

◆특집◆ Nano Manufacturing I

나노입자 및 미세가공기술 응용

김용진*

Nanoparticles and It's Applications in Micromachining

Yong Jin Kim*

Key Words : Nanoparticles (나노입자), Ultra Fine Particle(초미립자), Bulk (벌크), Particle Diameter (입경), Plasma Process (플라즈마 프로세스), Electro spray Process(정전분무 프로세스)

1. 서론

최근, 전세계적으로 국가전략산업으로 나노기술 개발에 박차를 가하고 있는데, 이러한 나노기술에서 핵심구성 가운데 하나가 나노입자이다^{1,3}. 일반적으로 나노입자란, 100nm (나노미터, 1nm 는 10 억분의 1m 임)보다 작은 입경을 가진 미세입자로 정의하는데, 평균지름, 입도분포, 조성 등이 제어된 나노 미립자가 각종 분야에서 중요하게 응용되고 있다. 이미 카본블랙, TiO₂, ZnO, SiO₂ 등의 안료나 필터, 광학재료, 세라믹, 자기재료 등의 원료분말로서 미립자는 공업적 규모로의 제조가 가능해졌으며, 최근에는, 고체물질의 크기가 수 십 nm 이하인 초미립자에 대하여, 이른바 양자(量子) 사이즈(size) 효과에 의하여 다양한 특성이 구현된다^{4,5}.

특히, 입경 1nm~10nm 범위의 단일 나노입자는 벌크(bulk)상의 물질에 비하여 현저한 고성능화, 고기능화, 소형화, 자원절약화 등의 특성을 가지므로, 새로운 디바이스를 구성하는 재료로서 매우 중요하게 자리잡고 있다. 예컨대 화학 센서, 적층 콘덴서, 평판 디스플레이, 연료전지 등 고부가가치의 기능성 제품 등에서 나노입자의 응용연구가 활

발히 추진되고 있다. 현재에도 이러한 나노입자의 디바이스 재료 및 가공으로의 응용에 대한 다양한 접근이 이루어지고 있으며, 이를 위하여 균일한 입경의 새로운 나노입자 프로세스 개발이 중요한 연구과제가 되고 있다^{6,7}.

여기서는, 나노입자 기술에서 가장 중요한 나노입자의 제조기법과 나노입자를 활용한 응용분야와, 특히 미세패턴(pattern) 및 구조물의 초정밀 가공 분야에서의 나노입자기술의 적용연구 사례를 소개하고자 한다.

2. 나노입자 제조법

입자가 만들어지는 상(相)에 따라 미립자 제조 프로세스를 분류하면, 각각 고체상, 액상, 기상 3 가지 프로세스로 분류할 수 있다. 우선, 종래 미립자의 제조법으로서 가장 일반적인 고체상법에서는 혼합, 조립, 소결, 분쇄 등 다수의 공정을 통해 제조된다. 기계적인 힘을 이용한 분쇄(mechanical milling)법은 여러 성분을 나노입자화 할 수 있는 장점이 있으며, 양산 제조 원가측면에서 경제적이다. 그러나, 제품의 응집화 현상이 심하며, 입자지름도 100nm 정도로 한계가 있었다. 그러나, 최근의 1,500bar 의 초고압 충격분사 또는 초미세비드밀 (bead mill)법에 의한 습식분쇄법이 개발되어 20nm 급 이하의 나노입자의 가공과 균일화 분산문제를 동시에 해결되고 있다. 액체를 이용한 제조법에는

* 한국기계연구원 환경기계기술연구부
Tel. 042-868-7475, Fax. 042-868-7284
Email: yjkim@kimm.re.kr

침전법(precipitation)과 분무건조법(spray drying) 등이 있는데, 일반적으로 액체를 이용한 제조법은 기상을 이용한 제조법보다 균일하고 청정한 입자를 생산할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 개개 입자의 응집경향이 매우 강하며 또한 입자형상이 다소 불규칙하다는 단점이 있었다. 최근에는 초미세 정전분무(electrospray)법을 이용하여 균일한 수나노 입자까지 조절할 수 있는 시스템이 개발되어 실험실 규모에서 시판되고 있다.

