



졸·겔법에 의한 세라믹 나노분체의 합성 및 응용 어디까지 왔나?

이 상 훈
 대한광업진흥공사
 powlee@kores.or.kr

1. 서 론

산업 기술의 발달과 함께 각종 재료의 성질을 개선하고자 하는 연구가 끊임없이 계속 되고 있으며 이에 따라 기존의 재료가 갖지 못하는 우수한 기능성 재료들이 개발되고 있다. 전통적으로 세라믹스는 분쇄나 정제하는 것으로 충분한 기능을 발휘하였지만, 고기능성의 제품으로 사용하기 위하여 고순도화 및 초미립화 된 세라믹스 제품이 요구되고 있는데 이는 입자 형태 및 입자 크기가 제어된 재료의 합성이 최종 물질의 특성에 큰 영향을 미치기 때문이다. 이에 따라 최근의 연구경향은 화학적, 물리적 방법을 통하여 입자의 크기 및 형태 제어를 100 nm 이하의 극 미세화 영역에서 행하고자 하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 이러한 극 미세화 나노기술은, 나노분말의 합성, 나노구조를 갖는 재료의 개발 및 나노소자의 제조 등으로 크게 대별될 수 있는데, 이는 단순히 크기나 규모의 극 미세화가 목적이 아니라, 이로 인해서 발현 될 수 있으리라 예측되는 독특한 특성향상과 전혀 예측하지 못했던 새로운 기능성 부여가 가져오게 될 미래의 신기술 개발에 근본적인 목적이 있는 것이다.

따라서, 본 지면을 통해 전달하고자 하는 “졸·겔법에 의한 세라믹 나노분체의 합성 및 응용 - 최근 동향”에 대한 소개에서, 나노 세라믹 분말의 크기를 단순하게 정의 내리기에는 매우 어려운 명제일 것이다. 이는 기존의 모든 세라믹스 분말이 그 종류별, 용도별 특성 발현의 기준이 제 각각의 특성적인 영역을 별도로 구축하고 있는 현실 하에서, 상기한 개발 목적을 만족할 수 있는 범위가 각각 다르기 때문인 것이다. 그러나, 일반적인 관점에서 무리하게나마 그 범위를 한정해 본다면, 기존의 벌크(bulk)재료에 비해 월등한 특성향상이 기대되거나 전혀 새로운 기능성 발현이 가능한 - μm 입자 크기를

갖는 분말들을 총칭할 수 있을 것이며, 그 중에서도 특히 100 nm 이하의 미세구조를 갖는 분말들로 정의한다면, 지금 현실에 크게 벗어나지는 않을 것이라 사료된다. 이에 따라, 본 고에서는 현재 이 분야에 종사하고 있는 세계 유수의 연구 기관들과 제조 업체들의 실제 응용 분야를 중심으로, 그 합성 방법 및 응용에 대하여 간략하게 소개하고자 한다.

2. 액상 합성법에 의한 세라믹 나노 분체(졸)의 합성 방법

일반적으로 널리 알려져 있는 세라믹스 분말 합성법은, 크게 Size Reduction Process(Break Down Process)와 Particle Growth Process(Build Up Process)로 대별할 수 있는데, 최근에는 전자의 기술범위에 mechanochemistry 영역까지도 같은 범주에서 고려하고 있으며, 후자는 다시 기상 합성법, 액상 합성법, 고상 합성법으로 분류될 수 있다. 대표적인 기상 합성법에는 증발·응축법과 기상·화학 증착법 그리고 기상 열분해 및 기상 산화·환원법 등으로 세분되어 소개되고 있으며, 액상 합성법은 침전법과 용매 증발법, 졸-겔법 및 수열 합성법 등으로 나뉘어 지고, 고상 합성법은 전형적인 세라믹스 제조 공정 개념의 열 분해법, 환원법, 고상 반응법과 용융염 합성법 등으로 분류 될 수 있다.

