

고에너지 볼밀링에 의한 나노분말의 합성

조영환
한국과학기술연구원 나노재료연구센터
oze@kist.re.kr

1. 서 론

전자, 정보통신, 생명, 에너지 및 환경 등 광범위한 응용분야에서 기술 파급 효과가 크기 때문에, 미국, 일본 및 유럽 등 선진국에서 다양한 나노분말의 합성 방법에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 지금까지 알려진 여러 가지 나노분말을* 합성하는 방법은 크게 bottom-up 방식과 top-down 방식으로 분류할 수 있다. 불활성기체응축법(inert gas condensation), 화학기체응축법(chemical vapour condensation) 및 스퍼터링(sputtering) 등의 기상법과 공침법, sol-gel 법, micelle을 이용한 화학적열분해법, 수열법 등의 액상법이 bottom-up 방식에 속하며, 기계적합금법(mechanical alloying)과 같은 고상법이 대표적인 top-down 방식이라 할 수 있다. 본 고에서는 최근 연구 보고 사례가 급격하게 증가하고 있는 기계적합금법을 이용한 다양한 나노분말 합성에 관한 연구동향을 소개하고자 하며, 아울러 이 기술의 특징 및 문제점과 향후 발전방향 및 유망 응용분야 등을 간략히 서술하고자 한다.

원래 기계적합금법은 산화물분산강화합금(ODS alloys)의 제조를 위해 1966년에 INCO사에서 개발한 방법으로 70년대까지만 해도 ODS 합금 제조 이외의 다른 응용분야에는 거의 적용되지 않았다. 그러나 80년대 초반 기계적합금법으로 비정질합금을 만들 수 있다는 연구결과가 보고 되면서부터, 기계적합금법이 여러 가지 비평형 분말소재를 만드는데 매우 효과적이고 경제

적인 방법이 될 수 있다는 것을 본격적으로 인식하게 되었다. 80년대 말부터는 과포화 고용체, 나노결정 및 준결정 분말과 다양한 비정질 분말의 합성에 관한 많은 연구가 있었으며, 90년대 초부터는 나노구조 및 나노크기를 갖는 금속, 세라믹 및 복합재료 분말의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 특히 최근에는, 기계적합금법을 이용해 상온 또는 상온 근처에서 혼합원료분말의 기계적활성화(mechanical activation)를 통해 화학반응이 일어나 나노구조 또는 나노입자 크기를 갖는 금속 및 세라믹 분말과 이들의 복합분말(composite powder)을 합성하는 소위 “mechanochemical processing”에 관한 연구가 상당히 증가하고 있다.

고에너지볼밀링(high energy ball milling)을 주로 이용하는 일반적인 기계적합금법을 세분화하면, 2종류 이상의 혼합원료분말을 밀링하는 경우는 주로 기계적합금화(Mechanical Alloying, 이하 MA라고 표기함)라 부르고, 순금속, 금속간화합물 또는 미리 합금화된 분말을 단순히 분쇄하는 공정은 mechanical attrition 혹은 Mechanical Milling(이하 MM으로 표기함)이라고 부르며, 특히 MA 과정 중에 화학반응을 동반하는 경우는 reaction milling 혹은 mechanochemical processing(이하 MCP로 표기함)이라 부른다. 한편, 소위 SHS(self propagating high temperature synthesis) 반응을 동반한 reaction milling을 MASHS(mechanically activated SHS)라고 하기도 한다. 본 고에서는 MASHS를 포함하는 MCP를 이용한 나노분말 합성법을 중심으로 소개하고자 하며,

*본 고에서는 개별 입자의 크기가 수십 나노미터 이하이거나(0 dimensional nanostructure), 비록 입자 크기는 100 nm 이상이지만 각각의 입자는 수 나노에서 수십 나노미터 이하의 단결정의 집합체로 이루어진 다결정 입자들(3 dimensional nanostructure) 모두 나노분말이라고 정의한다.

MA 및 MM을 이용한 나노구조 분말의 제조에 관한 연구사례도 간단히 소개하겠다. 기계적합금법의 원리, 장치의 종류, 공정 변수 및 다양한 응용 분야 등에 관한 일반적인 설명은 문헌¹⁾에 자세히 서술되어 있으므로 여기서는 언급하지 않겠다. 아울러, 나노분말을 포함하는 나노구조재료의 개괄적인 설명은 문헌²⁾을 참조하기 바란다.

2. MCP의 특징

산화-환원 반응과 같은 치환반응(displacement reaction), 금속과 비금속(C, N, O) 또는 B 등과 같은 반금속 원소 사이의 반응 등, 고상-고상 혹은 고상-기상 반응은 불활을 사용하여 상온 근처의 저온에서 기계적으로 활성화시킬 수 있다. 모든 고상반응의 특징은 반응물질 사이의 계면에서 반응생성물층이 형성된다는 것인데, 반응이 계속 진행되기 위해서는 반응물질 원자가 생성물층을 통과해서 확산되어야 하기 때문에 생성물층이 반응의 진행을 방해하는 역할을 한다. 따라서 대부분의 고상반응을 적당한 속도로 유지하기 위해서는 생성물층을 반응물질이 충분한 속도로 확산 통과할 수 있도록 반응생성 혼합물을 고온으로 가열하는 것이 보통이다. 그런데, MA는 분말 입자 상호 간의 접합과 분쇄(welding and fracturing) 과정을 반복적으로 일으켜 입자의 크기를 감소시키고 새로운 표면이 반복적으로 접촉하도록 함으로써 반응입자 사이의 접촉면적을 증가시켜 궁극적으로 반응속도를 현저히 증가시키는 역할을 한다. 결국, 보통의 경우에 고온을 필요로 하는 반응도 MA 과정에서는 전혀 외부 가열을 하지 않고서도 쉽게 일어날 수 있게 된다. 더구나, MA에 의해 발생하는 높은 내부 결합밀도는 확산을 가속시키는 역할을 한다. 이와 같은 이유에서 고상반응을 MA를 통해 상온에서 일으켜 다양한 나노분말을 합성하는 소위 MCP법에 대한 연구가 최근 급격히 증가하고 있다.

2.1 MCP의 개요

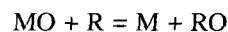
MCP는 분말 상태의 반응물질과 고에너지불활을 이용한다는 면에서 근본적으로 MA 또는 MM과 동일하다. 실제 다양한 나노분말의 합성연구에 주로 사용된 밀

링장치도 기존 MA법에서 널리 사용해 온 vibratory/shaker mill 또는 planetary mill이며 이 때 사용하는 용기와 불의 재질 및 크기도 MA법과 거의 유사하다. 다만, MCP에서는 반응물질의 선택에 있어서 무기물 고상 분말뿐만 아니라 유기물 고상분말과 기체, 그리고 때로는 액상의 반응물질을 사용할 수 있다는 점이 기존의 MA와 다른 점이라 할 수 있다. 특히, MCP 과정 중에 발생하는 반응열이 매우 커서 단열온도가 1300 ~ 1800K 이상으로 올라 갈 경우, 소위 SHS형의 반응이 일어나 전체 화학 반응이 순식간에 종료되는 경우가 많다. 이렇게 고에너지 불활밀링에 의해 화학반응이 어느 한 순간에 급격히 일어나게 되면, 혼합분말 내부의 온도가 급격히 상승하여 용융이 일어나거나 급격한 결정성장이 일어나 반응생성물 입자가 조대해질 수 있다. 따라서 최종 반응생성물의 입자 크기를 수 십 나노미터 이하로 유지하기 위해서는 이러한 급격한 발열반응을 억제할 필요가 있다. 이를 위해서는 반응열이 과다하게 크지 않은 반응물질계를 선택하거나, 불활성 충전제, 혹은 반응생성물을 미리 반응물질과 혼합하여 열용량을 증가시킴으로써 화학반응이 어느 한 순간에 급격하게 일어나지 않고 점진적으로 일어나도록 유도하는 방법 등을 사용한다. 이렇게 밀링 과정 중에 일어나는 화학반응의 속도를 조절하고 반응생성물의 입자 성장을 억제하는 불활성 충전제의 사용은 반응생성물의 평균입자 크기를 작게 할뿐만 아니라, 입도분포를 좁게 하고, 입자 사이의 응집을 억제하는 등의 여러 가지 장점이 있다. 이러한 MCP의 특징으로 인해, 입자 크기가 매우 균일하고 응집이 거의 일어나지 않은 여러 가지 나노분말을 MCP법으로 제조한 연구사례가 최근 급격히 늘어나고 있다.

