

기상합성 공정에 의한 나노분말 합성기술의 개발동향 및 전망

인재평 · 박종구
한국과학기술연구원 나노재료연구센터
jpahn@kist.re.kr

1. 서 론

나노기술의 시발점인 나노재료는 분말, 박막, 벌크, 복합재료 등 다양한 형태로 발달하고 있다. 이중 나노분말 합성 및 응용에 관한 연구는 나노 재료분야를 선도하고 있으며 첨단 재료과학의 연구분야로 자리 매김하고 있다. 나노분말재료에서 관심을 두고 있는 분야로는 나노분말의 특성을 제어하면서 합성하는 것, 밀도와 결정립 크기와 같은 미세구조를 제어하면서 성형·소결하는 공정, 분말과 소결체에서 각종 물성을 측정하거나 측정방법을 개발하는 것 등이 있으며, 이와 관련된 연구가 지난 10여년 동안 폭넓게 연구되어 기술적·경제적 측면에서 활용 단계까지 진전되었다.

나노분말을 합성하는 공정은 매우 다양하며, 새로운 접근방법을 포함하여 지금까지의 전통적인 분말 합성 방법들이 모두 이용되고 있다. 분말 합성 방법으로는 분말을 제조하는 접근방식에 따라 원자를 조립해나가는 방식(bottom up)과 큰 덩어리의 크기를 줄여나가는 방식(top down)으로 나뉘며, 합성원리에 따라 물리적, 화학적, 기계적 방법으로 구별된다. 물리적 방법은 원료를 가열하여 원자들을 증발시킨 후 응축시켜 ~100 nm 크기의 나노분말을 합성할 수 있고, 화학적 방법은 화학반응을 이용하여 목적하는 분말의 종자(seed)를 핵생성시킨 후 이것을 원하는 크기까지 성장시켜 나노분말을 제조할 수 있으며, 기계적 방법은 분쇄에 의해서 원래의 크기를 계속하여 줄임으로서 나노분말을 제조할 수 있다. 이와 같은 나노분말 합성에 있어서 기술상의 관건은 분말 특성을 제어할 수 있는 제조공정의 안정성과 낮은 제조단가를 기반으로 하는 경제성의 확보방안이다. 이

런 의미에서 본고에서는 기상합성법으로 대변되는 물리적 방법에 대해 소개하고자 한다.

기상합성법을 이용하여 나노분말을 합성하였던 초기 연구자인 Uyeda,¹⁾ Granqvist와 Buhman,²⁾ Tholen³⁾ 등은 주로 금속나노분말의 합성을 통해 가스응축법의 기초 이론을 제시하였고, 나노분말 합성에 대한 인식이 일반 연구자들에게 알려진 계기는 1981년 Gleiter⁴⁾에 의해 제안된 가스응축법이 발표되면서부터 시작되었다. 기상합성 공정에서 재료를 증발시키고 응축시키는 공정을 Seigel⁵⁾은 수십억년전 진공속에서 수많은 별들이 만들어지는 우주의 창조 원리와 흡사하다고 표현하였다. 이처럼 기상합성 공정은 증발된 원자들이 응축하면서 주변의 가스 분위기에 따라 금속, 세라믹, 질화물, 탄화물 등과 같은 다양한 형태를 합성할 수 있으며, 물질을 증발시키는 에너지만을 필요로 하므로 비교적 값싼 공정이고, 높은 순도의 원료를 이용하면 그에 상응하는 고순도의 나노분말을 합성할 수 있고, 분말의 크기와 특성을 비교적 쉽게 조절할 수 있는 장점을 갖고 있다. 이와같은 여러 가지 장점을 갖고 있는 기상합성법으로는 가스응축법(inert gas condensation method), 에어로졸법(aerosol method), CVC법(chemical vapor condensation method), 전기폭발법(wire electrical explosion method), 플라즈마 방전법(plasma method) 등이 있다. 이들은 에너지원만 다를 뿐 기본적으로 동일한 나노분말 형성 메커니즘을 갖고 있다. 각각의 방법은 분말을 합성하는데 기술적인 장단점을 갖고 있어 합성하고자 하는 분말의 종류와 특성에 따라 선별적으로 적용되어야 한다. 따라서 본고에서는 나노분말 합성을 위한 기상반응법의 최근 합성기술 등을 소개하고 개발동향 및 앞으로의 전망 등에 대해 소개하고자 한다.

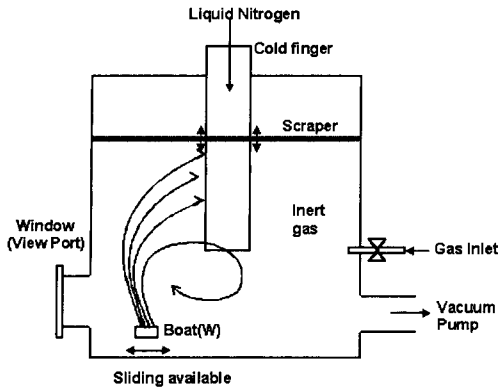


Fig. 1. 기상응축법을 이용한 나노분말 합성에 관한 개략도.⁸⁾

2. 합성 및 동향

기상합성법을 이용한 나노분말 합성은 이제 실험실 규모로 합성하던 단계에서 대량생산 규모로 이동하고 있다. 여러 제조방법의 장점을 합쳐 새로 보완된 합성방법이 출현하고 있으며 특히 최근에는 미세한 나노분말에 다양한 복합기능을 부여하기 위한 합금분말을 합성하는 방법들이 시도되고 있다. 본 절에서는 나노분말의 여러 영역중 합성분야, 즉 합성방법의 간략한 소개 및 각 방법으로 제조 가능한 분말의 종류 등을 소개하고자 한다.

2.1. 기상응축법(Gas Condensation Method)

나노기술이라는 용어는 1960년 Richard Feynman⁶⁾이 캘리포니아대학에서 강의하던 도중에 최초로 등장하였고 1990년대 Eric Drexler⁷⁾에 의해 지금과 같은 의미를 갖는 현대적인 용어로 표현되기 시작하였다. 나노결정(nanocrystalline)이라는 용어는 Drexler 보다 좀더 이른 1981년 H. Gleiter⁴⁾가 기상응축법을 이용한 나노분말을 합성하면서 최초로 도입되어 그 후 약 20여 년 동안 재료분야 외에 물리, 화학 분야에 이르기까지 폭넓게 사용되고 있다.

