 수 있다(표 1에서 가스증발법(gas evaporation)에 해당함).²⁻⁹ 가스응축법을 간단히 설명하면 다음과 같다. 저압의 불활성 가스 중에서 蒸發槽 속의 금속(evaporation source)을 용융온도 이상으로 가열하여 증발시킨다. 이때 액체질소로 냉각된 봉(cold finger)을 증발공간(챔버)의 중심에 두면 증발이 일어나는 고온의 증발조와 냉각봉 사이에 강한 대류가 형성된다. 증발된 금속 증기는 강한 대류를 타고 회전하다가 냉각봉 표면에 응축된다. 대류를

타고 움직이는 사이 금속증기는 서로 합쳐져서 크기가 증가한다. 형성되는 분말의 크기는 대류의 정도를 결정하는 증발조의 온도, 챔버 내 압력, 불활성 가스의 종류 등에 의해서 결정된다.

불활성 가스분위기 중에서 증발-응축된 나노분말은 金屬相이다. 이를 대기 중에 직접 노출시킬 경우 급격히 산화되므로 불활성 분위기의 챔버 내에서 곧바로 회수하여 성형하는 방법을 선택하거나 소량의 산소가스를 주입하여 분말표면부터 서서히 산화시켜 치밀한 산화막으로 안정화시키는 방법을 선택한다. 다만 금속나노분말 표면에 형성된 얇은 산화막이 더 이상의 산소확산을 차단할 수 있을 경우에만 나노분말을 안정시킬 수 있다. 나노크기의 산화물 분말을 제조하고자 할 경우에는 부분적(일차적)으로 안정화된 분말을 대기 혹은 산소가스 중에서 열처리하여 산화된 나노분말을 얻을 수 있다. 경우에 따라서는 증발-응축 중에 산소가스를 불어넣어 곧바로 산화물 나노분말을 제조할 수도 있다.⁹⁾

가스응축법에서 공정 변수가 합성 분말의 크기에 미치는 영향은 주석산화물(SnO₂) 합성의 경우에 자

세히 연구된 바 있다.⁸⁾ 증발조의 온도(T_{ev})가 높을수록, 같은 증발 온도에서는 챔버 내 불활성 가스(He)의 압력(P_{He})이 높아질수록 생성된 분말 입자의 크기는 커진다. 실제 증발시 관찰된 대류 거동 및 유한차분법에 의한 대류 해석에 의하면 증발조의 온도가 높아지면 대류의 크기가 커지고 증발조의 온도가 일정한 조건에서 챔버 내 가스압력이 증가하면 대류의 크기는 작아진다. 따라서 참고문헌[8]의 결과는 증발속도(대류 내 증기입자 농도)가 높아질수록, 증기입자간 거리가 작아질수록 증기입자간 충돌 횟수가 증가하며 이에 따라 생성 입자의 크기가 증가하는 것을 보여준다.

(2) 화학적 방법에 의한 나노분말소재의 합성

화학반응을 이용하여 나노분말을 합성하는 방법 자체는 오래 전부터 다양하게 이용되어 왔다. 화학반응에 수반되는 에너지를 활용할 수 있으므로 적은 양의 에너지 투입으로 합성이 가능하며 합성반응의 속도가 빠르고 균일한 반응제어가 가능하다는 장점이 있다. 합성방법은 화학반응을 일으킬 수 있는 환경에 따라 고상반응,¹³⁻¹⁷⁾ 액상반응,²⁰⁻³²⁾ 기상반응³³⁻³⁹⁾으로 구분된다.

고상반응은 고상-고상간 화학반응을 이용하는 경우로 기계적 합금화법 또는 고에너지 반응 분쇄(high energy reaction milling)를 이용하여 나노크기를 갖는 금속간화합물(NiAl, TiAl 등) 또는 탄화물(TiC, SiC, VC 등), 질화물(Si₃N₄) 분말을 제조하는 방법이다. 고상반응은 진전속도가 느리기 때문에 고상간 접촉면적이 넓어야 하고 외부로부터 에너지 공급을 필요로 한다. 물론 모든 경우에 고상반응을 이용할 수 있는 것은 아니고 반응 엔탈피 변화가 심한 경우에 쉽게 활용할 수 있다.

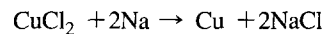
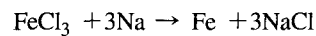
액상 중에서의 반응을 이용하는 액상반응법은 세라믹 원료 분말의 합성법으로 가장 폭넓게 이용되고 있는 방법이다. 액상의 원료를 사용하는 공침법(coprecipitation), 솔-젤법(sol-gel), 수열법(hydrothermal)이 가장 대표적으로 활용되고 있는 방법이다. 최근에는 非水系(nonaqueous system)의 액상매체를 이용하는 'glycol process' 등 새로운 방법들이 제안되고 있다. 액상반응법은 다른 합성법에 비해 반응의 관찰 및 제어가 용이하다는 장점이 있다.

