

최근 금속나노분말의 응용

이광민 · 박성태

전남대학교 공과대학 신소재공학부

1. 서 론

2000년 1월 캘리포니아 공과대학에서 미국 클린턴 전 대통령은 나노테크놀로지를 국가 경제 및 안보를 위한 최우선 전략과제로 NNI(National Nanotechnology Initiative)¹⁾를 책정한 뒤, 일본에 이어 우리나라에서도 나노기술의 중요성에 대해서 더욱 인식하게 되었다. 1 나노미터(nm)의 단위는 10^{-9} 즉 10억분의 1미터(머리카락 굵기의 십만분의 1)를 말하며 이는 지구를 골프공 만하게 축소시켜 놓은 크기에 해당한다. 1 나노미터 안에는 약 3-5개 정도의 원자들이 들어갈 수 있는 정도이다. 결국은 나노과학기술이란 분자, 원자, 나노입자, 나노튜브 등의 나노미터 크기의 매체를 구성 유닛으로 한 나노구조체의 제어 기술을 말한다. 나노분석, 나노제어, 나노합성의 전 과정이 나노미터 크기 수준(≤ 100 nm)에서 제어되는 나노기술을 그 역할에 따라 세분화하여 분류해 보면 나노재료, 나노소자, 나노공정, 나노시스템으로 구분할 수 있다.

나노재료에 속하는 나노분말의 제조방법^{2,3)}으로는 크게 물리적, 화학적 방법으로 구분해 볼 수 있다. 물리적 방법으로는 기계적 합금화(mechanical alloying), IGC(inert gas condensation), Laser Ablation 등의 합성 방법이 있으며, 화학적 합성 방법 중 고상 반응법으로는 고에너지 반응분쇄, 액상반응법으로는 공침법, 수열법 또는 sol-gel법, 그리고 기상반응법으로는 Microwave Plasma법, 에어로졸법, 연소합성법 또는 화염합성법 등의 예를 들 수 있다. 최근에는 기계화학적 방법(mechanochemical method)으로 금속염화물로부터 나노입자를 제조하는 방법도 많이 이용되고 있다. 하지만 본격적인 응용단계를 위해서는 이러한 모든 나노입자 합성 방법들이 대량생산 등의 경제성을 갖추어야 하리라 생각된다. 나노입자의 응용으로는 분산, 코팅을 위한 나노입자, 잉크젯 재료, 나노입자

페이스트, CMP(Chemical Mechanical Planarization) 용 슬러리, 정보기억재료용, 광촉매용으로 구분되어지고, 높은 비표면적의 특성을 이용한 재료로는 촉매, 흡탈착재료, 가스센서, 천연가스 저장재료, 리튬이온 전지용 부극재 등이 있다. 또한 나노입자의 양자효과를 이용한 경우에는 나노입자의 발광, 단전자 소자, Resist 재료 등이 있다. 현재까지 개발되어 응용되고 있는 나노분말은 거의 모두가 Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 또는 ITO(Sn doped In_2O_3) 등의 산화물 나노입자가 주류를 이루고 있어 이에 대한 기술적 리부나 기술 전망 등은 국내에서도 일부 발표^{2,4)}되었지만 금속 나노분말의 응용에 대해서는 아직 많이 알려져 있지 않다. 한국기계연구원에서 초미립 초경재료, W/Cu 재료, Fe/Co계 자성재료와 한국원자력연구소의 전기폭발법에 의한 금속나노분말의 제조에 대한 연구결과, 그리고 촉매용 금속나노분말들이 일부 발표되고 있을 뿐이다. 따라서 본 고에서는 일부 산업체 및 연구실에서 개발되고 있는 기능성을 지닌 금속나노분말의 제조 및 그 응용 현황에 대하여 기술하고자 한다.

2. 전자 Device용 Ni 나노분말⁶⁾

일본 Sumitomo 전기(주)는 2001년 11월 고성능화, 고기능화 전자 디바이스에 이용되는 Ni 나노분말과 그 제조기술 개발에 대해 발표하였다. 종래보다 금속 미분말은 전도성이 높은 성질을 이용해서 전도 페이스트 등에 넓게 사용되고 있다. 그러나 금속 미분말은 구상분말을 분쇄기에서 박편상으로 변형시켜 제조하고 있어서 각 분말들의 변형이 크며, 크기도 일정치 않다. 그 때문에 도전 sheet 등에 응용된 경우는 필요한 도전특성을 내기 위해서는 금속분말의 충전량을 많이 하던지, 은처럼 고가의 분말을 사용해야 하는 큰 문제점이 있었고, 원하는 크기보다 작은 입경을 갖는 금속 미분말이 얻어져 왔다.

