제1장

서 론

1. 연구의 배경 및 필요성

최근 정부는 21세기를 이끌고 나갈 미래기술로 나노기술(NT), 정보기술(IT), 바이오기술(BT), 환경기술(ET), 우주항공기술(ST), 문화기술(CT) 등 소위 6T 기술을 육성하고자 많은 노력을 기울이고 있다.

나노테크놀로지(Nanotechnology)란 말이 쓰이기 시작한 건 1990년대 초반부터이지만 현재에는 기초과학과 응용공학분야 등 거의 모든 기술분야에서 나노텍(Nanotech)이란 목표를 향해서 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 수십 년 동안 석유화학, 장치산업, 화학공장과 같은 거대한 장치산업으로 대변되어 오던 화학공학, 환경공학, 에너지 분야에서도 나노기술의 여파는 예외가 아니며, 촉매, 대체 에너지원에 이르기까지 다양한 관련분야에서 나노기술을 지향하고 있다.

나노기술의 세계 시장규모는 2000년 76억 달러 정도였던 것이 2010년에는 약 5000억 달러정도로 연평균 52%의 급속한 성장이 예상된다. 나노기술의 실용화를 시간적으로 살펴보면, 재료, 전자제품부터 의료, 환경, 에너지 분야까지 실용화가 전개될 것으로 예상되며, 2007년부터 성장기에 진입하여 2010년을 전후로 본격적인 성장이 예상된다.

2. 연구의 목적

최근 산·학·연 등 각 분야에서 관심 있는 주요산업에 대한 종합적이고 신뢰성 있는 분석정보의 수요가 증대하고 있으나, 실제 연구·분석기관들을 통한 공급은 미미한 실정이다. 따라서 한국과학기술정보연구원(KISTI)에서는 최근 시장성, 기술성 면에서 향후 주목할 만한 산업으로 각광받고 있는 세라믹 나노분말의 합성기술과 응용분야에 대한 과제를 분석대상 기술로 선정하여, 심도 있는 기술동향 분석, 연구개발동향 분석, 문헌 정보 분석, 산업구조 및 시장분석을 수행하였다.

본 연구는 국가 정책수립자에게는 국가 연구개발 자원의 효율적 활용과 R&D의 성공가능성을 높일 수 있는 기초분석자료를 제공하고, 정보획득 및 분석에 한계가 있는 기업, 연구기관의 기획 및 전략수립자들에게는 기업의 사업계획 또는 R&D계획 수립시 객관적이고 충실한 정보를 제공하는데 그 목적이 있다.

3. 연구의 방법

본 보고서는 세라믹 나노분말의 합성기술에 대하여 주요 분석대상으로 하였고 응용분야는 매우 광범위하므로 주요기술만을 대상으로 포함하였다.

제2장 기술개발 동향은 한국과학기술정보원(KISTI)이 보유하고 있는 문헌과 최근 해외발표 저널, 전문가 자문 등을 통해 세라믹 나노분말의 합성방법과 응용분야에 대하여 기술하였다.

제3장 외국의 기술개발 사례는 외국에서 이슈화되었거나 R&D 저

널의 소개기사 또는 탁월한 업적의 최신 기술을 사례로 들었다. 북미와, 아시아, 유럽의 분말제조기술을 사례로 들었다.

제4장 문헌 정보 분석에서는 STN 데이터베이스의 SCI저널을 대상으로 하여 1990년부터 현재까지 조사하였다. SCI 문헌을 근거로 한 문헌 분석은 연도별 추이와 저자의 소속 국가와 소속기관, 저널별 등을 분석하였다.

제5장 산업구조와 시장분석은 시장 선도업체와 시장가격, 미국의 시장, 미국이외의 기업체에 대해 조사·분석하였다.

제6장 해결해야할 주요과제는 합성된 나노분말을 상업화하기 위해 필요한 공정문제, 포장문제, 안정성문제 등의 세부적인 문제점을 제시하였다.

제2장

기술개발 동향

1. 기술의 개요

나노크기 또는 나노구조를 가지는 재료는 새로운 물성을 가지거나 기존 소재의 물성을 향상시키는 것으로 보고 되면서 연구개발의 초점이 되고 있다. 나노재료는 기본 구성단위, 즉 입자나 결정립이 나노미터 크기에 속하는 유기물, 무기물 및 금속 재료를 통칭한다.

이러한 입자는 비정질에서부터 결정질에 걸쳐 나타나며, 보통 그 크기는 100 nm 이하이다. 입자를 구성하는 buliding block은 수천 개 정도의 원자를 포함하는 클러스터이며, 나노결정(nanocrystalline), 나노상(nanophase), 나노스케일(nanoscale) 그리고 나노결정립(nano grain ed) 등의 용어가 구별없이 통상적으로 사용되고 있다. 나노재료(nano material)는 나노구조를 가지는 재료(nanostructured material)의 약칭이라 할 수 있으며, 나노세라믹스(nanoceramics)는 나노구조를 가지는 세라믹스(nanostructured ceramics)의 약칭이다.

나노분말의 합성과 분석은 약 30년전 일본에서부터 시작되었으나 1980년대 초에 나노분말을 충전/소결하여 새로운 벌크 재료를 제조하는 것이 잠재성이 매우 크다는 사실을 독일 과학자들이 보여주었다 [1]. 미국에서는 Argonne 국립연구소가 1985년에 이 분야의 연구를 시작하였다.

초기 연구분야는 미크론에서 서브 미크론 크기로 감소함에 따라 특성이 전혀 달라진다는 Gleiter 등의 연구결과를 바탕으로 주로 금속분야에서 이루어졌다. 에어러졸과 같이 콜로이드 형태로 이미 존재하고 있던 나노분말 시스템은 최근까지도 나노재료기술의 중요한 부분으로서 인정되지 않았다.

나노재료는 소재물성에 대하여 보다 구체적인 제어가 가능하게 될 것으로 기대된다. 예를 들면, 나노세라믹스는 강할뿐만 아니라 보다 큰 연성을 나타낸다[2]. 또한, 더 낮은 온도에서 소결이 가능하여 공정 단가를 감소시켜 줄 것으로 기대된다. 나노 결정립 재료를 제조하기 위해서는 예기치 않는 입자의 응집을 일으키는 공정단계를 개선하거나 새로운 공정 개념의 도입이 필요하다.

세라믹 나노분말은 세라믹 분말분야에서 새로이 발전되고 있는 분야이며, 새로운 물성에 의하여 다양한 용도에 응용될 것으로 보인다[3-8].

가. 세라믹 나노 단일상 재료

세라믹 나노분말은 세라믹 분말관련 산업에서 가장 최근에 이루어진 발전 중의 하나이다. 세라믹 나노분말은 많은 응용 가능성을 가진 새롭고, 흥미로운 재료이다. 나노상 재료는 산화티탄과 같이 순수한 단일상 물질로 주로 존재하고 있다. 나노상 재료의 특징 중 하나는 소결온도가 낮다는 것이다.

나. 세라믹 나노 복합상 재료

세라믹 나노복합체는 작은 세라믹 입자가 다른 입자 안에 들어있는

형태로 존재한다. 이 세라믹 나노복합체의 한 예를 들면 알루미나 입자 안에 나노크기의 탄화규소가 들어있는 복합재료이다. 세라믹 나노복합체는 우수한 내마모성, 화학적 안정성, 내부식성, 단열특성을 가지고 있다.

나노복합재료는 다음과 같이 분류할 수 있다.

⑴ 저온(<100℃)에서 제조된 졸-겔 나노복합재료 : 고온에서 균일한 단일 또는 다중 결정상 물질로 된다.
⑵ 인터칼레이션 타입 나노복합재료 : 저온(<200℃)에서 합성되며 중역 온도구간(<500℃)에서 유용한 재료로 된다.
⑶ 인트랩먼트 타입 나노복합재료 : 제올라이트 같은 3차원 망목구조재료로 만들며 저온(<250℃)에서 합성된다.
⑷ 전자세라믹 나노복합재료 : 나노상의 강유전체, 초전도체, 강자성 재료를 고분자 또는 다른 기지상에 혼합하여 저온(<200℃)에서 제조한다.
⑸ 구조세라믹 나노복합재료 : 일반적인 세라믹 제조공정으로 고온(1000℃~1800℃)에서 제조한다.

용액을 사용하는 졸-겔 공정에서 각 성분은 분자나 원자 단위로 매우 균일하게 혼합되어 있으며 혼합된 성분들이 고체상태로 겔 속에 들어있다. 이 겔에 열을 가하면 원자간 거리가 가까워져 서로 용융되며 다른 성분이 함유되어 있지 않은 나노 결정상을 형성한다.

위에서 설명한 각 방법의 목적은 나노상 물질을 이용, 혼합하여 세라믹 재료를 제조하는 전통적인 세라믹 제조공정과 졸-겔공정 사이의 적절한 중용이 될 것이다. 나노입자는 원자단위보다는 크지만 산화물

이나 탄화물 같은 전통적인 세라믹 전구체 보다는 매우 작은 크기를 지닌다. 반응이 개시되면 큰 비표면적으로 인해 높은 표면에너지를 갖고 있는 나노입자는 반응과정에서 열을 방출하며 이 열로 인해 낮은 온도에서 치밀화가 촉진된다. 저온에서의 치밀화 증가가 나노세라믹스의 주요 장점이 된다.

2. 나노분말의 특성

나노상 세라믹 분말은 재래 방식으로 만든 분말과 정성·정량적으로 차별화시키는 독특한 물성과 특성을 지니고 있다. 가장 중요한 특성 중의 하나는 크기가 나노 단위여서 <표 2-1>에 나타난 것처럼 비표면적이 매우 크다는 것이다.

이 재료들은 독특한 기계적, 전기적, 광학적, 자기 또는 크기 관련 특성을 가지고 있으며, 기존 재료들 보다 더 큰 유연성, 연성, 강도, 경도 등을 지니고 있다. 나노세라믹 재료들은 점점 더 성형하기 쉬워지고 결정립 크기 감소에 따라 취성도 줄어들고 있다. 또한 균열이나 파괴없이 가공하기도 쉽다.

나노결정질 세라믹스는 대단히 많은 결정계면(grain boundaries)을 가지고 있다. 따라서 대부분의 경우에 나노재료의 거동을 결정하는 것이 바로 이 결정계면이다. 예를 들면 나노세라믹스에서의 확산은 격자보다는 결정계면을 따라 일어난다. 중간영역의 온도에서 격자확산보다 경계면에서의 확산속도가 1000배 정도 빠르기 때문에 확산에 의존하는 많은 공정이 중간 영역의 온도에서 가속화 된다.

나노세라믹스의 소결은 기존 재료의 소결온도보다 낮은 약 600℃에서도 이루어진다. 수축률도 줄어들어 최종 형상을 갖는 나노 세라

<표 2-1> IGT 합성 나노분말의 비표면적

Material	Particle Size	BET Area	Potential Use
Al_2O_3	8nm	$118m^2/g$	High strength, electrical
$ZrO_2(8\%Y_2O_3)$	20nm	$110m^2/g$	Membranes, high strength
$La_{0.85}Sr_{0.15}CrO_{3-y}$	20nm		Electrical
NiO	20nm		Catalyst
CoO	20nm		Catalyst
$BaCeO_3(15\%Nd_2O_3)$	15nm		Gas sensor
$YGa_2Cu_3O_{7-y}$	20nm		Superconductor
Mullite	--	$198m^2/g$	High strength
Exhaust Catalysts	--	$80m^2/g$	NOx reduction

믹스 제조에 필요한 기계가공이 줄어든다.

나노세라믹스는 결정립 크기와 물성간에 밀접한 관계를 가지고 있다. 산화티타늄, 산화아연과 같은 나노세라믹스는 매우 증진된 연성을 보이고 있다. 거시적으로 보면 이들의 결정립이 매우 작기 때문에 나노세라믹 결정립들은 서로 쉽게 이동할 수 있다. 따라서 나노세라믹스 재료는 기존 재료보다 쉽게 변형이 되고 덜 취약한 특성을 보인다.

Argonne 국립연구소의 연구진들은 정확히 원하는 성질을 얻기 위해서는 생산시 입자 크기 조절이 가능해야 함을 보여주었다. 크기와 3차원 원자 클러스터의 구조를 조절함으로써 특수 목적에 사용될 수 있는 물성의 조절이 가능할 것이다. 알곤연구소는 동일한 나노상 재료에서 여러 물성을 갖도록 미세한 부분의 조정에 대한 연구를 하고 있다.

기계적 특성의 관점에서 가장 중요한 특성중의 하나가 초소성이다. 초소성은 중간온도영역에서 파괴가 일어날 때까지 결정질 재료가 많

이 변형되는 것을 말한다.

3. 나노분말의 합성기술

증발-응축기술, 레이저 또는 플라즈마 여기기술 같은 가스상 공정을 사용하여 나노입자를 생산하는데 연구개발이 주로 집중되어 왔다. 그렇지만 이 방법들은 생산규모를 늘리는데 문제점이 있다. 실리카나 티타니아를 생산하는 Degussa사가 사용하는 불꽃연소와 같은 제조 방법들은 연간 10만톤 이상의 세라믹 재료를 생산하는 주요 기술이다. 이러한 생산기술의 단점 중 하나는 생산이나 저장과정 중에 발생하는 분말의 응집현상이다. 예를 들면 에어러졸은 대부분의 경우 매우 심하게 응집된 상태로 존재한다. 차기 기술인 chemical vapor reaction은 아직 초기단계이긴 하지만 매우 큰 잠재력을 가지고 있는 것으로 여겨진다. 요약하자면 가스상 제조기술은 비산화물계 재료인 경우 유용한 가능성을 지닌 것으로 생각된다. 고에너지 밀링은 텅스텐 카바이드 같은 일부 재료의 제조에는 적용 가능성이 높은 기술이다.

지금까지 알려진 나노분말 합성기술에 대하여 아래에 소개하고자 한다.

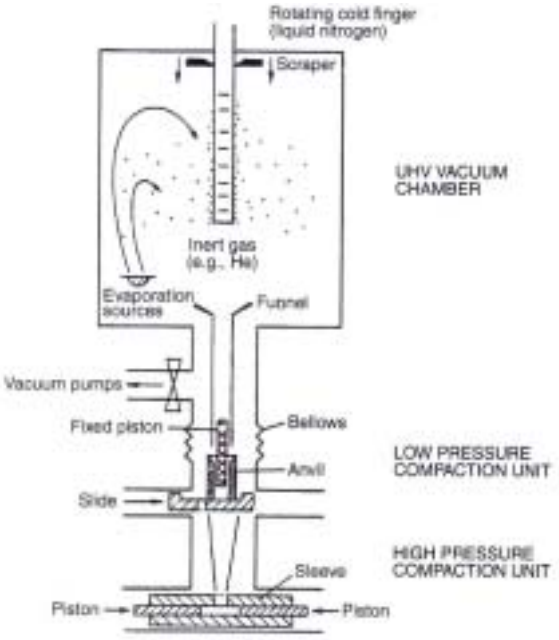
가. 기상 응축법

기상 응축법(Gas Phase Condensation Method)은 Argonne 국립연구소에서 개발되었는데 금속이나 세라믹이 증발되어 응축되면서 새로운 형태로 응고되는 기술이다. 이 증발-응축 과정으로 세라믹이나 금속 재료가 일반적인 굵은 입자 형태로부터 나노 크기의 클러스터나

입자로 이루어진 매우 미세한 분말로 재구성된다.

반응공정은 재래식 세라믹이나 금속 원료로 시작한다. 대표적인 예를 들면, <그림 2-1>과 같이 재료를 융점보다 약간 높은 온도로 가열하면 원자가 재료의 표면을 벗어나 증기를 형성한다. 이 높은 온도의 원자들이 반응용기안의 찬 기체원자를 만나면 냉각되어 응축되면서 고상물질을 형성하게 된다. 반응결과 생성된 원자 클러스터는 액체질소를 이용하여 77K로 냉각된 용기 안의 튜브에 포집된다. 냉각된 튜브는 thermo-phoresis 현상에 의해 자연적으로 한 클러스터씩 재료를 끌어당긴다. 튜브에 포집된 극미세 분말은 순도를 유지하기 위하여 진공 중에서 꺼낸다.

<그림 2-1> 기상응축법에 의한 나노분말 합성장치[9]



Argonne 국립연구소는 기상 응축법을 개선하여 클러스터 입자의 크기를 조절하여 재료의 특성을 조절하는 방법을 개발해왔다. 또한 알곤연구소에서는 전자빔 응축시스템과 응축반응에 통상적으로 사용된 불활성 가스를 산소나 질소로 대체하는 방법을 연구해왔다. 이런 방법으로 여러 종류의 산화물, 질화물 재료를 나노상 형태로 제조할 수 있다.

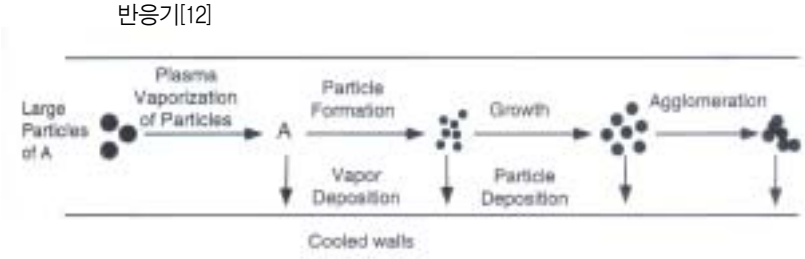
기상응축법은 단일 성분의 금속 나노결정상 제조에 가장 쉽게 이용되며 산화물이나 질화물생산(응축과정중이나 과정후에 적절한 반응가스를 주입하여)과 금속합금생산(다중 전구체의 동시 응축으로)에도 적용될 수 있다[10].

NanoPowder Enterprise사와 Nanophase Technologies사가 기상응축법을 사용하여 나노 결정질 분말을 생산하고 있다. NanoPowder Enterprise사는 응축장치에 저항발열체를 이용하는 반면, Nanophase Technologies사는 아크를 사용하는 방법을 개발하였다.

나. 고주파 플라즈마에 의한 화학적 합성법

고주파 플라즈마에 의한 화학적 합성법(High frequency plasma-chemical process)은 공정중에 여러 종류의 화학물질과 기체가 저온 플라즈마에서 반응하여 나노 결정질 물질을 형성한다[11]. 이 분야에서의 주목할 만한 진전은 과거 소비에트 연방국 시절인 지난 20여 년간의 광범위한 연구결과의 산물이다. 러시아 연구자들은 마이크로 웨이브 이론과 실제를 플라즈마와 결부시켜 플라즈마 화학 반응기를 디자인하였다.