2.2 MCP의 분류

1) 치환반응

치환반응의 대표적인 예가 금속산화물을 산소친화력이 더 큰 활성금속(R)으로 환원시켜 순 금속 M을 얻는 반응이다:



이 밖에 금속 염화물 및 황화물로부터도 같은 원리를

이용하여 순금속을 합성할 수 있으며, 최근에는 탄화물, 질화물 및 붕화물을 합성한 연구사례도 보고 되고 있다 (Table 1, 2 참조). 이러한 치환반응을 이용하면, 비교적 짧은 밀링 시간 내에 반응이 종결되며 경우에 따라서는 급격한 발열반응을 동반하기도 한다. 그러나 반응 생성물은 언제나 제2상이 혼재하는 복합상으로 구성되어 있어 제2상을 효과적으로 분리해 원하는 고순도의 단상물질을 얻는 것은 거의 불가능하거나 매우 복잡한 과정을 거쳐야 하는 문제점이 있다. 그러나 금속염화물과 Na, Ca, Mg, Al 등의 활성금속 또는 활성금속산화물의 혼합물을 반응물질로 채택한 경우는, 반응 후 생성된 활성금속염화물이 물과 같은 용매에 쉽게 녹는 성질을 이용하여 순금속 또는 금속산화물 단상을 얻는 것이 가능하다.

또한 $3Ti + 2BN = 2TiN + TiB_2$ 과 같이 2가지 반응생성물이 모두 유용한 복합분말을 얻을 수 있는 치환반응은 특별히 분리정제과정이 필요하지 않으므로 MCP법의 장점을 잘 살린 좋은 예라 할 수 있다. 한편, PVDF (polyvinylidene fluoride)와 NaOH 사이의 반응을 상온에서 기계적으로 활성화시켜 OH를 포함하는 고분자화합물과 NaF를 형성시키는 반응도 일종의 치환반응으로 분류할 수 있다.

2) 단순 화학반응

고상의 금속 A와 비금속 고상 또는 기상 B가 반응하여 고상 AB가 되는 다음과 같은 반응이 일어나는 경우는

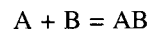


Table 1. MCP법을 이용한 나노분말합성 연구 사례

반응 생성물	반응식	Mill	입자 크기 nm	SHS 반응 유무	참고 문헌
금속	$2CuO + C = 2Cu + CO_2$	VM	15-30	N	[28]
	$CuO + 2H = Cu + H_2O$	AM	-	-	[30]
	$CoCl_2 + 2Na = Co + 2NaCl$	-	-	-	[31]
	$CuCl_2 + 2Na = Cu + 2NaCl$	VM	20-50	Y	[27]
	$2ErCl_3 + 3Ca = 2Er + 3CaCl_2$	-	-	-	[32]
	$FeCl_3 + Al = Fe + AlCl_3$	VM	50-60	Y/N	[25]
	$2FeCl_3 + 3Ca = 2Fe + 3CaCl_2$	VM	30-35	Y/N	[25]
	$FeCl_3 + 3Na = Fe + 3NaCl$	VM	15-20	Y/N	[25]
	$2GdCl_3 + 3Ca = 2Gd + 3CaCl_2$	-	-	-	[32]
	$NiCl_2 + Mg = Ni + MgCl_2$	-	-	-	[33]
	$NiCl_2 + 2Na (+ xNaCl) = Ni + (2+x)NaCl$	VM	~10	-	[13]
	$SmCl_3 + 3Na = Sm + 3NaCl$	-	-	-	[34]
	$2TaCl_5 + 5Mg = 2Ta + 5MgCl_2$	-	-	-	[35]
	$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$	-	-	-	[36]
	$ZrCl_4 + 2Mg = Zr + 2MgCl_2$	-	-	-	[37]
산화물	$2AlCl_3 + 3CaO = g-Al_2O_3^b + 3CaCl_2$	-	-	-	[38]
	$CeCl_3 + 1.5CaO + 0.25O_2 = CeO_2 + 1.5CaCl_2$	VM	~20	N	[10]
	$CeCl_3 + 3NaOH = Ce(OH)_3 + 3NaCl$	VM	~10	Y/N	[11]
	$GdCl_3 + 3NaOH = Gd(OH)_3 + 3NaCl$	-	-	-	[32]
	$ZrCl_4 + 2CaO = ZrO_2^a + 2CaCl_2$	-	-	-	[39]
	$ZrCl_2 + MgO = ZrO_2 + MgCl_2$	VM	~6	-	[4]
$ZrCl_4 + 4LiOH + 4LiCl = ZrO_2 + 6LiCl + 2LiCl \cdot H_2O$	VM	5-20	Y/N	[12]	
붕화물	$Al + Mg + 14B = AlMgB_{14}$				
탄화물	$xM + yC = M_xC_y$ M = Al, Co, Cr, Fe, Hf, Mn, Mo, Nb, Ni, Re, Si, Ta, Ti, V, W, Zr; C = graphite	VM & PM	10~20	-	[6]
	$TiO_2 + 2Mg + C = TiC + 2MgO$	BM	~7	N	[9]
	$FeTiO_3 + 3Mg + C = TiC + Fe + 3MgO$	BM	~5	N	[9]
질화물	$Ti + 1/2N_2 = TiN$	VM	-	Y/N	[40]
	$2TiO_2 + 4Mg + N_2 (> 4atm) = 2TiN + 4MgO$	BM	~5	N	[9]
	$2FeTiO_3 + 6Mg + N_2 (> 4atm) = 2TiN + 6MgO + 2Fe$	BM	~7	N	[9]
황화물	$Sn + 2S = SnS_2$	PM	14~18	-	[29]

* MgO and Fe were leached out by 3% HCl

BM = low-energy ball mill, PM = planetary mill, VM = vibratory mill, UBM = Uni ball mill, AM = attrition mill