기상반응법은 한 가지 이상의 기체물질을 원료로 사용하여 분말을 합성하는 방법으로 액상반응법 다

음으로 많이 활용되어 왔고 현재 가장 많이 연구되고 있는 방법이다. 가장 대표적인 방법이 에어로졸법(aerosol process)이다. 기체-기체간의 반응 또는 액적을 기체와 반응시켜 에어로졸 입자가 형성되게 하는 방법이다. 주된 반응이 화염을 동반하는 연소반응이므로 연소합성법(combustion synthesis) 또는 화염합성법(flame synthesis)이라고 한다. 반응에 필요한 에너지로는 자체 발열반응을 이용하거나 연료의 연소열을 이용한다.

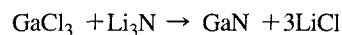
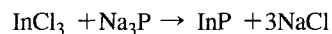
(3) 기타의 합성방법

위에서 제시된 방법 이외에도 다양한 방법들이 활용될 수 있다. 그 중의 하나가 표 1에서 마지막으로 제시된 기계화학적 방법(mechanochemical methods)이다.^{40,41)} 금속염화물(FeCl₃, CuCl₂ 등)을 활성이 강한 알칼리금속, 예를 들면 금속나트륨(Na)과 섞어서 분쇄하면 나트륨이온이 금속이온을 치환하여 소금(NaCl)을 형성하고 금속분말을 남기는 반응이 일어난다.



이때 형성된 소금은 금속입자를 둘러싸서 산화되지 않도록 보호하는 역할을 하며 필요에 따라 제거될 수 있다.

표 1에 제시된 방법 이외에도 나노분말을 만드는 방법은 매우 다양하다. SiC 혹은 Si₃N₄ 등의 합성에 쓰이는 레이저합성법(laser synthesis)이 있다.^{42,43)} 기계화학적 방법과 유사한 solvothermal 합성법도 보고되었는데, 기계화학적 방법과의 차이점은 고상에서 분쇄하는 것이 아니라 화합물을 녹이는 벤젠과 같은 용매를 사용하여 다음과 같은 치환반응을 유도한다는 점이다.⁴⁴⁾



위에서 열거한 여러 방법 이외에도 다양한 방법들이 제시되고 있지만 모두 열거할 필요는 없다. 제시된 방법들 중에도 경제성을 갖추기 곤란한 방법들이 많고 아직까지는 알려지지 않았지만 경제적인 방법들이 개발될 여지가 충분하기 때문이다. 나노분말의

합성에서 가장 중요한 것은 기존분말의 특성과 구별되는 특이한 물성을 갖도록 하는 것이다. 물론 특징적인 물성과 함께 경제성을 갖추는 것도 매우 중요하다. 아직까지는 몇몇 종류의 나노분말을 제외하면 물성 자체에 관심이 있기 때문에 합성방법의 경제성에 대한 고려가 미약하지만 본격적인 응용단계에 접어들면 합성법의 경제성이 가장 중요한 고려대상이 될 것이다.

3. 금속 나노분말소재의 합성

표 1에서도 알 수 있는 바와 같이 나노분말소재를 합성하는 대부분의 방법들은 세라믹 분말을 합성하는 것에 관한 것이다. 이는 금속 나노분말을 합성하는 것이 용이하지 않다는 것을 의미하는 것이며 근본적으로는 앞서 얘기한 것처럼 금속 나노분말의 강한 활성에 원인이 있다. 여기서는 보고된 금속 나노분말의 제조방법들 중에서 가능성이 커 보이는 몇 가지 방법에 대하여 상술하고자 한다. 단, 금속 나노분말(1차입자 기준)을 제조하는 가장 일반적인 방법에 해당하는 기계적 합금화법(또는 고에너지 분쇄법)에 대해서는 여러 문헌 및 소개 자료에서 다양하고 상세하게 다루고 있기 때문에 본고에서는 생략한다.

(1) 아크방전법(arc-discharge method)

이 방법의 핵심은 형성된 금속 나노분말이 산화되지 않도록 분말표면을 탄소(혹연) 막으로 코팅하는 것이다. 합성장치 핵심부의 개략적인 구조는 그림 1과 같다. 먼저 텅스텐 아크 장치 속에 나노분말로 만들고자 하는 재료를 담은 흑연도가니를 넣는다. 400 토르(torr)의 헬륨가스 분위기 중에서 20-21 V, 130 A

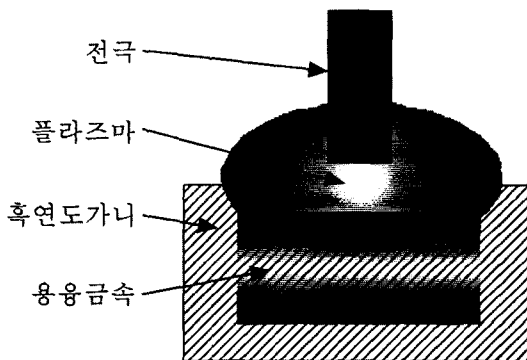


Fig. 1. Schematic illustration of arc-discharge method.