<그림 2-2> 고체 또는 기체 전구체 원료를 사용하여 나노분말을 합성하는 플라즈마 반응기[12]



영국의 Tioxide Specialties Ltd.(Billingham, Cleveland, U.K.)라는 회사는 플라즈마 기술을 이용하여 많은 산화물 분말을 제조하였다. 1200℃ 이상의 온도에서 지르코늄 테트라클로라이드를 플라즈마로 산화시켜 약 70nm 크기의 결정립을 지닌 지르코니아 분말을 제조하고 있다.

또한 이트리아, 세리아, 미그네시아 같은 안정화제를 지르코니아에 코팅할 수도 있다. Tioxide사는 티타늄 테트라클로라이드를 플라즈마 산화방법으로 나노상의 티타니아를 상업적으로 생산하고 있다.

다. 화학침전법

기존의 화학침전법(Conventional chemical precipitation)으로도 나노 크기의 입자를 제조할 수 있다. 이 방법의 장점은 비교적 많은 양의 분말을 생산할 수 있다는 점이다. 그러나 제조된 분말이 응집된 상태로 있고 이 분말을 소결할 경우 소결체 내에 나노결정립이 생성되지 않는다는 단점도 있다. 단지 응집 정도를 완화시켜야만 화학적으로 합성된 나노결정질 분말을 사용하여 나노결정립을 지닌 세라믹을 만들 수 있다.

라. 수열합성법

수열합성법(Hydrothermal Method)은 귀금속, 납, 비스무스, 코발트, 니켈 등과 같은 금속을 포함하여 대부분의 산화물 분말제조에 적용된다. 대부분의 분말은 300℃, 1250psi 미만의 조건에서 합성된다. 반응시간도 최적 반응온도에 일단 도달하면 10분 미만이다.

"Rapid Thermal Decomposition for Precursors in Solution"으로 알려진 수열합성법은 Battelle Pacific Northwest Laboratories(워싱톤주 리치랜드 소재)에서 개발되었다. 이 연속공정을 이용하여 작은 결정립 크기와 미세한 분말크기를 갖는 세라믹 분말을 제조할 수 있다. 이 방법은 산화물, 옥시하이드록사이드, 티타니아, 지르코니아, 니켈페라이트 분말제조에 적합하다[13].

수열합성법은 금속염과 같은 물에 용해되는 전구체로부터 시작된다. 용해된 전구체를 함유한 용액을 튜브로 흘려 보내면서 가열, 가압하면 금속이온이 물속의 산소나 하이드로옥사이드 이온과 반응한다. 튜브 끝에서 물이 노즐이나 오리피스를 통과하여 빠져나가고 대기압으로 압력이 감소한다. 물속의 세라믹 분말을 포집하여 다음 공정으로 넘어간다. 튜브를 통과하는데 걸리는 시간은 보통 1~30초 정도이다. 이때 100 나노미터 정도의 결정립 크기를 가진 극미세 분말을 연속 수열합성 방법으로 얻을 수 있다. 매우 작은 결정립 크기로 인해 생겨난 큰 비표면적(100~400 m^2/g) 때문에 최대 촉매화 싸이트(max. catalyzation site)를 제공할 수 있으며, 이 방법으로 제조된 분말은 촉매 응용에 매우 적합하다. PNL은 파이롯트 설비로 하루 5파운드의 분말을 생산하고 있으며 생산규모를 늘리면 배치공정보다 많은 양의 분말을 생산할 것으로 기대된다.

Nextech Materials사는 산화물 나노분말을 제조하는 수열합성 공정을 개발하였다. 이 공정의 특징은 단일성분과 복합성분 산화물 분말 제조에 모두 적용 가능하다는 점이다. 이 공정은 공침반응(산성 수용액의 중하반응) 후의 심하지 않은 열수처리(300℃ 미만의 온도와 15 MPa 이하의 압력)가 근간을 이루고 있다. 이 방법으로 비교적 좁은 입도분포를 지닌 5~100nm 크기의 결정립을 함유하고 있는 수계 분산계를 만들 수 있다.

Nextech사는 금속화합물을 형성하는 균일침강과 용해침강 두가지 반응방법을 사용하고 있다. 예를 들면 PZT(lead zirconate titanate)를 합성하기 위해 티타늄 옥시클로라이드와 지르코늄 옥시클로라이드를 혼합·적정하여 하이드록사이드를 만든다. 다음에 산화납을 첨가하여 수용액을 가열하면 화합물 침전이 생긴다.

마. 전기적 분산반응법

오크릿지 국립연구소(ORNL)는 원하는 형태와 입도를 갖는 극미세 세라믹 분말을 제조할 수 있는 전기적 분산반응기(EDR : Electric Dispersion Reactor)의 장비개발을 해왔다. EDR 기술을 이용하면 전기응력장(electrical stresses)이 축적되어 액적에 용해되어 있는 금속염을 스프레이 노즐에서 분무시킨다. 액적속의 반응물 위치와 농도를 변화시키거나 전기장을 변화시킴으로써 여러 크기와 형상을 갖는 분말제조가 가능하다[14-18]. 이 방법을 전기적 분상방응법(Electric Dispersion Reaction Method))이라 한다.

입도와 형태조절 능력 외에 EDR 방법은 재래 방법에 비해 몇 가지 장점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 이들을 살펴보면 이동장치

가 없어 에너지가 적게 들고 유지·보수가 간단하며 세라믹 분말이 슬러리 내에 들어있어 분진발생이 없는 제조공정이고 모듈장치를 이용하여 규모를 쉽게 늘릴 수 있고 용매를 연속적으로 재사용할 수 있어 폐기물을 최소화할 수 있다는 점이다.

바. 연소합성법

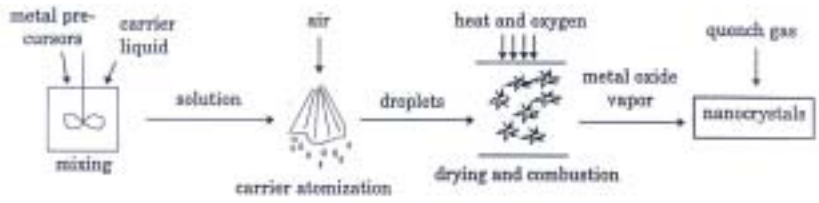
고온에서의 가수분해를 이용한 나노크기의 세라믹 분말의 제조는 아래의 반응과 유사한 반응에서의 가스상 금속클로라이드의 연소반응을 수반한다.

$$TiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 4HCl \text{ (고온)}$$

1940년대 초에 Degussa사가 이 방법을 개발하여 상업화였다. 1941년도 초기 생산에서는 사염화실리콘을 증기로 만들어 산소-수소 불꽃에서 연소시켜 퓸드실리카(fumed silica)로 불리는 제품을 생산하였다. 현재 Degussa사는 실리카 외에 고온연소합성법(Combustion synthesis)으로 제조한 알루미나, 티타니아, 지르코니아 분말을 판매하고 있다. 동 회사는 연구실 또는 파이롯트 규모로 안티몬, 크롬, 철, 게르마늄, 바나듐, 텅스텐 산화물 분말을 만들고 있다. Cabot사는 유사한 연소합성법을 이용하여 퓸드실리카를 생산하고 있다. 통상 수 nm~수십 nm 크기의 나노 결정립들은 응집되어 큰 크기의 입자로 존재한다.

Degussa사와 Cabot사 외에 Aerochem, MACH, Nanomaterial Research Cooporation, NanoPowder Enterprises, PSI Technologies를 포함한 많은 중소기업과 연구소에서 연소합성법을 이용하여 세라믹 나노분말을 제조하고 있다. 반응분무법과 연소합성법을 결합시켰다고 하는

<그림 2-3> 연소합성법에 의한 나노분말 연속합성공정



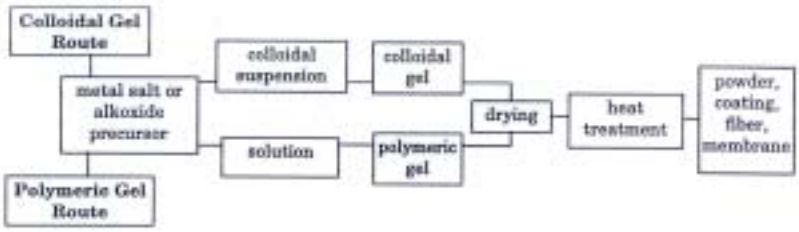
PSI Technologies사가 개발한 공정에서는 금속 전구체(질산염, 염화물, 초산염 등)가 유기 운반용매에서 혼합·용해된다. 이 용액을 분무시켜 약 25 미크론 정도의 Sauter 평균입경을 갖는 액적으로 만든다. 불꽃이나 로에서 만들어지는 고온반응지역에서 액적에 불이 붙으며 용매는 휘발된다.

이 연소반응공정에서 금속염이 분해되며 생성되는 휘발성 금속물질은 쉽게 휘발되어 운반 유기용매로부터 분리되어 산소-리치 환경으로 이송된다. 메탈증기는 산화되고 과포화 지역에서 응축되어 직경 10 nm 이하의 나노 산화물 결정을 형성한다. 이 과정을 <그림 2-3>에 나타내었다.

사. 졸-겔 합성법

졸겔 합성법(Sol-Gel Synthesis Method)은 용액이나 콜로이드 셔스펜전에서 세라믹 분말을 만드는 저온 합성법이다. <그림 2-4>에 졸겔 합성법의 주요 2가지 공정을 나타내었다. 두 공정에서 공통적인 사항은 산이나 염기를 사용한 금속염이나 금속 알콕사이드의 가수분해와 축합반응이다. 반응속도는 온도, pH, 출발원료의 농도에 의해 결정된

<그림 2-4> 졸겔법에 의한 나노분말 합성공정



다. 반응결과 생성된 겔을 건조한 후, 하소 또는 소결하면 수산화기를 갖고 있는 산화물이 최종 산화물 형태로 변환된다. 여러 금속 졸을 화합시키거나 알콕사이드 혼합물의 동시 가수분해와 축합 반응에 의하여 나노 세라믹 혼합 산화물을 만들 수 있다.

Chemat Technology, Materials Modification, Nanocrystals Technology, Norton 같은 회사에서는 졸겔 합성법을 이용하여 세라믹 나노분말이나 코팅용 제품을 생산하고 있다. 이 방법으로 생산된 분말은 특히 작은 입경(수 nm)과 큰 비표면적(~300 m^2/g)을 지니고 있다.

아. 열화학 합성법

열화학 합성법(Thermochemical Synthesis Method)은 분무변환법(spray-conversion)으로 잘 알려져 있으며, 이에 대한 세라믹 나노분말 제조법은 아래의 3 단계 공정을 기본으로 하고 있다.

(1) 적절한 전구체 용액을 분자단위로 혼합(나노미세구조를 갖는 WC-Co 제조시 텅스텐과 코발트염을 수계에서 혼합)
(2) 분무건조법으로 화학적으로 균질한 전구체 분말 제조

⑶ fluid bed thermochemical conversion을 이용하여 전구체 분말을 세라믹 나노분말로 전환

이 기술은 L. E. McCandlish, B. H. Gear, and S. J. Bhatia의 특허이며(미국특허 5,352,269), Nanodyne Inc.가 이를 이용하여 나노구조의 텅스텐 카바이드-코발트 복합재료를 상업적으로 생산하고 있다. 이 방법으로 제조된 텅스텐 카바이드의 결정립 크기는 50 나노미터 정도이며 결합물질로 사용되는 코발트와 함께 포함되어 실제 분말은 수 십 미크론 크기로 존재한다. 나노다인사는 이 방법으로 연간 100톤 정도의 나노 세라믹 복합분말을 생산하고 있다. 또한 이 방법은 탄화물이나 금속기지상 복합재료를 포함한 다른 형태의 세라믹 나노분말의 생산에 적용될 수 있다. Cemented 텅스텐 카바이드를 상업적으로 생산하는 전형적인 공정은 텅스텐 산화물을 환원시켜 순수 텅스텐으로 만드는 작업, 텅스텐의 탄화(carburication), 결합제 물질의 첨가(니켈, 코발트), 밀링, 분무건조, 가압, 압출, 소결과 같은 과정을 포함한다.

자. 마이크로풀루다이저 공정

나노입자를 고기능성재료, 전자세라믹스, 초전도체, 촉매 등의 분야에 응용하기 위한 새로운 제조방법들이 개발되고 있다. 이 방법은 독특한 전매 기술을 이용한 hydrodynamic cavitaton 방법과 함께 고전단 조건에서의 분말합성을 내용으로 하고 있다.

이 방법은 Worcester Poytechnic Institue의 화공과 William R. Moser 교수의 연구팀에서 발명한 것이다. Microfluidics International of Newton社(매사츄세츠주 소재)와 Catalttica of Mountain View社와의

공동 연구를 통해(캘리포니아주 소재) 다양한 상업적 용도로 개발되어 왔다. Microfludics사에서 최근에 생산하고 있는 장비를 이용하여 나노분말을 제조하고 있다. 이 장비는 여러 다른 용도로도 사용되어 왔다.

마이크로플루딕스사에 따르면 이 기술로 여러 범위의 세라믹 분말을 만들 수 있다. 대부분의 경우, 바로 생산된 분말은 2~4 나노미터 정도의 크기이다. 장비와 공정을 조작하여 분말크기를 수 나노미터에서 수 백 나노미터로 조절할 수 있다. 고기능성 세라믹스와 전자세라믹스에서 마이크로플루다이저 방법의 특징은 다른 방법으로 제조한 것 보다 훨씬 고순도의 금속산화물을 제조할 수 있다는 점이다.

마이크로플루다이저 방법을 사용하여 극히 낮은 온도에서도 순수한 PZT 상으로 존재하는 미립 압전세라믹 분말을 제조하였다. 이 특성은 특히 박막이나 리본제조시 중요하다. 작게는 2 나노미터 정도의 결정립 크기를 갖는 아나타제나 브룩카이트 상의 산화티타늄 분말도 제조하였다. 산소와 전기전도체로 알려진 페로브스카이트 분말도 저온에서 순수 단일상으로 제조하였다.

미세 결정립의 순수한 초전도체용 분말도 이 방법을 이용하여 제조한다. 이 방법으로 제조된 분말은 기존의 상업적 방법으로 제조된 분말보다 순도가 매우 높다. 특히 미세 결정립의 금속 은입자가 초전도체 내부로 쉽게 들어가기 때문에 재료의 전기전도도에 큰 변화를 준다. 알루미나와 다른 염기성 금속산화물도 제조되며 매우 낮은 하소온도에서 상전이가 일어난다. 여러 종류의 고순도 철산화물도 제조되며 입경은 2 나노미터 이상이다. 이 미세 결정립 재료들은 원래 용융온도보다 낮은 온도에서 용융되는 특징을 보인다.

마이크로플루딕스사에 따르면 이 방법을 이용하면 다른 어떤 제조공법보다도 높은 분산도와 순도를 지닌 금속복합체와 금속산화물 촉매물

질을 만들 수 있으며 공정을 변화시켜 다양한 입도의 분말을 만들 수 있다. 마이트로플루다이저 기술을 이용하여 매우 미세한 결정립의 미소 결정체로 존재하는 알루미늄 규산염 물질인 제올라이트를 제조하였다.

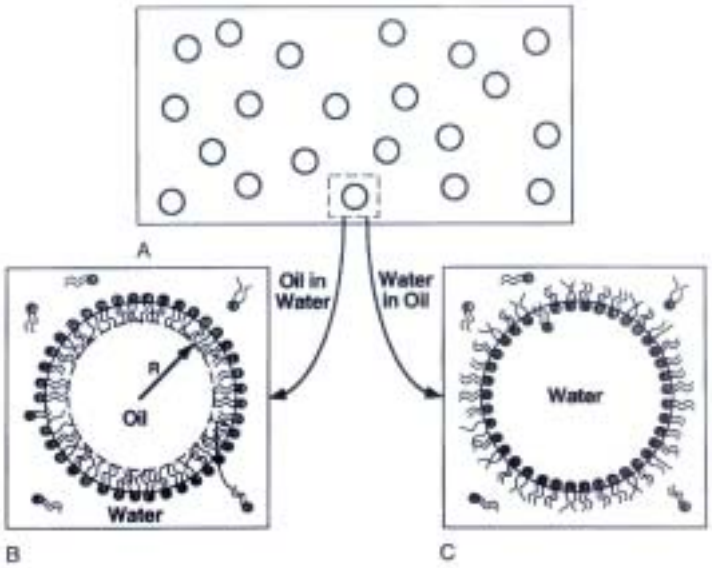
마이크로플루딕스사는 자사의 기술을 이용하여 톤 단위로 생산을 할 수 있으며 다른 어떤 방법보다 고순도의 분말을 재현성 있게 생산할 수 있다고 주장한다. 공정중에 전단응력과 cavitational heating을 가하도록 만들어진 마이크로플루다이저 장비를 사용함으로써 원하는 특성을 지닌 고기능성 재료를 만들 수 있다. 마이크로플루다이저로 바로 최종 생산물을 제조하며 더 이상의 가열공정이 필요하지 않은 경우도 있다.

차. 마이크로에멀전법

CeraMem社는 마이크로 에멀전(Microemulson Technology)을 매개로 하는 나노입자의 화학적 침전법으로 무기질 나노입자의 생산공정을 개발하였다. 이 방법은 입도, 입도균질도, 조성 등의 조절이 용이하며 소량의 분말 제조를 위해 실험실에서 널리 사용되고 있는 기술이다. 무기 나노입자를 합성하는 마이크로 에멀전 매개방법은 마이크로 에멀전 시스템을 나노입자가 침전되어 있는 매체(vehicle)로 사용하는 것을 의미한다. 마이크로 에멀전은 열역학적으로 안정하고 광학적 등방성을 지닌 2개의 불용 액상 분산체이며 이 액상은 한 액상의 균일한 나노 미셀(micelles)들이 다른 액상 안에 서로 혼합된 상태로 구성되어 있으며 표면활성 분자의 계면 막에 의해 안정된 상태로 존재한다.

대표적으로 마이크로 에멀전은 물(또는 다른 극성용매)과 불용상으

<그림 2-5> 마이크로 에멀전의 분류 과정



로 알칸을 필요로 하며 분산상과 연속상이 각각 어떤 상이냐에 따라 <그림 2-5>와 같이 W/O(water-in-oil)계와 O/W(oil-in-water)계로 분류된다. 마이크로 에멀전 상(A)은 O/W계(B)나 W/O계(C)이며, 에멀전의 반경은 표면활성제 두께 1~4배 정도의 크기를 가진다.

또한 이것이 서로 상대적인 양을 지닌 2개의 상중 어느 것이 2중 연속구조를 갖는지 결정한다. 표면활성막의 특성이 마이크로 에멀전 형성의 열쇠가 된다. 적절한 조성의 표면활성제를 비교적 많은 양을 사용하면 두 상간의 계면 면적이 매우 크고 매우 낮은 계면장력을 갖는 에멀전이 생성된다.