기상의 나노입자 합성 프로세스는 가스-입자 전환 프로세스라고도 불리며, 고온 증기의 냉각에 의한 물리적 응축 프로세스법 및 기상화학반응에 의한 입자 생성 프로세스법으로 대별된다. 기상반응을 통한 제조법은 제조분말의 입자크기의 균일성이 좋고 고순도의 입자를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 입자의 응집을 방지할 수 있다. 그러나, 기상법 및 액상법에서는 장치 자체는 간단하지만 상전이를 동반한 복잡한 현상을 거쳐 미립자를 제조하기 때문에 생성되는 미립자 성상 제어가 곤란해 대규모 공업적 스케일의 미립자 제조는 아직 충분히 확립되지 못하고 있다. 그러나 고체상법에서는 원료를 거시적인 벌크 상태에서 분쇄해서 제조하는데 반해, 기상법 및 액상법에서는 목적하는 물질의 증기 및 용액의 빌드 업(build-up)에 의해 미립자를 제조한다.

여기서는 미립자의 합성법 가운데에서도 구조물의 정밀 가공에 많이 연구되고 있는 기상합성 프로세스에 의한 미립자 제조를 거론하도록 한다. Fig. 1 에 나타낸 바와 같이 기상 프로세스에 의한 입자의 생성과정은 일반적으로 가스상 원료물질의 화학반응에 의해 추후 미립자가 될 응축성 물질 생성 혹은 고온증기 냉각에 의한 응축성 물질의 과포화 상태가 형성되면, 핵생성, 입자로의 가스 응축, 입자들 응집, 응집 입자소결과 같은 현상이 장치 내벽에 대한 침착과 동시에 발생되어 미립자가 합성된다.

기상법에서 제조되는 나노입자를 기능성 재료로 이용하기 위해서는 고순도, 조성 및 결정구조 제어, 입자 사이즈 제어, 비응집 구형 입자로 조절된 나노입자를 합성하는 것이 중요하다. 더욱이, 제조된 나노입자의 분산성 유지, 기관상에 대한 집적, 배열, 박막화에 관한 핸들링 기술도 나노입자의 기능화에서 매우 중요한 연구과제이다.