상기한 일반적이고 전형적인 세라믹스 분말 합성법 중에서 극 미세의 입자 크기를 갖고 초정밀 제어된 나노 세라믹스 분말의 합성법으로 현재 응용되거나 검토되고 있는 대표적인 방법은 mechanochemistry 응용법, 증발·응축법, 에어로졸법, 졸-겔법, 수열 합성법 등이 있다. 이러한 여러 가지 제조 방법들은 그 방법에 따라 최종적으로 얻고자 하는 나노세라믹스 분말의 입도 분포, 형상,

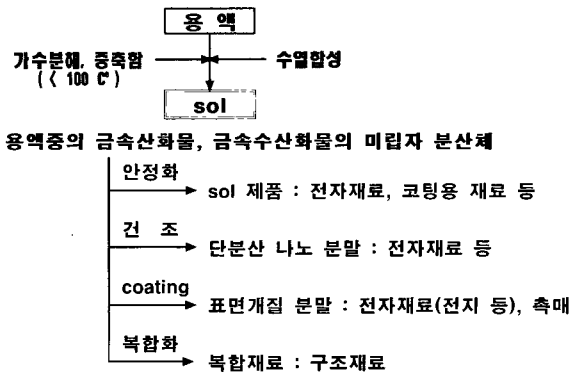


Fig. 1. 액상 합성법의 개념도. 결정상, 분산성, 비표면적 특성 등이 크게 달라지게 되

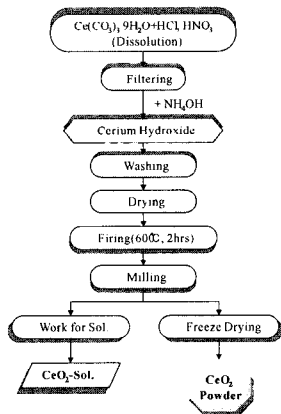


Fig. 3. 나노 Ceria(CeO₂)의 액상 합성 공정도.

고, 결과적으로 나노분말의 Rheology 특성 등의 기능성의 차이가 생기게 되며, 양산성 등에서도 각각의 장단점을 갖게 되므로, 그 어떤 방법도 단순 공정만의 합성 개념이 아닌 복합적인 공정 혼합에 의한 장단점 보완이 요구되고 있다. 한편, 응용적인 측면에서도, 수요자 측이 단분산 나노분말로 공정에 도입하거나 습식 공정에서 동일한 용매 하에서 졸 형태로 혼합하기를 원하는 경우, 각 요구 조건에 따라, 근원적인 합성 방법을 달리 할 필요도 있으며, 용도에 따라서는 여러 종류의 나노분말을 정량적으로 미리 균일하게 혼합하거나, 표면에 코팅 처리하여 공급할 필요 등이 산적해 있다.

이에 본 고에서는, 현재 통용되고 있는 가장 대표적인 나노세라믹스 분말의 합성 방법으로서, 습식 합성법인 졸-겔법을 중심으로 실제 적용 예 몇 가지를 다음에 소개하고자 한다.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7D	8B		
* 가원소의 산화물, 수산화물, 복합산화물, 금속 등의 sol과 미립자																	
중, 가원소의 금속 sol과 미립자																	
H															He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
L Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
A Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

Fig. 2. 액상 합성법에 의한 세라믹 나노 분체(졸)의 적용 가능 범위 및 대상.

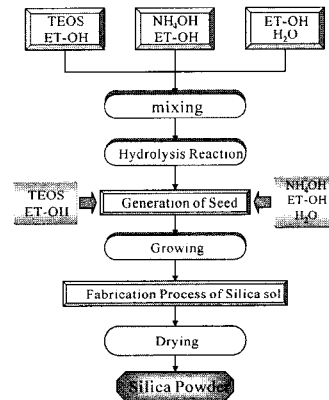


Fig. 4. 나노 SiO₂의 액상 합성 공정도.