기상응축법에 의한 나노분말 합성에 사용된 장치는 박막증착기와 같은 원통형의 진공챔버 모양이며 이것의 세로 단면 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 기상응축법은 물체를 가열하여 증발시키는 가열부와 합성된 분말을

포집하는 포집부(냉각부)로 구별할 수 있다. 전통적인 기상응축법의 경우 이 두 가지가 하나의 챔버 안에 함께 장착되어 있다. 저항가열에 의해 W, Mo 보트에서 증발된 금속원자들은 불활성 또는 활성 가스와 충돌하여 클러스터를 형성하고 성장하며 이 과정을 통해 약 ~100 nm 크기를 갖는 나노입자가 제조된다. Granqvist와 Buhrman²⁾ 등은 실험적인 공정변수인 증발온도, 챔버내 가스압력, 대류의 크기 및 속도 등이 분말의 형상 및 크기를 결정한다고 보고하였으며 또한 기상응축법에 의해 합성되는 나노분말은 fractal 성장 이론의 물질 성장 과정과 유사하여 정규(log normal)분포를 갖는다고 보고하였다.

보통 줄(Joule)열을 열원으로 사용하므로 기상응축법에 적용될 수 있는 재료는 비교적 낮은 증발온도와 높은 증발압력(vapor pressure)을 가져야 한다. 이 방식으로 제조된 금속 나노분말은 매우 높은 순도를 가지며 입도분포가 균일한 장점을 갖는다. 또한 2개의 발열부를 함께 사용하여 이종의 재료를 동시에 증발시키면 나노 합금분말(Cu-Bi or W-Ga)의 제조도 가능하다.⁸⁾ 그러나 이 방법은 실질적으로 저융점을 갖는 재료에 국한되어 응용되고, 증발재료와 도가니 사이에 반응성이 있어 도가니의 선택이 제한된다. 또한 합금의 경우 균일한 조성을 얻기 힘들고, 조성비에 대한 재현성이 부족하다. 현재까지 기상응축법을 이용하여 합성되는 나노분말은 우수한 특성을 갖고 있으나 생산량에 있어 금속은 하루에 수 그램 이하이고 세라믹의 경우 50 g 이하에 그치고 있어 산업화를 위한 대량생산 측면에서 현실적인 어려움에 봉착해 있다.

기상응축법을 이용한 나노 세라믹 분말의 제조는 먼저 금속 나노분말을 제조한 후 산화처리하여 산화물을 제조하는 방식과 산소 분위기에서 재료를 증발시켜 직접 산화물을 제조하는 두 가지 방식으로 나뉜다.^{9,10)} 전자의 경우 손쉽게 산화물을 얻을 수 있으나 산화과정 중에 분말 성장과 응집 현상이 일어나 분말 특성을 저하시키며 후자의 경우 매우 작고 응집이 적은 우수한 분말을 얻을 수 있지만 산화분위기에서 견딜 수 있는 적당한 발열체를 구하기가 힘들다. 또한 기상응축법을 이용한 질화물과 탄화물 합성에 대한 보고는 없는데 이것은 금속-

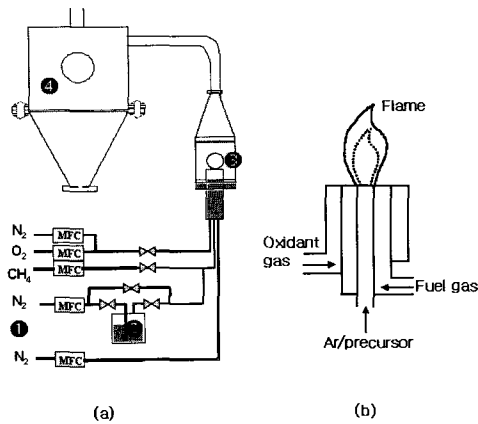


Fig. 2. 화염법을 이용한 나노분말 합성장치(a) 및 일반적인 확산형 버너의 중심축 세로단면의 개략도(b). Fig. 2(a)에서 ①각종 화염 및 이송가스, ②전구체, ③버너 및 반응챔버, ④포집기이다.¹⁴⁾

질소 및 금속-탄소 사이에 반응성이 매우 낮아 짧은 시간 내에 형성될 수 없기 때문이다.

2.2. 에어로졸법(Aerosol Method)

이 방법은 1940년대 SiO_2 (모델명: Aerosil)의 제조와 1966년에 Mezey¹¹⁾가 TiO_2 를 합성하면서 연구되기 시작하여 1984년 Ulrich¹²⁾의 실리카 형성과 성장에 대한 합체(coagulation) 이론이 발표되면서 본격적으로 연구되었다. 1990년대까지 화염법은 손쉽게 고온을 얻을 수 있고 그 속에서 원하는 화학반응을 유발시킬 수 있어 에어로졸법을 대표하는 방법이었다. 최근에는 화염법과 더불어 노(furnace) 또는 쇼크 튜브 반응기, 플라즈마, 레이저 등을 이용하여 전구체 분해 및 다른 화학적 결합을 유도하는 방법 등이 이용되고 있다.¹³⁾ 이들 방법의 기본적인 나노분말 합성기구는 원칙적으로 동일하나, 단지 전구체를 어떻게 분해하고 어떻게 반응가스와 결합시킬 것인가에 따른 방법론적인 차이를 갖고 있다. 그러나 상

업적으로는 여전히 화염법을 이용한 나노분말 합성이 압도적으로 이용되고 있다.

Fig. 2는 (a)화염법에서 일반적으로 사용되는 나노분말 합성장치와 (b)버너의 개략도이다. 화염법을 이용한 에어로졸 장치는 크게 가스 및 전구체 공급부, 연소반응에 의한 분말합성부, 합성분말 회수부 등으로 구성된다. 일반적으로 전구체는 금속유기물로서 쉽게 기화되고 화염속에서 빠르게 분해되는 것이 중요하다. 화염법에서 버너는 분말의 생산량과 품질을 결정하는 가장 중요한 부분이다. Fig. 2(b)는 일반적인 확산형 버너를 나타낸 것이다. 가스를 버너의 어느 위치에 어떻게 공급하고 어느 정도의 유량을 공급할 것인가하는 것이 나노분말 합성에 가장 중요한 인자이다.