여기서, 기상화학반응법에 의한 미립자 제조는,

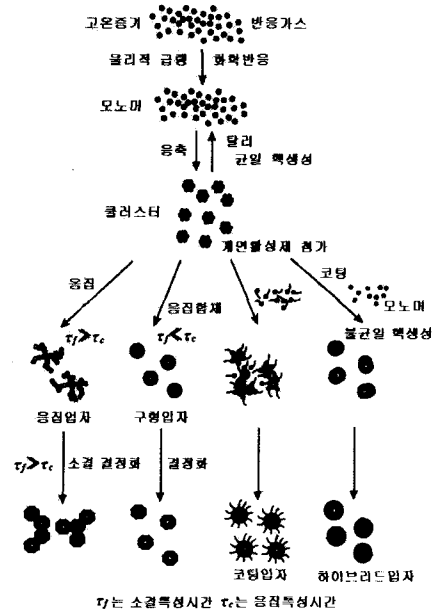


Fig. 1 Particle formation mechanism due to gas to particle conversion process

이용되는 열원의 종류에 따라 화염 프로세스, 플라즈마 프로세스, 레이저 프로세스, 전기로 가열 프로세스 등으로 분류된다. 이상에서 대표적인 나노입자 제조법들에 대한 분류와 특징을 Table 1 에 나타내었다. 먼저, 화염 프로세스는 수소-산소계 혹은 탄화수소-산소계 등의 화염 중에 금속화합물의 증기를 공급하고 반응을 일으켜 입자를 제조하는 방법으로, 공업레벨에서는 25t/h 라는 생산능력을 지닌 플랜트도 있다. 플라즈마 프로세스는 화염 프로세스보다 고온이 필요한 질화물, 탄화물 등의 미립자 제조에 이용된다. 플라즈마는 표면개질, 막형성, 에칭 등의 건식 프로세스로서 널리 이용된다. 특히 비평형 플라즈마에 의한 반도체 디바이스의 제조 공정으로서 연구개발 및 산업적 응용이 진전되고 있다. Fig. 2 는 열 플라즈마 나노입자 발생 장치의 개략도(a)와 기계연구원에 설치된 장치사진(b) 및 플라즈마 반응부(c)를 보여주는 것이다. 이용되는 고주파 열 플라즈마의 중요한 특색은 비교적 큰 직경(5~6cm 정도)의 플라즈마라는 점, 그리고 가스유속이 직류 아크에 비해 1 자릿수 정도 낮다는 점이다. 이로 인해 플라즈마 내의 반응물질의 체류시간을 길게 할 수 있으며, 반응 후

Table 1 Typical nanoparticle generation methods

	기계분쇄법	정전분무법	연소화염법	플라즈마법	레이저법	전기료가열법
특징	복합재료 가능 액체분산가능 양호 대량생산 가능 제조온도 낮음	높은수율 단분산 극미세입자 가능 발생입자 성분한계 제조온도 낮음	높은수율 응집체	높은 수율 내열재료 급속가열해 응집된 입자 획득	재료에 따라 증발 속도가 다르기 때 문에 조성제어 온도나 농도제어에 의해 입자구조를 제어 가능	재료특성 조사를 위한 연구실 레벨 의 합성에 많이 사 용됨 응집체 입자
재료	Superalloy, 금속 간화합물, 비정 질합금, 세라믹	금속염, 금속, 세라믹	카본블랙, 산화물, 금속	산화물, 카본, 탄화 물, 질화물, 금속, 다이아몬드	실리콘, 탄화물, 질 화물, 금속	카본블랙, 실리콘, 산화물, 탄화물, 질 화물, 금속
1차입경	20~200nm	2~50nm	20~200nm	3~200nm	3~200nm	2~100nm
입자형상	응집/분산체가 가능	단분산체	채상 응집체	가법계 응집	응집정도 불분명	응집체 제어가능
반응온도	상온	상온	1,200K<3,000K	>5,000K	1,400K<1,800K	<2,000K
반응시간	1s~10min	1~10ms	1~10ms	1~100μs	10μs~1min	1ms~1s
체류시간	1s~1min	10ms~1s	10ms~1s	1~100ms	1~100ms	10ms~10s
장치	간단	간단	간단	복잡	복잡	간단
제조비용	저렴	저렴	중간	고가	고가	중간

급냉이 가능하다는 점도 물질합성에 유리하다. 또한, 고주파 플라즈마는 무전극 방전의 일종이라는 점에서도 물질합성에 적합하다. 즉, 무전극 방전이기 때문에 전극물질이 불순물로서 플라즈마속에 혼입되지 않는다. 더욱이 각종 반응성 가스를 이용해 산화분위기나 환원분위기를 자유롭게 선택

할 수 있다. 레이저 프로세스는 반응가스에 레이저를 조사함으로써 화학반응을 일으켜 입자가 제조되는 공정이다. 레이저로는 탄소가스 레이저 등의 강력한 파워의 레이저가 이용되지만 양산 기술화 되지는 못하고 있다. 전기료가열 프로세스는 석영 유리관과 같은 내고온성 세라믹관을 반응관으로 하고 관 외벽부터 전기로로 가열하며 그 반응관 내부에 원료 가스를 공급한다. 장치가 간단하여 널리 이용되고 있다.