기계적 혼합방법으로 제조된 에멀전과는 달리 미세하게 분산된 마이크로 에멀전은 높은 혼합 엔탈피 때문에 열역학적으로 안정하다. 분산상은 직경이 3~50 나노미터에 이르는 단분산 구형액적으로 구성

되어 있다. 이 액적이 침전반응이 일어나는 마이크로반응기의 역할을 하여 개개의 액적안에 크기를 조절한 개개의 침전물이 형성된다. 무기 나노입자 침전반응에는 water-in-oil 마이크로에멀전만이 사용되기 때문에 reverse(or inverse micelle) 침전법이라 한다.

표면활성제는 일차 표면활성제(이온성 이나 비이온성)와 중간 체인 길이를 갖는 알콜(핵산) 같은 보조 계면활성제 두 성분으로 이루어진다. 아니면 보조 계면활성제 없이 비이온성 계면활성제 한가지만 사용되기도 한다.

이 방법을 사용하여 대규모의 나노분말을 경제적으로 제조하기 위해서는 효율적으로 생성물을 포집하고 마이크로에멀전 성분(표면활성제와 비극성 유기용매)을 재생 이용하여야한다.

비용이 적게 드는 ceramic cross-flow ultrafiltration 방법이 분말포집과 용매의 재활용을 하기 위한 제조상 중요한 공정이 된다.

카. 고에너지 기계적 밀링

고에너지 기계적 밀링(High Energy Mechanical Milling)은 대량의 세라믹 나노분말을 제조할 수 있는 가장 간단한 방법중의 하나이다. 실험실에서 행하는 대표적인 방법은 그라인딩 미디어로 사용되는 직경이 수 밀리미터인 스틸볼을 전구체 분말과 함께 초경재료로 만들어진 용기안에 넣어 제조하는 것이다. 밀링은 가스상 불순물의 혼입을 방지하기 위하여 불활성 분위기에서 최소 수 시간 동안 행해진다. 그러나 이 방법의 단점은 밀링된 나노분말에는 필연적으로 유기 첨가제나 밀링 미디어로부터 나오는 불순물이 존재한다는 점이다.

오사카 대학의 코이치 니이하라 교수가 이끄는 Institute of Science

& Industrial Reserach는 좀 더 큰 크기의 분말 내부나 계면에 세라믹 나노분말을 분산시켜 특성이 매우 증진된 나노 세라믹 복합재료를 제조했다. 구성분말을 슬러리 상태에서 볼밀링하여 매우 미세한 입자로 준비하여 성형한 후 1600℃이상의 온도에서 소결하여 알루미나/탄화규소 같은 나노 세라믹 복합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 복합재료는 단비재료에 비해 2~5배 증가된 상온강도와 파괴인성을 갖는다. 또한 고온경도, 파괴인성, 고온강도 등도 크게 증가된다. 3~5%의 나노분말 첨가에 의해 이와 같은 특성이 증진된다.

또한 니이하라그룹은 두 상이 모두 미세한 나노/나노복합재료도 제조하였다. 이 재료는 대단히 특이한 특성을 지니고 있다. 질화규소와 탄화규소는 높은 강도와 경도를 지닌 것으로 알려져 있다. 그러나 재래 방법으로 만든 질화규소 결정립의 1/10 정도 크기를 갖는 나노/나노복합재료를 제조하면 재료의 연성이 크게 증가하는 것으로 보고되었다. 1600℃에서 이 새로운 복합재료는 원래 길이의 2배 반까지 증가하는 초소성을 보인다. 더 작은 크기의 결정립으로 이루어진 세라믹을 제조하면 더 낮은 온도에서도 초소성을 얻을 것으로 기대된다.

Devmar Group Ltd.는 stirred media ball 방법으로 세라믹 나노분말을 생산하고 있다. 1993년 이전까지는 stirred media ball 방법으로 200 미크론 보다 큰 분말을 사용하여 약 210 나노미터까지 크기를 감소시켰다. 1994년 McLaughlin이 stirred media ball 방법으로 10 나노미터 정도의 콜로이달 분말제조가 기능한지 알아보는 연구를 시작하였다. 5년 뒤 McLaughlin은 33 나노미터 크기의 콜로이달 분말을 제조하였고 다음해에는 10 나노미터에 이르었다.

이러한 연구 이전에는 260 나노미터 이하의 분말은 화학적, 열적 공정을 거쳐 보통 수일간에 걸친 긴 밀링을 통해서만 제조될 수 있었

다. McLaughlin은 100 미크론 이하의 미세한 그라인딩 미디어를 사용하여 짧은 시간 안에 세라믹 나노분말의 제조가 가능함을 보여주었다. 효율을 높이기 위해서는 두 가지 종류의 그라인딩 미디어를 사용할 필요가 있다. 밀링이 끝나고 다시 밀링을 시작할 때 크기가 다른 미디어를 사용하거나 연속작업시에 크기가 다른 미디어를 함께 넣음으로써 최적효율을 이룰 수 있다.

McLaughlin은 D_{50}이 33 나노미터의 입도분포를 갖는 최소 직경 22 나노미터의 세라믹 나노분말을 만들었다. 더 작은 크기의 미디어와 스크린이 개발되고 있어서 D_{50}이 10 나노미터 정도인 분말의 제조가 가능하리라 기대된다.

Stirred media mill 방법을 이용하여 제올라이트를 33 나노미터 크기의 콜로이드 입자로 분쇄하였다. McLaughlin의 계산에 따르면 33 나노미터 크기의 입자를 생산하는데 파운드당 33센트의 비용이 들며 제조공정상 유출물이나 부산물 발생이 없다고 한다. 상업적 생산에 필요한 고정자산 투자액은 연간 생산시 파운드당 50센트이다(3교대, 7일 작업기준).

4. 나노분말의 응용

응용 가능성 면에서 보면 나노 세라믹스를 포함한 나노상 재료는 재료의 혁명이 될 잠재성을 가지고 있다. 나노상 재료를 적절히 조작하면 광학적, 전기적, 자기적 특성을 유지한 채로 강도가 크고 큰 온도변화를 견딜 수 있는 제품를 제조하는데 필요한 특별한 재료를 설계자에게 제공해 준다. 저온에서 나노상 재료를 제조할 수 있다는 것은 분말-금속 산업에서 사용되는 것과 유사한 기술을 사용하여 결함이 없는 정밀 세라믹 재료의 경제적 생산을 가능케 하는 커다란 장점이 있다.

나노구조를 갖는 재료들은 자기, 광학, 전자, 촉매 특성을 요구로 하는 여러 분야에 응용되고 있다. 나노상 재료의 응용가능성과 현재 응용범위 그리고 개발중이거나 사용중인 재료의 예를 <표 2-2>에 나타내었다.

나노결정질 세라믹스의 독특한 특성으로 인해 여러 분야에의 응용이 가능해졌다. 내구성이 요구되는 자동차 부품, 절삭공구, 초미세 필터, 구부러지는 초전도체선, 광학 커넥터 부품 등에 응용되고 있다.

<표 2-2> 나노재료의 응용가능성과 실제 상업적 적용 예

Potential and Actual Applications		Nanomaterials Being Developed or Used
Magnetic	advanced toners	iron oxide nanoparticles
	diagnostic contrast agents	iron oxide colloids
	ferrofluids	iron oxide colloids
	magnetic recording heads	cobalt- or iron-based nanostructured multilayers
	magnetic recording tapes	iron oxide and iron nanoparticles; cobalt-based films
	magnetic regrigeration	gadolinium gallium iron garnet; neodynium iron boron
	soft magnets	Fe-Cu-Nb-Si-B alloys
Optical/ Electrical/ Electronic	optical(electro-optic video display and storage, light modulator)	$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$
	optoelectronic devices	nanocrystalline silicon thin films
	passive electronic devices	barium and neodymium titrate nanopowders
	phosphors	rare-earth doped oxides and surfides (e.g., Tb-doped Y_2O_3, Tb-doped ZnS)
	electrical insulator(IC substrate)	Al_2O_3
	semiconductor (thermistor and varistor)	$BaTiO_3$, $ZnO-Bi_2O_3$, transition metal oxides

Potential and Actual Applications		Nanomaterials Being Developed or Used
Optical/ Electrical/ Electronic	ferroelectric(capacitor)	$BaTiO_3$, $SrTiO_3$
	piezoelectric actuators, ultrasonic transducers, sensors)	$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), $PbTiO_3$, $PbBi_2Nb_2TiO_9$, $Bi_4Ti_3O1_2$
	chemical mechanical polishing	alumina and silica
	ion conductor(solid electrolyte, oxygen sensor, fuel cell membrane, gas generator, membrane reactor)	β-Al_2O_3, Y_2O_3-ZrO_2(YSZ), CeO_2, Gd-CeO_2
Structural/ Mechanical	abrasives	silica, alumina, ceria and diamond nanoparticles
	advanced coatings	nickel-based alloys, diamond-like nanocomposites
	high performance components	cobalt-tungsten carbide composites
	high performance nanofluids	nanocrystalline metals dispersed in aqueous or inorganic fluids
	artificial bone	hydroyapatite
	auto components, diesel port liners	ZrO_2(TZP), cordierite, Al_2TiO_5, mullite, xonolite, calcium zirconate phosphate(CZP)
	thermal insulator(refractory)	α-Al_2O_3, calcium silicate
Other	catalysts	nanocrystalline oxides and carbides
	chemical sensors	nanocrystalline oxides and oxide composites
	energy storage devices	multilayered nanocomposites
	fire-retardant materials	antimony pentoxide
	free-flow aids	nanosized silica and alumina particle
	rheological	xonotlite, silicates
	pigments	iron oxide nanopowders
	reinforcements or fillers	nanosized ceramic particles
	membranes	nanocrystalline zirconia and titania particles

* Nanostructured Materials, BCC Report

가. 연료전지와 산소센서

나노 결정질 세라믹스의 향상된 이온 전도도를 이용하여 산소센서와 연료전지에 사용할 수 있다. 격자를 통과하기 보다는 결정계면을 통하여 산소 이온이 더 쉽고 빨리 이동된다. 이온 전도도가 높기 때문에 산소센서나 연료전지는 현재 사용중인 것보다 더 낮은 온도에서 작동된다.

나. 세라믹필터

나노 세라믹스는 기공 크기가 작고 분포가 좁아서 세라믹 필터로 응용이 가능하다. 크기가 다른 분말을 혼합하여 사용하거나 저온에서 조대화 처리를 하여 5~20 nm 범위에서 선택적으로(1~3 nm) 작용하는 필터를 제조할 수 있다.

가스 분리 멤브레인과 지지막을 이 재료로 만들 수 있으며 균일하고 좁은 기공분포를 갖고 있어 보다 선택적으로 가스상을 분리시킬 수 있다.

ULTRAM International사는 다공성 나노 결정질 산화티타늄이 얇게 코팅된 스테인리스 스틸 기판을 사용한 필터 멤브레인 재료를 생산해 왔다. 이 멤브레인의 기공크기는 0.1 미크론이다. 정유산업에서 물과 기름의 분리, 식품과 음료의 정화 등에 이 필터가 사용된다. 이보다 더 작은 크기의 기공을 가지는 필터의 제작도 가능하다. 혈액여과와 가스 필터 시스템에 사용되는 0.1 미크론 이하의 기공을 갖는 필터도 현재 개발중이다.

다. 초소성 세라믹스

초기 연구결과에 따르면 결정립 크기가 매우 작아지면 (< 1㎛) 세라믹도 초소성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 나노 결정질 분말로 제조된 세라믹은 현재의 금속성형 방법으로 제조된 재료가 초소성 거동을 보이기 시작하는 온도에서 벌써 변형되어진다.

라. 저온 소성 부품

나노 결정질 세라믹의 장점중 하나는 소결온도가 낮다는 것이다. ZrO_2-3mol%Y_2O_3의 경우 출발 원료의 크기가 13nm로 줄어들면 1050℃ 상압소결로도 완전한 치밀화가 가능하다. 일반적으로 상업용 이소결성 ZrO_2-3mol%Y_2O_3 보다 150℃ 정도 낮은 온도에서 소결된다. 나노 결정질 산화티타늄(입자크기 20nm, 응집체 크기 50~80nm)은 다른 상업용 분말에 비해 소결 온도가 무려 400℃나 낮으며, 610℃ 정도의 낮은 온도에서 완전 치밀화가 가능하다. 소결온도가 낮기 때문에 금속 분말과 함께 처리하여 여러 용도에의 사용이 가능하다.

또한 다성분계 복합재료 제조시 나노 결정질 세라믹스를 사용하면 제조 과정중 발생하는 thermal mismatch stress를 크게 줄일 수 있다. 나노 결정질 세라믹스는 소결 온도가 낮을 뿐 아니라 초소성 변형을 통하여 잔류 열응력을 감소시키는 응력완화(stress relaxation) 거동을 보인다.

마. 광학/전자/전기부품

바륨티타네이트와 네오디미움티타네이트 나노 분말은 수동(passive)전자

소자에 사용될 수 있다. 바륨과 스트론튬 나노분말은 강유전체 캐퍼시터에 사용된다. PZT와 lead titanate 분말은 압전 전왜소자와 초음파 진동자로 사용된다. 이미 알루미나와 실리카 분말이 화학적-기계적 연마(chemical mechanical polishing)에 사용되고 있다.

바. 세라믹/세라믹 결합

나노 결정질 세라믹은 확산결합 방법으로 세라믹의 결합에 사용될 수 있는 재료이다. 많은 세라믹 재료들이 확산결합을 하기에는 온도와 압력 조건에 미달되지만 나노 결정질 세라믹은 덜 가혹한 조건에서 결합을 촉진시키는 재료로 사용 가능하다.

사. 구조세라믹부품

연성, 강도, 경도, 고온특성 향상 등이 크게 증진되었기 때문에 나노 결정질 분말로 만든 세라믹 부품들이 절삭공구, 엔진부품, 디젤엔진 포트라이너, 인공관절 등에 사용 가능하다.

아. 촉매

비표면적이 크고 활성 사이트의 수가 많기 때문에 나노 재료는 촉매로 사용 가능하다. 최근에는 나노 결정질 ferric oxide 분말이 로켓의 고체연료 연소촉매로 사용되고 있다.

자. Ferrofluids

Ferrofluid는 자성과 유동성을 동시에 지니고 있는 재료이다. 이런 콜로이드는 여러 종류의 액상 매체에 초미세 서브 도메인 입자를 분산시켜 만든다. 액체와 자성을 함께 결합시킴으로써 완전히 새로운 재료의 개발을 가져왔다. 1965년 NASA의 Stephen Papell이 자성 콜로이드의 합성에 관한 내용으로 첫 특허를 얻었다. 1968년 Avco사의 직원 2명이 Ferrofludics라는 회사를 설립하였다. 상업적으로 생산되는 ferrofluids는 평균 입경 10 나노미터인 Fe_3O_4 초자성 입자를 기본으로 하고 있다.

Ferrofluids의 가장 널리 인정된 응용은 반도체, 컴퓨터, 라우드 스피커, 항공관련 산업이다. 또한 자성 액체가 기여하는 많은 작은 틈새 시장이 있다. 자성 액체를 전력, 자원재활용, 바이오산업, 환경 산업에서 대규모로 사용하는 추세가 일고 있다.

제록스사는 이온교환수지(가교결합 polystyrene-divinylbenzene)로 보다 안정화된 감마 산화철로 합성된 초자성 ferrofluid를 개발했다. 이 재료는 초자성일 뿐 아니라 광학적으로도 투명한 특성을 지니고 있다. 다른 어떤 투명 자기 물질보다 상온에서 강자성을 띄기 때문에 칼라 이미징이나 프린팅에 적용 가능하다.

제3장

외국의 기술개발 사례

과거 5년간 나노 결정질 세라믹의 급속한 발전이 이루어져왔다. 나노분말합성과 나노분말공정에 대한 북미지역과 아시아, 호주, 유럽에서의 중요한 발전 사항을 아래에 정리하였다.

1. 북미의 기술개발 사례

다층 세라믹 칩 커패시터 소자에서 더 높은 단위 부피당 효율의 필요성과 함께 낮아진 반도체 작동 전압으로 인해 과거 5년간 이 부품들의 내부 유전체 두께가 크게 줄어들었다. 최근에 EIA-298-E에서 채택된 25, 16, 10, 6 볼트 직류 작동전압은 MLCC 소자의 내부 유전층 두께가 10 미크론 이하라는 사실을 보여주는 것이다

유전체 두께를 10 미크론 이하로 하기 위해서는 출발 원료의 입도가 미세해야한다. 이와 함께 표면 장착 조립 비용을 줄이기 위하여 세라믹/고분자 복합재료에서 나노 크기의 전자세라믹 분말을 사용하여 기판이나 인쇄 회로 구조물 내에서 수동 전자 부품의 기능을 통합하려는 기술 경향이 있다. 또한 고분자나 에폭시 시스템에서 열전도도, 유전상수를 증가시키거나 열팽창을 조절하기 위한 충전재로 세라믹 나노분말이 사용되는 것은 세라믹 분말 생산업체에게는 큰 기회가 아닐 수 없다. 이런 요구를 충족시키기 위해 Ferro Corp는 고상반응과 화학침전법을 사

용하여 1 미크론 이하의 바륨티타네이트 분말을 생산하고 있다.

화학제조공법에서 중간상인 barium titanyl oxalate가 형성되고 열분해되어 바륨티타네이트로 된다. 이 방법을 사용함으로써 최종 제품의 결정립 크기, 비표면적, 결정구조, 반응도 등에 영향을 미치는 반응온도와 열분해온도의 조절이 가능해졌다. 이 방법은 매우 유연한 제조공정이어서 독립된 전용장비나 생산설비 없이도 특정용도의 바륨티타네이트 분말 생산이 가능하다. 증진된 유전특성과 1미크론 이하의 결정립 크기를 지니고 X7R 거동을 보이는 유전체 조성의 개발이 가능하다.

Ba_2CO_3와 TiO_2 전구체(Ba:Ti몰비는 0.990-1.02)를 습식 혼합, 건조하여 로타리 킬른이나 터널 킬른에서 하소함으로써 전자부품용 바륨티타네이트의 제조가 가능하다. 분쇄와 제트 밀링으로 하소분말의 입도를 줄인다. 이 재료들은 현재 커패시터 업계에서 사용되는 큰 입도의 저순도 고상합성분말에서 나타나는 테트라고날리티와 더불어 화학적 순도를 지니고 있다.

가. 나노분말의 저온합성 공정

Orthovita Corp.(Malvern, PA) 연구진들이 균일한 특성을 지닌 나노 분말을 저온에서 침전물로부터 직접 제조하였다. 이 결과 세라믹스와 다른 형태의 재료, 특히 바이오 재료에의 많은 응용이 가능해졌다.