화염법은 지난 50년 동안 나노 산화물 분말을 만드는 가장 유용한 방법 중 하나였으며 최근에는 순수 금속 나노분말을 제조하거나 복합 나노분말을 제조하는데 응용되고 있다. 이 방법은 고순도이고 높은 비표면적의 분말을 제조할 수 있고 분말의 크기 조절이 용이하다는 장점을 갖고 있으나 합성시 체인 형태의 분말응집을 피하기 어렵다. 많은 양의 TiO_2 , SiO_2 , ZnO_2 등의 단일 산화물과 카본블랙은 전통적으로 화염법에 의해 생산되고 있다. 이들 분말은 이미 많은 곳에서 사용되고 있고 손쉽게 제조할 수 있으며 잘 정리된 리뷰문헌이 많아 이를 참고할 것을 추천한다.¹⁵⁻²³⁾ 또한 전구체 원료의 증발 압력, 핵생성, 성장 속도 등이 서로 상이하여 다성분계의 분말을 합성하는 것이 용이하지 않은 단점에도 불구하고 화염법은 다성분을 갖는 복합나노분말을 합성하는데 성공적인 방법으로 제시되고 있다. 이 경우에는 2개의 버너가 서로 마주보게 한 후 화염을 부딪치게 하는 coflow법 또는 countflow법이 이용되고 있다.¹³⁾ 이 방법으로 제조된 복합분말로는 촉매지지체로 최근 각광받는

Table 1. 화염법을 이용하여 제조된 질화물과 탄화물에 관한 최근 연구발표

Reaction products	Precursor	Size (nm)	Authors
Si_3N_4	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}_4$	~35	Calcotte ²⁹⁾
SiC	$\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	~40	Keil ³⁰⁾
Si_3N_4 , SiC	$\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3$	~40	Keil ³¹⁾
WC , W_2C	$\text{WCl}_6 + \text{CH}_4$	~60	Zhao ³²⁾
TaC	$\text{TaCl}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$		Calcotte ³³⁾
TiB_2	$\text{TiCl}_4 + \text{BCl}_3 + \text{Na} + \text{Ar}$	~20	Axelbaum ³⁴⁾
Al , AlN	$\text{AlCl}_3 + \text{Na} + \text{Ar}$	~60, ~6	Axelbaum ³⁵⁾

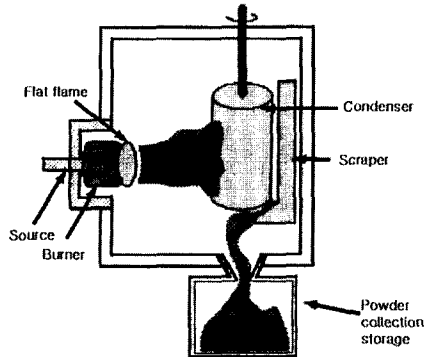


Fig. 3. CVC법 공정에 대한 개략도.³⁷⁾

Al₂TiO₅,²⁴⁾ 촉매로 사용 가능한 SiO₂-TiO₂,²⁵⁾ 초전도체 원료인 YBa₂Cu₃Ox,²⁶⁾ Al-Mg 스피넬,²⁷⁾ 강유전체인 BaTiO₃²⁸⁾ 등이 있다. 이상의 산화물계 외에 질화물과 탄화물 분말에 대한 최근 연구동향을 Table 1에 요약하였다. 화염법에 의해 질화물과 탄화물 나노분말을 형성하기 위해서는 전구체가 분해된 후 반응가스와 결합되어야 하므로 빠르게 분해되는 금속유기물 전구체를 선택하여야 하며 반응가스 역시 높은 활성을 가져야 한다.

2.3. CVC법(Chemical Vapor Condensation Method)

CVC법은 가스응축법(IGC)의 포집기술과 CVD법 또는 에어로졸법의 장점을 합쳐 나노분말을 합성하는 방법으로 Cannon과 Kear³⁶⁾에 의해 시작되었다. Skandan은 CVC법을 Fig. 3과 같이 정리하였는데, 전구체를 증발 및 반응시키는 부분과 형성된 나노분말을 포집하는 부분으로 나뉘었다.

CVC법은 화염 또는 반응로 속으로 초기 원료인 금속 유기물 전구체를 통과시켜 전구체를 열분해 시키고, 열분해에 의해 활성화된 금속원자를 다른 반응가스와 만나게 하여 산화물, 질화물, 탄화물 등의 나노분말을 제조할 수 있는 방법이다. 만약 금속 나노분말을 제조하려면 이종의 다른 가스를 사용하지 않고 열분해된 금속성분끼리 충돌과 합체 과정을 거치게 하고 이러한 과정에서 열분해된 가스는 배기되고 고체화된 나노분말은 포집기에서 회수된다. 이 공법의 장점은 화염을 저온에서 유지할 수 있어 낮은 온도에서 전구체를 열분해 시키고, 에어로졸법에 비해 화염속에서 체류하는 시간을 줄일

수 있어 결과적으로 1차입자의 응집을 줄여줄 수 있다.^{38,39)} 또한 화염과 응축기 사이에 큰 온도 차이로 인해 나노분말의 열영동력을 높여줄 수 있어 많은 입자들을 회수할 수 있다. 현재 이 방법으로 금속의 경우 Si, Ge, 산화물의 경우 SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, 질화물의 경우 Si₃N₄, 탄화물의 경우 WC, SiC 등의 나노분말이 ~100 nm의 크기로 제조되고 있다.