정도의 전력을 투입하면 텅스텐 전극과 흑연 도가니 사이에 아크가 발생하면서 플라즈마가 도가니 주위를 둘러싸게 된다. 아크 플라즈마의 고열에 의해 금속증기가 형성되고 이때 흑연도 동시에 증발하게 된다. 니켈을 흑연도가니에 넣은 경우 형성되는 니켈입자 표면에 증발했던 탄소가 증착되어 보호막을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 니켈, 코발트, 철 등의 금속 나노분말은 대기 중에서도 산화되지 않고 안정하게 취급할 수 있다.

(2) 가스증발법 혹은 진공증발법

이 방법은 세라믹 분말합성에 쓰이는 방법과 근본적으로는 같은 방법이다(표 1). 가스증발법의 경우 증발된 금속 나노분말이 산화되는 것을 방지하기 위하여 산화분위기 대신에 헬륨 혹은 알곤 가스와 같은 불활성가스를 사용하는 것이 차이점이다. 가스 혹은 진공 중에서 증발시켜 형성된 금속 나노분말은 매우 활성이 강하여 곧바로 대기 중에서 취급할 경우 폭발적으로 산화된다. 따라서 형성된 금속 나노분말을 안정화시킬 필요가 있다. 이를 위하여 분말이 합성된 챔버 내에 일정한 분압의 산소가스를 불어넣어 분말 표면만을 선택적으로 산화시켜 산화물로 덮이게 한다. 이때 형성된 산화물 막이 산소의 확산을 막아 더 이상의 산화를 억제할 수 있을 경우에만 이 방법을 이용할 수 있다.

금속 나노분말의 산화를 막기 위한 다른 방법으로는 산화에 수반되는 열역학적인 관계를 이용하여 산화를 막는 방법이 있다. Si-M(M은 Cu, Ag 등)의 합금분말을 만든 후 대기 중 혹은 낮은 산소 압력 하에서 안정화처리하면 Si 성분의 선택적인 산화로 표면이 SiO₂로 덮인 분말이 얻어진다. 이때의 SiO₂ 막은 치밀하기 때문에 산소의 확산을 차단하므로 내부의 금속(Cu 혹은 Ag) 성분의 산화를 방지한다.

(3) 기타 합성방법

위에서 열거한 방법들 외에도 금속 나노분말을 제조하기 위하여 제안된 방법들은 대단히 많다. 기계화학적 방법에 관해서는 앞 절에서 간단히 설명한 바 있다. 표 1에 제시된 금속 나노분말을 만드는 방법 중 설명되지 않은 것으로 스퍼터링법(sputtering)과 냉동분쇄법(cryomilling)이 있다. 스퍼터링법에서는 통상의 코팅에 사용되는 압력보다는 높은 압력을 사용한다 (대략 1~30 Pa의 압력을 사용한다(high-pressure DC magnetron sputtering)). 형성되는 입자

는 전극으로부터 직접 회수¹¹⁾하거나 유막(running liquid)에 달라붙게 하는 방법¹⁰⁾으로 회수한다. 냉동 분쇄법은 통상의 분쇄에서 사용되는 액체 매체 대신에 액체질소를 매체로 하여 분말을 분쇄하는 방법이다. 분쇄 중 분말 내에 저장되는 변형에너지의 양이 대단히 커서 고온에서 열처리 시 상당한 입자미세화 효과를 가져온다. 또 다른 방법으로는 유기금속화합물을 분해하여 단체금속 나노분말 또는 유심구조의 복합금속 나노분말을 제조할 수도 있다. 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 등 귀금속 나노분말 제조에 활용될 수 있다.

4. 나노분말소재의 특성

나노분말의 특성은 일반적으로 분말입자의 미세화에 따른 표면적 증가에 의한 표면효과에 의한 것과 기존의 마이크론 분말에서는 관찰되지 않으나 분말 크기가 나노화되면서 새롭게 나타나는 특성들로 나누어서 생각해 볼 수 있다.

나노분말이 갖는 표면특성, 예를 들면 개선된 촉매능, 이물질의 흡착능, 강한 응집력, 모세관응축(capillary condensation) 등은 분말입자의 미세화에 따른 증대된 표면효과(surface effect)에 기인하는 특성들이다. 반면에 분말 크기가 나노화됨에 따라 체적 특성(bulk properties)도 크게 달라진다. 입자크기의 나노화에 따른 밴드갭(band gap)의 변화, 강자성체의 상자성화(혹은 약자성화), 준안정상의 출현 등의 변화는 체적특성의 변화에 기인하는 것이다. 또 자성재료의 경우 분말크기가 대단히 작아지면 체적에 비례하는 비등방성 에너지(anisotropy energy)가 거의 물질의 열에너지(kT)의 크기와 비슷해지고 분말입자의 자기모멘트가 마치 상자성체에서 하나의 스핀처럼 열적으로 흐트러진다(초상자성).

