

## 나노결정립 재료의 기술전망

(한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터 박종구)

### 1. 서론

현대 산업기술이 고도화되면서 극도의 미세한 부품 및 이를 이용한 기기들이 요구되게 되었다. 이에 필요한 극미세 기술을 총칭하여 나노기술(nanotechnology)이라 한다. 지금까지 신기술의 개발 이면에는 항상 새로운 재료의 개발이 있어왔던 것처럼 나노기술도 지금까지와는 다른 특성을 갖는 재료를 필요로 하게 되었다. 다양한 재료가 활용될 수 있지만 나노미터(10억분의 1미터)급의 결정립 크기를 갖는 재료의 개발을 필요로 하게 되었는데 이를 총칭하여 나노결정립 재료(nanocrystalline materials 혹은 nanophase materials)라 한다. 나노결정립 재료를 필요로 하는 이유는 가공크기의 감소에 맞추어 결정립이 작아져야 하는 점 외에도 결정립의 크기가 나노미터 수준으로 작아지면 기존 재료(미크론 크기)에서는 나타나지 않던 독특한 물성들이 나타나기 때문이다.<sup>1,3)</sup>

박막 재료를 이용하는 분야는 나노결정립 재료가 실용화되고 있는 대표적인 예이며 여러 분야에서 활용되고 있다. 본 기술전망에서는 나노결정립 재료에 관한 전반적인 내용 및 향후 개발방향을 간략히 요약해보고자 한다.

### 2. 나노결정립 재료

#### 2.1. 나노결정립 재료의 물성\*

나노결정립 재료의 물성은 여러 각도에서 볼 수 있는데 한 예로 일반 다결정질(결정립 크기가 미크론 급), 비정질, 나노결정립 재료에서 나타나는 물성을 표 1에 제시하였다.<sup>5)</sup> 표 1에서 나노결정립 재료의 물성이 많은 부분에서 일반 다결정질 재료나 비정질 재료와는 구별되는 것을 알 수 있다. 나노결정립 재료에서 열팽창계수가 대단히 크고 확산에 필요한 활성화에너지가 낮은 것은 일반 다결정질 재료에 비해 나노결정립 재료의 입계에 속하는 원자분율이 상대적으로 크고 입계구조가 열린 구조를 갖기 때문이다.

#### 2.1.1. 기계적인 성질

다결정질 재료의 기계적인 성질은 구성하고 있는 결정립의 크기에 의해서 직접적인 영향을 받는다. 일반적으로 다결정질 재료에서 결정립이 미세해지면 강도 및 경도가 증가하는 경향(Hall-Petch effect)이 있으나 나노결정립 재료에서는 이와 반대되는 경향(negative Hall-Petch effect)을 나타내는 경우가 있다.<sup>6,8)</sup> 또한 특정 결정립 크기 영역에서 강도가 급격히 증가하는 supermodulus 현상을 나타내는 것이 보고되고

표 1. 일반 다결정질 및 비정질 상태의 물성과 비교된 나노결정립 금속 재료의 물성\*

Property	Material	Crystal	Glass	Nanocrystal
Thermal expansion (10 <sup>-6</sup> /K)	Cu	16	18	31
Specific heat at 295 K (J/g/K)	Pd	0.24	-	0.37
Density (g/cc)	Fe	7.9	7.5	6
Elastic moduli (GPa)				
Young's modulus	Pd	123	-	88
Shear modulus	Pd	43	-	32
Saturation magnetization at 4 K (emu/g)	Fe	222	215	130
Susceptibility (10 <sup>-6</sup> emu/Oe/g)	Sb	~1	~-0.03	20
Fracture stress (GPa)	Fe-1.8%C	0.7	-	8
Superconducting Tc (K)	Al	1.2	-	3.2
Activation energy for diffusion (eV)	Ag in Cu	2.0	-	0.39
	Cu in Cu	2.04	-	0.64
Debye temperature (K)	Fe	467	-	3

있다(Au-Ni, Cu-Pd, Ag-Pd, Cu-Ni).<sup>5)</sup> 일부 세라믹스 재료( $\text{TiO}_2$ , Y-ZrO<sub>2</sub>)에서는 상온 내지 저온에서 초소성이 나타나는 것으로 보고되므로써 세라믹스 재료가공상의 새로운 가능성이 제기되고 있다.<sup>9-12)</sup> 나노결정립 재료의 결정립 크기 감소와 함께 재료내 결함크기도 감소(macrodefect-free)하므로 세라믹스 재료의 인성이 획기적으로 향상될 전망이다.