2.4. 전기폭발법(Wire Electrical Explosion Method)

전기의 출력을 펄스형태로 가해주는 방법은 전기에너지를 효율적으로 사용하는 방법 중 대표적인 것이며 동시에 에너지를 효율적으로 재료에 전달하는 방법이기도 하다. 이러한 기술에는 펄스 레이저와 펄스 이온빔 기술이 전통적으로 이용되어 왔으나 각각의 방법은 충분한 분말 양을 제조하기 힘들고 진공이 필요하다는 단점으로 인해 나노분말을 제조하기에 부적합한 방법이었다. 최근 들어서 가는 금속선에 펄스파워를 순간적으로 가해 나노분말을 제조하는 전기폭발법이 이용되고 있는데 이 방법은 에너지 효율을 높일 수 있는 대안이 되고 있다.

전기폭발법은 약 10 cm 길이의 가는 금속선에 매우 높은 전류(10⁷ A/cm²)를 흘려 금속선을 급속 저항 가열시켜 폭발적으로 금속을 증기화하여 나노분말을 합성하는 방법이다. 이때 가열되는 전기선의 온도는 한번의 펄스파워(10²-10³ J/μs)가 적용될 때 순간적으로 15,000K까지 도달하며 기화된 금속은 주위의 가스와 만나 나노분말을 형성한다. 합성과정의 개략도를 Fig. 4에 제시하였다. 이 방법으로 제조되는 나노분말은 전기선에 가해주는 펄스파워의 전류, 금속선의 굵기, 금속선을 가열할 때 분위기(가스종류 및 가스압력) 등에 따라서 결정된다. 이 방법을 이용하기 위해서는 두 가지 제한이 있다. 먼저 금속선은 전류가 통할 수 있는 도체여야 하는데 대략 텅스텐의 저항보다 작아야 한다. 두 번째로 금속선에 펄스파워가 흐를 때 금속선이 전기저항에 의해 완전 증기화될 수 있도록 가는 선이어야 한다. 일반적으로 수백 μm(100~500 μm)의 직경을 갖는 금속선이 이용된다. 즉 이 방법을 이용할 수 있는 재료는 전기가 흐르는 금속이면 모두 가능하지만 연성이 좋아서 500 μm 이하로 신선(wire drawing)이 될 수 있어야 한다. 단점으로는 펄스

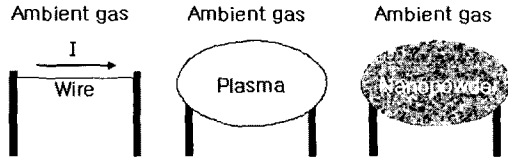


Fig. 4. 전기폭발법에서 펄스파워가 가해진 금속선의 기화 및 분말 합성과정의 개략도.⁴⁰⁾

파워 주입 시 기화되지 않고 용융 상태의 액체 방울 (droplet)이 수에서 수십 μm 의 크기를 갖는 분말로 제조되어 나중에 분급해야 하는 문제점을 안고 있다. 그러나 이 방법은 $\sim 40 \text{ g/hr}$ 의 분말을 제조할 수 있어 그동안 기상합성법을 이용한 금속 나노분말을 합성하는 최대 걸림돌이었던 대량생산의 문제를 어느 정도 해결할 수 있는 대안으로 제시되고 있으며 2 kWh/kg의 비교적 적은 에너지를 이용하여 나노분말을 생산할 수 있는 장점을 갖고 있다.

전기폭발법은 1774년 Name에 의해 처음 시도되었고 그 후 Faraday가 대기에서 금속선에 전기적 펄스파워를 가하여 금속산화물을 처음으로 제조하는데 성공한 이후 기술적인 관심을 받지 못하다가 1970년대 구 소련에서 실질적으로 연구되기 시작하였다. 그 이후부터 1995년까지 이 방법은 화약용 Al 분말과 윤활제용 Cu 분말을 제조하는데 응용되었고,⁴¹⁾ 최근에는 미국의 Argonide사에서 이 기술의 특허권을 이전받아 상업화하였으며 러시아, 영국, 독일, 일본 등지에서 폭넓게 연구되고 있다. 전기폭발법은 거의 모든 종류의 금속 나노분말⁴²⁾과 Al_2O_3 ,⁴³⁾ ZrO_2 ,⁴⁴⁾ Fe_2O_3 ,⁴⁵⁾ AlN ⁴⁶⁾과 같은 세라믹 나노분말을 제조할 수 있다. 국내에서는 1999년부터 차세대 신기술개발사업에서 고기능 나노복합재 개발 사업의 산학연 공동연구과제로 연구가 진행 중이다.

이밖에 레이저법은 열원으로 CO_2 레이저를 일반적으로 사용하여 나노분말을 합성하는 방법이다. 레이저가 조사될 때 워낙 고온의 에너지가 한 지점에 집중되므로 거의 모든 재료를 기화시킬 수 있다. 또한 레이저의 출력을 변조하여 펄스파워를 가하면 좀더 많은 재료를 증발시킬 수 있다. 그러나 이 방법은 다른 방법들에 비해 열효율이 낮고, 반사율이 높은 금속에 조사될 경우 열효율이

더욱 더 나빠진다. 일부에서는 열효율을 높이기 위해 다공성의 금속분말 성형·소결체를 타겟으로 사용한다.

2.5. 플라즈마법(Plasma Method)

플라즈마 방전법은 전기저항을 이용한 줄(Joule)열을 재료에 가해 재료를 증발시키는 가스응축법과는 달리 플라즈마를 이용하여 재료를 증발시켜 $\sim 300 \text{ nm}$ 크기를 갖는 나노분말을 제조하는 방법이다. 플라즈마 발생원으로는 RF, DC, microwave 등이 모두 사용되며 플라즈마를 이용하는 방법에 따라 플라즈마 방전법,⁴⁷⁻⁴⁹⁾ 플라즈마 아크법,^{50,51)} 플라즈마 제트법⁵²⁾ 등으로 나뉜다. 각각의 방법은 플라즈마를 재료에 전달하거나 플라즈마 속으로 재료를 공급하는 방식에 있어 차이점을 갖고 있다.