나노분말의 특성은 기존의 마이크론크기 분말에 비하여 차이가 많지만 이를 체계적으로 정리할 단계는 아직 아니다. 현재는 나노분말의 물성보다는 물성측

정이 용이한 체적 나노소재의 물성에 대한 자료가 많고 이로부터 나노분말소재의 특성을 유추해 볼 수 있다(체적 나노소재의 전반적인 물성에 대해서는 참고 문헌[45-50]를 참고하기 바람). 여기서는 나노분말소재로 이용될 수 있는 몇 가지 경우에 있어서 나타나는 특성 몇 가지를 소개하고자 한다.

첫째는 고분자 재료 등의 기지에 분산시켜 기록재료 등으로 사용되는 자성분말의 경우이다. 흑연으로 표면코팅된 나노니켈분말(Ni)의 자성 특성을 보면 표 2와 같다.²²⁾ 결정립의 크기가 작아지면 포화자기값(M_s), 잔류자기값(M_r), 보자력(H_c) 모두 감소하는 것을 알 수 있다.

둘째는 광학적으로 투명한 소재 내부에 분산시키거나 표면에 부착(코팅)시켜 사용하는 광학적 응용에 관한 것이다. 발광소재로 사용되는 CdS의 경우, 분말입자의 크기가 작아짐에 따라 청색천이(blue shift)가 관찰되었으며,¹²⁾ CdSe의 경우에는 현저한 청색천이가 관찰되었다(양자크기 효과(quantum size effect)).⁵¹⁾ 그러나 Tb_2O_3 의 경우에는 나노크기 분말에서 청색천이는 관찰되지 않았다.⁵²⁾ Tb_2O_3 의 경우, 4.2 nm 크기의 분말에서 강한 녹색 발광(luminescence)이 관찰되었으며 양자효율이 37%에 달하는 것으로 보고되었다.

자기적, 광학적 성질 이외에도 전기적 성질 또한 달라지는데 TiO_2 의 경우 50 nm TiO_2 는 500°C에서 마이크론 TiO_2 가 850°C에서 나타내는 전도도를 나타낸다.⁵³⁾ 한편 나노크기 분말의 경우 궁극적으로는 현재의 세라믹 분말을 이용하는 공정에서 처럼 액상 매질(매체)에 분산시켜 여러 형태로 가공하는 방법이 개발되어야 할 것이다. 나노크기의 ZrO_2 분말에서 흡착/유변학/충진 거동을 관찰한 바에 따르면 나노분말의 체적에 대한 표면흡착층의 체적 비가 마이크론 분말에 비하여 상대적으로 커서 유효 고상분율(effective solid loading)이 실제 고상분율보다 대단히 크게 나타나며, 혼합체의 유변학적인 거동이 고상분율 20%까지는 지수함수적으로 잘 나타났다.⁵⁴⁾ 이는 나노분

Table 2. Comparison of saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_r), and coercivity (H_c) in encapsulated nanocrystalline and bulk Ni²²⁾.

	T (K)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	d (size)
Graphitically encapsulated Ni nanocrystals	300	43.7 ± 4.0	0.86 ± 0.08	15	18.2 ± 9.2 nm
Bulk Ni	300	55	2.7	100	2-3 μm

말을 이용한 성형공정이 마이크론 크기의 분말에서와 는 판이하게 다르다는 것을 보여주는 것이다.

나노분말소재의 물성에서 중요하게 다루어야 할 부분은 입자크기의 감소에 따라 증가하는 표면효과 (surface effect)의 기여 부분이다. 분말입자의 크기가 나노미터 수준으로 작아지면 모세관 효과(capillarity effect)에 의하여 부가되는 압력의 영향을 추가로 받게 된다. 압력은 물질의 상태(相)를 결정하는 열역학 인자 중의 하나이다. 이와 같이 모세관력에 의하여 부가되는 추가 압력의 영향으로 많은 종류의 나노분말은 마이크론 분말과는 다른 相(準安定相(metastable phase))을 갖는 경우가 많다⁵⁵⁻⁵⁸⁾. 표 3은 나노크기의 알루미늄(Al_2O_3), 산화티타늄(TiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화하프늄(HfO_2) 분말에서 나타나는 준안정상을 안정상과 비교하여 정리한 것이다.

알루미늄(Al_2O_3), 산화티타늄(TiO_2)의 경우는 준안정상이 안정상보다 낮은 밀도를 갖는다. 즉 원자충진 면에서 준안정상이 안정상보다 성긴 구조를 갖는다. 반면에 산화지르코늄(ZrO_2), 산화하프늄(HfO_2)의 경우는 준안정상의 밀도가 안정상의 밀도보다 높다. 따라서 나노분말에서 나타나는 준안정상은 밀도면에서 일정한 규칙을 만족하지 않는다. 한편 준안정상의 밀도가 안정상보다 높은 경우에는 이러한 준안정상이 나타나는 임계입자 크기가 실험적으로 보고되어 있다(산화지르코늄(ZrO_2)의 경우 30 nm, 산화하프늄(HfO_2)의 경우 7.5 nm).

