

나노입자의 기상제조와 응용

글 ■ 박 승 빈 / 한국과학기술원 생명화학공학과, 교수

e-mail ■ sbpark@mail.kaist.ac.kr

별크물질과 현저하게 다른 물리적 화학적 성질을 가진 나노입자를 규칙적으로 배열을 하게 되면 현재까지 알려지지 않은 독특한 기능을 가진 물질 혹은 디바이스를 제작할 수 있다. 이렇게 벽돌 역할을 하는 나노입자를 기상에서 제조하는 방법에는 화염열분해법, 금속증기응축법, 분무열분해법 등이 있다. 다양한 기능을 가지는 나노구조체를 만들기 위해서는 다성분계 나노입자를 제조하고 형태를 조절하고 대량생산하는 방법 등에 대한 연구가 필요하다.

나노 미터 크기의 입자는 어떻게 관찰하는가?

미터 스케일은 우리가 일상적으로 만나는 사물의 크기이다. 사람, 책상, 자동차, 건물 등은 모두 미터의 크기로 표현되는 “존재”이다. 이것들은 육안으로 쉽게 관찰되므로 큰 어려움 없이 그 특징과 성격을 파악할 수 있다. 나노 미터 스케일은 어떤가? 나노 미터 크기는 일반적으로 분자 뭉치의 세계에서 만나는 크기이다. 분자 뭉치 자체는 우리가 눈으로 보지 못하고, 분자 뭉치가 일으키는 “집합적” 현상을 보고 분자의 성격과 특성을 간접적으로 알 수 있다. 예를 들면 분자 뭉치에 의한 빛의 산란이라던가, 역상투입 현상 등이 분자 뭉치에 의해서 나타나는 현상이다.

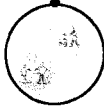
분자 뭉치를 “집합적”이 아니라 “개별적”으로 관찰하기 시작한 것은 전자현미경의 출현 이후이다. 분자 뭉치(molecular cluster)를 관찰하기 위해서 분자와 충돌하는 전자의 행방을 관찰하게 된 것이다. 이 전자가 만들어 내는 컨트라스트가 바로 우리가 보는 전자 현미경 사진이다. 따라서 전

자 현미경도 어떤 의미에서는 분자 뭉치를 직접 관찰하는 것이 아니라 분자 뭉치의 그림자를 본다고 할 수 있다. 사실상 나노 미터 크기의 물체는 전통적인 의미의 관찰, 즉 가시광선에 의한 “개별적” 관찰은 불가능하다.

본격적으로 분자 뭉치 자체를 더듬어 가면서 개별적으로 관찰하기 시작한 것은 주사선 터널링 현미경(Scanning Tunneling Microscopy)의 출현 이후이다. 이 방법은 탐침과 분자뭉치 간의 전자 터널링 현상을 이용하는 것이므로 관찰하고자 하는 대상이 전도성 물질이어야 한다. 반면에 주사선 힘 현미경(Scanning Force Microscopy)은 탐침과 관찰대상 사이에 존재하는 나노 뉴턴 크기의 힘을 측정 함으로써 관찰 대상의 개별적인 모습을 더듬어 알게 된 것이다.

왜 나노 미터 크기의 물질에 관심을 갖게 되었는가?

본질적으로 유기 고분자, 무기 고분자, 단백질, DNA, 촉매 등은 크기로 볼 때, 나노 미터 크기의 기술과 관련이 있다. 이 기술은



이미 오래 전부터 우리 삶에 많은 도움을 주어 왔다. 그렇다면 왜 새삼스럽게 지금에 와서야 나노 기술이 각광을 받게 되었는가?

이 문제에 대한 대답은 정설이 없다. 다만 필자의 개인적인 견해로 본다면 다음 세 가지 관점에서 생각해 볼 수 있다.