그리고, 물리적 응축 프로세스법에서는 시료를 물질의 용점부근까지 가열해 고온 증기를 발생시키고, 이것을 냉각해 핵생성 및 응축에 의해 나노입자를 얻는다. 시료의 재질(Ag, Au, Cu 등)과 냉각 온도나 시료의 증발온도를 제어함으로써 발생하는 입자의 크기는 약 수 nm에서 100nm의 범위로 조절할 수 있다. 본 응축법에서는 과상이 아닌, 분말 혹은 메쉬 형태의 금속을 시료로 이용하면 과상일 경우에 비해 저온에서 고농도의 나노입자를 제조할 수 있다. 또, 레이저 어블레이션(laser ablation)법은 불순물 혼입이 없고 더욱이 고융점 재료의 나노입자가 작성될 수 있기 때문에 양자기능 재료로서 적합한 나노입자가 생성될 수 있다.

이 밖에도 최근에는 상기한 각 프로세스에 다른 방법을 조합, 응용하는 나노입자를 합성하는 하이브리드 프로세스 등의 다양한 방법에 의한 고기능의 나노입자 생성, 제조 기술들이 제안되고 있다.

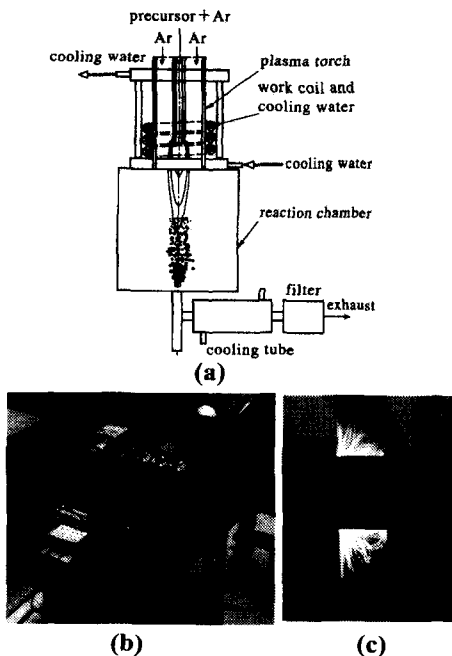


Fig. 2 Thermal plasma particle generator

3. 나노입자 특성 및 일반 응용 분야

나노입자로 이루어진 나노결정체 및 나노구조체는 여러 가지 중요한 장점을 가지고 있으므로, 첨단 공학분야에서 다양하게 연구, 응용되고 있다. 나노입자로 만들어진 형상 또는 구조체의 제조는 액상으로부터 제조하는 콜로이드(colloids)법과 기체응축에 의한 에어로졸(aerosol)법, 초임계유체 팽창법 및 자기조립 분자막법 등의 여러 가지 방법을 통하여 반복 적층하여 제조한다.

입자의 크기가 자외선이나 가시광의 파장에 비해 훨씬 작고, 입자의 질량에 비해 상대적으로 커다란 결정경계면(grain boundary)을 형성하고 벌크 물질에 비해 많은 수의 원자나 분자가 계면에 위치하게 되므로 마이크로/나노 하이브리드(hybrid) 구조를 형성할 뿐 아니라 입자의 크기와 형태(morphology)에 따라 물리, 화학적, 광학적 특성이 매우 민감하게 변화된다. 나노입자의 각 분야에 대한 응용분야를 간략히 정리하면 다음과 같다.

1) 기계/전자 분야

- 기계공구 및 컴퓨터 하드디스크 보호막 코팅: 표면 보호막층을 나노입자로 증착시켜 하드디스크 표면의 부식이나 마모에 의한 특성 변화와 충격 및 재현성 감소를 방지한다. 일반적으로 나노입자 또는 나노물질은 같은 화학적 조성을 가진 벌크 물질에 비해 우수한 기계적 강도와 화학적 안정성이 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성을 이용하여 초강력, 초내마모성 절삭재료를 생산하거나 터빈엔진 내부의 코팅 등의 내마모 보호막 제조에 응용된다.

- 반도체 물질의 크기 및 형상조절 제조: 반도체 나노 결정체는 그 크기나 형태에 따라 새로운 전기적, 물리적, 광학적 성질을 나타낸다. 따라서, 물리적, 화학적 조절 합성을 통한 나노결정 구조체의 크기 및 형태 조절 제조한다.