Table 2. MCP법을 이용한 나노복합분말합성 연구 사례

반응 생성물	반응식	Mill	입자크기 nm	SHS 반응 유무	참고 문헌	
Metal-oxide	$3Ag_2O + 2Al = 6Ag + Al_2O_3$	-	-	Y	[41]	
	$CdO + Ca = Cd + CaO$	VM	-	Y	[42]	
	$3CoO + 2Al = 3Co + Al_2O_3$	VM/PM	-	-	[7]	
	$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$	VM/PM	-	-	[7]	
	$Cr_2O_3 + 3Zn = 2Cr + 3ZnO$	VM	-	-	[43]	
	$3CuO + 2Al = 3Cu + Al_2O_3$	VM/PM	-	-	[7]	
	$CuO + Ca = Cu + CaO$	VM	-	-	[44]	
	$4CuO + 3Fe = 4Cu + Fe_3O_4$	VM	-	-	[45]	
	$CuO + Mg = Cu + MgO$	VM	-	-	[45]	
	$Cu_2O + Mg = 2Cu + MgO$	VM	-	-	[46]	
	$CuO + Mn = Cu + MnO$	VM	-	-	[45]	
	$CuO + Ni = Cu + NiO$	VM	-	-	[42]	
	$2CuO + Si = 2Cu + SiO_2$	-	-	-	[47]	
	$2CuO + Ti = 2Cu + TiO_2$	VM	-	-	[42]	
	$Cu_2O + Zn = 2Cu + ZnO$	VM	-	-	[46]	
	$CuO + ZnO + Ca = \beta\text{-brass} + CaO$	VM	-	-	[44]	
	$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$	VM/PM	-	-	[7]	
	$Fe_3O_4 + 2Ti = 3Fe + 2TiO_2$	VM	-	-	[43]	
	$Fe_3O_4 + 4Zn = 3Fe + 4ZnO$	VM	9	-	N	[26]
	$Fe_2O_3 + 3Ca = 2Fe + 3CaO$	VM	-	-	Y	[42]
	$Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + NiO + 3Al = Fe-Cr-Ni + 3Al_2O_3$	PM	-	-	-	[7]
	$3MnO_2 + 4Al = 3Mn + 2Al_2O_3$	VM/PM	-	-	-	[7]
	$MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3$	VM/PM	-	-	-	[7]
	$3Nb_2O_5 + 10Al = 6Nb + 5Al_2O_3$	VM	22-35	-	Y	[8]
	$Nb_2O_5 + Al_2Zr = Al_2O_3 + ZrO_2 + 2Nb$	VM	-	-	Y	[8]
	$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$	VM/PM	-	-	-	[7]
	$2NiO + Si = 2Ni + SiO_2$	PM	-	-	-	[48]
	$3SiO_2 + 4Al = 3Si + 2Al_2O_3$	VM/PM	-	-	-	[7]
	$3V_2O_5 + 10Al = 6V + 5Al_2O_3$	VM/PM	-	-	-	[7]
	$V_2O_5 + 5Mg = 2V + 5MgO$	VM	-	-	N	[49]
	$2V_2O_5 + 5Ti = 4V + 5TiO_2$	VM	-	-	N	[49]
	$WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3$	VM/PM	-	-	-	[7]
$WO_3 + 3Mg = W + 3MgO$	VM	-	-	-	[50]	
$3ZnO + 2Al = 3Zn + Al_2O_3$	VM/PM	-	-	-	[7]	
$ZnO + Ca = Zn + CaO$	VM	-	-	Y	[42,44][51]	
$ZnO + Mg = Zn + MgO$	VM	-	-	Y	[41]	
$2ZnO = Ti + 2Zn + TiO_2$	VM	-	-	-	[52]	
Metal-sulfide	$3CoS + 7Al = Co + Co_2Al_5 + Al_2S_3$	VM	-	-	[52]	
	$3Cu_2S + 2Al = 6Cu + Al_2S_3$	VM	-	-	[52]	
	$Cu_2S + Fe = 2Cu + FeS$	VM	-	-	[52]	
	$3FeS + 2Al = 3Fe(Al) + Al_2S_3$	VM	-	-	[52]	
	$FeS + Mn = Fe + MnS$	VM	-	-	[52]	
	$2FeS + Si = 2Fe(Si) + SiS_2$	VM	-	-	[52]	
	$3PbS + 2Al = 3Pb + Al_2S_3$	VM	-	-	[52]	
$3ZnS + 2Al = 3Zn + Al_2S_3$	VM	-	-	[8]		
Borides	$TiO_2 + B_2O_3 + 10/3Al = TiB_2 + 5/3Al_2O_3$	VM	18-25	Y	[53]	
	$2BN + 3Ti = 2TiN + TiB_2$	PM	~20	-	[54]	
	$2BN + 3Al = 2AlN + AlB_2$	PM	-	-	[55]	
Carbides	$Fe_3C + Cr = Cr_{23}C_6 + (Cr,Fe)_7C_3$	VM	-	-	[7]	
	$Nb_2O_3 + 10/3Al + 2C = 5/2Al_2O_3 + 2NbC$	PM	-	-	[8]	
	$3TiO_2 + 4Al + 3C = 3TiC + 2Al_2O_3$	VM	16-19	Y	[50]	
	$WO_3 + 3Mg + C = WC + 3MgO$	VM	-	-	[56]	
Nitrides	$2Fe_{2.5}N + 2Al = 2AlN + 5Fe(Al)$	-	-	-	[57]	
	$Fe_{2.5}N + Si = Si_3N_4 + Fe(Si) + FeSi_2$	-	-	-	[58]	
	$Si_3N_4 + Ti = TiN + Ti-silicides$	VM	~10	Y		

반응이 완결되면 이론적으로 단상이 얻어진다. 예를 들어 $Ti + C = TiC$, 혹은 $Ti + 1/2N_2(g) = TiN$ 등의 반응이 단순화학반응의 경우에 해당된다. 이러한 반응계를 이용한 MCP법은 반응생성물이 원래 목적으로 하는 단상으로만 이루어져 있어 치환반응에서와 같은 불필요한 반응 부산물의 분리정제 공정이 필요하지 않다는 장점이 있다. 그러나 대부분의 원료는 순금속과 같이 금속화합물에 비해 고가의 물질을 사용하며 일반 대기 중에서 산소, 수분 및 질소 등과 반응이 쉽게 일어나기 때문에 분말의 취급의 용이하지 않다는 단점도 있다. 한편, $Fe + Al = FeAl$ 등과 같이 두 가지 이상의 금속혼합분말을 원료로 사용하여 금속간화합물분말을 제조하는 것은 MA법으로 분류하는 것이 일반적이기 때문에, 여기서는 이와 같은 금속간화합물, 고용체 및 비정질 합금 등의 나노구조분말을 제조에 관한 내용은 소개하지 않기로 한다.

3. MCP를 이용한 나노분말 합성 연구 동향

3.1 구조재료

MCP법을 이용한 구조재료용 나노분말 합성에 관한 연구는 상당수가 탄화물, 질화물, 붕화물 및 이들의 복합분말(composite powder)의 합성에 관한 것들이다. 이 가운데 TiC와 TiN 나노분말의 합성에 관한 연구가 많은데 TiC는 Ti와 C 혼합분말을 원료로 사용하며, TiN은 Ti분말을 수 기압 이상의 질소 혹은 암모니아 가스를 채워 넣은 용기 내에서 고에너지밀링하는 방법으로 합성하며, 때로는 질소의 공급원으로 pyrazine($C_4H_4N_2$)을 사용하기도 한다. 또한, $TiCl_4$ 와 CaC_2 및 Mg 혼합물을 MCP를 이용해 반응시키면 TiC와 $CaCl_2$ 및 $MgCl_2$ 가 형성되는데 이때 생성된 $CaCl_2$ 와 $MgCl_2$ 는 물에 쉽게 용해되므로 단상(single phase)의 TiC 나노분말을 제조하는 것도 가능하다. 이와 비슷한 방법을 이용하면 $TiCl_4$, $AlCl_3$, CaH_2 및 Mg의 혼합분말로부터 $Ti_3Al(H)$ 나노분말을 합성할 수 있다.¹⁴⁾

최근에는 탄화물, 질화물 및 붕화물의 나노복합분말을 제조하는 연구가 활발하게 진행되고 있는데, 특히 TiC-TiN-TiB₂ 나노복합분말의 합성에 관한 연구가 비

교적 많다. Ti와 BN의 혼합분말로부터 TiN과 TiB₂ 나노복합분말을 합성할 수 있으며, Ti와 B₄C 혼합분말로부터는 TiC와 TiB₂ 나노복합분말을, 그리고 Ti, B₄C 및 BN 혼합분말로부터 TiC, TiN 및 TiB₂ 나노복합분말을 만들 수 있다. 한편, Ti, B 및 C 혼합분말로부터 MCP를 적용하여 TiC와 TiB₂ 복합분말을 얻는 방법도 가능하다. 이밖에도, Al, Mg 및 B 혼합분말을 MCP를 통해 복잡한 결정구조를 갖는 $AlMgB_{14}$ 라는 초고경도 붕화물을 합성한 연구사례도 있으며,¹⁵⁾ W, C 및 Co 혼합분말로부터 WC + Co 나노복합분말을 얻을 수도 있다.