기상 합성법은 나노 분말의 정밀제어가 용이하고 균 질한 품위를 얻을 수 있는 점등에서 큰 이점이 있으나, 제조 설비의 어려움과 제조 단가의 부담 등이 항상 문제점으로 지적되고 있는 실정이다. 또한 수요자가 특정 용매 조건의 나노 졸의 형태로 공급받기를 원할 경우도 많다는 점등에서, 액상 합성법인 졸-겔법이나 수열합성법 등이 쉽게 적용되고 있으며, 이 경우는 제조 원가가 비교적 저렴하다는 이점이 있는 반면에, 합성 졸의 균일 분산성 구현에 대한 Rheology 측면의 부속 기술 개발과 단분산 분말로의 효과적인 건조 공정 도입의 성공여부에 그 실현 가능성이 좌우된다.

다음 Fig. 1에 이러한 일반적인 액상 합성법의 개념도를 나타내고, Fig. 2에는 그 적용 범위를 주기율표 상에서 표시해 보았다. 또한, 실제로 이러한 공정에 의하여, 현재 실제로 상용 시판되고 있는 대표적인 몇 가지의 세

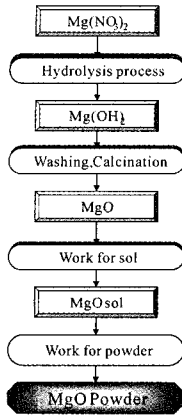


Fig. 5. 나노 MgO의 액상 합성 공정도.

라믹 나노 분체 제품들의 합성 공정을 다음 Figs. 3 ~ 6에 소개하고자 한다.

3. 액상 합성 세라믹 나노 분체(졸)의 응용

현재 일반적으로 널리 쓰여지고 있는 액상 합성 세라믹 초미립자 분말들의 주요 응용분야와 그 대표적인 bulk조성물을 종합해 보면, 다음 Fig. 7과 Table 1에 나타난 바와 같다.

3-1. 나노 세라믹 콜로이드로의 응용

한편, 최근의 전자재료 산업을 중심으로 이러한 액상 합성 세라믹 나노 초미립자 재료가 응용됨에 있어서, 실 수요자 층의 요구에 따라 가장 그 응용 범위를 넓혀가고 있는 세라믹 콜로이드로서의 응용 분야를 살펴보기로

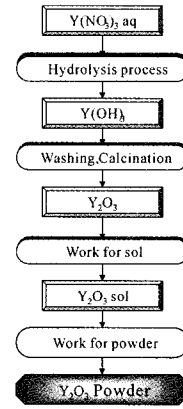


Fig. 6. 나노 Y2O3의 액상 합성 공정도.

한다.

세라믹 초미립자가 콜로이드상을 형성할 때에 그 재료의 특성을 좌우하는 기본 요소는, 다음 Fig. 8에 나타난 바와 같이, bulk조성, 입자의 크기(size), 형상 및 표면상태 등의 4가지 요소로 대별될 수 있을 것이다. 여기서, 특히 입자의 크기 및 형상 개념은 단순히 bulk조성물이 차지하는 공간 영역에 국한되지 않고, 콜로이드상에서 형성되는 표면전하의 범위까지를 모두 포함하는 3차원적 공간 영역으로 간주함이 그 특성예측에 정확한 척도가 될 것이다.

또한 이러한 기본 요소들은, 다시 입자의 크기(size)의 경우 / 입자경과 입도 분포, bulk조성의 경우 / 다공성과 결정성 및 조성, 형상의 경우 / aspect비와 형상, 표면특

Table 1. 나노세라믹 분말(졸)의 종류 및 용도

전자재료용 (MLCC용)	기타 전자재료용	구조재료 및 기타	화장품 원료
SiO ₂ ZrO ₂ Y ₂ O ₃ MgO CaCO ₃ BaCO ₃ Cr ₂ O ₃ V ₂ O ₅ MnCO ₃ WO ₃ Al ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Dy ₂ O ₃ MgTiO ₃ MoO ₃ SrO	ITO ATO BaTiO ₃ 관련 Co-blue CeO ₂ Si coated C BT coated Ni Ni coated BT (RGB계 나노형광체 분말)	(치과재료) SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -ZrO ₂ Composite (ZrO ₂ 材料) Z, 3YZ, 8YZ, 15CEZ, 25CEZ, NiO-8YZ (기타) TiO ₂ 광촉매 Concrete Glass 초신수성 졸 MAS 졸(MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂) LiCoO ₂	구상 SiO ₂ ZrO ₂ 피복 Nylon12 SiO ₂ 피복 인편상 입자 ZrO ₂ -CeO ₂ 피복 SiO ₂ SiO ₂ 피복 CeO ₂ Al(OH) ₃ 피복 mica Talc-TiO ₂ -Nylon Ag 피복 SiO ₂ di methyl silicon oil 피복 합성mica TiO ₂ 피복 SiO ₂ di methyl silicon oil과 TiO ₂ 피복 천연mica di methyl silicon oil 피복 sericite