나노분말에서 나타나는 준안정상들은 나노분말 성형체를 소결할 때 열적 활성화 과정에 의해서나 소결 중 발생하는 결정립 성장에 의해서 결정립의 크기가 임계크기보다 커질 경우 안정상으로 변태한다.⁵⁹⁻⁶¹⁾ 준안정상 → 안정상의 변태는 부피변화를 수반한다. 부피감소의 경우(알루미늄(Al_2O_3), 산화티타늄(TiO_2))

는 소결 시의 치밀화과정과는 정반대의 과정이므로 치밀화에 방해요인이 된다. 반면에 부피증가의 경우(산화지르코늄(ZrO_2), 산화하프늄(HfO_2))는 기공소멸에 도움을 주는 측면도 있지만 치밀화 시 성형체가 급작스런 부피팽창으로 파괴될 우려가 있다. 표면효과에 따른 준안정상의 출현은 재료 자체의 물성이기 때문에 이를 피하는 것은 매우 제한적이다. 지금까지 보고된 결과로부터 불순물(혹은 첨가물)의 종류 및 함량을 조절하여 나노분말 합성 시에 분말을 구성하는 相을 제어할 수 있는 가능성을 발견할 수 있다. 따라서 치밀화공정을 제어 가능하게 하기 위해서는 나노분말 합성 시에 물성에 크게 영향을 미치지 않는 불순물을 첨가하여 안전상의 분말이 얻어지도록 하는 것이 바람직하다.

5. 나노분말소재의 응용

나노분말소재는 종류가 다양한 만큼 응용범위도 대단히 넓다. 분말을 이용하는 형태에 따라 분말 자체로 활용되는 경우; 금속, 세라믹, 고분자 기지에 분산시켜 사용하는 경우; 소재표면에 코팅하여 사용하는 경우; 벌크 형태로 사용하는 경우로 나누어 볼 수 있다. 표 4는 이용 형태별로 분류한 나노분말소재의 응용분야 및 해당소재를 나타낸 것이다. 여러 응용 사례들 중에서 중요한 것들에 대하여 간단히 설명하고자 한다.

분말형태(powder type)로 사용하는 경우의 대표적인 예는 연마제(abrasive)이다. 기존의 마이크론 크기 연마제를 사용했을 경우와 비교하면 더욱 정밀한 연마효과를 낼 수 있다. 광학부품을 나노연마제로 연마함으로써 표면산란을 현저히 줄일 수 있어서 광부품 표면의 가공에 쓰인다. 나노분말 연마제의 가장 대표

Table 3. Appearance of metastable phases in the nano-powders and critical particle diameter for formation of the metastable phases.

Material	Density(g/cm^3) & Phase		Volume shrinkage (%)	Critical particle diameter (nm)
	Metastable phase	Stable phase		
Al_2O_3	3.67 (Gamma)	3.99 (Alpha)	- 8	?
TiO_2	3.83 (Anatase)	4.24 (Rutile)	- 10	?
ZrO_2	6.27 (Tetragonal)	5.56 Monoclinic)	+ 13	30
HfO_2	10.01 (Tetragonal) (Cubic)*	9.61 (Monoclinic)	+ 4	7.5

*Very sensitive to the presence of impurities

Table 4. Application fields of nano-powders.

Type	Applications	Materials
Powder	Abrasive(General abrasives, chemical mechanical planarization(CMP), optical polishing)	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CeO ₂ , Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ , SnO ₂
	Flocculant	Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
	Antisettling reagents	SiO ₂
	Automobile air bag propellant	Fe ₂ O ₃
Dispersion	Filler Rubbers, plastics, ceramics, metals	C, SiO ₂ , TiO ₂ , SiC, Y ₂ O ₃ , zeolite, clay
	Magnetic Ferrofluids	Fe ₂ O ₃
	Electronic Semiconductor	CdS, PbS, CdSe, Si-CdSe
Coating	Cosmetics Sunscreen, moisturizer, lipstick, foundation,	Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZnO
	Pigment General, automotive, paste	Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , mica, Ag, Pd
	Catalyst General, redox, photocatalytic, synthesis(H ₂ /NH ₃ /Ethanol)	TiO ₂ , SnO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , Pd, Pt, Cu, Ni
	Electromagnetic Microwave absorbing, radar absorbing, UV protecting	Fe ₂ O ₃ , cermets, TiO ₂ , ZnO
	Magnetic High-density recording, color imaging, high-energy product permanent magnet, high sensitivity read head	Fe ₂ O ₃ coated with Co or CoFe, Nd-Fe-B, Cu/Co alloys
	Optical Display(CRT & Panel), optical switch, fluorescent, data storage, reflectors for incandescent lamps	ZnO, TiO ₂ , Tb ₂ O ₃ , NiAl oxide cermets, chalcogenide semiconductors
	Mechanical Wear-resistant, powder coating	NiAl oxide cermets, ZnO
	Chemical Corrosion-resistant	NbAl oxide cermets
	Heat-resistant Thermal barrier coating, fire retardng	ZrO ₂ , ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , SnO ₂ , Sb ₂ O ₃
	Biological Antifungicide	ZnO
Bulk	Porous bulks Sensors, filters, templates	SnO ₂ , TiO ₂ , ZnO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂
	Dense bulks Net shaped ceramic parts, cutting tools, electronic parts	ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZnO, InSnO ₂ , BaTiO ₃