플라즈마 방전법은 전극 사이에 전위차를 가해주고 반응가스를 흘려주어 이온화시키는 방법인 스퍼터링 원리를 이용한다. 즉 전구체를 이용하는 스퍼터링 증착원리를 역으로 이용하여 나노분말을 합성하는 방법으로 폭넓은 전구체를 사용할 수 있다. 플라즈마 아크법은 높은 전압을 텅스텐, 탄소 등의 전극에 가해서 재료를 증발시킨 후 주변의 낮은 온도를 이용하여 포화증기압 이상의 원자들을 응축시켜 나노분말을 합성하는 방법이다. 플라즈마 제트법은 높은 온도 (50,000K)를 갖는 플라즈마 토치의 중앙부에 재료를 공급·기화·응축시켜 나노분말을 형성하는 방법으로 기체·액체·고체의 모든 형태로 원료를 공급할 수 있다. 이상의 플라즈마법을 이용한 나노분말 합성법은 환경친화적이며, 순수 원소 분말 및 복합분말을 쉽게 제조할 수 있는 이점을 갖고 있다. 특히 각종 산화물 및 SiC, SiN, BN 등과 같은 세라믹 분말의 제조뿐만 아니라 최근에는 SiCN, BCN 등과 같이 이중 이상의 원소를 갖는 분말 합성에 관한 연구가 진행되고 있다.^{53,54)}

3. 기상합성법의 공통된 문제점 및 향후 연구분야

3.1. 분말의 크기, 분포, 형상 제어

기상합성법은 재료를 기화시키고 주변의 포화증기압 차이를 이용하여 매우 작은 클러스터를 형성하는 공정

으로 표현될 수 있다. 초기 기상합성법을 연구하였던 Granqvist와 Burhman²⁾은 기화된 증기가 원자 상태로 충돌하여 입자를 형성할 때 Gaussian의 입도분포를 갖는다는 보고와 같이 기상합성법에 의해 제조되는 분말은 기본적으로 일정 크기 이상의 입도분포를 갖는 것이 자연적인 현상이다. 다만 각 제조방법의 공정변수를 적절히 제어함으로써 넓은 입도분포를 상대적으로 좁히는 연구가 바람직한 방향으로 제시되고 있다. 특히 나노분말의 입자 크기 및 크기분포의 측정을 표준화하는 것이 중요하다. 조대한 분말에서는 분말간 응집도가 작아 분말 크기를 측정하는 것이 비교적 간단하고 정확하였다. 이에 반해 나노분말은 제조되면서부터 분말끼리의 응집이 심한 경우가 대부분이어서 입도분포를 측정하는 것이 힘들다. 예를 들면 전자현미경을 통하여 관찰된 분말의 평균 크기는 20 nm인데 레이저 입도분포 측정장치 등을 통해 측정된 분말의 평균 크기는 100~200 nm일 수 있다. 이러한 측정장치 사이에 불일치를 이해하기 정확한 분말의 크기를 측정하기 위해서는 측정방법을 표준화하는 것이 중요한 과제이다.

3.2. 분말 회수

기상합성법에서의 또 다른 문제점은 “제조된 나노분말을 어떻게 회수하는가?” 하는 것이다. 위에서 열거한 여러 가지 방법들을 이용하여 나노분말을 제조할 때 반응하고 배기되어야 하는 가스로부터 제조된 분말을 분리·회수하기 위해 사용하는 방법은 대략 3가지 정도이다. 첫째 가장 손쉬운 방법은 합성 챔버에 미세한 기공을 갖는 필터를 연결하고 펌프를 이용하여 입자들이 필터를 경유하도록 하여 필터에서 분말을 회수하는 방법이다. 이 방법은 분말이 회수됨에 따라 필터에 작용하는 압력이 시간에 따라 달라져 챔버의 압력을 변화시키므로 균일한 조건에서 분말을 제조하기 어렵다. 이 경우 필터의 앞단에 사이크론 원리를 이용한 챔버를 장착하면 좀더 효율적으로 필터방식을 이용할 수 있다. 둘째 기화된 원자들이 열에너지를 상실하고 입자로 바뀔 때 완전하게 열에너지를 방출하지 못하므로 나노분말은 여전히 뜨거운 상태에 놓이게 된다. 이때 온도가 매우 낮은 경계를 만나게 되면 열영동 효과에 의해 뜨거운 입자들은

차가운 벽에 붙게 된다. 이러한 열영동 효과를 주기 위해 일반적으로 액체질소를 담은 냉각병이 사용된다. 셋째로 가장 추천할만한 분말회수 방법은 electrostatic 또는 코로나 방전을 이용하는 것이다. 이것은 하전된 입자가 반대 부호를 갖는 전극에 달라붙는 원리를 이용하는 것으로 일반적으로 회수용 챔버에 넓은 면적을 갖는 전극을 장착하여 나노 입자를 회수하는 방식이다. 여기에서 중요한 기술은 입자의 표면을 전기적으로 대전시킬 때 몇 %의 입자를 대전시킬 수 있는가이다. 이론적으로 100% 입자를 하전시킬 수 있다면 100%의 회수가 가능하다. 그러나 이상의 방법을 모두 적용하여도 제조된 나노분말을 70% 이상 회수하는 일은 쉽지 않은 일이다. 따라서 많은 양의 분말을 제조하는 연구 못지않게 제조된 분말을 회수하는 노력이 병행되어야 한다.

3.3. 분말의 표면처리

금속 나노분말을 제조한 후 아무런 처리과정 없이 대기에 노출시키면 매우 빠른 속도로 금속 표면이 산화되면서 분말 사이에 경한 응집체를 만들거나 때로는 화제의 원인이 된다. 즉 금속분말의 표면을 안정화시키는 것이 무엇보다도 중요한 과제중 하나이다. 지금까지는 금속분말을 대기 중의 산소와 매우 느리게 반응시켜 아주 얇은 산화막을 형성시켜줌으로써 표면의 활성을 떨어뜨리는 것이 가장 일반적인 방법으로 사용되어 왔다. 최근 Axelbaum³⁴⁾은 화염법에 SFE(Sodium/halide Flame and Encapsulation Technology) 기술을 적용하여 Ti와 TiB₂ 나노분말을 NaCl로 코팅하는 방법을 선보였다. 즉 전구체로서 염소(Cl) 성분을 함유한 염을 고온으로 가열하면 기화되면서 금속과 염소로 분해되는데 여기에 나트륨을 함께 증발시키면 염소 성분과 만나 NaCl을 형성하면서 합성되는 금속분말을 코팅하는 기술이다. 플라즈마 아크 방법에서는 탄소를 함께 기화시켜 분말의 표면을 탄소로 코팅하는 기술이 보고되었다.⁵⁵⁾ 폴리머를 함께 증발시켜 나노분말을 코팅하는 기술이 몇몇 실험실에서 시도되고 있으나 저자가 알고 있는 한 아직 성공한 사례는 없다. 다만 Nanophase 사에서 나노분말을 합성한 후 입자표면에 폴리머를 코팅한 분말을 판매하고 있다.