3.2 전자/지성재료

Fe, Co, Ni 등과 같은 강자성 금속분말은 입자 크기가 수십 나노 이하로 되면 초상자성(superparamagnetic)을 갖게 되어 bulk와 상당히 다른 자성 성질을 갖게 된다. 한편, 수 나노 크기의 Cu와 Co 결정입자가 혼재해 있는 나노복합분말은 거대자기자향(GMR) 특성을 갖게 된다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 또한, $ZnFe_2O_4$ 와 같은 페라이트 입자도 나노사이즈가 되면 bulk의 자성성질과는 상당히 다른 값을 갖게 된다. 이와 같은 나노자성재료 분말을 MCP법으로 합성하기 위한 연구는 다른 나노분말보다 먼저 수행되었다. 이 가운데 가장 많은 연구가 이루어진 것이 Fe 나노입자와 산화물의 복합분말인데 MCP의 원료로는 주로 Fe_2O_3 및 Fe_3O_4 등의 산화철과 Al, Ca, Ti, Zn 등 금속분말의 혼합물을 사용하고 있다. 산화철보다 산소친화력이 큰 금속분말은 산화철을 환원시키고 산화물이 되는데, 이때의 반응열은 Zn을 환원제로 사용하는 경우를 제외하고 나머지는 매우 크기 때문에 급격한 발열반응이 일어나며 이러한 기계적합금법은 앞서 설명하였듯이 MASHS라고 부른다. 급격한 발열반응을 동반하는 MCP는 일정한 잠복기간이 거쳐 일단 반응이 일어나면 순식간에 반응이 끝나기 때문에 기존의 MA법에 비해 밀링시간을 상당히 단축시킬 수 있다. 그러나 밀링도중 급격한 발열반응이 일어나 분말 내부의 온도가 급격히 상승하면 반응생성물 결정이 과대하게 성장해 수백 나노미터 이상의 조대한 입자가 형성되거나, 심지어는 용해가 일어날 수도 있다. 따라서 수십 나노미터 이하의 미세한 나노분말을 얻기 위해서는 반응

이 종결된 후에도 일정 시간 고에너지밀링을 계속해야 하며, 이렇게 밀링 시간이 늘어나면 용기 및 볼의 마모에 의한 불순물의 혼입량이 증가하게 되는 문제점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하는 방안 가운데 하나가 적당한 희석제(diluent)를 사용하는 것이다. $FeCl_3$ 와 Na 를 원료로 사용하면 반응생성물인 $NaCl$ 을 쉽게 분리 제거할 수 있으므로 단상의 Fe 분말을 얻을 수 있는데, MCP 과정 중에 급격한 발열반응을 억제하기 위해 $NaCl$ 을 희석제로 사용하고 동시에 밀링에너지를 낮추면 약 15~20 nm의 Fe 나노분말을 얻을 수 있다. 같은 방법으로 $NiCl_2$ 와 Na 및 $NaCl$ 혼합물을 MCP하면 약 10 nm의 Ni 나노분말을 얻을 수 있다. 이러한 방법은 최종 반응생성물의 입자 크기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 전체 밀링시간을 감소시켜 불순물의 혼입량도 크게 줄일 수 있는 장점이 있다.

MCP법을 이용하면 다양한 페라이트 나노분말도 합성할 수 있는데, $FeCl_3$ 와 $CoCl_2$ 및 $NaOH$ 를 이용하여 공침법으로 합성한 Co-Fe-hydroxide 전구체를 freeze-dryer로 건조한 후 유성밀(planetary mill)을 이용하여 MCP하면 약 10 nm 크기의 상당히 균일한 $CoFe_2O_4$ 나노분말을 얻을 수 있다. 같은 방법으로 $Fe(NO_3)_3$ 와 $Ba(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ 로부터 공침법과 MCP법을 거쳐 $BaFe_{12}O_{19}$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ 등의 나노 페라이트 분말도 만들 수 있는데, 이때 입자크기는 10~100 nm의 범위에서 조절할 수 있다. 한편, NiO 와 Fe_2O_3 혼합분말을 유성밀을 사용하여 장시간 고에너지밀링 처리하면 평균입자 크기가 약 6 nm 정도인 $NiFe_2O_4$ 분말을 얻을 수 있다.

MCP법을 이용해 강유전체 나노분말을 합성하는 연구도 최근 활발한데, PbO , ZnO , MgO , Nb_2O_5 및 TiO_2 의 혼합분말을 고에너지밀링하면, $1100^\circ C$ 에서 1시간만 유지해도 이론밀도의 99% 이상으로 소결이 가능한 PZN-PMN-PT 나노결정분말을 합성할 수 있다고 한다.¹⁶⁾ 같은 방법을 적용하면 PbO , ZrO_2 및 TiO_2 혼합분말로부터 약 100 nm 크기의 PZT 나노분말을 얻을 수 있다. 한편, 산화물 대신 수산화물을 원료로 사용하면 상대적으로 균일한 반응생성물을 비교적 짧은 시간 내에 얻을 수 있는데, 예를 들면 $MgNb_2O_6$ 페로브스카이

트를 MCP법으로 합성할 때 MgO 대신 $Mg(OH)_2$ 를 원료 분말로 사용하면, 보다 낮은 온도에서도 균일한 단상의 페로브스카이트상을 얻을 수 있다. 같은 방법으로 상당히 복잡한 결정구조를 갖는 PZMN도 MCP 과정 중에 합성할 수 있으며, 이때 얻어진 분말은 기존의 고상법으로 합성한 분말에 비해 상대적으로 낮은 온도에서도 소결이 가능하고 동시에 우수한 물성도 유지할 수 있다.

MCP법을 이용해 저온 소결성능이 우수한 복합산화물 나노분말을 합성하는 또 다른 예로는 ITO 나노분말이 있다. In_2O_3 분말과 0.1M $SnCl_4$ 및 NH_3 수용액을 원료로 사용하여 기계적으로 활성화(mechanical activation) 시키면서 sol을 합성한 후 건조시키면 입자표면이 complex hydrogel로 덮인 약 100 nm 내외의 ITO 분말을 얻을 수 있는데, 이 분말은 고온소결 시에 SnO_2 가 SnO 로 증발 소실되는 현상을 억제하여 소결성능이 우수하다고 한다.¹⁷⁾

3.3 에너지 재료

MCP를 이용해 합성한 나노분말의 응용 분야 가운데 고체산화물연료전지(SOFC)용 전해질 및 전극재료, 이차전지 전극용 활물질, 그리고 수조저장재료 등 에너지 변환 및 저장 장치의 핵심부품용 소재가 있다. MCP법으로 제조한 나노분말이 기존의 분말소재와 비교해 확산, 촉매작용 및 전기화학반응 측면에서 우수한 물성을 갖는 이유는 여러 가지를 들 수 있으나, 우선 원료분말을 나노미터 스케일로 혼합하여 반응을 일으키므로 매우 균일한 반응생성물이 형성되며, 지속적인 분쇄작용에 의해 입자 크기가 매우 작고 표면적이 매우 크며 표면에 많은 결함이 존재하기 때문에, 이온 또는 수소의 확산이 상대적으로 쉽게 일어날 수 있다는 것이 가장 큰 원인이라 할 수 있다.