적인 적용예는 최근 반도체 제조공정의 가장 핵심공정으로 자리잡은 CMP(화학기계적 평탄화, chemical mechanical planarization) 공정이다. 반도체는 계속되는 고집적화의 필요성에 따라 점차 다층화되어 가고 있다. 반도체 구조가 다층화됨에 따라 층 수 만큼의 코팅과 식각(etching) 공정이 반복될수록 표면의 거칠기는 증가한다. 표면거칠기가 어느 이상이 되면 패턴 형성을 위한 광학적 노출에 필요한 초점거리 한계를 벗어나게 된다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 거칠어진 표면을 평탄화하는 작업이 CMP 공정이다. 패턴이 형성된 반도체 표면에는 특성이 다른 여러 가지 물질이 노출되어 있으므로 단순한 연마기능만으로는 전체적인 평탄화(global planarization)를 달성할 수 없다. 따라서 선택적 표면연마를 위해 화학적 연마기능이 추가되어야 한다. 따라서 CMP 공정에는 SiO₂, CeO₂, MnO₂, Fe₂O₃ 등 매우 다양한 분말들이 단독 혹은 복합으로 다양한 목적을 위해 사용되고

있다. 표 5는 Dataquest 사가 제시한 CMP 시장 동향자료이다. 2000년 혹은 2001년에 최고점에 이른 후 시장감소를 보이는 산화물 절연체(oxide dielectric)용 및 텅스텐용 CMP를 제외한 나머지 분야의 CMP 시장 규모는 급격하게 팽창해서 2004년에는 전체 CMP 시장 규모가 19억불에 이를 전망이다.

현재 나노분말의 가장 일반적인 이용형태는 분산 형태(dispersion type)이다. 고무나 플라스틱 중에 탄소(C), SiO₂, TiO₂ 등의 나노분말을 분산시켜 강도나 투명도, 색깔을 변화시킨다. 진공을 위한 밀봉에 쓰이는 자성유체(magnetic fluid)는 얇은 SiO₂ 분말로 코팅된 Fe₂O₃ 나노분말의 분산체이다. 그 다음으로 많이 활용되고 있는 분야는 화장품 분야이다. 화장품으로 가장 많이 활용되는 소재는 자외선 차단에 쓰이는 TiO₂(anatase 相) 분말이다. 한편 분산체를 잘 이용하면 소재의 표면을 효과적으로 코팅할 수 있으므로 매우 다양한 응용이 가능하다. 각종 도료는 물

Table 5. CMP 시장동향 (Dataquest(1999), 단위 : 백만원).

CMP application	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Oxide dielectric	360	411	455	441	392	328	267
Low K dielectric	-	16	41	171	235	311	362
STI	25	48	83	128	157	173	171
Passivation layer	13	24	41	71	94	121	133
Polysilicon	6	24	52	99	110	121	152
Tungsten	215	234	258	298	282	276	248
Dual damascene	13	48	103	213	298	397	571
Total	632	806	1,033	1,421	1,567	1,727	1,904

른 촉매, 전자기과 흡수 코팅, 자외선 차단 코팅, 자기기록용 코팅, 광학 코팅, 내마모새식새열 코팅, 항공 코팅 등 응용에는 무수히 많다.

아직까지 나노분말을 소결하여 치밀화시킨 벌크(bulk) 형태로 사용하는 경우는 많지 않다. 나노결정립 크기를 유지하면서 완전치밀화를 달성하는 것이 용이하지 않기 때문이다. 완전치밀화를 필요로 하지 않는 센서, 필터, 촉매용 담체 등 다공질 소재로는 이미 여러 분야에서 사용되고 있다. 고기능성 센서, 각종 환경산업용 필터 등의 분야에서 다공질 소재의 수요가 빠른 속도로 증가하고 있어서 나노분말을 이용한 다공질체의 응용이 확대될 전망이다. 나노분말의 특성부분에서 설명하였듯이 나노분말 성형체의 완전치밀화는 아직까지 쉽지 않으므로 세라믹 소재의 상온 초소성 등 많은 가능성이 부분적인 실험 결과와 함께 제시되고 있을 뿐 본격적인 응용 사례는 거의 보고되지 않고 있다.