- 나노 전구체(precursor) 물질의 분자설계: 나노 결정체의 화학적 합성에 알맞은 전구물질을 분자 설계를 통하여 개발하고 이를 이용하여 용이한 나노 결정의 합성에 응용한다.

2) 금속재료 분야

- 자성체 입자: 자성 금속 물질인 Co, Fe, Ni 과 이들을 포함하는 다양한 합금들에 대한 나노크기

특성 및 자기적 성질의 응용한다.

- 고기능성 금속 및 세라믹: 귀금속인 Au, Ag, Pd, Pt, Cu 나노 입자와 이들의 합금들에 대한 광학적 특성 및 전기적 특성 향상과, 나노입자로 이루어진 세라믹은 실온에서는 종래의 세라믹에 비해 높은 강도와 인장력을 가졌을 뿐 아니라 비교적 낮은 온도인 1600℃ 부근에서 높은 점도를 가진 유동성 물질로 전이되어 원하는 형태와 크기로 가공이 용이한 특성 부여한다.

3) 나노 구조체 응용

- 입자배열 및 구조체 조립: 자기조립 등의 원리에 의한 나노 입자의 정렬에 의해 새로운 나노소자에 응용하고, Nanowire 및 Nanoball 등을 촉매, 필터 및 고순도 감지센서 등에 응용한다.

4) 나노-바이오 시스템 분야

- 약물전달: 나노입자, Nanorods 등을 DNA 또는 생체 분자와 화학결합시켜 특정 질병 부위에서만 흡수, 치료할 수 있는 약물 전달 체계 응용.

- 바이오-나노 디바이스: 예를 들면, 실리콘 구조체에 나노미터 입자 산화철의 함량과 입자 크기를 조절하여 전도도와 자기장성을 용도에 적합한 상태로 조정하여 자기장내에서의 약물전달, 세포 제거 등의 진단 및 치료법에 적용하거나 물질재생 마그네틱 잉크 및 마그네틱 기억소자 물질 제조 분야에 응용한다.

4. 초미세 가공에서의 나노입자의 응용

최근의 미국 및 유럽을 중심으로, 마이크로/나노 구조물 또는 초미세 패턴 가공에서, 나노입자 기술의 적용이 활발하게 진행되고 있다. Gold, Carbon 등의 다양한 나노입자의 분사 제트를 이용하여 구조물 또는 패턴을 형성하거나 마이크로 가공에 응용하는 연구가 Fig. 3 에서와 같이 시도되고 있다. 본 장치의 구성으로, 먼저 대상물질을 가스상 또는 플라즈마 래디칼 상태로 만들고 이를 나노입자 또는 마이크로입자의 노즐로 주입하여 노즐의 통과시 래디칼 또는 열적반응에 의한 입자화 생성/변환 반응이 일어남과 동시에 Substrate 에 부착되는 것이다. 이러한 조작 및 가공 기술은, 나노입자의 증착반응에 의한 패턴생성 뿐만 아니라, SF₆ 가스 등을 이용한 래디칼 반응의 초정밀 국소