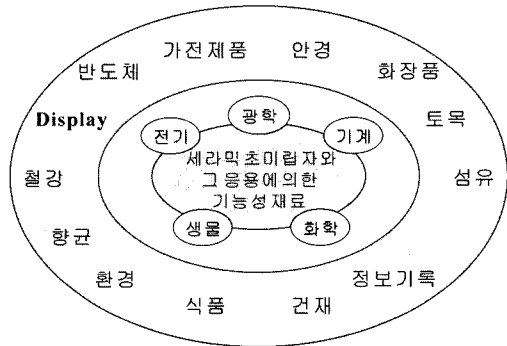


Fig. 7. 세라믹 초미립자 재료의 응용분야.

성의 경우 / OH-기의 부착 수 및 해리상수 등의 기능발현 요인들로 다시 세분되어, 다음 Table 2에 나타난 바와 같이 다양한 응용성을 보여주고 있다. 따라서, 그 응용도를 극대화시키기 위하여서는, 이러한 상세 요인들에 기초하여 각 용도에 맞는 독특한 콜로이드를 제조함이 가장 주요한 지침이 될 수 있을 것이다.

3-2. Bulk 재질의 차이에 의해 발현되는 기능의 차이

최근에 세라믹 나노 분체로 주로 응용되고 있는 몇가지 주요 조성별로 그 차이에 의한 기능 발현 특성을 정리해 보면 다음 Table 3과 같다.

3-3. 미립자 Size차이에 의한 기능과 응용

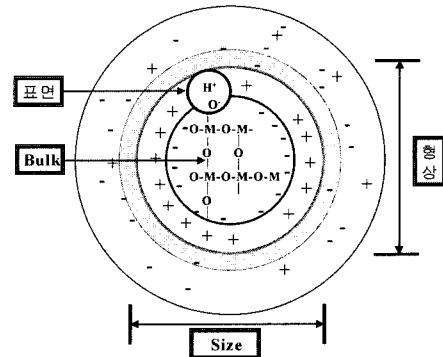


Fig. 8. 세라믹 콜로이드 입자의 특성을 좌우하는 4가지 기본 요소.

세라믹 나노 분체의 응용 시, 미립자 size의 차이에 따라 발현되는 각 기능과 그 응용분야는 비단 콜로이드 분산액 상태뿐만 아니라 분말형태나 코팅 도료로서도 매우 주요한 인자로 작용한다. 그러나, 현재 나노 소재로서의 영역 특히, 10 nm이하의 영역에서는, 전술한 건조 및 도료화 기술의 불확실성 등의 이유로, 아직은 콜로이드 분산액으로서의 응용이 주를 이루고 있는 실정이다.

이러한 현황에 대한 정확한 이해를 돕기 위하여, 최근까지도 그 응용범위를 가장 폭넓게 차지하고 있는 SiO₂ 소재의 각 size별 응용 예를 다음 Table 4에 도표로 나타내 본다.