6. 맺음말

나노분말소재는 나노소재 중 연구개발이 가장 활발한 분야이다. 일본은 1981~1986년 사이에 ERATO (Exploratory Research for Advanced Technology Program)의 하나로 초미세분말 연구(Ultra-Fine Particle Research)를 수행한 바 있다. 미국의 국립과학재단(NSF)가 나노분말의 상업적 생산기술 개발을 목적으로 한 초미세분말 공학(Ultrafine Particle Engineering)을 지원하였다. 2002년부터 본격화되는 국내의 나노기술 개발에 있어서도 나노소재의 비중이 크며 그 중에서도 나노분말과 관련된 과제가 많은 편이다.

나노분말소재의 경우 상업화도 많이 진전되어 미국의 경우 Nanophase Technologies Corporation, Nanotechnologies 등의 벤처기업들이 성장하고 있으며 우리 나라에서도 석경 AT, 나노신소재(ANP) 등 다수의 벤처기업들이 설립되어 있다. 몇몇 회사를 제외하고는 아직까지 상품화에 성공하지 못한 상태로써 전체적으로는 시장 진입단계로 보아야 할 것이다. 나노분말이 많은 기능성에도 불구하고 아직까지 크게 성공하지 못하고 있는 이유는 첫째로 경제적인 생산기술이 부족하기 때문이며, 둘째로 나노분말을 활용하는데 필요한 활용기술(주로 공정기술)의 미개발을 들 수 있다. 나노분말의 상업화를 가로막고 있는 기술적 장애들은 가까운 장래에 차례로 극복될 전망이다.

나노소재는 분말 자체로서 뿐만 아니라 다양한 활용 가능성을 갖고 있어서 기술전망은 대단히 밝다고 할 수 있다. 몇몇의 업체이긴 하지만 상업화에 성공하는 기업들이 나타나고 있으며 향후 상업화에 성공하는 기업들은 급격하게 늘어날 것이다. 나노분말소재의 개발은 나노분말에서 끝나지 않는다. 후속되는 나노소재 공정개발에 직접 영향을 미치는 기초소재로서의 성격이 강하기 때문에 개발이 매우 중요한 분야이다. 따라서 다양한 분야의 많은 전문가들이 나노분말과 관련된 기술개발에 관심을 가질 필요가 있으며 나노기술이 그렇듯이 학제간 융합연구의 특성을 충족시킬 수 있는 협력연구체제의 구축이 필요하다.

참고문헌

1. 주응용: 대한금속학회지, **36** (1998) 1945.
2. R. W. Siegel: MRS Bull., **15** (1990) 60.