### 2.1.2. 전자기적인 성질

전자적인 성질을 띄는 재료의 입자가 작아지면 quantum size effect를 나타내는 것으로 알려져 있다. 자성재료의 결정립이 작아지면 superparamagnetism이나 거대자기저항(giant magneto-resistance(GMR))을 나타내는 경우도 있다. 간혹 강자성을 띠던 재료가 약자성 혹은 상자성을 띄는 경우도 있으며 강자성이 아닌 결정질의 나노결정립 재료에서 입계는 강자성을 띄는 경우도 있다(ferromagnetic boundary layer).

### 2.1.3. 기타

광학재료에서도 quantum size effect로 인해 흡수밴드의 변화가 나타나는 경우가 있다.<sup>13)</sup> 합금 분말의 크기가 나노미터 영역으로 작아지면 용해성분이 평형농도 이상으로 높아지는 supersolubility 현상이 나타나기도 한다. 앞에서 예로 든 것 이외에도 나노결정립 재료가 나타내는 현상은 매우 다양하고 특이해서 일일이 열거할 수 없을 정도이다.

## 2.2. 나노결정립 재료의 제조방법

나노결정립 재료의 제조방법은 매우 다양하여 열거하기조차 곤란하다. 현재 활용되고 있는 대표적인 방법들을 소개하면 다음과 같다.

첫째는 물리적인 방법에 해당하는 것들이다. 기계적으로 파쇄를 계속하여 결정립의 크기를 나노미터 영역으로 작게 할 수 있다(기계적 합금화법(mechanical alloying)).<sup>14)</sup> 스퍼터링(sputtering)이나 증발법(thermal evaporation) 혹은 inert gas condensation 같은 물리증착법을 원용하여 나노결정립 분말이나 박막을 제조할 수 있다.

둘째는 화학적인 방법으로써, 화학반응을 다양하게 이용하여 나노결정립 분말을 합성하거나 코팅할 수 있다(sol-gel methods 등). 또한 기상반응인 화학증착법을 응용하여 나노결정립 분말 내지는 코팅체를 제조할 수 있다.

## 2.3. 나노결정립 재료의 응용분야

### 2.3.1. 박막 재료

현재 사용되고 있는 자성재료, 전자재료 등의 박막 재료(후막재료 포함)는 상당 부분이 나노결정립 재료이기 때문에 여기서는 박막재료에 대한 설명은 생략한다.

### 2.3.2. 벌크 재료(bulk materials)

나노결정립의 벌크 재료가 실용화된 경우는 많지 않다. 열처리형 알루미늄 합금 등 나노미터 크기의 석출물을 이용한 석출강화 합금이 대표적인 예이며, 안정한 산화물 입자(나노분말)를 금속 기지에 분산시킨 분산 강화 합금도 이에 속한다. 아직까지 진정한 의미의 나노결정립 재료가 실용화된 경우는 보고되어 있지 않다. 나노분말을 소결한 다공체는 촉매용 담체, 마이크로 필터 등으로 사용될 수 있다.

### 2.3.3. 분말재료

나노결정립 재료중 분말 재료는 박막 재료 다음으로 응용이 활발한 형태이다. 센서 등을 위한 후막 재료의 원료( $\text{SnO}_2$ , ZnO,  $\text{TiO}_2$  등)로 사용된다. 액체 매질중에 분산시킨 형태로는 화장품( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ZnO 등), 특수도료( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  등), 연마제( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  등), 자성유체( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 촉매제( $\text{TiO}_2$ , ZnO, Pd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등) 등으로 다양하게 활용되고 있다. 고분자 복합체의 제조를 위한 충전제(filler)로도 활용될 수 있다.

## 3. 나노결정립 재료의 개발 현황 및 전망

### 3.1. 나노결정립 재료의 개발 현황 및 문제점

#### 3.1.1. 나노결정립 재료의 개발 현황

나노결정립 재료의 개발이 활발한 분야는 박막 재료와 분말 재료 부분이다. 박막 재료 분야는 거대자기저항, superparamagnetism, 전자 혹은 광학 재료에서의 quantum size effect 등 새로운 현상을 활용하고자 하는 부분에 개발의 초점이 맞추어져 있다. 분말 재료 부분에서는 구조용 재료를 포함한 다양한 분야에의 활용을 목적으로 개발이 진행되고 있다. 지금까지는 주로 나노분말의 제조공정 개발에 초점이 맞추어져 있으며 이미 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서 컨소시엄을 구성하여 연구하고 있다.