학문적인 이유

원자와 벌크상태의 물질의 중간에 있는 분자 뭉치의 물리적 화학적 성질이 원자와 벌크상태의 성질의 중간적인 성질을 가질 것인가 아니면 전혀 다른 제 4 상태의 물질이 될 것인가? 지난 100년간 물리학자 혹은 화학자들은 양자역학을 발전 시키면서 나노미터 크기의 물체를 관찰하고 연구하는 기본적인 틀을 제공하였다. 특히 원자의 구조를 양자역학적으로 해석하는 일은 매우 성공적이었다. 또한 고체에 관한 밴드이론은 오늘날의 반도체산업을 이룩하는데 초석이 되었다. 현재는 물질의 원자 상태와 벌크상태에서는 이론적 근거와 실험적 관찰이 대체로 일치함을 알게 되었다. 그러나 원자도 아니고 벌크물질도 아닌 중간체, 즉 분자뭉치에 관해서는 이론적으로나 실험적으로 그리 많은 것을 알고 있지 못하다는 사실을 알게 되었다. 이것은 원자가 수십 개에서 수백 개 모이게 되면 양자역학적 계산이 쉽지 않기 때문이기도 하고 실험적으로 관찰을 하기에는 매우 불안정하기 때문이기도 했다. 이론적 추론은 슈퍼 컴퓨터의 출현으로 어느 정도 해결되었으나, 워낙 불안정한 분자 뭉치에 대한 개별적인 관찰 연구는 쉽지 않았다. 다음 테이블은 나노미터 크기의 입자가 벌크 상태의 물질과 비교해서 다른 점들을 정리한 것이다. 예를 들어, 나노미터 크기의 금 입자는 광흡수도가 95%에 달하지만 벌크의 경우 5% 이하에 불과하다. 자기적 성질, 기계적 성질, 열적 성질, 그리고 화학적

표 1 나노미터 크기 입자의 물리적 화학적 성질

Change of Property	Materials	Diameter [nm]	Nano-Size Bulk Particle Property	Property	
Optical Property	Luminescence ¹	ZnS:Mn ZnSiO ₃ :Mn	2.5 30	150(PL) 400(PL)	50(PL) 200(PL)
	Light Absorbance (6-10m)	Au	10	95%	2-5%
Magnetic Property ¹⁴	Fe	5	1.03Oe	-470Oe	
	Pt	3	1.54μB/Pt	0.13μB/Pt	
Thermal Property	Melting Point	Au	3	900K	1300K
		In	4	370K	430K
	Sintering Temp.	Ni	20	-200° C	700° C 이상
		W	22	~1,000° C	2,000° C 이상
	T _g	PE	~10	200K	414
	T _m			150K	195
	Heat Conductivity at Low Tem.	Ag	10	2.0mK	20mK
Mechanical Property	Elastic property (Young's modulus)	ZnS CdS	5-8	210 Kbar 150Kbar	700Kbar 450Kbar
	Hardness ¹⁵	Cu	50	1.5Gpa	1Gpa
	Catalytic Activity (As-standard)	Ni	10	6. As	~3 As
Chemical Property	Hydrogen storage Property ¹⁶	Mg	20~30	6wt% of H (300° C)	1wt% of H (400° C)

성질 모두 나노 입자의 경우에 현저하게 다르게 나타난다. 이 테이블의 결과를 해석하는 데 있어서 한 가지 조심할 것은 여기에 나열한 물리적 화학적 성질은 나노입자 집합체의 성질이라는 점이다. 나노 입자가 독립적으로 존재하거나, 구조체를 형성했을 때 물리적 화학적 성질이 어떻게 달라지는지 앞으로 많은 연구가 필요하다.

반도체 생산라인의 문제

현재 상업적으로 생산되는 인텔 펜티엄4 CPU는 선 폭이 130나노미터이다. 머지 않아 메모리는 선 폭이 90나노미터인 제품도 생산될 것으로 보인다. 현재와 같은 식각기술 및 증착기술을 가지고 과연 선 폭을 얼마까지 줄일 수 있을까? 라고 질문하기 이전에, 과연 고체에 관한 밴드이론 성립되는 선 폭의 크기는 얼마일까? 라는 질문을 해야 하는 단계에 왔다.