Table 2. 세라믹 콜로이드 입자가 갖는 기능과 그 응용 예

기능발현요인	분류	기능	응용예		
Size	입자경	기계적	포면돌기	Film의 Antibroking	
			경도	안경의 Hardcoat	
	입도분포	광학적	확산저항 부여	Gas barrier	
			표면 평활성 부여	광택도 향상	
			회절 산란	젯빛 광택(opalescence)	
Bulk	다공성	다공성	산란	Mat film	
			화학적 - site	촉매 담체	
	결정성	결정성	물리적 - 분자 체구조	촉매 담체	
			화학적 - 저 굴절율 특성	저반사	
	조성	무정형	무정형	광학적 - 전자파선택흡수	자외선 차폐
				전기적 - 도전성	도전재료
		단결정	무정형	열적 - 결정수	난연성
				기계적 - 연마성	연마재
		다결정	무정형	열적 - 연화방지	유리 연화점 상승
				기계적 - 찢어짐 방지	섬유상
형상	Aspect 비형상	섬유상	전기적 - 전로형성	저함유 도전재	
			광학적 - 배향성	편광 Film	
			기계적 - 결합력	정밀 주물 binder	
표면특성	OH ⁻ 기의 수 OH ⁺ 기의 해리 상수	기계적	보수력	대전방지	
			응집력	침전	
		화학적	이온 교환용	Ion getter	

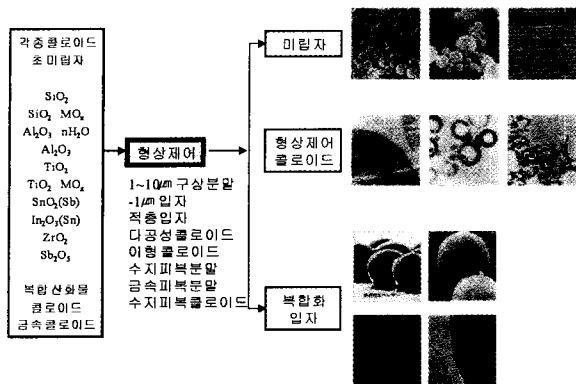


Fig. 9. 형상제어에 의한 세라믹 초미립자의 응용 기술.

Table 3. Bulk 재료의 차이에 의해 발현되는 기능의 차이

Bulk 특성	
SiO ₂ -MOx	다공성 · 작은 용해성 · 이온 교환성
Al ₂ O ₃	다공성 · 양이온성
TiO ₂ -Mox	고굴절율 · UV흡수 · 광촉매
SnO ₂ (Sb)	도전성 · 고 굴절율
In ₂ O ₃ (Sn)	도전성 · 고체 산이온교환 · 능난연성
Sb ₂ O ₅	도전성 · 고굴절율 · 향균성 · 촉매
Metal	도전성 · 고굴절율 · 향균성 · 촉매

3. 4. 형상제어에 의한 세라믹 초미립자의 응용기술 예

각종 콜로이드상 초미립자를 입형 제어, 적층성 부여, 다공성 부여, 복합재료화 등의 형상제어 기술을 도입할 경우, 다양한 응용 범위 구축을 가능하게 함은 이미 널리 알려진 사실이다. 따라서, 최근에 가장 대표적으로 행하여지고 있는 그 응용기술 예들과 각 기술별로 실제 얻어지고 있는 미립자들의 형상이 관찰된 전자현미경 사진을 다음 Fig. 9에 나타낸다.

3-5. 표면처리에 의한 세라믹 초미립자의 응용기술 예

각종 콜로이드상 초미립자들로 모재 위에 균일하게 배열시키거나, 고기능성을 갖는 또다른 성분들을 기초로 코팅액화 시키거나, 도료화 기술을 도입하여 모재 위에 코팅 처리함으로써, 보다 더 다양한 응용 범위를 구축하고 있음이 최근의 첨단 기술 동향이다. 따라서, 최근에 가장 대표적으로 행하여지고 있는 그 응용기술 예들과 각 기술별로 실제 얻어지고 있는 제품 사진들을 다음 Fig. 10에 나타낸다.