연구결과가 실용화된 경우도 나타나고 있는데, 오스트리아의 Plansee 사가 분산 강화 초내열합금(ODS superalloy)을 판매하고 있으며, 미국의 Nanophase

Technology사, Nanodyne사, NanoMat사가 나노분말을 상업적으로 판매하고 있는 대표적인 회사들이다. 앞으로도 벤처 성격의 많은 회사들이 탄생할 것으로 예측된다.

### 3.1.2. 나노결정립 재료 개발에서의 문제점

나노결정립 재료 개발은 아직까지 초기단계이기 때문에 많은 문제점을 갖고 있다. 분말 재료 분야에서는 경제성, 품질안정성 등의 문제를 공통적으로 안고 있으며 실험실적인 단계를 벗어나지 못하고 있는 경우가 대부분이다. 다음으로는 생산된 분말을 활용하는데 아직까지 기술적으로 해결하지 못하고 있는 점이 많다는 점이다. 예를 들면 나노분말은 분말 입자간 응집이 대단히 심해서 균일한 혼합을 하거나 결합이 없도록 성형을 하는 것이 쉽지 않다. 따라서 분산상태로 사용하거나 소결체를 제조하는 것이 용이하지 않다. 특히 금속 분말의 경우 나노분말은 산화성이 대단히 커서 대기중에서 취급하기 곤란하기 때문에 성형이 더욱 어렵다. 따라서 나노분말 재료의 개발에서 가장 중요한 기술적 과제는 경제성있는 합성공정 기술 및 효과적인 성형기술, 소결조직(나노결정립 재료의 안정성<sup>15)</sup> 확보이다.

나노분말 재료에 있어서의 또다른 문제점은 성형 후 치밀화시킬 때의 문제이다. 나노분말은 저온에서 치밀화시키는 것이 가능하지만 최종 소결체의 미세조직을 나노미터급으로 미세하게 유지하는 것은 대단히 어렵다. 나노결정립 재료에서는 일반 다결정질 재료에서보다는 원자의 확산이 대단히 쉬워 성형체의 치밀화에는 도움이 되지만 결정립 성장이 빠르다는 문제점이 있기 때문이다.<sup>16,17)</sup>

세라믹계 나노분말 재료에 있어서는 금속계 나노분말 재료에서와는 다른 문제점이 있다. 세라믹 분말의 크기가 미세해지면 점차 표면효과(capillarity)가 커지기 때문에 준안정상(metastable phase)이 나타나는 경우가 많다. 순수 지르코니아( $ZrO_2$ )의 경우 상온 및 상압에서 안정한 상은 단사정(monoclinic)이며 1170°C 이상에서는 정방정(tetragonal)이 안정상이다. 그러나 분말입자의 크기가 작아져서 30 nm가 되면 상온(300 K)에서 단사정과 정방정이 평형을 이루고 30 nm 이하의 크기에서는 오히려 정방정이 안정해진다.<sup>18)</sup> 나노크기인 알루미늄 분말( $n-Al_2O_3$ )의 경우 안정상인 알파상이 아닌  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  등 다양한 상이 나타난다. 티타니아 분말( $n-TiO_2$ )의 경우는 안정상인 rutile

상이 아닌 anatase 상이 나타난다.

준안정상을 갖는 나노분말의 성형체를 소결하면 치밀화가 일어나는 도중에 상변태가 나타나게 된다. 이때는 상변태에 의한 입계 이동이 빠르게 나타나기 때문에 정상적인 패턴으로 치밀화가 진행되지 않는다. 상변태의 영향으로 나타난 입계이동의 결과 급격한 결정립 성장과 함께 벌레모양의 길다란 결정립들(vermicular grains)이 발달하여 최종소결단계에서의 치밀화를 어렵게 한다.<sup>19,20)</sup> 따라서 세라믹계 나노분말에서는 안정상을 갖는 분말을 합성해내거나 준안정상을 이용하여 나노결정립 소결체를 제조하는데 필요한 결정립 성장 억제 기술의 개발이 필요하다.