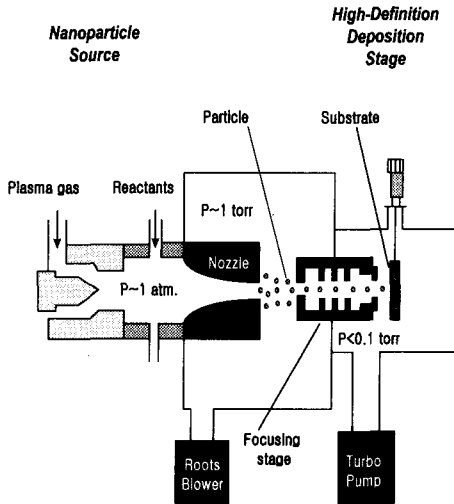


Fig. 3 Schematic of plasma particle beam direct writing system

에칭 공정을 이용한 패턴가공에도 적용 가능하다. 본 연구에서의 핵심기술은, 재료의 종류별 노즐에서의 단분산 균일 입자화 생성, 변환 반응해석 및 실험과, 유동 및 전장을 조절하여 노즐의 통과시 입자유동의 고농도 집중화(focusing)를 통한 고밀도화를 통하여, 패턴 또는 가공의 선평 정도를 향상시키는 것이다. Fig. 4 는 미국의 미네소타 대학에서 연구된 플라즈마 입자제트에 의한 나노구조탑(tower)의 형상이며, 그리고 Fig. 5 는 일본의 물질공학연구소에서 수행된 SiO₂ 입자제트와 표면집중 정전기를 이용한 선형의 입자부착 패턴을 보여주고 있다.

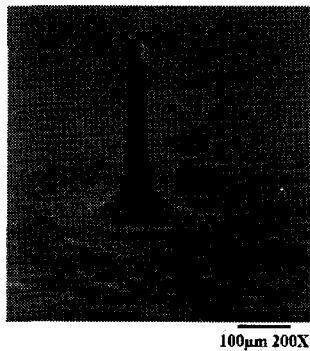


Fig. 4 Nanostructured tower

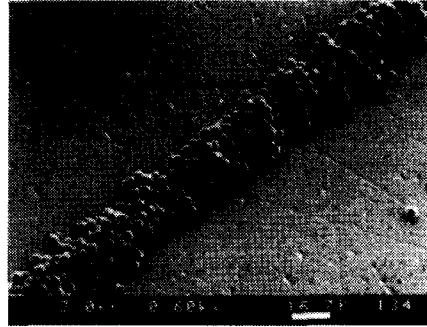


Fig. 5 SEM image of SiO₂ particle pattern

또 다른 하나의 예로, Fig. 6 에서는 미국의 미시간 대학에서 수행되고 있는 레이저 유도 입자빔을 이용한 직접 패턴 실험장치를 보여주고 있으며, Fig. 7 은 400nm 입자를 이용한 패턴의 저배율(a)와 고배율의 사진을 보여주고 있다.

또한, 수 마이크로의 정전분무 노즐을 이용하여 수 나노급의 나노입자를 발생시켜 패턴하는 공정이 시도되고 있으며, 이 밖에도 화학적으로 콜로이드법, LB(Langmuir-Blodgett)법과 자기조립 단분자막법 등을 이용하여 일정한 구조와 분자배열을 가진 나노구조를 형성 시켜 표면 농도, 전하, 입자 크기 및 입자간의 거리를 2 차원적으로 조절하여 원하는 특성을 가진 나노구조를 제조하는 다양한 방법이 이용되고 있으며, 또한 이러한 2 차원 구조로 형성된 나노입자 층을 반복적으로 교체표면에 다층막을 형성하여 나노입자의 특성을 가진 3 차원적 구조물을 제조하는데 응용되기도 한다.