페로브스카이트형 $LaMnO_3$ 는 자동차 배기가스의 산화환원용 촉매, GMR 재료 및 SOFC의 전극재료 등 다양한 용도로 응용될 가능성이 있는데 기존의 고상법과 액상법(sol-gel, polymeric gel, amorphous citrate, coprecipitation 등)의 장점만을 살린 MCP법을 적용하면 Mn_2O_3 와 La_2O_3 혼합분말로부터 100 nm 이하의 미세한 입자들이 응집된 형태의 $LaMnO_3$ 나노결정분말을 합성



할 수 있다. 이러한 MCP 방법을 적용하면 $LaMnO_3$ 뿐만 아니라, 다른 여러 가지 희토류 복합산화물($RMnO_3$, $R = Pr, Nd, Sm$)도 합성할 수 있다.

고체리튬이차전지의 전해질로 사용할 수 있는 리튬산화물계의 비정질 고체전해질 분말도 MCP법으로 합성할 수 있는데, Li_2S , SiS_2 및 Li_4SiO_4 혼합분말을 알루미늄 용기와 불을 사용한 유성밀로 약 20시간 밀링하면 기존의 급냉응고법으로 제조한 것과 거의 유사한 비정질 분말을 얻을 수 있다. 현재 널리 사용되고 있는 리튬이온전지의 양극활물질은 $LiCoO_2$ 인데, 최근에는 보다 경제적인 $LiMn_2O_4$ 로 대체하려는 연구가 활발하다. MCP법을 이용해 $LiMn_2O_4$ 를 합성할 때 원료분말의 종류에 따라 밀링 과정 중의 반응속도 및 반응기구가 크게 달라질 수 있는데, 연구결과에 의하면 Mn의 산화상태 (MnO_2 , Mn_2O_3 , MnO)에 따라 반응속도가 크게 변화하며, 결정구조와 기계적 성질이 다른 Li 원료($LiOH$, Li_2CO_3)는 반응기구를 변화시킨다고 한다.¹⁸⁾ 한편, 리튬이온이차전지의 음극활물질로 사용 가능한 SnO계 비정질 분말을, SnO , B_2O_3 , P_2O_5 및 Li_2O 혼합분말을 유성밀로 고에너지 밀링하여 합성한 연구결과도 있는데,¹⁹⁾ 이렇게 MCP법으로 합성한 비정질 분말의 전기화학적 특성은 급냉응고법으로 합성한 SnO- B_2O_3 - P_2O_5 계 비정질 분말과 유사하다

MCP법을 이용해 수소저장용량이 큰 금속인 Mg에 Co, Ni 등의 금속, YNi과 같은 상온수소저장합금, 혹은 Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 등과 같은 산화물 촉매 등을 균일하게 혼합함으로써, 수소의 흡장 및 방출 속도를 향상시키는 연구도 최근 활발히 진행되고 있는데, 이 방법의 특징은, MgH_2 를 in-situ 합성할 수 있으며, 분말의 비표면적을 크게 증가시키면서 동시에 많은 표면결함을 발생시켜 궁극적으로 MCP 처리한 분말의 수소 흡장 및 방출 속도를 크게 증가시키는 것이다.

3.4 생체재료

잘 알려진 대표적인 생체재료로 hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 이하 HAp로 표기함)가 있다. 기존의 HAp 합성법에는 크게 액상법과 고상법이 있는데 전자는 순도가 높은 장점이 있으나 제조 과정이 까다롭고 제

조 시간이 길다는 단점이 있다. 반면에 고상법은 제조 방법이 간단하고 제조 비용도 낮으며 재현성도 높은 반면, 고상반응 후 분쇄과정에서 불순물이 혼입될 수 있다는 단점이 있다. 그런데, MCP법과 후열처리를 함께 적용하면 수십 나노미터의 HAp분말을 비교적 간단하게 합성할 수 있다. 예를 들면, $CaHPO_4$ 와 CaO 혼합분말을 에탄올과 함께 섞어 고에너지밀링하면 평균 입자 크기가 약 25 nm 정도인 HAp 나노분말을 얻을 수 있다. 이렇게 합성한 HAp 분말은 1200°C에서 2시간 소결하면 이론밀도의 98% 이상을 얻을 수 있다. 특히, 생체흡수능력이 우수한 인공뼈 재료로 적합하다고 알려져 있는 carbonated HAp(CO_3HAp)는 $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ 및 $(NH_4)_2HPO_4$ 를 원료로 사용하고 물과 혼합한 다음 특수 제작한 밀링장치로 기계적 활성화와 수열반응을 동시에 일으켜 합성할 수 있는데 이때 형성되는 등축정 모양 결정의 평균 크기는 약 20 nm 정도이며 비표면적은 약 100 m^2/g 이다.²⁰⁾ 이와 같은 MCP 방법은 원료분말의 균일 혼합과 분쇄 및 수열반응을 동시에 일으키기 때문에 고상법 및 액상법과 비교해 매우 효과적인 합성법이라 할 수 있다. 이러한 습식 MCP법은 기존의 습식 합성법에 비해 까다로운 pH 조절이 필요없고 단일 공정으로 HAp를 합성할 수 있다는 장점이 있다. 이 경우 MCP의 주 기능은 반응물질을 균일하게 혼합시키는 것 이외에 HAp와 공존하는 $CaHPO_4$ 또는 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 로부터 HPO_4^{2-} 이온을 분해하는 것이다. 이와 같은 습식 MCP법을 이용한 HAp 합성 과정은 전 과정이 상온에서 일어나기 때문에 생체친화성 인공세포조직으로 사용할 수 있는 실크섬유나 collagen 등과 같은 유기물질과 HAp의 생체복합재료를 합성하는 데에도 적용할 수 있다.²¹⁾ 또한, 의료용으로 사용할 수 있는 다양한 HAp-단백질 복합물질도 합성할 수 있는데, 이때 단백질은 HAp와 생체조직과의 반응을 촉진시키는 역할을 한다. 특히, 단백질은 HAp 나노결정의 무방향을 촉진시킨다는 연구결과가 있으므로²¹⁾ HAp-단백질 복합재료는 인공 뼈나 인공치아용 생체복합재료로 사용하기에 적합할 것으로 기대된다.

3.5 기타 응용분야

고에너지밀링 공정을 고분자 분말에 적용한 연구사



레가 최근 보고 되고 있는데, 고분자의 기계화학적 처리에 의한 chain scission은 분자량 및 분자량 분포의 변화와 이에 따른 glass transition 온도의 변화를 야기시키는 반면, free-radical의 형성은 chain 사이의 반응을 촉진시켜 chemical crosslinking을 고무시킬 것으로 예상된다.²³⁾ PET를 상온 및 저온에서 고에너지볼밀링 처리를 하면 nematic mesophase의 비정질을 형성하며, 후열처리 과정을 통해 쉽게 결정화 된다는 것으로부터, 고에너지밀링이 고분자 재료의 구조와 분자 배열 등에 커다란 변화를 일으킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 MCP법을 이용하면 서로 다른 물리화학적 성질을 갖는 고분자 분말의 혼합을 통해, 새로운 물성을 갖는 고분자의 합성과 기존 고분자의 물성을 개량하는 것도 가능할 것으로 기대된다.