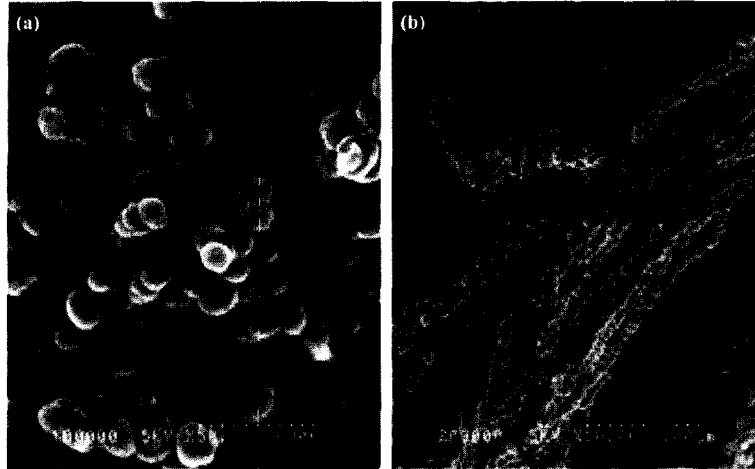


Fig. 1. SEM morphology of Ni nanopowders: (a) spherical shape and (b) chain shape.

따라서 이러한 문제점 해결을 위한 연구를 한 결과, 구상, 판상, 쇠상(사슬모양)의 금속나노분말을 제조하게 되었고 그 제조법을 확립하였다. 이와 같은 금속나노분말은 전자기기에 이용되는 적층 세라믹 콘덴서(MLC), 인쇄기술용 도전 페이스트에 이용되고, submicron 선폭을 갖는 전기회로를 형성시키는 나노인프린팅 등으로 응용이 기대된다. 또 수십 나노미터 크기의 Ni 분말제조기술을 개발하고, 사슬모양의 분말을 안정하게 제조하는데 성공하였다. 그림 1은 Sumitomo사에서 개발된 Ni 진구형 나노분말(a)와 쇠상분말(b)의 형태와 크기를 나타내고 있다.

Ni 등의 자성금속이 수십 나노미터 수준의 나노사이클로 될 경우 입자 하나하나가 자석으로 기능을 하기 때문에 분말을 사슬모양으로 형성할 수 있다. 또 그 사슬모양의 분말을 도전 페이스트로 사용할 경우 기존 분말을 사용한 경우와 비교해 보면 1/8 정도의 낮은 저항을 실현할 수 있고, 같은 저항률의 페이스트나 sheet를 형성하는 경우 분말의 적용량은 종래의 절반 이하로 할 수 있다. 또한 페이스트나 sheet 상으로 하는 경우 특정방향으로 사슬모양의 나노분말을 정렬시킬 수 있어서 특정방향의 전기전도도나 열전도율을 향상시킬 수 있다. 이번에 개발된 균일한 형상의 분말들은 금속나노분말을 수용액으로부터 직접 일정한 형상으로 석출시키는데 성공한 것으로서, 변형이 적은 이상적인 금속나노분말의 제조가 가능하게 되었다. 또한 99.9% 이상의 고순도의 분말제조가 가능하며, 불순물이 필요한 경우에는 첨가할 수도 있다.

이와 같은 Ni 금속나노분말을 시작으로 Cu, Pd, Co, Pt, Zn, Ag 등의 순금속 혹은 합금형태로 각각의 금속나노분말의 개발에 성공하였으며, 응용제품으로는 도전 페이스트, 이방성 도전 sheet 등의 부품에 한시적으로 적용할 예정이다.

3. Bio-conjugate용 Au 나노입자

Au cluster가 생체분자와 결합하여 세포생물학적 연구에 사용되기 시작한 것은 비교적 최근의 일이다. 금년에는 분자생물학 연구에 가장 기본이 되는 DNA를 조작하는데 gold tool이라 할 수 있는 PCR (polymerase chain reaction)기법을 대신할 수 있는 새로운 기술이 나왔는데 gold cluster가 생체분자에 불활성적이고 silver enhancement로 크기가 커져 신호(signal)를 얼마든지 극대화할 수 있다는 특성을 이용한 것이었다⁷⁾. 현재 Nanogold는 미국의 Nanoprobe사가 독점하고 있으며 1.4 nm 크기의 Au₆₇ 구조를 공개하고 있지 않다. 그리고 기존의 colloidal gold를 이용하여 면역세포화학법 연구를 수행했던 연구자들은 최근에는 거의 Nanogold로 대체하여 쓰고 있다. 물론 이 회사가 응용 데이터로서 제공하는 전자현미경사진들은 기존의 논문에서 나온 것들을 인용하는 식이어서 세포 미세구조보존도의 정도는 각양각색이며 결국 동일한 Nanogold를 사용하지만 면역세포화학법의 완성도는 각기 다르다고 할 수 있다.