이 공정은 분말 제조시 포스페이트 화학, 특히 칼슘 포스페이트 화학공정을 사용한다. 칼슘 포스페이트는 치과용 재료, 골반 대체 인공관절용 보철물 같은 정형외과 분야에 점차 사용이 늘고 있다. 관절에 결합된 칼슘 포스페이트는 인체 면역체제로부터 침입물질로 오인받지 않아 항체의 공격을 받지 않는다는 장점이 있다. 무기물을 세포로 전

환시키는 osteoblast의 크기가 4~8 미크론 정도이어서 미세입자 합성이 요구된다. 통상 소결체는 더 큰 결정들로 구성되어 있다. 세라믹 소결체는 고온에서도 합성되는데 이는 비용증가를 가져온다. Orthovita사의 저온제조 공법은 신체가 잘 소화해서 빨리 관절로 만드는 미세분말의 제조를 가능케 했다.

대부분의 세라믹 재료는 미세 입도를 얻기 위해서 분쇄와 밀링과정을 거쳐 1000~1500℃ 온도범위에서 장시간 유지 공정을 필요로 한다. Orthovita 방법을 사용하면 200℃ 이하에서 전구체를 제조하고 500℃ 이하의 온도에서 칼슘 포스페이트나 산화칼슘 분말을 제조할 수 있다. 저온제조 공법의 발전 때문에 방사선용 재료의 개발을 위해 알카리나 희귀금속 원소를 포함하는 새로운 칼슘 포스페이트 분말제조가 가능하였다. 또한 알루미늄, 아연, 기타 전이금속이 첨가된 고강도 구조 세라믹스와 실리콘이나 게르마늄이 첨가된 전자 응용 소자의 개발이 가능해졌다.

화학 정량을 맞추는 것이 대부분의 분말 제조에서 중요한 문제이다. Orthovita 연구진은 redox chemistry를 이용하여 모든 구성 이온을 안정한 용액 내로 채워 넣는 기술을 개발하였고 이로 인해 단계적 침전 반응이 필요없는 균일한 침전물을 제조하였다. 이 침전 생성물은 약간의 혼합과 응집화가 필요하지만 다른 분말들에게 필요한 그라인딩이나 크기 감소 과정이 필요없다. 이 분말은 분무 건조, 분무 열분해, 배치 코팅, 박막 증착 등에 사용된다. 또한 분말, 코팅, 플레이크, 휘스커 제조에도 사용된다.

골반 보철물과 생물 분리용(bioseparation) 구조물 등에 사용되는 코팅 재료로도 사용된다. 다른 응용으로는 chemical mechanical polishing과 특수 용도의 첨가제 등이 있다. Orthovita사는 인공피부이식재료

(synthetic graft materials), 뼈 시멘트질(bone cements), 정형외과용 복합재료 등을 포함한 바이오 재료를 전문적으로 취급하고 있다. 이 회사는 새로 개발되는 기술의 라이센스 판매나 제품 개발을 공동으로 수행할 파트너를 찾고 있다.

나. 서브 마이크론 탄화붕소 분말

다우케미칼사는 극미세, 초순수 탄화붕소 제조법을 개발하였다. CO_2 레이저, 화학정량보다 많은 수소, 화학정량 필요량의 1/2 정도의 CH_4, C_2H_4를 사용하여 BCl_3, CH_4 또는 C_2H_2, H_2를 반응시켰다. 알곤가스를 분당 750 밀리리터 흘렸으며 CH_4, BCl_3, H_2는 분당 5, 40, 200 cm^3 씩 흘렸다. 반응기의 압력은 80 kPa로 유지되었다. 15분간 레이저(60W)를 쪼이여 76.8 B, 20.7 C 0.86 O, 0.01 N 조성(무게%)의 극미세, 등방형, 단분산 분말을 제조하였다. 평균입도는 20~30 나노미터이고 비표면적은 55 m^2/g이다.

탄소농도가 증가되면 불순물 자유 탄소의 양이 증가하고, 레이저 출력을 줄이면 변환율, 효율, 순도 등이 감소하지만 분말 크기가 감소한다. 수율은 25%이다.

다. 나노구조 초박막 복합재료

Clarkson Universuty, Center for Advanced Materials Processing 교수인 Janos Fendler 연구그룹은 여러 종류의 나노구조를 지닌 박막 제조에 집중해왔다. 벌크재료로 만들어진 박막과는 달리 나노입자로 구성된 박막은 전혀 다른 기계적, 광학적, 전기적, 전자광학, 자기, 자

기광학 특성을 지니고 있다. 나노구조의 박막은 독특한 특성을 지니고 있어 촉매, 고성능 광학, 전자소자, 센서 등에 사용 가능하다. 최근까지도 나노구조 박막 제조에는 비싼 장비가 필요하고 효과적인 대량생산 방법이 없었다.

Fendler 교수 연구팀은 나노입자로 구성된 박막 제조에 다양하게 적용되고 경제적으로도 충분히 가능한 방법을 개발하였다. 이 방법은 콜로이드 화학 방법으로 나노입자를 분산시킨 후 분산물에서부터 초박막을 제조하는 것이다.

박막제조에는 두 가지 다른 접근 방법이 있다. 첫 번째는 Langmuir film balance에 들어있는 수용액의 표면에 나노입자 분산물을 조심스럽게 펼쳐 놓는 것이다. 물표면의 압축응역에 의해 입자간 거리가 조절 가능한 나노입자 단일층으로 구성된 박막이 물표면의 압축응역에 의해 생성된다. Langmuir-Blodgett 방법을 이용하여 어떤 기판위에도 한 층씩 쌓아올릴 수 있다.

두 번째 방법은 더욱 간단하다. 기판을 묽은 양이온 전해질용액과 음전하로 대전된 나노입자 분산액에 교대로 담그면 단분자 두께의 고분자 층과 나노입자 단일 층으로 구성된 자발 생성 샌드위치 구조를 갖는 박막을 제조할 수 있다. 용액에 담그는 과정을 반복함으로써 어떤 조성이든 샌드위치 구조의 원하는 층 수 만큼 쌓아 올린 초박막을 제조할 수 있다.

라. 분무변환법을 이용한 텅스텐 카바이드 분말의 제조

초경재료업계에서 새로운 기술적 진보를 만족시키기 위한 고성능 가공장비의 필요성이 대두되고 있어 미세결정립 텅스텐 카바이드 재

료의 사용이 증가하고 있다. 결정립 크기가 나노미터 수준으로 감소되고 있어서 재료의 기계적, 열적, 화학적 특성이 크게 증진되고 있다.

WC-Co 분말제조의 이상적인 공법은 다양한 방법이 적용 가능하고, 공정이 안전하고, 깨끗하고, 간단하고, 비용이 적게 드는 것이다. Nanodyne Inc는 이러한 점들을 염두에 두고 분무변환법(spray conversion process)이라는 기술을 개발하였다. 주요 공정은 세 개의 단위조작으로 이루어져 있으며 수용액 혼합과정, 분무건조 과정, 분무건조 분말을 WC-Co 분말로 변환시키는 기체/고체 반응조작을 내용으로 하고 있다. 이 방법을 이용하여 결정립 크기 30 나노미터인 나노구조상의 WC-Co (NANOCARB® 분말)와 결정립 크기 100 나노미터인 미세 결정립 WC-Co 분말을 생산하고 있다.

이 방법은 금속염기로 이루어진 수용액 상태에서 출발하기 때문에 다양한 염들을 혼합 분무건조하여 WC-Co, WC-Co-VC, WC-Co-Cr_3C_2, WC-Co-VC-Cr_3C_2 같은 제품을 만들 수 있다. 다른 중요한 제조상 특성과 제품의 특성은 분자 단위에서의 혼합을 통해 얻어지는 균질성, 분말과 소결체 모두에서 나타나는 좁은 결정립 분포, 분자 단위에서 결합제나 소결첨가제를 쉽게 첨가할 수 있고 기체상 공정을 통해 탄소의 조절이 가능한 점들을 들 수 있다. 이 방법은 최적 작업 일관도와 효율을 확보하기 위한 통계적 공정 관리법(SPC)의 사용을 용이하게 하는 온라인 모니터링과 제어가 쉽다. 관측되는 중요한 공정변수들은 금속 결합제의 양, 결정립 크기, 산소 농도, 순도, 탄소 양 등이다. 통계적 관리 방법으로 확인된 중요 변수들의 capability level은 1.2~2 미만이다. 자유 탄소의 양은 0.04% 미만으로 유지된다.

마. 열분무법을 이용한 나노구조 코팅

David E. Reisner가 이끄는 Inframat Corp(IMC)의 연구진들은 세

라믹 나노분말을 원료로 사용하는 열분무법으로 매우 높은 경도를 지닌 나노구조의 텅스텐카바이드-코발트 박막을 제조하였다. 이 방법은 코네티컷 대학에서 개발되어 Inframat에 양도된 기술을 이용하여 여러 산업 용도에 나노구조의 박막을 적용하고자 하는 인프라맷사의 노력에 의하여 커다란 진전을 가져오게 했다. 이 회사는 1996년 설립되었으며 코네티컷 대학 정밀생산연구소의 시설 2000 입방피트를 리스하여 생산하고 있으며 생산설비에는 습식 처리실, 열분무 공정실 등이 있다.

IMC의 나노구조분말은 수용액 반응기술(ASR : aqueous solution reaction technique,)로 제조되고 있으며 이 방법은 대량생산으로 규모를 늘리는데 비용이 적게 드는 공법이다. 최종 생산된 분말의 개개 입자 크기는 수 나노미터이지만 미크론 단위로 응집이 되므로 재래식 열분무 분말처럼 취급할 수 있다.

IMC는 현재 텅스텐-코발트 응집분말과 이트리아 안정화 지르코니아 나노분말을 제조하기 위해 파이롯트 규모로 설비를 확장하고 있다. 열분무공정 조건과 재료화학을 적절히 조정하면 입성장을 억제시키고 나노구조를 갖는 박막(코팅)을 빠르게 제조할 수 있다.

IMC가 개발중인 나노구조 코팅은 thermal barrier coating이나 높은 내마모성, 내부식성이 요구되는 분야에 적용될 것으로 기대된다. 한편 IMC의 자회사인 US Nanocorp(USN)사는 나노구조재료의 특성을 이용하여 배터리, 연료전지, 열전재료, ultracapacitor 같은 분야에 응용 가능한 에너지 저장, 변환소자 개발에 주력하고 있다.

USN 연구진은 고에너지 밀도의 배터리에 사용되는 치밀한 나노 MnO_2 분말(상품명 Felix)과 $Ni(OH)_2$ 분말을 개발하였다. 고밀도의 전기화학 사이트와 함께 기공을 함유하는 나노분말의 특성으로 인해 배터리의 rate capabilities가 증가되고 촉매로의 응용범위가 증대되고 있다.

바. PVA 운반체 용액에서의 세라믹 분말제조

일리노이즈 대학(어바나 샴페인 소재)의 S. J. Lee와 M. Kriven은 고분자 운반체로 PVA 용액을 사용하는 용액-중합 방법을 사용하여 균일하고 안정한 비정질 형태의 산화물 분말을 제조하였다. Aerated 전구체를 하소한 후에 $30m^2/g$의 비표면적을 갖는 다공성 연질분말을 얻었다. 하소분말은 매우 낮은 잔류탄소(0.1 wt% 이하)와 높은 수율을 보인다.

하소된 전구체 분말을 볼 밀링하여 서브 미크론 또는 나노 사이즈의 분말을 쉽게 얻을 수 있다. 1시간 미만의 어트리션 밀링으로 비표면적이 181 m^2/g 이나 되는 코디어라이트 분말을 제조하였다. 쉽게 열분해되고 긴 분자체이기 때문에 효과적인 스테릭 안정화 성질을 지닌 PVA는 용액-중합 방법을 통한 분말 제조시 고분자 운반체로서 매우 효과적인 재료이다.

사. 나노분말의 초소성 가공

M. J. Mayo(펜실바니아 주립대학교)는 표면화학이 나노 결정질 세라믹스의 공정과 초소성에 미치는 영향을 연구하였다. 그는 연구결과를 1997년 보스톤에서 열린 MRS 가을 미팅에서 발표하였다. 벌크의 상당 부분이 계면에 의해 차지되었고 이 계면이 결정질 격자와는 뚜렷이 다른 물성을 지니고 있어서 나노 세라믹스는 독특한 특성을 지니게 된다. 예를 들면 나노 결정질 세라믹스(결정립 크기 100 nm 이하인)는 큰 결정립을 갖고 있는 재래식 세라믹스보다 훨씬 낮은 온도에서 소결되고 이로 인해 금속과 함께 공정처리를 할 수 있다. 이 재

료들은 파괴가 일어나기 전까지 큰 소성변형을 보이는 초소성이라는 특성을 지니고 있으며 통상 수 백% 또는 일반 강보다도 10~20% 정도 큰 소성변형을 한다.

일반적으로 극미세 분말(10~20nm)을 성형하고 치밀화가 이루어지도록 온도를 높임으로써 나노 결정질 세라믹스를 제조한다. 개념은 간단하지만 실제 과정은 많은 어려움이 존재하고 있다. 대부분의 문제는 궁극적으로 분말의 표면화학으로 되돌려진다. 이 표면화학 때문에 (1) 알콜과 접촉된 결정질 산화티타늄이 비정질로 변하고 (2) 물에서 분말의 용해가 일어나고 이로 인해 응집체가 형성되며(대부분의 경우 성형과 소결이 잘 안되는 이유이다), (3) 약 100배에 달하는 초소성 변형율의 변화를 가져온다. 이러한 변화를 야기시키는 표면화학은 그 자체로는 그렇게 유별난 것은 아니다. 그러나, 입자가 매우 작아서 표면이 입자를 구성하는 원자의 50% 정도를 차지한다는 점은 전체적으로 보면 표면 화학반응이 입자의 구성, 형태, 궁극적으로는 재료의 거동에 큰 영향을 미친다는 점을 잘 인식해야 한다.

아. 합성된 BxCyNz 나노튜브와 나노분말

로렌스 버클리 국립연구소는 plsma-arch 기술을 변형하여 BxCyNz 조성의 나노튜브와 나노분말을 제조하였다. 이 새로운 물질은 순수 카본이나 다른 나노튜브보다도 뛰어난 기계적, 전자 특성을 지니고 있는 것으로 알려져 있다. 전도체, 절연체, electron field-emission sources, 전자소자, 윤활제, 고강도 파이버, 마이크로 미캐닉스, 촉매로서 복합재료의 보강재로서 사용 가능성이 있다.

자. 나노 β-알루미나

베타 알루미나는 고온용 배터리와 연료전지에서 Na^+ 이온의 전극으로 사용된다. 어느 정도 hydroscopic 성질이 있고 나트륨 이온이 소결온도(1600℃)에서 휘발되기 때문에 유용한 형태로 제조하기가 어렵다.

직경 5~80nm 크기의 나노분말을 사용하면 표면 에너지가 높아 더 낮은 온도에서 합성과 소결이 가능하고 따라서 휘발문제도 피할 수 있을 것으로 기대된다. 미시간 대학의 D. R. Treadwell, S. S. Neo, A. C. Sutorik과 R. M. Laine 등과 고기능 modular power system 전문가인 R. C. Svedberg(앤 아버, 미시간주)는 금속 알콕사이드 혼합물을 불꽃 분무열분해 방법(flame spray pyrolysis)으로 나노 크기의 베타 알루미나 분말을 제조하였다. 이 분말을 하소하고 1200℃에서 리튬 안정화 알루미나로 전환한 후 1600℃에서 소결하였다. 하소공정에는 열적, 화학적 반응이 포함된다. TGA, DSC, FTIR, 분말 XRD 등의 분석을 행하였다. 이 들은 여러 합성 공정을 비교 검토하였고 hydroscopic 성질을 가진 베타 알루미나를 고찰하였다.

차. 나노 투광성 알루미나

NIST의 W. Chen과 S. G. Malghan은 나노분말을 윤활제를 사용하여 고압으로 성형하고 다른 온도에서 소결하여 나노구조를 갖는 알루미나를 치밀화시켰다. 높은 성형밀도를 지닌 성형체를 1100℃ 이하의 온도에서 상압소결하여 투명하고 이론밀도에 가까운 나노구조를 지닌 알루미나를 제조하였다. 이 들은 다른 방법을 이용하여 치밀화, 기공율, 입성장 등의 특성을 조사하였다.

이에 따르면 성형밀도가 높은 세라믹스의 치밀화거동은 성형밀도가 낮은 세라믹스의 그 것에 비해 가속화된다. 이와 같은 결과는 높은 성형밀도로 인해 확산거리가 짧아지고 저온에서의 소결성도 증진됨을 의미한다.

카. 나노 결정질 질화물 소결체

MIT의 Darren T. Castro와 Jackie Y. Ying은 합성, 소결과정시의 거동을 살펴보기 위해 나노 결정질 질화물 분말을 합성, 소결하였다. 연구결과에 초미세 질화물 세라믹스의 합성과 소결거동이 설명되어 있으며 나노 결정질 질화물 재료의 대량생산에 필요한 새로운 반응기의 설계와 운용에 대해서도 설명하였다.

열증발법으로 생성된 금속 클러스터의 *in situ* 질화에 사용되는 하향성 질소 마이크로 웨이브 플라즈마를 사용하는 전혀 새로운 강제순환 반응기를 사용하였다. 이 특별한 장치는 나노 결정질 분말의 합성에 주로 사용되는 배치형 불활성가스 응축법의 생산한계를 극복하였고 매우 큰 비표면적을 갖는 분말을 생산하였다. 여러 합성 조건에서 이 반응기로 Si_3N_4(270 m^2/g), TiN(230 m^2/g), AlN(370 m^2/g) 분말을 합성하였고 TEM, X-선 회절로 입도분포, 형상, 존재 상들을 분석하였다.

화학침전법으로 제조된 나노 결정질 Y_2O_3(105 m^2/g), Al_2O_3(390 m^2/g)를 이 질화물 재료의 소결조제로 사용하였다. 나노 결정질 질화물과 산화물 분말은 기존 분말보다 한층 증진된 소결거동을 보인다. 이들은 상압소결 뿐 아니라 고압으로 성형한 후 이와 연관된 치밀화 거동과 이에 따른 미세구조에 대해서도 평가하였다.

타. 나노구조를 갖는 SiC와 SiC/Si_3N_4의 합성

나노구조를 갖는 탄화물 분말의 대량 생산을 위해 기계적 활성화 합성법(Mechanically Activated Synthesis)이라는 방법이 커네티컷 대학에서 개발되었다. MAS의 기본적 형태는 실온에서 반응물을 기계적으로 활성화시킨 다음 고온에서 합성반응을 완료시키는 것이다.