한편, 이러한 표면처리 기술은, 가장 일반적으로 흔히 요구되는 내굴힘성, 방진성, 도전성, 대전 방지성, 방오염성, 발색성, 반사 방지성, 향균성 등의 다양한 기능을 복합적으로 갖게 하기 위한 구체적이고도 복합적인

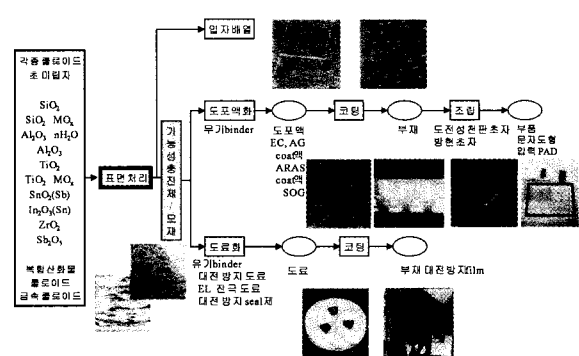


Fig. 10. 표면처리에 의한 세라믹 초미립자의 응용 기술.

박층 코팅 기술의 설계가 필요하며, 기본 모재와의 밀착성 증진 및 충격완화를 위한 primer층의 준비또한 주요 검토 요소로 작용하게 된다. 따라서, 이러한 박층 코팅 설계기준을 다음 Table 5에 자세하게 나타낸다.

4. 세라믹 나노 분체(졸)의 향후 개발 전망

세라믹스 나노 분체(졸)의 주요 잠재시장 분야로는, Paint Pigment, Cosmetic, Pharmaceutical, Medical Diagnostics 등의 정밀화학공업 분야와 Catalyst & Support, Membrane & Filter 등의 환경 소재산업, 그리고 Batteries & Fuel cell, Magnetic & Optical devices, Flat Panel displays 등을 중심으로 하는 전자재료 및 생체재료, 구조재료 등에서 앞으로도 더욱 더 광범위하게 개발되고 응용될 전망이다. 그러나, 앞서도 밝힌 바와 같이, 나노 기능성 분말의 정의조차도 명확하게 규정할 수 없을 정도로, 이 분야의 기술은, 본 고에서 밝힌 몇몇 가지의 실용화 예들 이외에는, 그 어떤 선진 외국이라 할지라도 아직은 연구개발 · 실용화 준비 단계라 할 수 있을 것이다. 지금 현재 외국이나 국내의 특정 업체 몇 곳에서 많은 부분이 실용화 단계까지 발빠르게 접근해 가고 있는 것도 목과할 수 없는 사실이나, 이들이 접근하고 있는 분야는 전혀 예측하지 못했던 새로운 기능성 발현까지도 가능한 진정한 나노의 세계가 아닌 기존의 기능성 소재의 특성 향상에 그 초점이 형성되어 있는 것인 바, 전체 나노 시장의 1%도 넘지 않고 있음 또한 무리한 표현이지 않을 것이고, 진정한 나노세라믹 분말의 출현은, 지금 보고 있는 나노 분말의 표면이 아닌 내부 구조 해석까지도 가능한 미래의 그다지 멀지 않은 시점

Table 4. SiO₂ 소재의 미립자 크기차이에 의한 기능과 응용 예

Size	0.1nm	1nm	10nm	100nm	1µm	10µm	100µm																
응용																							
플로이드 분산액	<table border="1"> <tr> <td>Binder기능 CRT용 ARAS막</td> <td>Hard coat성 Hard coat filler</td> <td>연마성 연마재</td> <td>Antibroking성 자기 Tape용 filler</td> <td colspan="3"></td> <td></td> </tr> </table>							Binder기능 CRT용 ARAS막	Hard coat성 Hard coat filler	연마성 연마재	Antibroking성 자기 Tape용 filler												
Binder기능 CRT용 ARAS막	Hard coat성 Hard coat filler	연마성 연마재	Antibroking성 자기 Tape용 filler																				
분말	<table border="1"> <tr> <td colspan="4"></td> <td colspan="2">Slipping성 화장품 충전용 분말</td> <td colspan="2">Spacing재 LCD용 Spacer</td> </tr> <tr> <td colspan="4"></td> <td colspan="2"></td> <td colspan="2">Rolling성 화장품 충전용 분말</td> </tr> </table>											Slipping성 화장품 충전용 분말		Spacing재 LCD용 Spacer								Rolling성 화장품 충전용 분말	
				Slipping성 화장품 충전용 분말		Spacing재 LCD용 Spacer																	
						Rolling성 화장품 충전용 분말																	
코팅 도료	<table border="1"> <tr> <td colspan="3"></td> <td colspan="2">균일표면구조용 Hard disc용 도포액</td> <td colspan="2">Hard coat성 Hard coat용 도료</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3">다공성 막 형성능 반도체용 저 유전율막</td> <td colspan="4"></td> <td></td> </tr> </table>										균일표면구조용 Hard disc용 도포액		Hard coat성 Hard coat용 도료			다공성 막 형성능 반도체용 저 유전율막							
			균일표면구조용 Hard disc용 도포액		Hard coat성 Hard coat용 도료																		
다공성 막 형성능 반도체용 저 유전율막																							