3. H. Hahn, J. A. Easterman and R. W. Siegel: *Ceramic Trans.*, **1B** (1988) 1115.
4. Lu Ting and R. Gronsky: *J. Mater. Res.*, **3** (1988) 1367
5. H. Hahn and R. S. Averback; *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 1113.
6. J. A. Easterman, Y. X. Liao, A. Narayanasamy and R. W. Siegel: *Mater. Res. Soc. Symp.*, **155** (1989) 255.
7. G. Skandan, H. Hahn and J. C. Parker: *Scripta Metall. Mater.*, **25** (1991) 2389.
8. 안재평, 박종구, 허무영: *대한금속학회지*, **34** (1996) 877.
9. J. P. Ahn, J. K. Park, B. K. Kim and M. Y. Huh: *Metals & Mater.*, **3** (1999) 188.
10. M. Wagner, B. S. Murty and B. G. Ther: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **457** (1997) 149.
11. M. Yeadon, J. C. Yang, M. Ghaly, D. L. Olinick, R. S. Averback and J. M. Gibson: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **457** (1997) 219.
12. A. Fernandez, E. P. Reddy, T. C. Rojas and J. C. Sanchez-Lopez: *Vacuum*, **52** (1999) 83.
13. A. Reza Yavari: *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995) 228.
14. C. Moelle, C. Schmidt, K. Muller and H. Fecht: *Synthesis and processing of nanocrystalline powder*(Edited by D. L. Bourell), A Publication of TMS, (1996) 121.
15. C. Suryanarayana, G. E. Korth, F. H. Froes and J. Hebeisen: *Synthesis and processing of nanocrystalline powder*(Edited by D.L. Bourell), A Publication of TMS, (1996) 133.
16. A. Calka, A. P. Radlinski, R. A. Shanks and A. P. Pogany: *J. Mater. Sci. Lett.*, **10** (1991) 734.
17. L. L. Ye and M. X. Quan: *Nanostruct. Mater.*, **5** (1995) 2.
18. M. L. Lan, B. Huang, R. J. Perez, S. R. Nutt and E. J. Lavernia: *Mater. Res. Soc. Symp.*, **155** (1989) 143.
19. R. J. Perez, B. Huang, A. A. Sharif and E. J. Lavernia: *Synthesis and processing of nanocrystalline powder* (Edited by D. L. Bourell), A Publication of TMS, (1996) 273.
20. M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) L280.
21. J. J. Host and V. P. Dravid: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **457** (1997) 225.
22. J. H. Huang, V. P. Dravid, M. H. Teng, J. J. Host, B. R. Elliott, D. L. Johnson and T. O. Mason: *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 1076.
23. Y. Champion and J. Bigot: *Nanostruct. Mater.*, **10** (1998) 1097.
24. J. -D. Lin and J. -G. Duh: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 92.
25. B. Fegley, P. White and H. Bowen: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (1985) 1115.
26. W. F. M. Grrotzvert, A. J. A. Winubst, G. S. A. M. Theunissen and A. J. Burggraaf: *J. Mater. Sic.*, **25** (1990) 3449.
27. X. Ding, Z. Qi and Y. He: *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** (1995) 21.
28. J. Cuo and D. L. Bourell: *Synthesis and processing of nanocrystalline powder*(Edited by D. L. Bourell), A Publication of TMS, p.237 (1996).
29. T. Sato, K. Dosaka, T. Yoshioka and A. Okuwaki: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 552.
30. F. Dogan, S. O'Rourke, M. Qian and M. Sarikaya: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **457** (1997) 69.
31. K. Mazdyasni, C. Linch and J. Smith: *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965) 372.
32. S. Samaguchi, K. Toda and K. Niihara: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 1142.
33. S. Vemury, S. E. Pratsinis and L. Kibbery: *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 1031.
34. T. Fukui, T. Oobuchi, Y. Ikuhara, S. Ohara and K. Kodera: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 261.
35. J. Hyeon-Lee, G. Beaucage and S. E. Pratsinis: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **520** (1998) 115.
36. B. Xia, H. Huang and Y. Xie: *Mater. Sci. Eng.*, **B57** (1999) 150.
37. R.W. Siegel, D. Matson, S. M. Logiudice, A. Thomas and J. H. Dabaghian: *Adv. Mater. Proc.*, **146** (1994) 25.
38. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S. C. Panforth and B. H. Kear: *Nanostruct. Mater.*, **4** (1994) 345; *ibid*, **4** (1994) 507.
39. G. Skandan, N. Glunac, Y. Chen, J. J. Lin, R. Rittman and B. H. Kear: *Mater. Res. Soc. Symp.*, **155** (1989) 81.
40. J. Ding, W.F. Miao, T. Tsuzuki, P. G. McCormick and R. Street: *Synthesis and processing of nanocrystalline powder*(Edited by D. L. Bourell), A Publication of TMS, (1996) 69.
41. T. Tsuzuki, E. Pirault and P. G. McCormick: *Nanostruct. Mater.*, **11** (1999) 125.
42. W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. Hasserty and R. Marra: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (1982) 324.
43. S. C. Danforth: *Nanostruct. Mater.*, **1** (1992) 197.
44. Y. Qian: *Adv. Mater.*, **11** (1999) 1101.
45. H. Gleiter: *Prog. Mater. Sci.*, **33** (1989) 223.
46. H. Gleiter: *Nanostruct. Mater.*, **1** (1992) 1.
47. H. Gleiter: *Adv. Mater.*, **4** (1992) 474.
48. C. Suryanarayana and F. H. Froes: *Metall. Trans.*, **23A** (1992) 1071.
49. 장혁: *대한금속학회지*, **5** (1992) 425.
50. R. W. Siegel et al.(Ed.): *Nanostructured science and technology* (R&D status and trends in nanoparticles, nanostructured materials, and nanodevices), Chapter 6, International Technology Research Institute, World Technology (WTEC) Division, Publication Review Copy (1998).

51. A. P. Alivisatos: MRS Bull., August (1995) 23.
52. G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson and J. L. Hutchison: J. Phys. Chem. Solids, **60** (1999) 503.
53. C. Demetry and X. Shi: Solid State Ionic, **118** (1999) 271.
54. D. M. Liu: Ceram. Int., **25** (1999) 107].
55. R. C. Garvie: J. Phys. Chem., **69** (1965) 1238.
56. R. C. Garvie: J. Phys. Chem., **82** (1978) 218.
57. Y. Ishitobi, M. Shimada and M. Koizumi: Ceram. Bull., **59** (1980) 1208.
58. G. Skandan, C. M. Foster, H. Prase, M. N. Ali, J. C. Parker and H. Hahn: Nanostruct. Mater., **1** (1992) 313.
59. H. S. Maiti, K. V. G. K. Gokhale and E. C. Subbarao: J. Am. Ceram. Soc., **55** (1972) 317.
60. T. Mitsuhashi and Y. Fujiki: J. Am. Ceram. Soc., **56** (1973) 493.
61. T. C. Chou and T. G. Nieh: J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991) 2270 .
62. J. P. Ahn, J. K. Park and G. Kim: Nanostruct. Mater., **10** (1998) 1087.
63. J. P. Ahn, J. K. Park and H. W. Lee: Nanostruct. Mater., **11** (1999) 133.