내부 결정립의 나노크기(20nm) 분말은 이 방법으로 제조한다. 톤 단위로 나노구조의 탄화물 분말을 생산할 수 있다는 점 외에 이 방법은 현재 상업적으로 사용되는 열탄화 환원법보다 에너지 소비도 적고 생산율도 높은 가격경쟁력이 있는 공정이다. Leon L. Shaw가 MAS와 현재 사용되는 아치슨 방법을 비교하였다(<표 3-1>참조). 고순도 탄화규소의 제조에는 MAS가 뚜렷한 장점을 가지고 있다.

<표 3-1>에 따르면 MAS 방법에 쓰이는 원료는 애치슨법과 동일하다. 그러나 MAS가 에너지 소비가 적고 생산수율이 높고 고품위 재료를 생산한다고 Shaw는 주장하고 있다. 그 들은 반응밀링법(reaction

<표 3-1> MAS와 Acheson 공정의 비교

Production of Current(Acheson Process) Synthesis of SiC	Mechanically Activated Industrial SiC
Reaction temperatures at 2,000℃ to 2,300℃	Reaction temperatures at 1,400℃ to 1,500℃
Reaction time : 30hours	Reaction time : 1 to 2 hours
Extensive milling after synthesis	Milling before synthesis for 2 hours
Starting materials : SiO_2 and C	Starting materials : SiO_2 and C
Products : micron or submicron size SiC particles with internal nanostructures	Products : submicron size SiC particles

milling)으로 SiC/Si_3N_4 나노 복합재료도 합성하였다. 흑연과 실리콘 분말을 탄소와 실리콘원으로 사용한 반면 질소원으로는 질소나 암모니아 가스를 사용하였다. 그 들은 순수 탄화규소와 질화규소에 걸쳐 나노분말을 형성하는 출발 원료 혼합물의 여러 조성에 대해서도 조사하였다.

연구에 의하면 알곤 분위기에서 실리콘과 흑연분말을 밀링하여 대기 온도에서 탄화규소가 합성되나 질소나 암모니아 분위기에서는 탄화규소 생성이 지연된다. 분말혼합물을 어닐링한 후에야 결정질 질화규소가 생성되며 어닐링 온도는 복합분말 형성에 큰 영향을 미친다.

파. 소성변형으로 나노분말 제조

Synmartix Corp(Southfield, MI)는 금속 나노분말로부터 윤활제와 부품으로 사용되는 금속 나노분말 분산물 제조법을 개발하였다. Synmatrix는 금속, 세라믹, 복합재료 나노입자를 개발하고 상업화시키기 위해 현재 로스 알라모스 국립연구소, 러시아에 있는 3개의 연구기관과 공동연구를 수행하고 있다. 러시아에서 개발된, severe plastic deformation라 불리는 기술로 제조된 재료는 62톤/cm^2의 하중을 견딜 수 있다.

강도, 인성과 이 외의 특성이 증진된 분말을 생산하기 위하여 torsion straining과 다른 가압방법과 함께 이 높은 하중을 견디는 기술을 결합시켰다. 이 분말로 제조한 세라믹, 금속부품은 어떤 온도와 변형율에서 초소성을 보인다.

하. 연소합성법으로 제조한 나노분말

AeroChem Research Laboratories Inc(Princeton, NJ)는 실란/아세틸렌 불꽃을 사용하는 연소합성법으로 나노 사이즈 세라믹 분말을 제조하였다. 이 공정의 최종 제품은 6각 판상 형태의 나노 결정질 탄화규소 분말이다. 현재 이 방법으로 생산된 분말의 크기 편차가 40nm에 이르지만 입도분포는 좁은 것으로 추정하고 있다. 0.5~30 ppm 범위의 검출한계에서 어떤 불순물도 발견되지 않았다. 실란 아세틸렌/암모니아 불꽃으로 비정질 실리콘 카보나이트라이드(Si_sC_yNz) 나노분말을 제조하였다. 입도변화는 7nm에 불과하였다. 반응물의 상대적인 양을 변화시켜 실리콘과 탄소의 조성을 조절할 수 있다.(x=1.26~5.15, y=0.61~4.71, z=1) C-H, Si-H, N-H 결합이 없어 자유탄소는 IR spectroscopy에 의해서만 확인되며 아주 소량의 화학적으로 결합된 수소가 검출된다.

거. 산화물이 코팅된 금속 클러스터

얇은 산화물 층으로 코팅된 직경이 수 나노미터인 금속 클러스터로 구성된 초미세 분말은 광학, 전자, 촉매분야에의 응용 잠재력을 가지고 있다. 당면 문제는 이런 분말을 상당히 많은 양 합성해야 한다는 점이다. 퍼듀대학의 Robert Crane, Jonathan T. Mathew, Ronald P. Ander는 아크 클러스터 증착원(Arc Cluster Evaporation Source, ACES) 방법을 이용하여 이 문제를 해결하였다. ACES 방법은 높은 생산율(시간당 1g 이상)과 조성조절이 가능한 다성분 금속 클러스터를 제조하기 위하여 내화성 원소를 증착시킬 수 있다는 장점이 있다.

ACES법에서 대기압의 알곤분위기에서 유지되는 잘 분포된 직류 아크에 의해 재료가 연속적으로 증착된다. 차가운 불활성 가스(헬륨, 알곤)의 급속 냉각이 이어지는 아크영역에서의 잔류시간이 짧아서 입성장은 매우 제한적이다. 가스상으로 형성된 나노입자는 포획되어 콜로이드 분산물 형태로 안정화된다.

퍼듀대학은 ACES 방법을 이용하여 많은 금속과 산화물이 코팅된 금속 클러스터를 합성하였다. 산화물이 코팅된 금속 클러스터의 예를 들면 Cu/SiO_2, Ag/SiO_2, Au/SiO_2 등이 있다. ACES 방법으로 제조된 초기 분말의 입도분포는 넓은 편이다. 그러나 크기 선택적 침전반응을 이용하여 직경 수 나노미터 크기의 좁은 입도 분포를 갖는 분말의 제조가 가능하게 될 것이다.

너. 나노상 다성분계 분말

수열합성법으로 비교적 낮은 온도(1100℃)에서 단상 또는 다성분계 산화물 나노분말을 제조할 수 있다. 위싱톤대학(재료공학과, 시애틀, 워싱톤주)의 Faith Dogan, Shawn O'Rourke, Maoxu Qian과 Mehmet Sarikaya는 나노상 바륨 페라이트($BaFe_{12}O_{19}$) 합성에 관한 연구 결과를 발표하였다.

이 방법은 $Ba(OH)_2$ 수용액과 철, 티타늄을 함유한 전구체 사이의 반응을 수반하고 있다. 100 나노미터 이하의 $BaTiO_3$ 분말이 몇 시간 동안의 반응으로 생성되는 반면에 동일 조건에서의 바륨 페라이트 형성에는 수 주일 까지 더 오랜 반응시간이 요구된다. 이 들은 나노상 분말의 비정질에서 결정질로의 상전이, 미세구조, 형상, 조성균일도 등에 연관된 실험결과도 발표하였다. 이 연구를 바탕으로 다른 기능

성 나노세라믹스의 분말제조에 수열합성법의 사용가능 여부에 대한 보편성을 이끌어 내었다.

더. 나노상 알루미나 소결체

로렌스 버클리 연구소의 Shun J. Wu, Lutgard C. De Jonghe와 미조리대학의 Mohammed N. Rahaman은 불활성 가스 응축방법으로 제조한 극미세 알루미나(입경 10~20 나노미터)의 소결을 하였다. 분당 10℃의 승온속도로 대기중에서 소결을 하였다. 정성적으로 다른 방법으로 준비된 전이 알루미나와 동일한 동력학을 따른다. 1000℃에서 측정가능한 수축이 시작되며 1125℃와 1175℃ 사이의 온도영역에서 급격한 소결반응을 보였고 온도가 올라가면 소결속도가 감소하는 전이현상이 나타난다.

이론밀도가 0.60인 초기성형밀도에서 시작하여 1350℃ 소결후에 0.82의 상대밀도에 도달한다. 제조된 상태의 분말을 그대로 사용하여 성형한 시편에 비해 성형하기 전에 물에 분산시켜 소결하면 미세구조 전이의 큰 차이와 치밀화속도도 크게 감소하는 것으로 나타난다. 성형하기 전에 분말을 1300℃로 급속 열처리하면 α-Al_2O_3로 상전이가 일어나는데 이로 인해 소결밀도가 크게 증가하게 된다.

러. 일반적 공정에 의한 나노분말

해군연구소가 지원하는 1단계 중소기업 기술이전사업에서(Small Business Technology Transfer Program) NexTech Ltd.는 에너지부(DOE) 산하기관인 Pacific Northwest National Lab과 공동연구를 수행하고 있

다. 이 사업의 목적은 미세한 압전재료의 생산을 위한 경제적인 새로운 화학합성공정을 개발하는 것이다. 또한 이 새로운 방법으로 제조된 제품은 전기, 기계적 특성과 신뢰성 면에서 다른 제품과 확연히 차별화될 것이다.

초기 연구결과 350℃ 이하의 온도와 가압조건(5000 psi)으로 직접 나노분말과 분산된 분말 형태의 착염(complex) 압전세라믹에 대한 제조가 가능함을 보여 주었다. 일반적인 세라믹 공정방법(일축가압, 정수압 성형, 테잎캐스팅, 상압소결 등)으로 이 분말을 성형할 수 있다. 현재 소결된 제품은 1미크론 정도의 균일하고 미세한 결정립과 매우 높은 소결밀도(이론밀도의 99%)를 가지고 있다. 이 제품은 고해상도 영상처리를 위한 고주파, 초음파 시스템에서 우위를 가질 것으로 예상된다.

원래 NexTech과 PNNL은 고유전상수(KT33=3500)와 전기화학결합인자(electrochemical coupling factor(kp=0.665))를 갖는 PLZT(lead lanthanium zirconate titanate를 생산하고 있었다. 이 제품은 의학용 영상처리 장치와 소형 수중음파 탐지기에 아주 적합하였다. 이 분말 생산에는 전구체로 저가의 금속염(염화물과 질산염)과 물을 사용한다. 현재는 반응시간을 줄여 분말을 소형의 연속반응기에서 생산하는 것이다.

타 습식화학방법의 유지시간 수 분과 재래방법의 수 시간에 비해 15초 정도의 짧은 유지시간으로도 나노 크기의 세라믹 분말이 제조된다. 재래식 볼밀링과 하소방법을 포함하는 다른 공정과 열수제조법(화학적 합성법)과 HRCC라 불리는 새로운 방법을 표에 비교하여 나타내었다.

NexTech에 따르면 이 새로운 공정은 잘 알려진 독극물인 산화납의 휘발온도 아래에서 공정이 유지되고 해로운 분진이나 고체 폐기물이 나오지 않기 때문에 기존 방법보다 환경친화적이며 생산비용도 낮출

수 있다.

서로 연관이 없는 몇 개의 개발연구에서 NexTech은 나노 스케일의 세라믹 분말, 촉매, 안료 제조기술을 개발하고 있다. 이 들이 취급하는 분말은 세라믹 멤브레인용의 나노 이트리아안정화지르코니아(YSZ), 가돌리니움 첨가 세리아, lanthanium-strontium cobaltite ferrite (LSCF) 등이 있다.

오하이오에 소재한 Edison Materials Technology Center(EMTEC)의 자금지원을 받는 산업체 콘소시엄의 한 부분으로 이 재료들이 연구되고 있으며 또한 넥스텍은 multilayer capacitor용 바륨티타네이트 나노 분말(미국특허 5,112,433 & 5,453,262), 배터리와 리튬이온 분리용 lithium manganate, 이 외 여러 종류의 산화물 나노분말을 생산하고 있다.

머. 에어러졸 연소법에 의한 세라믹 나노분말 제조

브라운대학은 고속 에어러졸 연소법을 개발하여 세라믹 나노분말을 제조하였다. 이 방법은 적절한 유기금속 전구체를 함유한 액적을 불꽃속으로 분무하여 직경 1~18 나노미터의 구형입자를 만드는 것이다. 거의 구형이고 단분산된 응집체가 없는 Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2와 같은 산화물 분말을 제조하였다. 여러 가스혼합과 유량조건하에의 불꽃 연소지역 근처 또는 불꽃 연소 지역(~3000K) 내부에서 생성된다.

버. 수열합성법으로 제조한 지르코니아 나노분말

M. N. Rahaman 박사가 이끄는 미조리-롤라대학의 연구진은 지르

코니움 옥시 클로라이드 용액을 이용하여 수열합성법으로 10~20 나노미터 크기의 지르코니아 분말을 제조하였다. 이 분말의 소결과 입성장거동은 더 연구되어야한다. 적절한 조건으로 이 분말을 소결하면 1300℃ 미만의 온도에서 거의 완전히 치밀화된다. 소결체의 결정립 크기는 100 나노미터 미만이다.

서. 고분자화학과 레이저를 이용한 세라믹 나노분말 합성

커네티컷대학의 재료과학연구소와 스티븐스공과대학의 화학공학부와의 공동연구 결과 나노분말(5℃~100 nm)을 한 번에 상당량 제조할 수 있는 신기술을 개발하였다. 커네티컷대학의 Peter R. Strutt와 스티븐스공과대학의 Kenneth E. Gonsalves에 의해 개발된 이 기술은 고분자화학과 고온 재료가공기술로부터 개념을 도입한 것이다.

이 기술은 원하는 조성과 결정구조를 가지는 나노재료의 합성을 용이하게 해주는 미리 고안된 분자단위의 전구체를 이용한다. 금속유기물 전구체는 원하는 화학정량을 지닌 분말을 높은 수율로 제조할 수 있기 때문에 매우 매력적인 재료이다. 이 방법으로 intermetallic, silicide, boride, nitride, carbide와 oxide 분말 등을 제조할 수 있다.

이 방법의 두드러진 특징은 액상전구체가 매우 빨리 나노 세라믹 중간상 물질(SiC/Si_3N_4)로 변환된다는 점이다. 이 중간상으로의 변환은 고출력 산업용 레이저 빔속으로 액상 전구체를 초음속으로 사출시켜 레이저에 의해 유도된 중합가교반응에 의해 일어난다. 이렇게 제조된 분말은 레이저에 의해 in situ로 결합(즉 소결)되거나 벌크재료 제조용으로 포집된다.

SiC/Si_3N_4 전구체는 메틸디클로실란을 암모니아로 분해시켜 준비한

다. 이 방법을 이용하면 액상 전구체의 70%를 나노분말로 전환시킬 수 있다. 예비실험결과 시간당 100g의 수율을 얻었다.

어. 서브미크론과 나노 결정질 Al_2O_3-ZrO_2 세라믹스 성형

로스알라모스연구소의 J. McKittrick, B. Tunaboylu, J. Katz가 이 연구를 수행하였다.

산소-수소 토치로 Al_2O_3-ZrO_2 공정조성을 가열한 후 이중 롤러 장치로 급속 냉각시켰다. 비정질이며 나노상인 급냉된 재료를 탄화붕소, 알루미나 볼로 밀링을 하고 성형한 후 마이크로 웨이브로 일반적인 소결을 행하였다. 탄화붕소가 함유된 시편은 기공율과 정방정 지르코니아의 분율이 상당히 감소한 것으로 나타났다. 일반적인 방법으로 저온에서 소결할 경우 저융점 B_2O_3-rich 액상이 존재하기 때문에 Al_2O_3-rich rod형 알루미나 결정립이 관찰된다.

일반적인 방법이나 미이크로 웨이브로 1600℃에서 소결하면 알파 알루미나 결정립 내부에 100~200 나노미터 크기의 지르코니아 결정립이 존재하는 미세구조로 된다. 약 1 미크론 정도의 큰 지르코니아 결정립은 알루미나 결정립 계면에서 관찰된다. 저온에서는 급속 냉각시 형성된 라멜라 구조를 유지하지만 1600℃ 이상의 온도에서는 구형으로 된다.

저. 비정질과 결정질 알루미나규산염 나노분말

미시간대학교 재료공학 화학연구부(matreial science & engineering & chemistry)의 Baranwal, Richard M. Laine, Brian L. Mueller는

preceramic polymer를 출발물질로 3가지 서로 다른 합성법을 통해 M:Al:Si의 조성이 1:1:1인 리튬, 소듐 알루미나규산염을 합성하였다. 첫 번째 방법은 1200℃ 이상의 온도에서 고분자를 열분무시켜 직경 40나노미터(기공측정장치로 측정된 비표면적은 1.3 m^2/g)인 비교적 작고, 치밀한 비정질 분말을 합성하였다. 두 번째 방법은 벌크재료를 분당 10℃ 승온하여 대기/산소분위기에서 열분해시킨 후 표면화학적 성질과 물리적 특성을 조사하였다. 세 번째 방법은 5% 전구체 수용액을 겔로 만들고 이를 대기/산소 분위기에서 원하는 온도까지 가열하는 것이다. 그 다음에 TGA, DTA, diffuse reflectance IR, XRD 등의 분석을 하였다. 이 분말은 electrorheological fluid의 서스펜젼으로 사용된다.

2. 아시아의 개발현황

가. 중국의 나노분말 제조

극미세 나노분말을 제조하기 위한 여러 방법이 중국에서 개발되고 있다.

여러 합성법중에서 졸-겔법과 CVD법이 주요한 방법이다. 과거 수년간 미세, 극미세, 나노분말을 제조하는 졸-겔법은 큰 주목을 받아왔다. 이 방법은 출발물질로 분자 단위의 전구체, 주로 알콕사이드를 사용한다. 제조공정이 전구체의 분자 수준에서의 혼합을 포함하기 때문에 전체적인 공정제어가 용이하다.

졸-겔법은 많은 장점을 가지고 있다. 고순도와 낮은 소결온도 뿐 아니라 분자단위의 높은 균질도를 얻을 수 있다. 지금까지 졸-겔법으

로 제조된 분말은 TiO_2, SnO_2, $BaTiO_3$, PLZT, TiO_2/SiO_2 같은 금속산화물이었으며 이들의 물리적, 화학적 특성을 조사하고 있다. 그러나 특수한 경우에 필요한 양이온 전구체는 항상 쉽게 구할 수 있는 것이 아니어서 적절한 겔을 형성하는 초기 용액의 제조는 무척 어려운 작업이다. 그 다음의 겔처리, 건조-경화, 소결과정은 더욱 복잡하고 많은 시간이 소요된다. 이러한 단점을 극복하기 위한 많은 시도가 이루어지고 있다.