촉매분야에도 MCP 기술의 적용이 가능한데, 기존에 널리 사용되고 있는 Fe-Ni계 Raney 촉매의 경우, 고에너지볼밀링 공정을 적용하면 수 나노미터 이하의 극미세 기공을 갖는 우수한 촉매용 분말의 제조가 가능하다.²³⁾ 또한, 비표면적이 크고 균일한 나노입자는 기존 분말입자에 비해 촉매성능이 우수한데, 앞서 언급한 MCP법으로 합성한 LaMnO₃ 나노분말이 그 대표적인 예이다. 한편, 수 십 나노미터 이하의 Cu 혹은 Ni 등의 촉매용 금속분말을 합성하는 경우, 대기 중에서 취급할 때 생기는 산소 및 수분과의 반응과 과도한 표면에너지에 의한 나노입자의 응집 등의 문제가 있는데 이를 해결하는 방안의 하나로 금속나노입자의 표면을 탄소 및 산화물과 같은 물질로 코팅하는 방법이 있으며, 이 때 MCP공정을 적용하면 상당히 균일하고 미세한 표면코팅 금속 또는 합금나노분말을 제조할 수 있다.

최근 반도체 제조공정 가운데 하나인 CMP에 사용되는 CeO₂ 나노분말을 MCP법으로 합성하는데 성공하였는데, 원료분말로는 CeCl₃와 NaOH를 사용하며 반응생성물인 Ce(OH)₃를 건조열처리하면 CeO₂ 나노분말을 얻을 수 있다. 이때, 원료분말에 반응생성물인 NaCl을 적당량 혼합하면 밀링과정 중에 발생하는 급격한 발열반응을 억제하여 비교적 미세하고 상당히 좁은 입도분포를 갖는 균일한 나노입자를 얻을 수 있다.¹¹⁾ 이 MCP 방법은 기존의 단순 MA법과 비교해 상당히 균일한 나노크

기의 분말을 합성할 수 있다는 커다란 장점이 있기 때문에 여러 가지 다른 나노분말의 합성에도 적극적으로 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 향후 전망

4.1 현재 기술의 문제점 및 해결 방안

앞서 서술한 바와 같이 MCP법을 이용하면 금속, 세라믹, 고분자 및 생체재료와 이들의 복합재료 등 매우 다양한 종류의 나노분말을 합성할 수 있으며, 특히 원료의 선택과 MCP 공정 변수의 적절한 선택에 의해 입자 크기, 모양, 입도분포 등의 조절도 가능하다는 점과, 종래의 기상법 및 액상법과 비교해 대량생산을 위한 scale-up이 상대적으로 훨씬 용이하다는 장점 등이 있다. 그러나 이러한 여러 가지 장점을 갖고 있는 MCP법이 향후 다양한 고기능성 나노분말을 제조하는 대량 생산 공정으로 발전하기 위해서는 우선적으로 해결해야 할 몇 가지 문제점들이 있다.

우선, MCP법이 갖고 있는 가장 큰 근본적인 문제는 고에너지볼밀링 공정에서 필연적으로 발생할 수 밖에 없는 용기와 볼의 물리화학적 마모에 의한 과도한 불순물의 혼입이다. MCP법은 기본적으로 볼과 볼 및 볼과 용기 내벽 사이의 충돌 및 전단(impact and shear) 작용을 이용해 원료분말의 분쇄와 상온접합(fracturing and cold-welding)을 유발하여 입자 혹은 결정 크기를 지속적으로 감소시키고 동시에 반응성을 높이는 효과를 얻는 것인데 이때, 볼과 용기 내벽의 마모로 생성된 불순물 입자는 필연적으로 원료 및 반응생성물 분말에 혼입된다. 특히, 밀링시간이 증가하고 볼과 원료분말의 중량비가 높거나, 밀링강도가 큰 경우에 이러한 불순물 혼입량은 상당히 증가하게 된다. 이와 같은 볼 및 용기 내벽의 마모에 의한 불순물 혼입 문제를 최소화하기 위한 방안 가운데 하나가 원료와 같은 물질로 만들어진 볼과 용기를 사용하는 것이다. 예를 들어, Cu 또는 Cu를 함유하는 합금이나 화합물 분말을 원료로 사용하는 MCP의 경우, Cu 볼과 Cu 용기를 사용하는 방법이 있다. 물론, 볼과 용기 내벽의 마모로 인해 혼입된 Cu 가 더 이상 불순물은 아니지만, 반응생성물의 Cu 함량을 변화시키는 문제

가 여전히 남아 있을 수 있다. 그러나 이 문제는 MCP로 인한 Cu 마모량을 미리 고려하여 초기 원료의 Cu 함량을 조절하는 방법 등으로 해결할 수 있다. 그런데, 몇 가지 금속 및 세라믹 소재를 제외한 대부분의 다양한 금속, 금속염, 세라믹, 고분자 및 기타 화합물 원료들은 고에너지밀링의 불과 용기 재질로는 전혀 적합하지 않다. 이러한 경우에는, 수차례의 예비 밀링과정을 통해 불 표면과 용기 내벽을 원료 물질로 코팅하는 방법을 사용하면 불과 용기 내벽의 마모에 의한 불순물 혼입량을 상당히 감소시킬 수 있는데, 특히 금속 및 합금이나 일부 고분자 원료분말을 사용하는 MCP의 경우에 효과적이다. 그러나 세라믹 분말과 같이 불 표면과 용기 내벽에 코팅이 잘 되지 않은 원료를 사용하는 경우에는, 이 방법도 효과적이지 않다. 이럴 경우에는 밀링 종료 후 얻어진 반응생성물 분말을 산 또는 알칼리 용액 등으로 처리하여 불과 용기로부터 혼입된 불순물을 선택적으로 분리 제거하는 방법을 채택하면, 불순물 혼입 문제를 크게 감소시킬 수 있다.

한편, MCP 과정 중에 용기 내부의 분위기와 원료분말과의 반응에 의한 것과 경우에 따라 사용하는 PCA(Process Control Agent)와 원료분말 사이의 반응에 의한 불순물 생성 문제도 있을 수 있다. 용기 내부의 분위기와 원료분말과의 반응 문제는 원료분말과 불의 장입 과정을 불활성 가스 분위기 중에서 수행하고 밀링과정에서 대기가 용기 내부로 스며들지 못하도록 진공밀폐용 o-ring 등을 사용하여 용기를 밀폐하면 비교적 쉽게 해결할 수 있다. PCA 사용으로 인한 불순물 혼입 문제는 PCA와 원료분말과의 반응에 의한 불순물 생성과, 간혹 PCA 사용으로 인한 불 표면 및 용기 내벽의 마모량 증가로 인한 불순물 혼입량 증가 등이 그 원인이다. 따라서 MCP법에서는 PCA를 사용하지 않고서도 충분히 효과적인 기계적합금화 과정이 일어날 수 있도록 원료 물질과 용기 및 불 재질의 적절한 선택이 매우 중요하다. 즉, 같은 반응생성물을 얻기 위해 사용할 수 있는 원료분말의 종류가 다양할 경우, 분말의 물리화학적 특성(경도, 불 및 용기재질과의 반응 등)을 고려하여 원료분말과 불 및 용기 재질을 선택하는 것이 밀링 과정의 여러 가지 변수를 제어하는 것보다 불순물 혼입 문제를 최소화

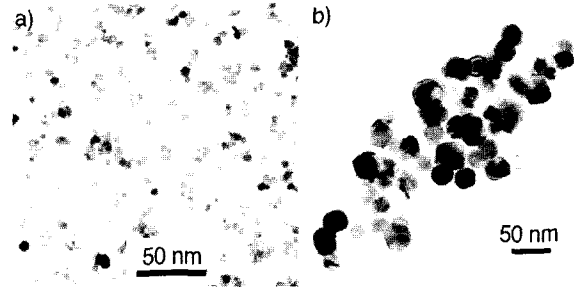


Fig. 1. MCP법으로 합성한 CeO₂ 나노분말⁴⁾
a) 평균 크기 8 nm, b) 50 nm.