부터 이루어 질 것이라 사료된다.

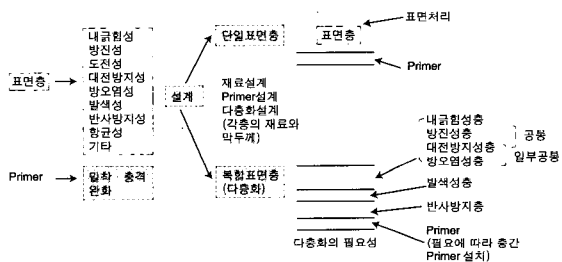
한편, 지금 현재 접근하고 있는 기존 소재의 특성 향상이 목적인 나노 소재 개발 분야에서도 그간의 고정 관념을 버리지 않는 한 효과적인 접근조차 매우 어려울 것이다. 그 일례로서, Flat Panel displays용 등의 형광체 분말의 경우, 입자크기가 미세화 될수록 형광특성이 떨어진다는 우려감속에 나노 분말 형광체 합성에 등한시 해 온 것이 사실이나, Panel 증착 공정 시에 기존의 µm 크기의 분말과 혼합되어 있는 나노 분말의 경우를 상상해 본다면, 치밀하고도 균질한 증착이 가능하게 될 것이고, 이로 인한 특성 향상 효과는 여러분들의 예측범위를 벗어나게 될 것은 너무나도 자명한 사실이다.

또한, 기존의 기능성 재료개발에 대한 움직임에서도 익히 공지의 사실인 바와 같이, 나노 분말의 세계 또한 금속재료, 고분자재료 등과의 복합화 기술개발은 가장 시급하게 해결되어야 할 선도기술 일 것이다. 나노의 세계에서 세라믹 그 자체만으로는 기능성 발현의 한계

가 존재한다. 그러한 기술분야의 가장 대표적인 사례가, 나노 분말 합성 후의 유·무기 radical에 의한 protective coating process의 적용이다.

이제 우리 인류는 나노의 세계에 그 첫걸음을 딛은 상태이다. 지금 이 시대에 이 분야에 종사하고 있는 우리 모두는, 앞으로의 수많은 세월을 나노 세계 미로 속에서 수 없는 시행착오와 실패 그리고 성공들을 만나며, 때로는 엄청난 좌절과 실망, 희열과 희망을 동시에 경험하게 될지도 모른다. 그러나, 그 어떤 경우에도 우리 모두는 포기하지 않을 것이고 만족하지도 못할 것이다. 이는 우리 인류가 생존하는 한 우리에게 주어진 또 하나의 끝없는 도전 과제이기 때문인 것이다.

Table 5. 박층 코팅 설계 기준



이상훈

- 1982년 한양대학교 무기재료공학과 공학사
- 1986년 한양대학교 무기재료공학과 공학석사
- 1995년 한양대학교 무기재료공학과 공학박사
- 1989년 일본통상산업성 공업기술원
- 1990년 우주공업기술연구소 객원연구원
- 1992년 스웨덴 SALA 기술연구소 객원연구원
- 1998년 일본과학기술성 STA fellow-researcher
- 1986년 대한광업진흥공사 기술연구소
- 현재 Project manager
- 2001년 한양대학교 환경대학원 겸임교수
- 현재
- 2002년 한국세라믹학회 사업 운영위원
- 현재