CVD법은 미세, 극미세, 나노 분말의 제조에 있어 또 다른 중요한 방법이다. 금속산화물 뿐 아니라 탄화물, 질화물, 붕화물과 이들의 복합분말도 제조가 되기 때문에 CVD는 다 년간 연구되어왔다. 컴퓨터로 자동제어가 되는 변수들(가스유량, 증착온도, 반응압력)을 조절하여 평균 결정립 크기, 입도분포, 결정상, 화학조성 등이 쉽게 제어된다. AlN, Si_3N_4, SiC/Si_3N_4, SiC, TiO_2 등과 같은 모든 분말이 제조되며 이론적 모델연구와 실험적 작업 모두가 이루어져 왔으며 이로 인해 공정 최적화 뿐 아니라 제어도 수월해 질 것이다.

위의 두 가지 방법외에 중국에서의 미세, 극미세, 나노 분말을 제조에 널리 사용되고 있는 방법은 수열합성법, 화학적 공침법, 초임계 건조법 등이 있다.

상해금속연구소의 CVD법은 불완전 반응을 막기 위해 고온이 필요하기 때문에 MOCVD법에서 사용되는 금속-유기 혼합물을 사용하여 반응온도를 낮추기 위한 연구가 이루어지고 있다. MOCVD법은 반도체, 강유전체, 초전도체 재료의 박막 제조에 널리 사용되고 있다. MOCVD는 가스상 성분을 사용하여 필름이나 분말 형태로 고체를 증착시키는 공정이다. 금속, 금속산화물, 기타 무기화합물의 미세, 극미세, 나노 분말을 제조하기 위해 광범위한 노력이 이루어지고 있다.

MOCVD법의 매력적인 점 중의 하나는 고온에서 불안정한 구조를 지니는 재료를 만들 수 있다는 점이다. 분말제조를 위해서는 hot wall MOCVD가 필요하다. CVD에서 통상 사용하는 분말포집방법은 작은 기공크기의 기계적 필터를 사용하는 것이다. 이 방법의 단점은 필터의 일부가 포집분말에 들어가게 된다는 것이며 이의 개선을 위한 새로운 포집 방법이 연구되고 있다.

반응전구체로 tetrabutyl titanate, 산소를 사용하여 500~1000℃의 넓은 온도범위에서 저압 hot wall MOCVD 방법으로 평균 결정립 크기 7.4~15.2 나노미터인 아나타제 산화티타늄 분말을 제조하였다. 다양한 상업용 금속-유기물 전구체를 구할 수 있으며 이 들 모두 MOCVD법에 사용 가능하다. 전구체 혼합물을 잘 선택하면 MOCVD법으로 산화물, 탄화물, 질화물, 붕화물, 이 들의 복합재료 나노분말을 제조할 수 있다. 만일 MOCVD 반응기를 잘 설계하고 새로운 분말포집방법이 개발되면 다른 물리적, 화학적 특성을 지닌 산화물, 탄화물, 질화물, 붕화물, 이 들의 복합재료 나노분말을 제조할 수 있다.

나. 인도의 산화물 나노분말 제조

인도의 경우 인도기술연구소(Kharagpur, India)의 P. Pramanik가 이끄는 연구진들이 산화물 나노분말을 제조하는 새로운 공정을 개발하였다. 금속질산염, 특수 고분자, 유기화합물(연료로 사용)을 사용하여 분말을 합성하였다.

이 공정은 화합물이 균일하게 들어 있는 수용액을 분무건조하고 이를 산화시켜 분말을 만드는 공정이다. 제조된 분말의 크기는 20~100 나노미터이다. 알루미나와 지르코니아 분말은 평균입경 10 나노미터

까지 제조할 수 있다. 이 방법은 제조공정이 유연하고 비용이 적게 들며 환경친화적이다.

다. 일본의 산화물 나노분말 제조

산화티타늄과 다른 금속산화물 분말 제조업체인 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd는 새로운 극미세 분말 조성과 이를 생산하는 방법으로 지난 1월 이후로 2개의 미국특허를 취득하였다. 최근의 특허인 U.S. 5,714,260은 평균 크기 10~100 나노미터인 루틸 형태의 결정질 산화티타늄 제조법을 다루고 있다. 또한 이 분말에는 철이 1~15wt% 들어있다. 미세한 루틸상의 티타늄 졸을 만들고 철이온을 침전시키거나 수화철이온을 티타늄 입자위에 코팅시킨다. 그 다음에 하소, 분쇄를 한다. 이렇게 생성된 철을 함유한 산화티타늄 분말은 자외선 차단용 화장품, 의료용, 자외선 차폐용 페인트 등에 사용된다.

미국특허 5,705,098은 평균입경 0.005~1.0 미크론, 평균길이 0.05~10 미크론, aspect ration 3 이상인 전기 전도성 침상 주석 산화물 제조에 관한 내용이다. 700~1200℃ 온도범위에서 주석, 실리콘, 알카리금속 할라이드를 함유하고 있는 출발물질을 하소하여 전기전도성 침상 주석산화물을 제조하는 공정도 이 특허에 있다. 용해성 염은 하소분말에서 제거된다.

(1) 나노분산체에 의한 내크립성 향상

세라믹 기지상에 나노 크기의 분말을 분산시키면 내크립성이 크게 향상된다. National Industrial Research Institute of Nagoya(T. Ohji)

와 Osaka University(A. Nakahira, T. Hirano, K. Niihara)은 알루미나 기지상 탄화규소 나노복합재료, 질화규소 기지상 탄화규소 나노복합재료를 포함한 나노복합재료의 일축 인장 크립거동을 연구하였다.

이들은 결정립 계면에 존재하는 나노 크기의 입자들이 내크립성 증진에 기여한다고 강조하였다. 알루미나 기지상 탄화규소 나노복합재료의 경우 알루미나 기지상 내부로 intergranular 탄화규소가 회전하여 들어감으로써 결정계면 미끄러짐(grain boundary sliding) 현상에 의해 내크립성이 증진한다고 설명하고 있다. 입자-기지상계면의 확산도는 기지상-기지상 계면의 확산도보다 훨씬 낮은 것으로 여겨진다. 이런 생각은 계면을 TEM으로 관찰함으로써 입증된다. 즉 알루미나-알루미나 계면에는 탄화규소-알루미나 계면보다 현저히 넓은 나노 결정질 구조가 존재하고 있다.

⑵ 유기 기지상에서의 산화물 성장

세라믹 나노분말/유기물 혼성 복합재료는 세라믹 신분야에서 큰 주목을 끌고 있다. 기존의 방법으로 미세 자성분말을 고분자나 Oligomer와 혼합하면 입자의 응집이 일어나 자성특성의 열화를 가져온다. 나고야대학의 Shinichi Hirano는 유기물 기지상 내에서의 산화물의 핵생성과 성장을 조절하는 방법을 기본 내용으로 하는 새로운 제조법을 개발하였다. 이 방법은 중합반응과 유기금속(metallorganic)전구체의 반응조절을 통해 달성된다.

비닐기가 있는 금속-유기분자(metal-organic molecule)로부터 나노 자성입자/고분자 혼성복합재료를 실온에서 제조하였다. 이 혼성 복합재료는 초상자성(superparamagnetism)과 양자효과라는 흥미로운 특

징을 가지고 있으며 이 혼성 복합재료를 투명 박막제조에 사용할 수 있다.

⑶ 나노분말 공정(초미세 밀링)으로 생산된 압전세라믹 분말

마쓰시다 전기는 Nano Powder Process라 불리는 초미세 밀링 기술을 사용하여 생산되는 고성능 압전재료를 개발하였다. 그들은 이 방법으로 제조된 압전체가 기존 제품에 비해 성능이 3 배나 우수하다.

이 방법은 일반적인 볼밀 대신 초당 10 미터의 속도로 움직이는 직경 0.2~0.4mm의 세라믹 볼과 고농도의 슬러리를 사용한다. 이 방법을 이용하면 7 분만에 10 나노미터로 크기를 줄일 수 있고 불순물도 낮은 수준으로 유지된다.

Nano powder process법으로 준비된 0.2 미크론의 분말을 소결하여 압전 세라믹을 만든다. 이 새로운 세라믹스는 1100℃에서 소결되는데 이는 기존 볼밀링법으로 준비된 분말의 소결 온도보다 200℃나 낮은 온도이다. 소결 온도가 낮아짐으로 인해 조성조절이 용이해지고 강도도 향상된다.

⑷ 수열합성법으로 생산된 나노 결정질 지르코니아 분말

일본의 Research & Development Co는 Nishi-Tokyo대학의 Somiya 교수가 행한 수열합성 연구결과에 바탕을 둔 지르코니아 마이크로 분말의 대량생산 공정을 개발하였다. 이 분말의 대량생산에 Chichibu 시멘트회사가 참여하였다. 이 신공법은 다른 지르코니아 생산법에 비해 수율이 높고 공정제어가 쉬운 특징이 있다. 출발원료는 $ZrOCl_2$, YCl_3,

침전제로 요소($CO(NH_2)_2$)를 사용한다. 오토클레이브에서 이 혼합 용액을 수열처리 한다.

수열합성과정에서 안정화제 첨가와 결정화가 단 한번의 처리로 이루어지기 때문에 분말형태, 결절립 크기, 비표면적 등의 특성을 보다 세밀히 조절할 수 있다. 이 분말의 주요 특징은 불순물이 거의 없으며, 작은 결정립 크기(10~30 nm), 잘 결정화되어 있고 균일 형상의 결정립, 고순도(99.9% 이상), 균일하게 분포된 안정화제 등이다.

⑸ 나노 세라믹 복합재료의 소결

오사카대학은 일반 소결방법으로 intergranular, intragranular 구조의 나노 세라믹 복합재료를 제조하였다. 이 복합재료는 3~5 vol%의 나노 질화규소, 탄화규소, TiB_2 등이 함유된 알루미나, 뮬라이트, 마그네시아, 이트리아가 첨가된 질화규소계 세라믹이며 다른 세라믹보다 높은 실온강도와 파괴인성을 지니고 있다.

⑹ 플라즈마법으로 제조한 질화규소 분말

Sumoitomo Metal Mining의 N. Kubo, S. Futaki, K. Shiraishi, T. Shimizu 등은 열플라즈마 제트에서 $SiCl_4$와 NH_3의 증기상 반응으로 극미세 질화규소 분말을 제조하였다. 합성된 분말은 흰색의 비정질 분말이며 평균 입자 크기는 30~40 nm 이다. 생산률은 시간당 200g 이다. 1380℃ 이상의 온도에서 열처리하면 비표면적이 감소하고 결정도가 증가한다. 이는 입성장과 결정화가 동시에 일어남을 의미한다. 산소함량은 1450℃에서 1 wt%로 줄어든다. 이렇게 제조된 분말은 육

방정 형태의 결정립으로 결정화되며 평균 입경은 200 나노미터이다. X-선 회절 결과 95%가 알파상이고 나머지가 베타상이었다.

3. 유럽의 기술개발 사례

세라믹 분말의 대량생산에는 증기상 합성법이 사용되어 왔다. 유럽의 가장 큰 산화티타늄 안료회사인 Tioxide Specialties Ltd는 DC 플라즈마 합성법으로 240 nm 결정체 크기의 산화철을 연간 5만톤 이상 생산하고 있다. Tioxide는 극미세(100 nm 이하)산화물, 비산화물계 세라믹 분말의 제조에 플라즈마 기술을 응용하고 있다. 1200℃ 이상의 온도에서 $ZrCl_4$를 플라즈마로 산화시켜 80 nm 크기의 결정체를 지닌 지르코니아 분말을 생산하고 있다.

이트리아, 세리아, 마그네시아 같은 안정화제는 산화타타늄 안료에 사용되는 chloride route와 유사한 방법으로 생산과정중에 첨가된다. Tioxide에 따르면 이 제조법은 소결, 기계적 특성, 내시효성 등의 장점이 있다.

유럽 각국의 나노분말 제조에 대한 주요기술들에 대하여 아래에 정리하였다.

가. 영국의 가스상 제조법에 의한 Si/C/N 나노분말 제조

영국 옥스퍼드대학의 N. M. R. Jones와 B. Derby는 가스상 공정을 이용하여 Si/C, Si/C/N 나노분말을 제조하였다. 이 방법에는 organosilane의 열분해와 암모니아 가스와의 반응이 포함되어 있다. 이 공정은 900~1100℃, 감압하에서 이루어진다. 보통 50~150 nm 범위의 분말

크기는 반응온도와 반응물의 농도에 따라 결정된다. 바로 제조된 분말은 비정질이며 1400℃에서 열처리하면 결정질로 된다.

나. 독일의 마이크로웨이브 플라즈마법에 의한 나노분말 제조

독일의 Kemforschungszentrum Kaarlsruhe사는 마이크로웨이브 플라즈마 장치를 사용하여 나노 세라믹 복합분말을 제조하였다. 이 회사의 연구자 D. Vollath는 출발원료로 염화물 같은 휘발성 금속 화합물을 사용하였다. 제조된 분말은 2개의 서로 다른 상이 규칙적으로 혼합된 상태로 존재한다. 이 화합물은 산화물이거나 질화물이다. 일부 이상적인 경우 코팅된 나노분말을 얻을 수 있다.

이렇게 제조된 분말은 4~10 nm의 내부 코아와 5 nm 이하의 외부 코팅층으로 이루어져 있다. 고분해능 전자현미경으로 관찰한 결과 이 코팅된 나노복합분말은 지르코니아-알루미나 복합재료로 밝혀졌다. 이 경우 내부 지르코니아는 결정질이지만 외부 알루미나 코팅층은 비정질이다.

다. 러시아의 새로운 극미세 탄화규소 제조

G. M. Voldman (Lomonosov MITHT, Moscow) 교수가 이끄는 러시아 연구팀은 $Si(CH_3)_4$를 다단계 열분해하여 극미세 탄화규소를 제조하는 방법을 개발하였으며 1992년 러시아 특허를 받았다. 이 방법의 장점은 열분해 공정을 세밀히 화학적으로 조절함으로써 개개 입자가 자발적으로 산화방지 역할을 한다는 점이다. 따라서 비표면적이 18 m^2/g인 분말의 산소 불순물 양이 0.5~0.6 wt%에 불과하다. 개발

자들은 전자산업용 세라믹 확산 튜브, 제트 분사체의 특수 노즐, 화공약품과 탄화수소제품용 세라믹 부품 등에 응용되리라 기대하고 있다.

라. 이탈리아의 기계적합성법에 의한 나노분말 제조

이탈리아 Udine 대학의 Paolo Matteazzi 교수가 개발한 것이다. Mechanosynthesis법은 고에너지 밀링으로 상온에서 고상반응으로 직접 나노상 재료를 제조하는 방법이다. 다양한 화합물을 제조할 수 있다. 탄화물, 실리사이드, 금속-산화물과 금속-황화물 나노복합재료, 금속간 화합물, III/V arsenide 반도체와 exchange reaction에 의해 Fe-Si_3N_4, Fe-AlN 복합재료 등을 제조할 수 있다. 상업화를 위한 규모증대가 용이한 새로운 타입의 고에너지-대용량 밀이 설계되어 시험중에 있다

마. 핀란드의 에어러졸 분해법에 의한 나노분말 제조

산화철은 자성재료, 가스센서, 페인트 등과 같이 여러 분야에 사용되고 있다. 핀란드의 VTT Chemical Technology의 Aerosol Technology Group(Espoo, Finlaand)의 Jorma Joutsensaari와 Esko P. Kauppinen은 에어러졸 분해법으로 철질화염(iron nitrate) 용액에서 10~200 nm 크기의 나노 산화철 분말을 제조하였다.

전구체 용액은 일정량씩 분모되고 액적은 hot wall 반응기로 이송된다. 운반가스로 공기, 질소, 7% 수소함유 질소가 사용된다. 시차 이동도 분석기(differential mobility analyzer)를 사용하여 20~800 nm 범위의 가스상 입자의 입도를 측정하였다. 입자형상과 결정도는 전자

현미경, 결정성 입자의 상조성은 X-선 회절로 조사하였다.

SEM 조사결과 수소-질소 분위기, 700℃에서 DMA로 측정한 평균 입경 65 나노미터의 구형, 비응집 분말이 제조되었다. TEM 분석으로도 직경 10 nm의 매우 작은 입자는 단결정이었으며 큰 입자들은 5~10 nm 크기의 결정립으로 이루어진 나노결정질임이 확인되었다. X-선 회절 결과 500℃에서 제조된 분말의 주상은 자성체이었다.

제4장

문헌 정보 분석

본 장에서는 나노분말의 합성방법에 대하여 SCI문헌 분석을 통해 현재의 연구개발현황과 기술개발추이를 다각적으로 분석하였다.

1. 문헌 정보 분석 개요

문헌정보분석은 키워드 검색을 통하여 정량적인 수치분석을 이용하였다. 연도별 발표논문추이, 국가별 논문 축이, 주요연구기관별 추이, 저자소속 국가별 추이 등을 분석하였다.

정량분석은 기술동향에 대한 입체적인 정보를 제공해주는 중요한 참고자료로 활용 가능하다.

나노분말의 합성방법에 대한 기술흐름을 파악하기 위한 문헌분석 대상 DB는 STN(The Scientific & Technical Information Network)의 CAS를 검색한 후 SCI 문헌을 검색하였다.

STN은 과학기술분야에서 세계 최대의 정보원으로서 현재 200여종의 데이터베이스를 구축하고 운영하고 있다.

문헌 검색 조건은 1991년부터 2005년 3월까지의 SCI논문 중에서 세라믹 나노분말의 합성에 대한 1차 키워드와 합성방법에 대한 2차 키워드로 구분하여 전체를 합산하였다.

<표 4-1> 세라믹 나노분말 합성 검색어

	Key word
1차	세라믹 나노분말 (ceramic$s nano powder$s or particle$s) and 합성(synthesis)
2차	기상응축법 (gas phase condensation method), 고주파플라즈마법 (high frequency plasma chemical process), 화학침전법 (conventional chemical precipitation), 수열합성법 (hydrothermal method), 전기적 분산 반응법 (electric dispersion reaction method), 연소합성법 (combustion synthesis), 졸겔합성법 (sol-gel synthesis method), 열화학합성법 (thermo chemical synthesis method), 미세유체공정 (micro fluidizer technology), 마이크로에멀전 (micro lsion technology), 고에너지 기계적 밀링 (high energy mechanical milling)

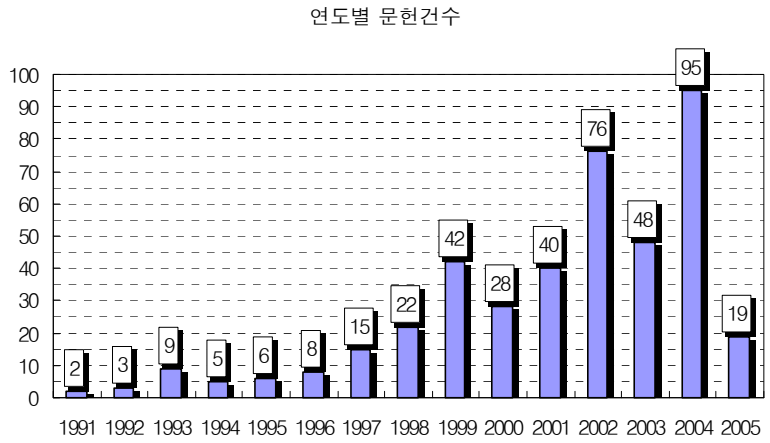
2. 문헌 정보 분석 결과

연도별 SCI의 문헌건수는 총 410건이 검색되었으며, 1990년 이하는 나노관련 분말의 검색대상에서 제외하였다.