세라믹 나노분말 응용의 많은 부분은 액체(물 또는 용매)를 이용한 공정을 거치게 된다. 일반적으로 분말은 어느 정도의 전하량을 갖고 있으며 대부분 전하는 입자 표면에 정전기를 띄는 형태로 존재한다. 조대한 μm 크기를 갖는 분말은 내부에 존재하는 원자의 분율이 많아 표면에 존재하는 정전기력이 매우 작지만 나노분말이 되면 분말 표면의 정전기(Van der Waals 힘)로 인해 입자간 인력 또는 척력이 작용하게 된다. 나노분말이 액체에서 응집되느냐 또는 분산되느냐의 문제는 바로 나노분말 표면에 하전된 전하의 부호와 양을 어떻게 조절하느냐에 달려있다. 분산 문제 이전에 분말을 물속에 장입하기 위해서는 분말 표면과 물과의 친화력이 중요하다. 이것은 일반적으로 친수성과 소수성으로 구별된다. 즉 분말이 친수성이면 물속에 잘 분산이 된다는 의미이다. 따라서 에어로졸법과 CVC법으로 제조되는 세라믹 나노분말을 상업적으로 응용하기 위해서는 분말표면의 특성을 제어할 수 있어야 한다. 일반적으로 위의 두 방법으로 제조되는 분말은 주로 친수성이고 소수성의 분말을 제조하기 위해서는 후처리 공정이 필요하다.

3.4. 생산량과 소비전력

최근에 재료를 가열하여 기화시키는 다양한 가열(heating source) 방법 중 몇 가지를 채택하여 새롭게 설립되는 분말회사들이 늘고 있다. 각각의 제조 방법을 이용하여 나노분말을 합성할 때 고려해야 하는 것은 필요한 생산량, 소비전력, 가스유량, 공정 중 발생하는 유해가스 유무 등으로 이것을 Table 2에 비교하였다. 전구체를 사용하는 공정을 제외하면, 기상합성법은 물질을 가열시키는 공정 외에 화학적인 방법에서 사용되는 여러 가지 부과장치를 필요로 하지 않는다. 따라서 생산량을 높이

는 방법은 에너지 효율(분말 생산량/에너지 소모량의 비)을 높일 수 있는 방법과 직결되며 에어로졸법과 CVC법 등에서 화염을 이용할 경우 화염을 만드는 구성 가스의 연료/산화가스의 비를 적절하게 맞추어 가스의 소비량을 최소화하는 것이 필요하다.

앞으로 나노분말 합성분야에서 경쟁력을 갖추려면 분말 특성을 제어할 수 있어야 하고 동시에 대량생산이 가능하여 가격 경쟁력을 갖추어야 한다. 이상의 기상합성법을 이용하여 나노분말을 제조하고자 한다면 2, 3절에서 설명된 각 공정의 장단점이 반드시 고려되어야 한다.

4. 업계동향 및 전망

1940년대 이후부터 테구시는 에어로졸법을 이용하여 SiO_2 나노분말을 합성해 왔고 캐뮷, 뉘푼 등이 후발 업체로 SiO_2 와 TiO_2 등의 나노분말을 생산해오고 있어 기상합성법은 이미 꽤 역사가 깊은 기술이다. 에어로졸법 이외에 다른 기상합성법을 이용한 나노분말의 제조는 1996년 이후부터 본격적으로 생산회사들이 설립되면서 학계와 산업계가 거의 동등한 수준으로 연구 및 생산이 진행되고 있다. Table 3에 기상합성법을 이용하여 나노분말을 합성하는 회사들을 정리하였다. 재료를 분류하는 관점에서 보면 금속 나노분말은 IGC법과 플라즈마법에 의해 그리고 세라믹 나노분말은 에어로졸과 CVC법으로 대부분 제조되고 있다. Table 3에서와 같이 기상합성법을 이용하여 나노분말을 제조하는 회사가 외국의 경우 많이 설립되고 있음에도 불구하고 우리나라의 경우 실질적으로 거의 전무한 형편이다. 다만 일부 연구소에서 그러한 시도를 하고 있다. 따라서 국내의 대학과 연구소는 자신들이 보유하고 있는 기술적 노우하우를

Table. 2. 기상합성법을 이용한 나노분말 합성 시 필요한 생산량, 소비전력, 가스 유량 및 유해가스 발생 유무 등의 비교

	Product rate	Power used (kW/kg)	Amount of used gas (slm/g)	Noxious gas	
Gas condensation	~50 g/day	5~10	negligible	no	
Aerosol	100 g/hr	~1	several tens	yes*	
CVC	50 g/hr	~1	several tens	yes*	
Wire electric explosion	1 kg/hr	2	negligible	no	
Plasma	discharge	~50 g/hr	0.5	negligible	no
	arc	1 kg/hr	300	negligible	no

* 염화물 등의 전구체를 사용할 때 HCl과 같은 유해성 부산물이 생성됨.

빠른 시일내에 산업계에 이전하려는 노력이 필요할 것으로 보인다.

최근의 동향을 보면 분말 합성기술의 확보는 기본이고 분말 특성을 향상시키려는 노력이 경주되고 있다. 이와 함께 분말 표면을 코팅하는 기술의 중요성이 많이 인식되면서 AP Materials와 Nanopowder Enterprises 회사에서는 나노분말의 표면에 NaCl과 폴리머를 코팅하는 특허를 확보하여 코팅된 분말을 시판하고 있다.