리처드 파인만의 신도들

나노 기술에 관해서 이야기하는 문서에 감초로 등장하는 인물이 리처드 파인만과 에릭 드렉슬러이다. 이들을 중심으로 하는 "나노 머신"에 대한 SF적 공상에 많은 연구자



는 물론 정치인들도 귀를 기울이게 되었다. 탄소 분자로 이루어진 기어 혹은 프로펠러 모터가 가능함을 믿게 되었고 실제로 많은 연구자들에 의해 “분자기계(molecular machine)”이 만들어지고 있다. 몸속 구석 구석을 돌아다니면서 막힌 곳을 뚫는 로봇, 암 세포만 찾아서 폭파시키는 로봇, 적진 깊숙이 잠자리처럼 날아가서 사진 및 음성 정보를 송신하는 로봇, 이러한 로봇을 구성하는 기초 메커니즘들을 분자기계로 구성하려면 나노미터 크기의 분자 덩치에 대한 기초적 이해가 필요하다.

나노패밀리

나노 기술과 관련된 용어로서 나노입자, 나노페이지, 노구조체, 나노머신, 나노소자, 등이 있다. 나노 기술은 일반적인 의미로 볼 때, 나노미터 크기의 물체 제조 및 응용과 관련된 기술이다. 즉 1나노미터 이상에서부터 1,000나노미터 미만의 크기를 지칭한다고 본다. 그러나 이러한 싱거운 정의에 대해 정부 혹은 기업이 매력을 느끼고 투자하지 않을 것이다. 나노 기술이 새로운 기술로서 기업과 정부의 후원을 받기 위해서는 나노 기술에 대한 좀더 정확한 정의가 필요하다.

나노 기술의 명칭을 부여하기 위한 요소들 (가) 나노미터 크기가 되기 때문에 원자 혹은 벌크 물질과 현저하게 다른 물리적 화학적 성질이 나타난다.

(나) 나노 입자 혹은 구조체가 마이크로 크기의 입자 혹은 구조체에 비해서 현저하게 다른 기능을 가지고 있다.

(다) 나노미터 크기의 제품을 제조하는 데 있어서 기존의 기술로서는 돌파하기 어려운 난관이 있기 때문에 새로운 측정법이나 제조법을 필요로 한다.

(라) 나노미터 크기의 물체를 의도한 바대

로 움직인다.

나노입자의 경우 일반적으로 2~20나노미터인 경우 벌크와 다른 성질을 갖거나 양자 효과(Quantum Size effect)를 나타낸다. 20나노미터 이상의 입자라 하더라도 나노 구조체를 만들었을 때, 마이크로 혹은 미리미터 크기의 입자에서 만든 구조체와 전혀 다른 성질을 가진다면 나노 기술로서 가치가 있다. 예를 들면, 포토닉 크리스털이 그렇다.

나노 페이지 재료는 크기 자체가 마이크로 크기라 하더라도 입자를 구성하고 있는 그레인 크기가 나노미터인 재료를 말한다. 입자 내에 존재하는 수많은 그레인 바운더리로 인해서 마이크로 크기의 그레인 바운더리를 가진 입자들과는 전혀 다른 성질을 나타낼 수 있다. 예를 들면 나노 페이지 타이타니아는 저온에서도 가공이 가능할 정도로 수퍼 플라스틱이티티를 나타낸다.

나노 입자의 제조

나노 입자의 제조는 액상이거나 기상에서 이루어진다. 액상이나 기상에 관계없이 일단 분산된 전구체는 핵생성(nucleation) 및 성장(growth)과정을 거쳐 나노입자가 만들어진다. 이 전구체는 순수한 금속증기 일 수도 있고 유기 금속 화합물이거나 물에 녹는 금속 염일 수도 있다. 단일 성분 혹은 다성분계의 전구체 모두 적용 가능하다. 입자의 형태나 크기 등에 결정적 영향을 주는 것은 초기 핵생성 단계이다. 이 초기 핵생성 단계를 정확하게 조절하게 되면 나노 입자의 형상이나 크기 등을 조절할 수 있다. 예를 들어 서울대의 최만수 교수 연구실에서 개발한 방식대로 레이저를 핵생성 단계에 조사하게 되면 다양한 크기의 나노 입자 제조가 가능하다. 그밖에 핵생성 단계에 영향을 주

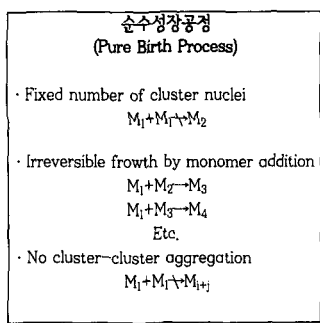
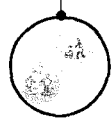


그림 1 순수성장공정

기 위해서 제 3의 금속 염을 첨가한다든가, 불꽃 주위에 전자 기장을 걸어 주는 방법도 행해지고 있다.