가. 전체 문헌 분석

세라믹 나노분말 합성방법에 대한 연도별 문헌추이는 1991년 2건에 비해 1997년 15건으로 점진적 증가를 하다가 1998년 22건, 2004년 95건으로 매년 평균 28.5%이상으로 급신장하고 있다. 이는 2000년 이후 나노관련 프로젝트가 많아 졌을뿐만 아니라 나노관련 응용기술의 수요가 많아졌기 때문이다.

<그림 4-1> 연도별 문헌추이



나. 저자 소속국가 분석

1990년 이후 세라믹 나노분말에 대한 발표논문이 활발한 국가는 역시 미국이 55건으로 가장 많은 발표를 하였고, 뒤이어 독일이 40건으로 2위, 중국이 33건으로 3위, 일본이 30건으로 4위를 차지하였다. 한국은 이 분야에서 20건으로 9위를 차지하고 있다. 홍콩은 21건으로 7위를 차지하였으며 우리나라와는 비슷한 수준을 보이고 있다.

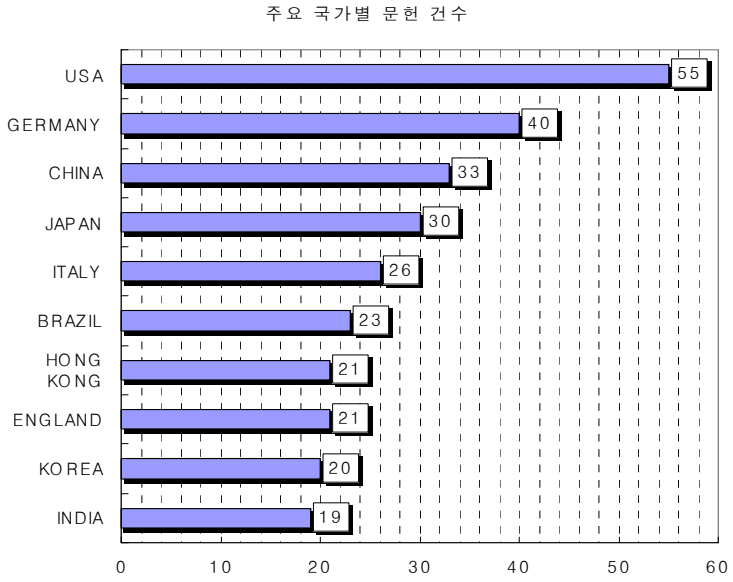
그밖에 기타 국가로는 프랑스(18건), 대만(12건), 루마니아(12건), 폴란드(12건), 스위스(9건), 싱가포르(8건), 스페인(7건), 러시아(7건) 등 이다.

여기서는 홍콩을 중국과 분리하였는데 홍콩을 중국에 포함시키면 미국보다도 많은 발표를 한 것으로 나타나고 있다. 홍콩이 이 분야에서 신흥국가로 새롭게 등장하고 있다.

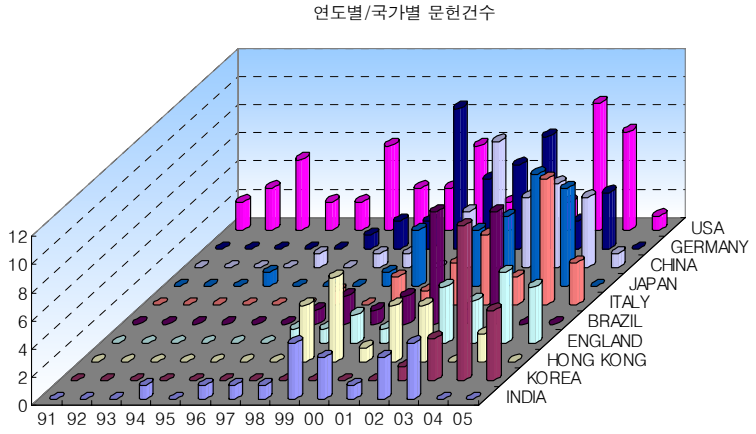
중국은 2000년 이후에 새롭게 나노분야에 대규모 투자를 하고 있어 향후 귀추가 주목되고 있다. 특히 미국에서 공부하고 있는 많은 중국

유학생들이 귀국하여 더 많은 문헌들을 발표하는 2005년 이후에는 더욱 많은 문헌들이 발표될 것으로 보인다.

<그림 4-2> 주요국가별 문헌발표 랭킹(상위 10위)



<그림 4-3> 연도별 국가별 문헌 추이



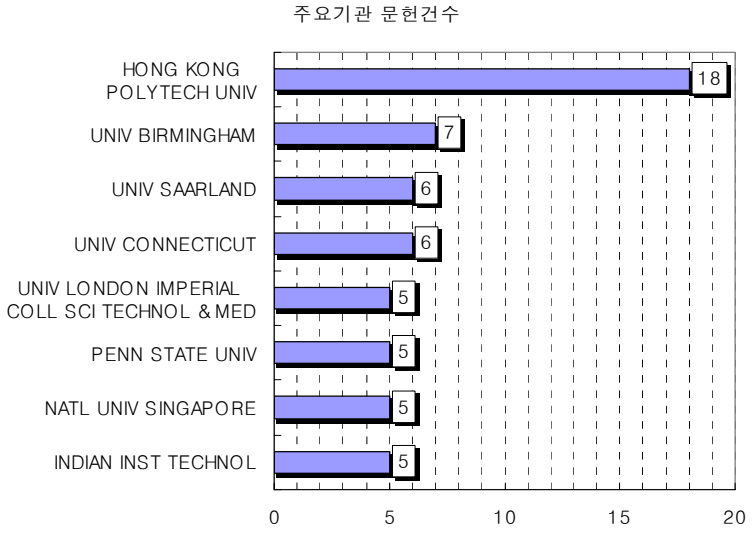
미국은 1990년 초부터 이분야에 대해 꾸준한 연구가 진행되어 왔다. 유럽은 1996년 독일에서 1건으로 시작하여 1997년 영국에서 1건을 필두로 하여 꾸준한 연구개발이 진행되었음을 볼 수 있다.

한국은 대부분 2003년 이후에 발표하여 최근 활발한 연구가 진행되었으며, 인도와 브라질은 2004년 이후 이 분야에 발표가 없었다.

다. 연구기관 분석

문헌을 통해 세라믹 나노분말을 연구하고 있는 주요연구기관은 홍콩(고분자)대학이 18건으로 1위를 차지하였고, 영국의 Birmingham 대학이 7건으로 2위, 독일의 Saarland 대학이 6건, 미국의 Connecticut 대학이 6건으로 공동 3위, 영국의 런던 과학기술·의학대학이 5건, 미

<그림 4-4> 주요기관의 문헌게재 랭킹(상위 8위)



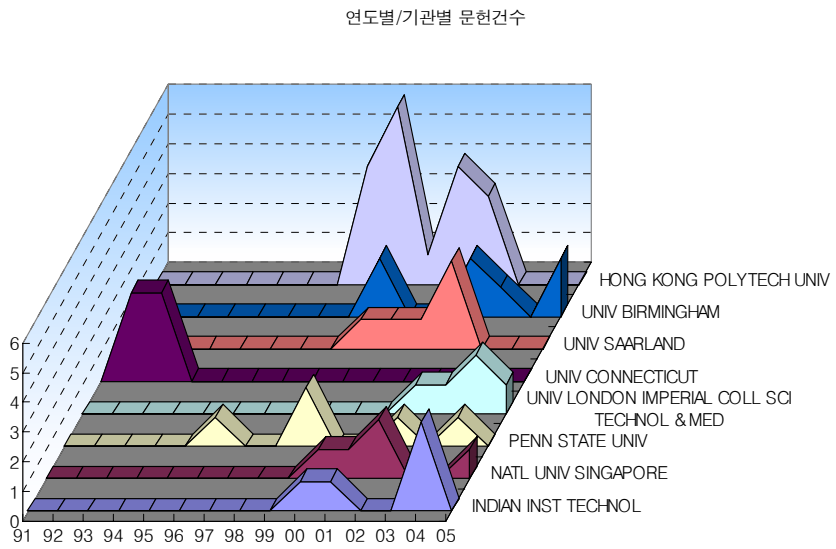
국의 펜실바니아 대학이 5건, 싱가포르 대학이 5건, 인도의 인도공학원이 5건으로 공동 5위를 하였다.

미국, 중국, 일본에서 많은 논문을 발표하였지만 특이한 곳 없이 여러 기관에서 연구를 하고 있는 반면에 영국은 2~3곳에서 집중적으로 연구하고 있는 것으로 나타났다. 특히 홍콩은 홍콩(고분자)대학에서 이 분야에 집중적으로 연구하고 있는 것으로 나타나 향후 귀추가 주목된다.

특히 미국 Connecticut 대학은 1994년까지 활발한 연구성과를 발표하였는데 1995년 이후 단 한건의 발표도 없어 연구자가 다른 곳으로 이전한 것으로 추측된다.

영국 런던왕립 과학기술 의과대학은 2000년 이후에 활발한 연구성과를 내고 있다.

<그림 4-5> 연도별 주요기관별 문헌 추이



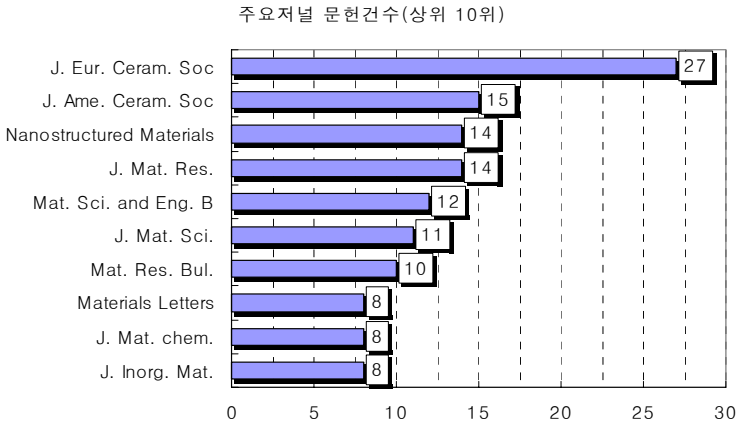
한국은 한국과학기술원, LG 케미칼, 부경대학, 한양대학에서 각각 2건식 발표하였고, 서울대학교, 신한다이아몬드, 삼성종합기술원, 한국화학연구원, 경희대학, 경남대학, 배제대학, 한국해양대학, 요업기술원, 강릉대학, 충북대학, 한국과학기술연구원 등에서 각각 1건씩, 총 20건을 발표하였다.

라. 발표저널 분석

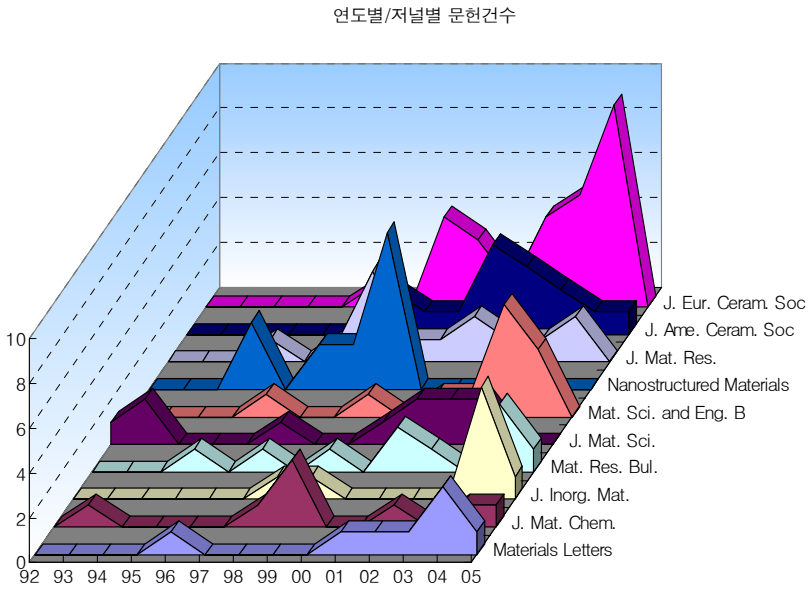
세라믹 나노분말의 합성기술에 대하여 발표된 주요저널은 아래 그림과 같다.

J. Eur. Ceram. Soc가 27건으로 1위를 하였고 J. Ame. Ceram. Soc가 15건으로 2위, Nanostructured Materials가 14건, J. Mat. Res.,가 14건으로 공동 3위, Mat. Sci. and Eng. B가 12건으로 5위, J. Mat. Sci.,가 11건으로 6위, Mat. Res. Bul.,이 10건으로 7위, Materials Letters와 J. Mat. chem., J. Inorg. Mat이 각각 8건으로 공동 8위를 차지하였다.

<그림 4-6> 주요저널의 랭킹(상위 10위)



<그림 4-7> 연도별 저널별 문헌 추이



대부분의 유럽지역 국가들은 J. Eur. Ceram. Soc 저널에 논문을 발표한 것으로 보인다. 그러나 다른 국가의 세라믹 나노분말 합성을 연구하는 연구자들은 미국 저널에 주로 발표를 하는 것으로 나타났다.

중국의 경우는 중국 내에 나노 관련 SCI 저널이 많기 때문에 SCI 발표 논문 수는 많지만 대표적인 저널은 중국 자국 내에 발표한 경우가 많은 것으로 보인다.

국가적인 측면을 제외하면 대부분 고른 분포로 여러 저널에 발표하고 있는 것으로 나타났다.

제5장

산업구조와 시장

미세분말을 설명하는데 현재 널리 쓰이는 '나노' 라는 말이 사용되기 오래 전부터 실리카나 산화철 나노분말은 산업적으로 널리 이용되어 왔다.

PPG Industries는 1930년대부터 침전법으로 제조된 나노 실리카 분말을 생산해 왔다. 최근의 나노 세라믹 합성에서 미국의 선두자는 알곤 국립연구소이다. 대학, 산업계, 다른 연구소와 함께 알곤연구소 나노상 세라믹스와 금속 분말을 합성하고 특성을 분석해왔다. 알곤연구소의 연구결과를 바탕으로 1989년에 이들 재료의 상업화를 위해 제일 먼저 설립된 회사가 Nanophase Technologies (Dairen, IL)이다. 이 후에 1990년 Rutugers 대학의 전직 연구원들이 Nanodyne이라는 회사를 설립하였다.

상업적으로 대량생산된 나노재료 제품은 분말이나 분산물 형태로 판매되고 있다. 나노구조의 실리카나 산화철 분말은 시장에 나온지 50년 정도되었고, 나노결정질 알루미나, 산화티타늄, 안티몬 산화물 같은 재료는 좀 더 최근에야(과거 수 십년 간) 판매되기 시작하였다.

<표 5-1>에 상업적으로 대량생산 또는 소량 생산하고 있는 미국의 ferrofluids와 분산물을 생산하는 회사도 포함하여 나타내었다. 이 정도의 기술을 소유한 회사의 숫자는 향후 10년 안에 크게 증가할 것으로 기대된다.

<표 5-1> 미국의 세라믹 나노분말과 제품 생산업체

Company	Nanoceramic Powders and Products	Stage of Production
Advanced Magnetics, Inc.	Feridex I. V.™ iron oxide nanoparticle dispersions	Commercial
Cobot Corp.	Cab-O-Sil® fumed silica nanopowders; Cab-O-Sperse® and Semi-Sperse® silica and alumina nanoparticle dispersions; hydrothermally produced(submicron) barium titanate	Commercial
Catalytica Inc.	Metal oxide powders(alumina, titania, silica)for catalyst support and nanoscale zeolites	Commercial
Chemat Technology, Inc.	Nanocrystalline alumina, titania, magnesium oxide and zirconia	Small quantities
Degussa Corp.	Aerosil® and Sipernat® silica nanoparticles; distributor of metal oxide nanopowders	Commercial
Ferro fluidices, Inc.	EMG and APG Series iron oxide nanocrystal dispersions	Commercial
Hilton-Davis Co.	Ttans-Oxide® hydrated iron oxide nanocrystal dispersions	Commercial
Mach I, Inc.	Nanocat® superfine Iron Oxide (SPIO)	Commercial
Mapico, Inc. (formerly part of columbian Chemicals Co.)	Mapico® Black submicron and nano-sized iron oxide powder(as low as 100nm)	Commercial
Material Modification I	Nanostructured carbides	Small quan.
Mer Corp.	Customized SiC, WC and TiB_2 powders	Small quantity
Nanoblok, Inc. (unit of Plasma Quench Technologies, Inc.)	Titanium dioxide nanopowders	Commercial
Nanodyne, Inc.	NanocarbTM tungsten carbide-based nanocomoposites	Commercial

많은 나노세라믹 생산업체들이 그들의 제품을 운반 액체내에 분말

을 분산한 형태로 판매하고 있다는 점을 주목해야한다. 어떤 특수용도에는 나노분말을 분산해야 할 필요가 있지만 이를 제외하고는 나노분말을 분산시켜 사용하는데에는 많은 장점이 있다. 분말처리 문제가 줄어드는데 경량의 나노분말을 운반 매체 안에 국한시킴으로써 대기중에서 쉽게 일어나는 입자비산을 방지할 수 있다. 또한 제조공정과 운반매체에 따라 분말표면을 주위 환경의 오염원으로부터 보호할 수 있다.

다른 장점은 많은 경우에 원하는 특성을 얻기 위해서 아주 소량의 나노결정체(간혹 대량으로 제조하기 어려운)만 운반매체에 분산시키면 된다는 점이다. 자성액체(magnetic fluids)에는 부피비로 0.1% 이하의 초상자성 철산화물 분말이 들어있으며 햇빛차단지수 15를 얻기 위한 자외선 차단 화장품 조성에 필요한 나노 산화티타늄(나노결정이 무게비로 40% 함유된 분산물형태)은 무게로 약 5%에 불과하다. 나노미터 영역 이상의 분말을 사용하여 안정한 셔스펜젼을 제조하는 것이 불가능하지는 않지만 훨씬 더 어렵다.