나노분말은 여러 문헌에서 접할 수 있는 것처럼 아주 빠른 속도로 양적·질적 팽창을 하고 있다. 최근 독일의 M. Schulemburg가 1998년도에 발표한 자료에 의하면 2001년도에 나노시장은 865억 달러이고 이중 나노입자 기술이 200억 달러 규모를 차지할 것으로 보고하였다. Merrill Lynch의 2001년 보고서는 세계의 나노기술 시장을 Schulemburg가 예상하였던 액수보다 약 4배 적은 200억 달러 정도로 추정하고 있다. 좀더 구체적인 예로써 Nanophase사는 앞으로 1년 동안 나노분말 분야의 매출을 4억불로 예상하고 있다. 이것은 전년 대비 100% 증가한 것이다. 이러한 나노분말 회사의 가파른 성장은 나노분말의 전망을 대변하는 것으로 생각된다.

5. 맺음말

지금까지 기상합성법을 이용한 나노분말의 합성기술, 향후 연구분야, 앞으로의 시장전망 등에 대하여 살펴보

았다. 나노분말은 기상합성법, 화학적인 습식방법, 기계적인 방법 등 매우 다양한 방법으로 제조되고 있다. 지금껏 하나의 재료분야를 놓고 물리, 화학, 기계와 같은 다학제간에 걸쳐 집중하여 연구된 전례가 거의 없었던 것으로 보아 그 중요성은 더욱 강조되어야 한다. 또한 나노분말 합성 분야가 실질적으로 시작된 이후 10여 년 동안의 변화를 주지한다면 우리는 당연히 “나노분말 분야”를 “선택과 집중”이라는 화두 속에 넣어야 한다.

나노기술 활용의 첨병 역할을 하고 있는 나노분말 분야는 매우 빠른 속도로 팽창하고 있어 이를 뒷받침할 수 있는 연구·개발이 절실히 필요한 시점이다. 나노분말의 제조에서 강조되어야 하는 것은 입자의 크기, 입도의 균일성, 응집도 등과 같은 분말 특성을 제어할 수 있는 능력과 경제성을 갖춘 분말제조 공정의 확립이다. 이와 같은 연구·개발은 산학연이 함께 유기적인 교류를 가질 때 가능하며, 이러한 접근만이 미국, 일본, 유럽 등의 기술선진국을 앞지를 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. S. Kasukabe, S. Yatsuya, R. Uyeda, *Japanese J. Appl. Phys.*, **13**, 1714 (1974).
2. C. C. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2200 (1976).
3. A. R. Tholen, *Acta Metall.*, **27**, 1765 (1979).
4. H. Gleiter, *Deformation of Polycrystals, Mechanisms, Microstructures*, Denmark, Risø National Lab. 15,


Table 3. 기상합성법을 이용하여 나노분말을 합성하는 회사 소개

Maker	Products	Methods for synthesis
Nanophase Tech.	Oxide (SiO ₂ , TiO ₂ , CuO, SnO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃), CeO ₂ , In ₂ O ₃ , ZnO)	IGC(developed at Argonne National Lab.)CVC
Vacuum Metallurgical Technanogy	Au, Ag, Cu Al	IGC IGC(developed at Los Alamos National Lab.)
Nanostructured & Amorphous Materials	Metals, Ceramics, Nanocomposite powder	CVD, Arc plasma, Explosion, Precipitation, Microemulsion
Nanomat	Metals, Ceramics, Nanocomposite powder	Plasma, Aerosol, Sol-gel, etc
Nanopowder Enterprises	MgO, TiO ₂ , SnO ₂ , WC-Co	CVC(developed at Rutgers Univ.)
AP Materials	Metals, Ceramics	Sodium flame & encapsulation(SFE) process
TAL Materials	δ-Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , MgO	Flame spray pyrolysis process
Argonide	Metals, Al ₂ O ₃ , AlN	Wire electric explosion
Invest Technologies	Ni, Cu	Sputtering, Low temperature plasma
Degussa	SiO ₂ (Aerosil), TiO ₂ (P-25)	Aerosol
Cabot	SiO ₂ (CAB-O-SIL)	Aerosol
Dupont	SiO ₂ (Ludox)	Aerosol