화하는 훨씬 효과적인 방법이 될 수 있다.

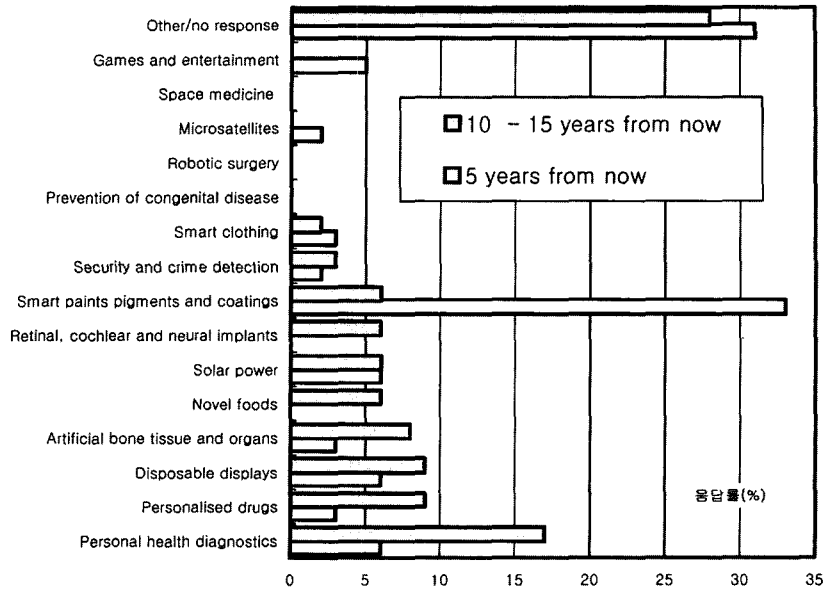
MCP법의 또 다른 문제점 가운데 하나는 반응생성물 입자의 모양과 입도분포를 정밀하게 제어하는 것이다. 과거에는 기계적합금법으로 합성한 나노분말의 입자 형상 및 입도분포의 제어가 기상법과 일부 액상법에 비교해서, 상대적으로 어려운 것이 사실이었다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 원료물질 및 혼합비율과 충전제의 적절한 선택과 밀링 강도 등의 공정 변수 제어를 통해 반응속도를 제어함으로써, 나노입자의 모양과 크기 및 입도분포를 적극적으로 제어할 수 있는 가능성을 보였다.므로 이 문제는 더 이상 MCP법의 응용 확대에 심각한 장애요인으로 작용하지 않게 되었다. Fig. 1은 입도분포가 상당히 좁고 형태가 구형인 CeO₂ 나노분말을 MCP법으로 합성한 좋은 예를 보여주고 있다.

이 밖에, 여러 가지 실험연구용 고에너지볼밀링 장치가 갖고 있는 비교적 낮은 에너지 효율과 1회 처리 용량의 한계는 이러한 장비들이 갖고 있는 근본적인 문제는 아니기 때문에 상용화를 전제로 하는 생산용 장비를 개발하면 비교적 쉽게 해결할 수 있을 것이다.

4.2 유망 응용분야

MCP법을 이용해 합성한 나노분말의 특징과 성능은 기상법 혹은 액상법으로 제조한 나노분말과 비교해 볼 때 아직까지는 상대적으로 우수하지 않은 것이 사실이다. 그러나 나노분말의 대량생산 가능성이나 제조방법 및 분말제품 가격 등의 측면에서 보면, MCP 기술이 다른 기술과 비교해 분명히 경제성 측면에서 월등히 유리하며, 지금까지 기상법 및 액상법을 이용한 연구 결과로부터 예측할 수 없었던 기술혁신이 일어나지 않는 한,

Table 3. 향후 5년 및 15년 이내에 상용화 가능성이 높은 분야에 관한 설문조사 결과²²⁾



가까운 장래에도 이러한 MCP의 장점은 계속 유지될 것으로 판단된다. 따라서 체계적인 연구개발 노력을 통해 MCP 기술이 안고 있는 앞서 언급한 몇 가지 문제점들을 해결해 간다면, 향후 전자, 정보통신, 재료, 생명, 에너지 및 환경 등 매우 광범위한 분야에 응용할 수 있는 다양한 금속, 세라믹, 고분자, 생체 및 복합재료 나노분말을 제조할 수 있는 경쟁력 있는 기술로 발전할 가능성이 매우 높게 될 것으로 기대된다. MCP법을 이용해 제조한 나노분말의 응용분야로는 에너지의 변환 및 저장과 대체 에너지 제조 등과 같은 에너지 관련 응용분야와 나노분말이 갖고 있는 자기적 및 광학적 특성을 이용한 전자통신용 부품소재 및 기능성 코팅 분야, 그리고 초고경도 내마모 소재등과 같은 기계가공용 부품소재분야 등이 있다.

최근 외국의 한 기술조사기관에서 전 세계 연구소, 대학 및 기업의 나노기술 전문가 100명을 대상으로 조사한 나노기술의 상업적 전망에 따르면, 향후 5년 이내에 실현 가능한 나노기술분야로 전체 응답자의 33%가 smart paints, pigments, and coatings 분야를 꼽았다. 이는 두 번째로 많은 응답자가 선정한 개인건강진단기술(personal health diagnostics), 소모성 표시기기(disposable displays) 및 태양열(solar power) 분야의 6%보다 무

려 5배가 높은 수치이며, 향후 15년 이내에 실현 가능성이 가장 높을 것으로 예상되는 개인건강진단기술의 17% 보다도 2배 가까이 높은 수치이다(Table 3 참조). 이것은 가까운 미래에 나노기술이 현실화 되어 우리의 일상생활에서 사용하게 될 확률이 가장 높은 분야가 바로 기능성 나노분말을 이용한 분야라는 것을 단적으로 나타내고 있다.

수 나노에서 수 십 나노미터 이하의 균일한 입자 크기를 갖는 단상 및 복합상 나노분말을 제조할 수 있는 MCP 기술의 향후 유망 적용 분야의 예로는, GHz 대역의 고주파 필터에 응용할 수 있는 금속-세라믹 나노복합 자성 분말이나 전자파 차단용 나노복합분말, 내마모 특성과 함께 transparent hard coating, IR protection, UV protection, anti-reflection, electrochromics and photochromics, luminescent pigments, electric conduction 등의 특수 기능성 코팅용 산화물 나노분말의 합성 분야 등을 꼽을 수 있다.