일단 핵생성 단계가 끝나면 충돌에 의해 입자가 성장하게 된다. 충돌은 입자와 입자 사이에 일어날 수도 있고, 입자와 전구체 사이에 일어날 수도 있다. 입자간의 충돌은 입자의 분포를 넓게 만드는 요인이 된다. 입자와 전구체 간의 충돌은 다른 그림과 같은 Pure Birth Process에 의해 진행되게 된다. 이 경우에는 이론적으로 입자 분산도가 입자의 평균 직경에 수렴하게 된다.

Pure Birth Process에서는 전구체간의 반응에 의해 입자가 생성되거나 성장되는 것이 아니고 기존에 생성된 핵의 표면에 전구체 분자가 충돌하고 반응함으로써 입자가 성장되는 메커니즘이다. 이러한 성장 방식은 액상 기상 모두 가능하지만 입자와 입자의 충돌이 현저한 시스템에서는 적용되지 않는다.

입자와 입자간의 충돌을 고려해서 Death-Birth Process에 의한 입자의 성장 Population Balance 식을 이용하여 해석할 수 있다. 이 식은 성장 방식에 관계없이 입자의 충돌에 의해 반응기 내에서 입자가 생성될 때 입자의 평균 크기와 입자의 크기 분포를 동시에 구할 수 있는 식이다. 그러나 이식을 정확하게 풀기에는 많은 계산시간을 필요로 하기 때문에 Sectional Method 등 다양한 방법들이 Flagan, Freidlander, Prasnitz 교수 그리고 국내에서는 김교선 교수 등에 의해 제안되거나 연구되고 있다.

나노 입자의 기상제조 : Aerosol Reaction Engineering

나노 입자를 기상에서 제조하는 이론적 기초는 Aerosol Reaction Engineering이라고 부른다. 화학적 반응 모델과 입자의 성장 모델 그리고 반응기 내에서 일어나는 전달 현상을 해석함으로써 반응기의 해석 및 설계를 목적으로 한다. 현재 Aerosol Reaction Engineering 기법을 이용하여 가장 상업적으로 성공한 나노입자의 기상 제조 방법은 불꽃을 이용한 분해법이다.(Flame Decomposition Process)

나노 입자의 기상 제조는 카본블랙의 제조가 그 시효이라고 볼 수 있다. 촛불이나 기름이 연소하면서 냉각된 벽면에 남겨놓는 카본블랙은 그 기본 입자의 크기가 수 나노에서 수 십 나노에 이른다. 국내에서도 동양 제철화학에서 카본블랙을 상업적으로 생산하고 있다. 연화 실리콘 혹은 염화티타늄을 불꽃에 의해 분해시키면 실리카와 타이타니아 나노입자가 생성되게 된다. 이 공정에서 나오는 나노입자는 모두 입자간의 응집에 의해 안정화되어 공기 중에서 다를 수 있도록 포장되어 판매 된다.

이에 반해 금속 나노 입자를 비롯한 비산화물 나노 입자의 대량생산 기술은 금속 산화물 기술에 비해 소규모이거나 실험실적 연구단계에 있는 것이 대부분이다. 특히 카본 블랙이나 실리카 티타니아 나노입자 제조 기술은 나노 기술이 각광을 받기 이전부터 상업적으로 생산되어왔으므로 특별히 나노 입자로서 주목을 받지 못했다. 오히려 나노 입자이기 때문에 포장 운송 등에 불리하므로 가급적이면 응집 등에 의해 입자의 크기를 크게 한 후 판매했다.