### 3.2. 나노결정립 재료의 전망

미국 Business Communications Company의 조사결과(RGB-201, Opportunities in nanostructured materials, 1997)에 의하면, 미국 시장의 경우 1996년 나노분말이 4,130 만불, 코팅 부문이 100만불이던 것이 2001년에는 나노분말이 1억 4,860만불(연평균 성장률 29.2%), 코팅 부문이 600만불(연평균 성장률 43.1%)이 될 것으로 예측되고 있다.<sup>21)</sup> 이 조사결과는 성형상의 문제점을 극복했을 때 나타날 벌크 형태의 시장을 포함시키지 않은 것이다. 나노분말의 본격 활용에 장애가 되는 문제점들은 대략 2000년경에 해결될 것이므로 나노결정립 재료의 전체 시장은 더욱 확대될 전망이다.

## 4. 결 언

새로운 산업의 발전은 항상 새로운 소재의 개발로부터 시작되어 왔다. 고온초전도체 혹은 상온초전도체가 실용화되면 모든 산업구조가 혁명적으로 변할 것이라는 것을 누구나 쉽게 예측할 수 있는 것도 그런 연유에서이다. 많은 예측이 보여주듯이 21세기는 정보통신기술이 꽃피는 시기가 될 것이며 환경친화적 기술만이 살아남는 시기가 될 전망이다. 따라서 이를 뒷바침할 소재기술 분야도 현재와는 상당히 다른 양상으로 달라질 것이며 나노결정립 재료기술이 큰 부분을 차지하게 될 것이다. 다양한 나노결정립 재료기술 중 박막재료 기술과 함께 나노분말을 이용한 기술이 가장 획기적으로 발전할 것이다. 그러나 나노분말 분야의 실용화에는 많은 기술적인 난관들

이 있기 때문에 이를 극복할 수 있는 학문적 기초 확립과 창의적인 아이디어가 필요하다.

지금까지 재료개발 부분에서 후진국으로서의 어려움을 겪어온 우리가 다음 세기에서 계속해서 겪지 않으려면 개발초기에 해당하는 나노결정립 재료기술의 개발을 적극 추진하여 기술적 우위를 점하는 것이 필요하다. 특히 분말재료의 가능성을 인식하면 분말관련 연구자들의 큰 관심과 부단한 노력이 크게 기대된다.

## 참 고 문 헌

1. R. W. Siegel: MRS Bull., October (1990) 60.
2. H. Gleiter: Nanostruc. Mater., **1** (1992) 1.
3. H. Gleiter: Adv. Mater., **4**(7/8) (1992) 474-481.
4. H. Gleiter: Progress in Mater. Sci., **33** (1989) 223.
5. C. Suryanarayana and F. H. Froes: Metall. Trans., **23A**(4) (1992) 1071.
6. A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter: Scripta Metall., **23**(10) (1989) 1679.
7. H. J. Höfler and R. S. Averback: Scripta Metall. et Mater., **24**(12) (1990) 2401.
8. K. Lu and M. L. Sui: Scripta Metall. et Mater., **28**(12) (1993) 1465.
9. F. Wakai: Br. Ceram. Trans. J., **88**(6) (1989) 205.
10. I. Chen and L. A. Xue: J. Am. Ceram. Soc., **73**(9) (1990) 2585.
11. Y. Ma and T. G. Langdon: Mater. Sci. & Eng., **A168** (1993) 225.
12. M. J. Mayo, D. C. Hague, and D.-J. Chen: Mater. Sci. & Eng., **A166** (1993) 145.
13. A. P. Alivisatos: MRS Bull., August (1995) 23.
14. A. R. Yavari: Mater. Trans. JIM, **36**(2) (1995) 228.
15. A. Kumpmann, B. G nther, and H.-D. Kunze: Mater. Sci. & Eng., **A168** (1993) 165.
16. J. Horváth, R. Birringer, and H. Gleiter: Solid State Comm., **62**(5) (1987) 319.
17. R. S. Averback, H. J. Höfler, and Tao: Mater. Sci. & Eng., **A166** (1993) 169.
18. R. C. Garvie: J. Phys. Chem., **69**(4) (1965) 1238.
19. P. A. Badkar and J. E. Bailey: J. Mater. Sci., **11** (1976) 1794.
20. F. W. Dynys and J. W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **65**(9) (1982) 442.
21. M. N. Ritter and T. Abraham: Am. Ceram. Soc. Bull., **76**(6) (1997) 51.