참고 문헌

1. C. Suryanarayana; Prog. Mater. Sci., **46** 1-184 (2001).
2. C. Suryanarayana and C. C. Koch; Nanostructured Materials in Non-equilibrium Processing of Materials;

- ed. by C. Suryanarayana; *Oxford, Pergamon*, p.313-346. 1999.
3. p.125-136 in Ref 1).
 4. P. G. McCormick, T. Tsuzuki, J. S. Robinson and J. Ding; *Adv. Mater.*, **13** 1008-1010 (2001).
 5. M. Senna; *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** 509-514 (2001).
 6. Matteazzi, D. Basset, F. Miani and G. Le Caer; *Nanostruct. Mater.*, 217-229 (1993) ; P. 6)
 7. Matteazzi and G. Le Caer; *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** 2749-2755 (1992).
 8. W. J. Botta, F. R. Tomasi, E. M. J. A. Pallone and A. R. Yavari; *Scripta Mater.*, **44** 1735-1740 (2001).
 9. N. J. Welham and D. J. Llewellyn; *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 2833-2841 (1999).
 10. S. Gopalan and S. Singhal; *Scripta Mater.*, **42** 993-996 (2000).
 11. T. Tsuzuki and P. McCormick; *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** 1453-1458 (2001).
 12. A. C. Dodd and P. G. McCormick; *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 1823-1829 (2002).
 13. J. Ding, T. Tsuzuki and P. G. McCormick; *J. Mater. Sci.*, **34** 5293-5298 (1999).
 14. F. H. Froes, O. N. Senkov and E. G. Baburaj; *Mater. Sci. Tech.* **17** 119-126 (2001).
 15. B. A. Cook, J. L. Harringa, T. L. Lewis and A. M. Russell; *Scripta Mater.*, **42** 597-602 (2000).
 16. D. M. Wan, J. M. Xue and J Wang; *Mater. Sci. Eng.*, **A286** 96-100 (2000).
 17. K. Iwasa, T. Isobe and M. Senna; *Solid State Ionics*, 101-103 71-78 (1997).
 18. N. V. Kosova, N. F. Uvarov, E. T. Devyatkina and E. G. Avvakumov; *Solid State Ionics*, **135** 107-114 (2000).
 19. H. Morimoto, M. Nakai, M. Tatsumisago and T. Minami; *J. Electrochem. Soc.*, **146** 3970-3973 (1999).
 20. W. L. Suchanek, P. Shuk, K. Byrappa, R. E. Riman, K. S. TenHuisen and V. F. Janas; *Biomaterials*, **23** 699-710 (2002).
 21. M. Senna, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** 509-514 (2001).
 22. A. P. Smith, J. S. Shay, R. J. Spontak, C. M. Balik, H. Ade, S. D. Smith and C. C. Koch; *Polymer*, **41** 6271-6283 (2000).
 23. B. H. Zeifert, J. Salmones, J. A. Hernaddez, R. Reynoso, N. Nava, J. G. Cabanas-Moreno and G. Aguilar-Rios; *Mater. Lett.*, **43** 244-248 (2000).
 24. 한국과학기술정보연구원 나노기술분석실; *Nano Weekly*, 제11호 (2002).
 25. J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick and R. Street; *J. Magn. Magn. Mater.*, **162** 271-276 (1996).
 26. L. Takacs and M. Pardavi-Horvath; *J. Appl. Phys.*, **75** 5864-5866 (1994).
 27. I. J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick and R. Street; *J. Alloys Compd.*, **234** L1-L3 (1996).
 28. H. Yang, G. Nguyen and P. G. McCormick; *Scripta Metall. Mater.*, **32** 681-684 (1995).
 29. P. Balaz, L. Takacs, T. Ohtani, D. E. Mack, E. Boldizarova, V. Soika and M. Achimovicova; *J. Alloys Compd.*, **337** 76-82 (2002).
 30. J. Durisin, M. Orolinova, K. Durisinova, V. Katana; *J. Mater. Sci. Lett.*, **13** 688-689 (1994).
 31. J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick and R. Street; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29** 2365-2369 (1996).
 32. P. G. McCormick, T. Alonso, Y. Liu, F. J. Lincoln, T. C. Parker, G. B. Schaffer; Rare earths- resources, science, technology and applications; ed. by R. G. Bautista and N. Jackson, Warrendale, PA: *TMS*. **247** (1992).
 33. E. G. Baburaj, K. T. Hubert and F. H. Froe; *J. Alloys Compd.*, **257** 146-149 (1997).
 34. T. Alonso, Y. Liu, M. P. Dallimore and P. G. McCormick; *Scripta Metall. Mater.*, **29** 55-58 (1993).
 35. H. Yang and P. G. McCormick; *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** 1088-1091 (1993).
 36. P. G. McCormick, V. N. Wharton, M. M. Reyhani and G. B. Schaffer; Microcomposites and nanophase materials, ed. by D. C. Van Aken, G. S. Was and A. K. Ghosh, Warrendale, PA: *TMS*, 65-79 (1991).
 37. P. G. McCormick, Y. Liu, H. Yang, G. Nguyen and T. Alonso; Mechanical Alloying for structural applications, ed. by J. J. deBarbadillo, Materials Park, OH: *ASM International*, 165-169 (1993).
 38. J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick; *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** 2956-2958 (1996).
 39. J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick; *Nanostruct. Mater.*, **8** 75-81 (1997).
 40. Z. H. Chin and T. P. Perng; *Appl. Phys. Lett.*, **70** 2380-2382 (1997).
 41. G. B. Schaffer and P. G. McCormick; *Metall. Trans. A*, **22A** 3019-3024 (1991).
 42. P. G. McCormick, V. N. Wharton and G. B. Schaffer; Physical Chemistry of power metals production and processing, ed. by W. M Small, Warrendale, PA: *TMS*, 19-34 (1989).
 43. L. Takacs; *Nanostruct. Mater.*, **2** 241-249 (1993).
 44. G. B. Schaffer and P. G. McCormick; *Appl. Phys. Lett.*, **55** 45-46 (1989).
 45. G. B. Schaffer and P. G. McCormick; *Metall. Trans. A*, **21A** 2789-2794 (1990).

46. L. Takacs; *Mater. Sci. Forum*, **225-227** 553-558 (1996).
 47. S. Xi, J. Zhou, X. Wang and D. Zhang; *J. Mater. Sci. Lett.*, **15** 634-635 (1996).
 48. A. Corrias, G. Paschina, P. Sirigu, D. Zedda; *Mater. Sci. Forum*, **235-238** 199-204 (1997).
 49. H. Yang and P. G. McCormick; *J. Solid State Chem.*, **110** 136-141 (1994).
 50. D. K. Mukhopadhyay, K. A. Prsbrey, C. Suryana rayana and F. H. Froe; *Tungsten and refractory metals 3*, ed. by A. Bose, R. J. Dowding; *Princeton, NJ, Metal Powder Industries Federation*, 239-246 (1996).
 51. H. Yang and P. G. McCormick; *J. Solid State Chem.*, **107** 258-263 (1993).
 52. P. Matteazzi and G. Le Caer; *Mater. Sci. Eng.*, **A156** 229-237(1992).
 53. J. Li, K. Hu, and Y. Zhou; *Mater. Sci. Eng.* **A326** 270-275 (2002).
 54. Y. Du, S. Li, K. Zhang and K. Lu; *Scripta Mater.* **36** 7-14 (1997).
 55. P. Matteazzi and G. Le Caer; *J. Alloys Compd.*, **187**

305-315 (1992).
 56. V. V. Boldyrev; *Reactivity of Solids*, **4** 181 (1987).
 57. K. B. Gerasimov, A. A. Gusev, E. Y. Ivanov and V. V. Boldyrev; *J. Mater. Sci.*, **26** 2495 (1991).
 58. J. H. Shim, J. S. Byun and Y. W. Cho; unpublished work.



조영환

- 1984년 서울대학교 금속공학과 (학사)
- 1986년 서울대학교 금속공학과 (석사)
- 1990년 영국캠브리지대 물리화학부 재료과학금속과 (박사)
- 1989년 -1990년 영국캠브리지대 재료과학금속과 Research Fellow
- 1991년 KIST 금속부 선임연구원
- 1998년 KIST 재료연구부
- 현재 나노재료연구센터 책임연구원