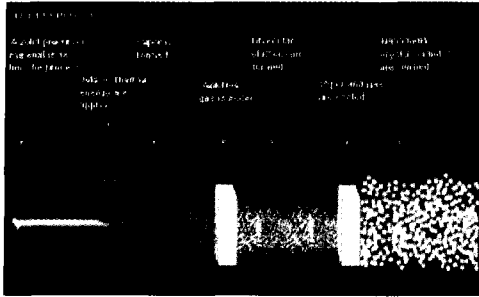


그림 2 Nanophase 회사에서 사용하는 금속증기 응축 공정의 기본 원리

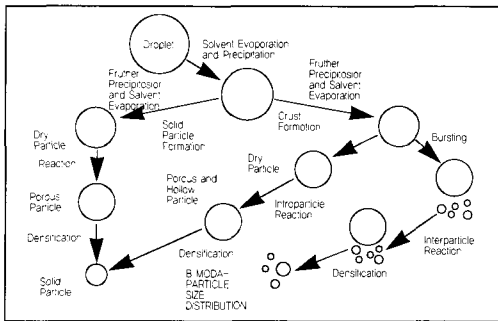


그림 3 일반적인 액적 분무 열분해법에 의한 입자의 생성 과정

금속 증기 응축법

나노입자의 독특한 물리적 화학적 성질을 인식하고 나노입자를 상업적으로 제조하기 시작한 것은 미국의 RPI(Rensselaer Polytechnic Institute)의 Reilly 교수가 세운 Nanophase라는 회사이다. 이 회사에서는 금속 증기를 응축시키는 방법을 통해서 좀더 정확하게 나노 입자 크기의 산화물 또는 금속 등을 제조하였다.

액적 분무 열분해 법은 주로 Pennsylvania State University의 G.L. Messing 교수 팀에 의해 많이 연구 되었고, Superior Micro Powder(SMP)라는 회사에 의해 상업화되었다. 액적을 분무해서 입자를 제조하는 기술 자체는 나노 기술이 각광을 받기 전부터 잘 알려진 기술이다. 그러나 입자의 크기를 수 나노에서 수십 나노의 크기로 제조할 수 있는 기술은 최근에 와서 가능해졌

다. 특히 화학연구원의 강윤찬 박사가 개발한 저압 분무열분해법(FEAG : Filter Expansion Aerosol Generator)은 액적의 폭발에 의해 나노입자를 제조할 수 있음을 증명한 좋은 예가 된다. 이 방법의 핵심은 핵생성의 가장 중요한 변수인 과포화도를 극대화함으로써 핵의 크기를 최소화 하고 이 핵들이 성장함과 동시에 분열되어 나노입자를 생성하는 것이다. 단점으로는 매우 제한된 전구체에 한해서 유효하다는 것이다.

Pratsinis와 Okuyama 교수 연구팀에 의해 이를 개선한 방법으로 염분조분무열분해법(Salt-Assisted Spray Pyrolysis)을 발표한 바 있다. 이 방법은 생성된 핵의 성장 및 소결을 NaCl 등의 염을 이용하여 방해함과 동시에 반응이 끝난 후 물에 의해 세척하면 쉽게 NaCl이 제거된다는 점을 이용한 기술이다. 액적 분무 열분해 법은 형광체, 배터리나 연료전지의 전극 등 다성분계 화합물에 소량의 물질을 도핑하는 경우에 매우 균일한 조성의 입자를 얻을 수 있는 장점이 있다. 그림 3은 일반적인 액적 분무 열분해법으로 제조 가능한 입자의 형상을 정리한 것이다.

레이저, 마이크로 웨이브, 플라즈마의 응용

전구체를 분해하는 열원으로서 전통적으로는 전기로를 사용하거나 수소불꽃 혹은 LPG불꽃을 사용하였다. 이 방법으로 핵 생성 단계를 조절하는 데 한계가 있다. 이를 극복하기 위하여 레이저나 마이크로 웨이브 플라즈마를 이용할 수 있다. 마이크로 웨이브를 이용하여 염화실리콘을 분해하고 이로부터 웨이퍼의 원료가 되는 폴리실리콘을 제조하는 공정은 화학연구원의 김희영 박사 팀에 의해 많은 연구가 진척되어 있고 파일럿 스케일의 테스트가 진행되고 있는 상황이다. 이러한 비전통적 가열방법의 장점은