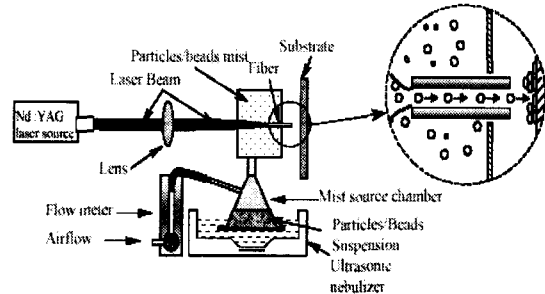


Fig. 6 Schematic of laser guided direct writing system

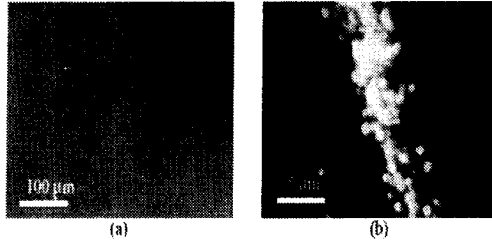


Fig. 7 Nanoparticle pattern (a) optical image, (b) SEM magnification

5. 결론

이상에서 언급한 바와 같이, 나노입자는 촉매, 광전자, 전자재료, 신소재, 비선형 광학, 의학을 포함한 생명공학 등의 광범위한 분야에서 응용되며, 이에 대한 기술이 특정 프로세스를 제외하고는 현재까지도 명확하게 정립되어 있지도 않는 상태이므로, 다양한 아이디어와 공정, 제조법에 대한 활발한 연구가 시도, 진행되고 있다. 선진국의 경우, 미국에서는 대학이나 Sandia, Oak Ridge 등의 국립 연구소 뿐만 아니라, Nanodyne, Nanophase technologies 등의 전문 벤처기업에서 나노입자의 대량 생산공정과 물질 특성 및 다양한 형상 가공, 제조에 관한 연구를 집중적으로 수행하고 있으며, 일본에서도 히타치, 소니 및 호소카와 미크론 등에서 나노입자의 특성, 고효율화 생산 및 응용에 관한 연구를 국가에서 중점 지원하는 연구과제로 수행 중에 있다.

우리나라에서도 나노입자의 제조 및 특성분석 등에 관한 연구는 수 년전부터 대학이나 국가 출연 연구소를 중심으로 활발하게 진행되고 있으나, 이를 이용한 초정밀 가공에 관한 연구는 시작단계의 수준에 있다. 따라서, 이에 관한 기초 연구와 응용 및 가공, 제조에 관한 연구에 지속적인 관심과 연구 투자가 이루어져 나노물질과 나노 정밀가공에 관한 기술분야에 우위를 확보할 필요가 있다. 또한, 래디칼(radical), 클러스터(cluster) 및 에어로졸 입자제어와 마이크로 유체기술을 조합하는 기술이 장차 개발될 경우 각종 미래의 초정밀 마이크로/나노가공 산업으로의 응용분야가 지속적으로 확대될 것으로 전망된다.

참고문헌

1. Roco, M. C., "Nanoparticles and nanotechnology research," *Journal of Nanoparticle Research* 1: pp. 1-6, 1999.
2. Roco, M. C., Bai, C. L., Fissan, H. J., Schoonman, J., Hayashi, C. & Oda, M. "Review of National Research Programs in nanoparticle and nanotechnology research," *J. Aerosol Science*, 29(5/6), pp. 749-760, 1998.
3. Kuga, Y., Hirasawa, M., Seto, T., Okuyama, K. & Takeuchi, K., "In situ observation of UF5 nanoparticle growth in a lowpressure mixed-flow reactor," *Appl. Phys.*, A 68, pp. 75-80, 1999.
4. Takeuchi, K., Kuga, Y., Satooka, S. & Okuyama, K., "Growth of UF5 nanoparticles formed by laser photolysis in a supersonic nozzle," *J. Aerosol Sci.*, 29, pp. 1027-1033, 1998.
5. Siegel, R., Hu, E., Cox, D. M., Goronkin, H., Jelinski, L., Koch, C. C., Mendel, J., Roco, M. C. & Shaw, D. T., "Nanostructurescience and technology: Research and development status and trends in nanoparticles, nanostructured materials, and nanodevices," WTEC editor: G. M. Holdridge, Kluwer Academic Publishers, NL, pp. 336, 1999.
6. Hiroshi Fudouzi, Mikihiko Kobayashi and Norio Shinya, "Assembling 100nm scale particles by an electrostatic potential field," *Journal of Nanoparticle Research* 3: pp. 193-200, 2001.
7. Juntao Xu, Changgong Zhou, Sheila Grant, Edward Nadgorny, and Jaroslaw Drelich, "Laser Guidance Deposition Technique for Patterning Microstructures Made of Nanoparticles with Varying Surface Functionality," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 728, 2002.