1. 시장선도업체

미국의 주요 나노 세라믹 제조업체는 Cabot Corp., Degussa Corp., Hilton-Davis, Kemira, Mach I, Nanodyne, Nanophase Technologies, PPG와 Praxair 등이다. 비록 Catalytica와 Nanogram 같은 회사는 open market에 제품을 출하하고 있지는 않지만 수요만 있으면 대량생산을 할 수 있다.

주요 나노 세라믹 생산업체들은 다양한 시장의 요구를 충족시키고 있다. Advanced Materials사의 초상자성 산화철 분산물은 자기공명영

상(magnetic resonance imaging) 장치의 콘트라스트 조절제용으로 생산되고 있다. Kemira, Nanophase Technologies, Tioxide 같은 회사에서 생산되는 나노 산화티타늄 분말은 이 분말의 자외선 차단 효과(ultraviolet radiation scattering properties) 때문에 자외선 차단제(sunscreen), 화장품, 페인트, 플라스틱 제조업체에 판매되고 있다. Cabot, Degussa, PPG가 생산하는 실리카 분말은 비낙농 커피크림에서 자동차, 타이어에 이르는 거의 모든 소비재에 사용된다.

로켓의 고체연료 촉매로 사용되는 나노크기(3 나노미터)의 산화철 분말의 주 생산업체가 MACH I이다. BASF와 Hilton-Davis를 포함한 여러 회사에서 생산되는 산화철 분말은 안료와 촉매용으로 사용된다. Ferrofluirs의 초상자성 산화철 분산물(ferrofluids)의 주요 소비처는 스피커 제조업체들이다.

PQ사의 antimony pentoxide는 난연섬유, 직물, 플라스틱 제조업체에 판매된다. Nanodyne의 나노 탄화물 복합재료는 고경도와 내마모성이 요구되는 제품에 사용되며 나노 결정질 알루미나 분말은 연마용 슬러리의 연마재로 사용된다.

2. 시장가격

나노분말의 가격은 나노분말의 양, 즉 실험실 수준의 수 그램 또는 파운드 단위인지에 따라 가격차이가 매우 크다. 소량(developmental quantities)의 분말은 파운드당 수 천달러에 판매된다. 반면에 대규모(large quantities)의 분말은 파운드당 10 달러 미만의 가격으로 구할 수 있다. 대량생산되고 있는 분말의 가격은 재료타입, 입도, 생산방법, 처리공정에 따라 파운드당 수 달러~수 백 달러이다.

비교적 싼 원료로 제조되는 실리카와 티타니아 같은 산화물이 가장 낮은 가격대를 이루고 있다. 세리아, 이트리아, 나노 결정질 귀금속 등이 좀 더 비싸다. 일반적으로 결정체의 크기가 작아지면 가격이 비싸진다. 수 백 나노미터 크기의 안료용 산화티타늄 분말은 상업용 규모로는(commercial-scale quantities) 파운드당 1 달러에 팔리는데 비해 크기가 수십 나노미터로 줄어들면 파운드당 가격은 10~20 달러로 증가한다. Mapico Inc.에서 생산하는 화학합성법으로 제조된 결정체 크기 90 nm의 산화철 분말은 파운드당 1.5 달러인데 비해 BASF에서 생산하는 10~20 nm 크기의 분말은 파운드당 7 달러에 판매되고 있다.

Nanophase Technologies Ltd.는 이런 분말을 파이롯트 플랜트 규모뿐 아니라 대량규모로도 생산하고 있다. 이 회사는 그램단위의 소량으로도 판매하고 있다. NTC의 생산제품을 <표 5-2>에 나타내었다. NTC는 일부 나노사이즈 분말의 대량생산도 가능하다. NTC에 따르면 현재의 가격은 현재의 scale-up 상태를 반영하는 것이라고 한다. 그런데 이는 특정 재료의 생산집중도의 함수이며 다시 수요의 함수인 것이다. 규모 확대와 상업화 노력이 계속되고 있기 때문에 가격은 계속 떨어질 것이다.

MACH I은 과거 10년간 로켓의 고체연료 촉매로 사용되는 나노 크기(3 nm까지)의 산화철을 생산해 왔다. 이는 또한 화학촉매로서도 사용되고 있다. Nanocat 초미립 산화철 분말의 가격은 50kg 이하의 소량 주문의 경우 kg 당 약 450달러 정도이고 그 이상의 주문량에 대해서는 kg당 350달러 선이다.

나노 Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3의 가격은 공급자에 따라 매우 큰 차이를 보인다. Degussa가 염화 알루미늄의 연소합성으로 제조하는 δ알루미나(13 nm)는 파운드 당 약 9달러 이하에 판매되지만, Nanophase Technology가

VPC(vapor phase condensation)법으로 제조하는 γ-알루미나(37 nm)는 파운드당 약 30달러선에 판매되고 있다. 화합합성과 표면처리공정을 거친 Kemira의 rutile TiO_2(25 nm)는 파운드당 약 20달러, Tioxide와 일본회사들에 의하여생산하는 나노 rutile TiO_2는 파운드당 약 13달러선이며, Degussa의 anatase TiO_2(~20 nm)는 파운드당 약 9달러에 판매되고 있다.

초상자성 유체의 형태로 판매되는 나노결정 산화철분말은 파운드당 약 수천달러에 판매된다. 산화철이 액체에 낮은 분율로 분산되어 있는 형태인 자성유체는 대량으로 사용되지 않으며, MRI 1회 작동에

<표 5-2> 세라믹 나노분말의 가격 현황

	Typical Average Diameters		Typical Surface Areas	
Marteral	BET(nm)	TEM(nm)	BET(m^2/g)	Price
Oxides available in commercial quantity				
Alumina	37	20	45	$25 to $30/lb
Iron oxide	23	27	50	$25 to $45/lb
Titania	32	28	45	$45/lb
Zinc oxid		32	20-35	$11 to $14/lb
Oxides available in pilot plant scale quantity				
Intium tin oxide		25	45	$350-$400/lb
Antimony tin oxide		25	45	$65/lb
Oxides available in experimental quantity[a]				
Ceria	8	7	100	$100
Copper oxide	30	35	30	$100
Yttria	14	8	80	$100

사용되는 초상자성 유체의 양은 약 100 mg으로 이는 125달러 정도에 달한다. 따라서, 사용량이 극히 적고 고품질의 나노입자를 안정한 상태로 분산시키는 추가적인 공정 때문에 매우 높은 가격을 유지한다.

3. 미국시장

미국시장은 1990대 말부터 점진적인 성장 추세를 보이고 있다. 1996년 시장을 살펴보면, 수조 달러의 시장을 구축하고 있는 나노 SiO_2 시장을 제외하고도 년간 약 700 톤 정도의 나노분말이 사용되고 있으며 그 시장규모는 약 2500만 달러에 해당한다. 나노 SiO_2를 제외한 나노분말 시장은 2003년에 1조 5600만 달러 규모를 성장할 것으로 예상되며, 그 중에서 나노 산화철 분말이 약 42% (490 톤, 6500만 달러), 나노 알루미나 분말이 약 29% (1200 톤, 4550만 달러), 나노 TiO_2 분말이 8% (600톤, 1200만 달러), 나노 WC 분말이 2.6% (90만 톤, 400만 달러)로 주된 시장을 형성할 것으로 보인다. 나노 WC 시장의 연성장율이 2.6% 정도로 비교적 낮지만, 나머지 나노분말의 시장 성장률은 30~40% 정도의 고성장율을 유지할 것으로 예측하고 있다. 나머지 나노분말들 중에서는 $BaTiO_3$, CeO_2, ZrO_2, ZnO 등의 나노분말의 시장점유율이 현재의 7%에서 2003년의 15% 정도로 두배로 확대되면서 시장규모는 2250만 달러에 도달할 것으로 예상된다.

나노분말의 주요시장을 기능별로 살펴보면, 1998년에는 전자/자성/광학 분야가 약 50%(2100만 달러), 구조기계분야가 약 33%(1400만 달러), 나머지가 화학/환경분야(700만 달러)이며, 2003년에는 전자/자성/광학 분야가 53%(8300만 달러), 구조기계 분야가 39%(6000만 달러), 그리고 나머지가 환경/화학 분야로 8%(1260만 달러)로 성장하

면서 연평균 성장률 30% 정도를 유지할 것으로 예상된다.

전자/자성/광학 분야 중에서는 MRI의 contrast agent로 사용되는 나노 산화철의 시장이 폭발적으로 늘어날 것으로 보이고, 자성유체 시장에서도 시장 점유율이 증가할 것으로 예상된다. 구조기계 분야에서는 반도체 공정에서 유전체와 금속층의 기계화학적 평탄화(CMP)에 사용되는 초미세 연마재 분말 시장의 성장이 가장 주목된다.

현재, 나노 Al_2O_3 분말도 CMP에 사용되고 있지만, 비정질 나노 SiO_2 분말이 가장 광범위하게 사용되는 연마재 소재이다. CMP 슬러리 제조업체들은 나노결정 CeO_2, ZrO_2, TiO_2를 연마재로 사용하는 것을 검토하고 있는 것으로 알려져 있다. 반도체 업체의 연마재 응용이외에도 자기기록 디스크와 헤드, 광섬유 등의 고품질 최종가공을 위하여 나노 연마재가 사용되고 있다. 나노결정 Al_2O_3 연마재가 이 시장의 약 70%을 점하고 있으며, 나머지 시장을 CeO_2와 ZrO_2 연마재가 차지하고 있다.

4. 미국이외의 경쟁업체

미국외의 지역에서 나노세라믹 분말을 생산하는 업체들을 <표 5-3>에 요약하였다. 이들 중 가장 활발한 시장주도 업체는 일본과 독일의 업체들이다. 일본은 1960년대에 이미 미립 분말의 개발과 상업화 노력을 경주하기 시작하여 현재 대량생산성과 경제성을 갖춘 미립 및 나노결정 분말 생산장비들을 개발하여 왔다.

현재 가장 주목받고 있는 나노분말은 자성기록체 분말이며, 서브미크론과 나노 스케일 분말에 관한한 자기기록테이프 시장에서 일본 업체들은 완전히 독주체제를 구축하였다. 자기 테이프에 사용되는 산

화물 및 금속 나노분말을 대표적인 일본 생산업체는 Dowa 광업, KDK, Toda Kogyo이다. 자성분말을 제외한 TiO_2, Al_2O_3 등의 산화물 나노분말도 ISK와 Tayca가 시장을 확대해 가고 있다.

일본이 나노분말 시장의 확대에 매우 적극적으로 참여하고 있지만, 나노재료의 진정한 선두주자는 독일이다. 이미 1930년대에 기상합성법을 개발하여 1940년대에 fumed SiO_2를 상용화하였고 지금도 세계 시장의 핵심적 위치를 유지하고 있다. Degussa사는 SiO_2는 물론 Al_2O_3와 TiO_2와 같은 금속산화물 나노분말 시장에서 주도적인 역할을 담당하고 있으며, BASF는 나노 산화철 및 분산액체의 주요 생산자로 시장에 참여하고 있다. 이외에 Wacker Chemie, Sachtleben, H.C. Stark 등도 SiO_2, TiO_2, $BaSO_4$ 등의 나노분말을 상용화하는데 박차를 가하고 있다.

<표 5-3> 미국외의 나노분말 제조업체

Producer	Powder or Product
BASF A.G.*(Germany)	Nanocrystalline iron oxide Sicotrans® powder and dispersions of oxide nanoparticles
Chichibu Cement(Japan)	Mullite and zirconia powders
Cookson Matthey Ceramics, Ltd.*(United Kingdom)	nanocrystalline Trans-Oxide® iron oxide powders and dispersions
Degussa A.G.*(Germany)	Aerosil® metal oxide (alumina, zirconia, and titania) nanopowders
Dowa Mining Co.(Japan)	Oxide magnetic particles
H. C. Starck, GmbH*(Germany)	metallic and ceramic nanopowders (undergoing commercialization)
Institute of Matals Research (China)	Nanophase carbide, nitride and oxide powders (lab-scale quantities distributed in U. S. by MarkeTech International of Pittsburgh)
ishihara Sangyo Kaisha* (Japan)	Titania and alumina

Producer	Powder or Product
Kemira Oy*(Finland)	Titanium dioxide nanopowders and dispersions
Matsushita Electric Industrial Co.(Japan)	Piezoelectric ceramic powders
Sachtleben Chemie GmbH* (Germany)	Nanocrystalline titanium dioxide and barium sulfate powders
Sheyane Thinker Science & Technology Development Co., Ltd.(China)	Ceramic nanopowders including aluminum oxide and iron oxides
Sumitomo Metal Mining(Japan)	Silicon nitride powders
Tayca corp.(Japan)	Titania and alumina
Tioxide Specialties, Ltd.* (United Kindom)	Titanium and zinc oxide nanopowders and dispersions
Toda Kogyo Corp.(Japan)	Oxide magnetic particels
Wacker-Chemie GmbH (Germany)	Fumed silica nanopowders

제6장

해결해야 할 주요과제

세라믹 나노분말의 일차 관심 분야는 합성, 특성평가, 가공처리이다. 그러나 현재까지 합성에 많은 중점을 두었고 상업적으로 유용한 기능성 세라믹스의 제조에는 관심이 덜 하였다.

나노 재료가 구현하는 독특한 특성에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 연구실 수준의 실험에서 초소성, 불투명 세라믹스에서 나타나는 투광성, magnetocaloric 효과 같은 물성 증진이 관찰되어 왔다. 이런 엄청난 물성증진에도 불구하고 나노재료의 아주 일부만이 상업화되었다. CMP, ferrofluids, 안료, 자외선차단 분야에 적용되고 있다.

나노 구조재료의 상업적 응용개발을 위해서는 가공기술, 특히 성형과 치밀화기술이 발전되어야 한다. 나노분말은 강한 계면간 상호작용과 응집체를 형성하려는 경향이 있어 재래 방법으로는 처리할 수 없다.

나노크기의 분말을 사용하여 상업적으로 유용한 구조물을 만들기 위해서는 해결해야 할 몇 가지 문제들이 있다. 분말의 정전 반발력이 매우 크고 이 분말들을 성형하려는 노력에 브라운 운동이 커다란 반작용을 하기 때문에 나노분말을 사용하여 세라믹 제품을 만들기가 매우 어렵다. 응집체를 만들어 이를 성형하려는 시도도 있었으나 일부 입자들의 강한 결합이 발생하여 이의 분쇄와 더 높은 성형압이 필요하게 된다.

공정면에서 보면 나노분말은 배치로 처리하기가 어렵다. 일부 연구

자들은 결합제를 사용하거나 슬러리를 만들어 코팅층을 붙이려 하였으나 그 다음 공정(pressing or casting)이 더 어렵다.

또 다른 문제는 이들 재료의 부피가 크다는 점이다. 나노재료는 큰 부피를 차지하기 때문에 취급이 어렵다.

일반 분말처럼 백에 넣어 포장하거나 선적할 수가 없다. 비록 적절한 포장용기에 담겨진다 하더라도 사용자가 분위기가 조절된 상태에서 개봉해야 대기로 부터의 오염을 막을 수 있다.

안전상의 문제도 있다. 나노재료는 친화성(pyrophobic)을 지니고 있다. 나노분말 상태의 비산화물 분말은 매우 쉽게 인화된다. 따라서 이들 물질을 알곤 분위기에서 가압용기 안에 포장해야한다. 뿐만아니라 나노미터 크기의 분말은 포집하기도 어려워 환경문제를 야기 시킬 수도 있다. 따라서 사업적 이용을 위한 나노분말의 처리와 취급에 대한 새로운 기술개발이 절실히 요구된다.

참고문헌

1. H. Gleiter, *Progress in Materials Science*, 33, 4 (1990).
2. R.S. Mishra, R.Z. Valiev, and A.K. Mukherjee, *Nanostructured Materials*, 9, 473 (1997).
3. M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P, Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and *J. Chazelas, Phys. Rev. Lett.,* 61, 2472 (1998).
4. L. Schultz, J. Wecker, and E. Hellstern, *J. Appl. phys.,* 61, 3583 (1987).
5. L. Schultz, K. Schnitzke, and J. Wecker, *J. Magn. Mater.,* 80, 115 (1989).
6. R.D. Shull, R.D. McMicgael, and J.J. Ritter, *Nanostructured Materials,* 2, 205 (1993).
7. R.W. Siegel, *Materials Science Forum,* 235-238, 851 (1997).
8. Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.,* 64, 6044 (1988).
9. H. Gleiter, *Progress in Materials Science,* 33, 223-315 (1989).
10. R. Uyeda, Ultrafine Particles, Ed. C. Hayashi, R. Uyeda, and A. Tasaki, Noyes Pub., *Westwood, NJ,* 40 (1997).
11. T. Meyer, A. Becker, J. Edd, F. Smith, and J. Lio, ISPC-8, *paper B VIII-01,* 2006 (1987).
12. T. Kodas and M. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials,* Wiley-VCH, New York, p. 317 (1999).
13. www.pnl.gov (Northwest National Lab.)
14. Harris, M. T., T. C. Scott, and C. H. Byers, "*The Synthesis of Metal Hydrous Oxide Particles by Multiphase Electrodispersion,*" *Mat. Sci. Eng.* A168, 125 (1993).
15. M. T. Harris, W. G. Sisson, S. M. Hayes, S. J. Bobrowski, and O. A.

Basaran, "*Porous Spherical Shells and Microspheres by Electrodispersion Precipitation,*" *Mat. Res. Soc. Symp.* Proc. (1995).

16. M. T. Harris, W. G. Sisson, T. C. Scott, O. A. Basaran, C. H. Byers, W. Renand, and T. Meek, "*Multiphase Electrodispersion Precipitation of Zirconia Powders,*" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271, 945 (1992).
17. M. T. Harris, T. C. Scott, O. A. Basaran, and C. H. Byers, "*Formation of Y-Ba-Cu (1-2-3) Hydrous Oxide Precursor Powders in the Electric Dispersion Reactor,*" *AIChE Symp. Series, Superconducting Engineering,* 88, 44 (1992).
18. M. T. Harris, T. C. Scott, O. A. Basaran, and C. H. Byers, "*Morphology Control in Precursor Ceramic Powder Production by the Electrical Dispersion Reactor,*" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 180, 153 (1990).

본 나노기술분석보고서는 과학기술부 특정연구개발사업『나노기술종합정보지원 체제구축사업』의 2차년도(2004.7 - 2005.4) 사업으로 발간되었습니다.

ISBN 89-5884-319-5 93570

세라믹 나노분말의 합성 및 응용

2005년 4월 25일 인쇄
2005년 4월 29일 발행

발행처

한국과학기술정보연구원
Korea Institute of Science and Technology Information
www.kisti.re.kr

서울특별시 동대문구 청량리동 206-9
㊞ 130-742
전화 : 3299-6114
등록: 1991년 2월 12일 제5-258호

발행인
조 영 화

인쇄처
영신기획

본서의 무단전재나 복제를 금합니다.