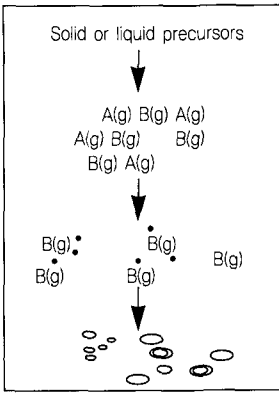
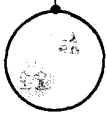


그림 4 분해 속도가 상이한 두 가지 전구체를 사용하여 나노입자를 코팅하는 공정

적은 부피의 반응물에 순간적으로 많은 에너지를 가할 수 있기 때문에 과포화도를 현저하게 증가시키고 핵생성 단계를 정확하게 조절할 수 있다는 점이다.

입자가 생성되게 된다. 이 방법은 나노입자를 코팅하는데 이용되는 방법이기도 하다.

A와 B가 균일하게 혼합된 입자를 생성하기 위해서는 다음 그림과 같이 분해 속도가 비슷한 유기 금속 화합물을 증발시켜 분해시키면 된다. 그러나 이렇게 분해 속도가 비슷한 전구체를 찾기는 쉽지 않다.

이러한 문제를 해결하는 한 가지 방법은 두 가지 금속이 모두 포함된 전구체를 사전에 합성하여 분해시키는 방법이다. 이 방법도 사전에 안정된 다성분계 전구체를 합성할 수 있는 경우에만 가능하다.

이러한 전구체의 합성이 어려울 경우에는 독립된 반응기에서 사전에 전구체를 분해시킨 후 제3의 반응기에서 분해된 전구체가 반응하여 다성분계 나노 입자를 제조할 수 있다.

전구체의 화학적 디자인에 의한 입자의 제조

기상에서의 입자 제조에 사용되는 출발 물질은 일반적으로 금속 증기 혹은 증기압이 높은 유기 금속 화합물이다. 단일 성분 나노입자의 경우에는 적절한 전구체를 선정하면 나노 입자의 제조가 그리 어렵지 않다. 그러나 다성분계 혹은 복합입자의 경우에는 간단하지 않다. 두 가지 서로 다른 전구체를 증발 응축 시키는 경우에는 입자의 혼합물이 생성될 수도 있지만, 그림 4와 같이 A라는 물질의 입자 위에 B라는 물질이 코팅 되어 복합

나노 입자의 응용

나노 입자의 응용은 이미 우리 생활 속에 깊숙이 침투해 있다. 예를 들어 화장품 속에 포함된 자외선 차단제의 자외선 차단 효과는 차단제 입자의 크기가 작을수록 차단 효과가 크다. 특히 인체에 더 해로운 단파장의 자외선 흡수 능력이 증대된다.