- (1981).
5. R. W. Siegel, J. A. Eastman, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **3**, 132 (1989).
 6. Web site, <http://www.zyvex.com/nanotech/feynmen.html>
 7. K. Eric Drexler, *Nanosystems, Molecular machinery, manufacturing and computation*, Wiley (1992).
 8. W. Krauss, Ph.D. Thesis, Universitat des Saarlandes, Germany (1994).
 9. J. P. Ahn, J. K. Park, B. K. Kim and M. Y. Huh, *Metals & Mater.*, **3**, 182 (1997).
 10. M. Y. Huh, S. H. Kim, J. P. Ahn and J. K. Park, *NanoStruct. Mater.*, **11**, 211 (1999).
 11. E. J. Mezey, *Pigments and reinforcing agents*, Wiley, New York, 423 (1966).
 12. G. D. Ulrich, *Chem. and Eng. News*, **6**, 22 (1984).
 13. S. E. Pratsini and S. V. R. Mastrangelo, *Chem. Eng. Prog.*, **3**, 62 (1989).
 14. H. S. Gee, J. P. Ahn, M. Y. Huh, H. W. Lee and J. K. Park, *Aerosol and Particle Tech. Conf. Proc.*, **3**, 89 (2002).
 15. S. E. Pratsinis, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 197 (1998).
 16. P. Stamatakis, C. A. Natalie, B. R. Palmer and W. A. Yuill, *Aerosol Sci. and Tech.*, **14**, 316 (1991).
 17. M. S. Wooldridge, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 63 (1998).
 18. S. E. Pratsinis, T. T. Kodas, *Manufacturing of materials by aerosol processes*, New York, 721-746 (1993).
 19. G. L. Messing, S. C. Zhang and G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2707 (1993).
 20. A. Gurav, T. T. Kodas, T. Pluym and Y. Xiong, *Aerosol Sci. and Tech.*, **19**, 411 (1993).
 21. J. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, *Carbon Black*, New York, (1993).
 22. 박종구, *대한금속학회보*, **12**, 555 (1999).
 23. 김병기, *최철진, 재료마당*, **13**, 26 (2000).
 24. S. L. Chung, Y. C. Sheu and M. S. Tsai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 117 (1992).
 25. C. H. Hung and J. L. Katz, *J. Mater. Research*, **7**, 1861 (1992).
 26. B. D. Merkle, R. N. Kniseley, F. A. Schmidt and I. E. Anderson, *Mater. Sci. and Eng.*, **A124**, 31 (1990).
 27. C. R. Bickmore, K. F. Waldner, D. R. Treadwell and R. M. Laine, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1419 (1996).
 28. J. H. Brewster, T. T. Kodas, *AIChE Journal*, **43**, 2665 (1997).
 29. H. F. Calcote, W. Felder, D. G. Keil, D. B. Olson: *Twenty-third Symposium on Combustion*, 1739 (1990).
 30. D. G. Keil, H. F. Calcote and R. J. Gill, *Materials Research Society Symp. Proc.*, **410**, 167 (1996).
 31. D. G. Keil, H. F. Calcote and R. J. Gill, *Materials Research Society Symp. Proc.*, **410**, 161 (1996).
 32. G. Y. Zhao, V. V. S. Revankar, V. Hlavacek and J. Less Common Metals, **163**, 269 (1990).
 33. H. F. Calcote, W. Felder, *Twenty-fourth Symposium on Combustion*, 1869 (1992).
 34. D. P. Dufaux, R. L. Axelbaum, *Combustion and Flame*, **100**, 350 (1995).
 35. R. L. Axelbaum and C. R. Lottes, J. I. Huertas, L. J. Rosen, *Twenty-Sixth Symposium on Combustion*, 1891 (1996).
 36. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S. C. Danforth and B. H. Kear, *Nanostruct. Mater.*, **4**, 345 (1994).
 37. A. Singhal, G. Skandan, N. Glumac and B. H. Kear, *Scripta mater.*, **44**, 2203 (2001).
 38. A. Singhal, G. Skandan, A. Wang, N. Glumac, B. H. Kear, R. D. Hunt, *NanoStruct. Mater.*, **11**, 545 (1999).
 39. G. Skandan, Y-J. Chen, N. Glumac, B. H. Kear, *NanoStruct. Mater.*, **11**, 149 (1999).
 40. Y. H. Jung, J. S. Kim, Y. S. Kwon, J. S. Kim and G. H. Rim, *J. Korean Powder Metallurgy Institute*, **9**, 73 (2002).
 41. F. Tepper, *Powder Metallurgy*, **43**, 320 (2000).
 42. Q. Wang, H. Yang, J. Shi and G. Zou, *Mater. Sci. and Eng.*, **A307**, 190 (2001).
 43. Argonide web site, <http://www.argonide.com>
 44. Y. A. Kotov, I. V. Beketov, T. I. Demina, A. M. Murzakaev and O. M. Samatov, *J. Aerosol Sci.*, **26**, S905 (1995).
 45. Q. Wang, H. Yang, J. Shi and G. Zou, *Mater. Research Bulletin*, **36**, 503 (2001).
 46. Y. A. Kotov and O. M. Samatov, *NanoStruct. Mater.*, **12**, 119 (1999).
 47. G. Viera, S. N. Sharma, J. L. Andujar, R. Q. Zhang, J. Costa and E. Bertran, *Vacuum*, **52**, 183 (1999).
 48. E. Bertran, J. Costa, G. Sardin, J. Campmany, J. L. Andujar and A. Canillas, *Plasma Sources Sci. Tech.*, **3**, 348 (1994).
 49. G. Viera, J. L. Andujar, S. N. Sharma and E. Bertran, *Surface and Coatings Tech.*, **100**, 55 (1998).
 50. Z. Cui, Z. Zhang, C. Hao, L. Dong, Z. Meng and L. Yu, *J. Mat. Sci. and Tech.*, **13**, 315 (1997).
 51. Z. Cui, Z. Zhang, C. Hao, L. Dong, Z. Meng and L. Yu, *Thin solid Films*, **318**, 76 (1998).
 52. J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, S. Reddy,

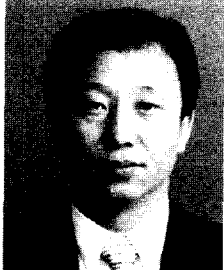
H. Herman, Mater. Sci. and Eng., **A238**, 275 (1997).
 53. J. L. Andujar, G. Viera, M. C. Polo, Y. Maniette and E. Bertran, Vacuum, **52**, 153 (1999).
 54. G. Viera, J. L. Andujar, S. N. Sharma and E. Bertran,

Diamond and Related Materials, **7**, 407 (1998).
 55. B. H. Liu, J. Ding, Z. Y. Zhong, Z. L. Dong, T. White and J. Y. Lin, Chem. Phys. Letters, **358**, 96 (2002).



안재평

- 1988년 고려대학교 금속공학과 학사
- 1992년 고려대학교 금속공학과 석사
- 1996년 고려대학교 재료공학과 공학박사
- 1996년 한국과학기술연구원
- 1999년 Post Doc.
- 1999년 Lawrence Berkeley Lab.
- 2000년 Post Doc.
- 2000년 한국과학기술연구원 연구원
- 현재



박종구

- 1982년 경북대학교 금속공학과 (학사)
- 1984년 KAIST 재료공학과 (석사)
- 1990년 KAIST 재료공학과 (박사)
- 1984년 KIST 재료공학부 연구원
- 1990년
- 1990년 KIST 재료연구부 선임연구원
- 1997년
- 1997년 KIST 재료연구부 책임연구원
- 현재
- 2000년 KIST 세라믹공정연구센터장
- 2001년
- 2001년 KIST 나노재료연구센터장
- 현재

국내 세라믹정보지 세라미스트 광고신청안내

"세라미스트" 지는 국내 세라믹관련 업계, 대학, 연구소 및 유관기관, 단체 등을 대상으로 매회 3,000부를 발행·배포합니다.

적은 비용으로 최대 영업효과를 누릴 수 있는 세라미스트지에 귀사 및 귀사 제품의 효율적인 PR을 위하여 지금 신청하여 주시기 바랍니다.