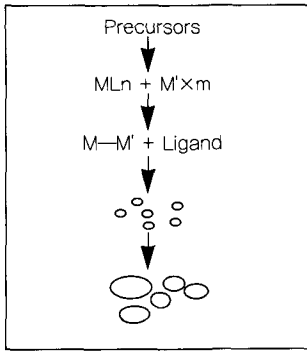


그림 5 두 가지 종류의 금속전구체를 이용하여 균일한 나노입자를 제조하는 공정

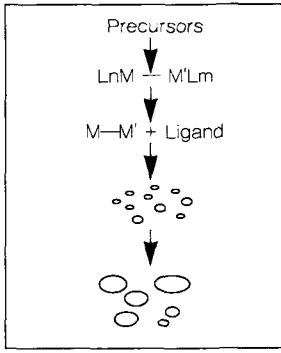


그림 6 다성분계 금속 전구체를 이용하여 균일한 다성분계 나노입자를 제조하는 공정

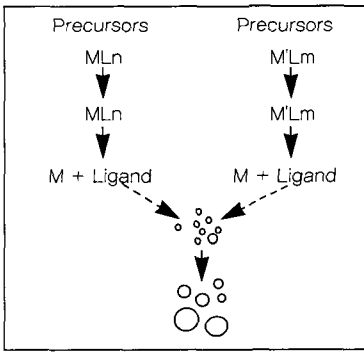


그림 7 분해 속도가 현저하게 다른 두 종류의 전구체를 이용하여 나노입자를 제조하는 공정

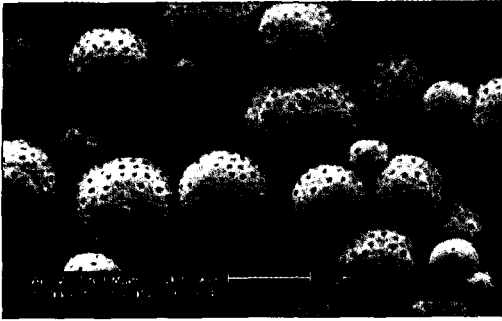


그림 8 나노미터 크기의 폴리스티렌 비드를 이용하여 제조한 티타니아 광촉매

그림 8은 나노미터 크기의 폴리스티렌 비드를 이용하여 분무 열분해 법에 의해 제조한 티타니아 입자이다. 이러한 나노 입자들은 광촉매 담지체 등에 사용될 수 있다.

나노미터 크기의 티타니아의 분말을 소결시키면 연성이 강해져서 공작기계로 가공이 가능한 세라믹을 만들 수 있음이 보고된 바 있다. 고분자에 나노 입자를 분산시키면 Toughness가 증가될 뿐 아니라 기계적 강도 또한 증가 하게 된다. 나노 입자를 표면에 코팅처리 한 후 산소 센서로 사용할 경우 일반적인 방법으로 제조된 센서보다 감도가 증가한다. 이것은 아직 실험실 단계의 연구이지만 향후 매우 전망이 좋은 나노 입자 응용 예가 될 것이다. 나노미터 구조를 가진 포토닉 크리스털을 자동차 표면에 코팅하면 보는 각도에 따라서 자동차의 색깔이 변하게 된다. 나노미터 크기의 산소가 함유된 입자를 디젤 기름에 혼합하여 주입하면 미 연소된 오염물질을 분해 할 수 있다.

나노 입자의 기상 제조에 있어서 중요한 문제들

나노 입자의 대량제조

단성분계 나노 입자의 경우, 카본 블랙, 실리카, 티타니아 나노 입자의 제조 공정을

제외하고는 나노 입자의 기상 합성법은 액상 합성법에 비해서 생산성이 낮다. 이를 극복하기 위해서는 일차적으로 액상 제조가 어려운 다성분계 나노입자 등의 경우에 기상 합성법을 응용해볼 수 있다. 특히 산화물 나노 입자보다 금속 및 비산화물 나노 입자의 제조에 기상 합성법을 응용하는 것이 경제성 측면에서 유리할 것이다.

나노 입자의 분산

현재로서는 나노 입자를 응집이 없는 상태로 제조하는 방법이 많지 않다. 기상에서 응집은 되지 않더라도 집진기나 집진 필터를 사용하여 생산된 입자들은 Necking이 일어나므로 계면 활성제 등으로 다시 분산 시켜야 하는 어려움이 있다. 응집을 방지 하는 다양한 기술의 개발이 필요하다.

나노 입자를 이용한 나노 구조체 합성 및 기능성 부여

나노 입자는 본질적으로 매우 불안정하므로 안정된 상태로 분산 시키거나 표면에 필름형태로 제조하여야 한다. 나노 입자의 필름이 물리적 화학적인 기능성을 갖도록 2차원적 나노 구조체를 만들고 이 구조체에 물리적 화학적 기능성을 부여하는 것은 매우 중요하다. 최근에 KAIST의 양승만 교수 연구실에서 개발된 디스플레이용 포토닉크리스털은 좋은 예가 될 수 있다.

다양한 형태의 나노 입자 제조

별 모양 혹은 막대 모양의 나노입자를 제조하는 것은 나노구조체에 기능성을 부여하는데 매우 중요하다. 서울대의 현택환 교수, 연세대의 천진우 교수 연구실에서 제조된 다양한 형태의 나노 입자를 기상에서도 제조 할 수 있도록 하는 기술이 필요하다.