화학적 방법으로 합성되는 Nanogold (Au₆₇)의 크

기가 1.4 nm로서 세포 내 투과될 수 있는 입체 크기를 나타내는가 하는 점에 대해서는 아직 구체적인 기준이 없다. 즉 화학적인 방법 혹은 재료공학적 방법에 따라 제조되는 나노입자의 크기, 형상, 입도분포, 표면결합, 응집성, 화학 반응성 등이 nanogold cluster conjugate의 역할에 미치는 영향은 매우 중요하다. 또한 입자크기에 따른 silver enhancement의 공정 조건 또한 나노입자 크기에 매우 의존적일 것으로 생각된다. 재료공학적 방법으로 만들어지는 Nanogold는 세포 분자의 특이적 결합을 위해 기존 사용되고 있는 Nanogold (Au₆₇)보다 화학적 처리에 의한 그 결합성 향상을 기대해 볼 수 있다. 즉 5 nm 크기 이하로 만들어지는 nanogold의 표면개질을 통한 새로운 ligand의 개발을 통하여 nanogold cluster conjugate의 성능을 향상시킬 수 있다. 그림 2는 IGC에 의한 증발-응축 방법으로 제조된 초기 Au 금속나노입자의 형상 및 크기를 나타내었다⁸⁾. 그림 2의 (a)는 챔버 내 압력이 1 torr, (b)는 챔버 압력이 2 torr일 때이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 비교적 구형의 Au 나노입자를 나타내고 있으며 챔버 동작 압력에 따라 (a)의 경우 입자크기는 약 1~2 nm, (b)의 경우는 10~20 nm의 크기에 달하였다. 이처럼 초기 Au 나노입자의 Bio-conjugate용 면역화학의 가능성을 지니기 위해서는 MUA (mercaptoundecanoic acid) 피복과 같은 추가 표면처리가 필요하다.

4. 정보·기억재료용 Fe·Co 나노분말⁹⁾

최근 high band화한 자기기록기의 동향으로 볼

때 자기기록매체는 높고 밀도기록, 고 S/N화, 높은 주행 신뢰성과 내구성의 특성을 중시하게 되었다. 고성능 자기기록매체에는 도포형과 박막형의 2종류가 있으며 그 성능향상은 기본적으로 그 자성재료의 개발에 크게 의존하게 된다. 여기서는 주로 도포형 자기기록매체에 이용되는 나노미터 사이즈의 초미세 자성분말에 대해서만 논하기로 한다. 도포형 자기기록매체에는 강자성 단결정 CrO₂ 분말이나 육자관상 Ba-ferrite(BaFe₁₂O₁₉) 분말이 한 때 주목받았으나 현재는 자기특성, 안전성, 비용 면 등으로부터 철계 침상 자성분말만이 이용되고 있다. 자성 산화철로는 비교적 안정한 황갈색의 γ-magnetite(Fe₃O₃)와 산화하기 쉬운 흑색의 magnetite(Fe₃O₄)가 있다. 그러나 고밀도 기록을 높이기 위해서는 지금까지의 산화물계 자성분말로는 한계가 있어서 본질적으로 강자성체의 Fe 혹은 Fe(Co,Ni)계의 높은 포화자화값과 보자력을 이용한 금속 나노 자성분말이 이용된다. 이와 같은 나노금속 자성분말의 제조방법에는 금속염을 수용액 중에서 환원시키는 방법과 저압 불활성가스 중에서 자성금속을 증발시켜 응축시키는 저진공증착법 등이 있으나 생산성, 비용 등을 고려하여 현재는 침상 산화철을 수소분위기 중에서 환원시키는 산화철 환원법이 이용되고 있다. 금속 나노 자성분말은 본질적으로 산화, 발화, 자기특성의 열화 등의 성질 변화 때문에 통상적으로는 표면에 수 nm 크기 이하의 산화막 혹은 특수처리막 등을 형성시켜 안정화시킨다. 또 Co가 존재하면 산화안정성과 포화자화값이 향상된다. 앞으로 자기에너지가 보다 큰 자성재료의 필요성이 요구되지만 현재의 관점으로 보면 도포형이나 박막

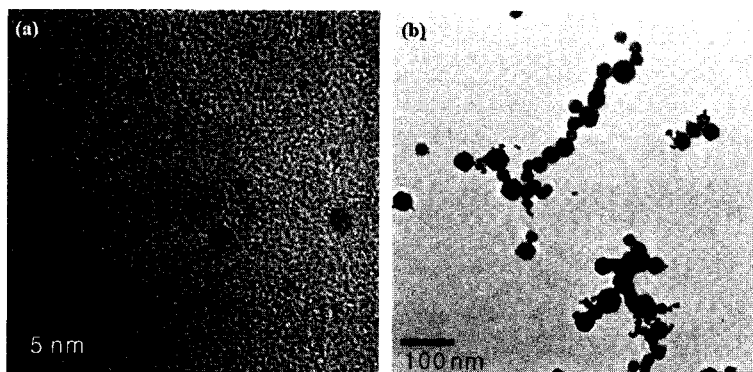


Fig. 2. TEM morphology of gold nanoparticles produced by IGC with different operating pressure : (a) 1 torr and (b) 2 torr.

형 혹은 금속계 촉매형 모두 어떤 큰 장점을 나타내지는 못한다. 따라서 현재 아직은 도포형으로 산화철 계가 주류를 이루고 있지만 조만간 금속계의 나노 자 성분말이 주류가 되리라 예상된다.

5. 로켓 추진제의 Al 나노분말¹⁰⁾

영국 Tetronics사에서 제조되는 나노분말들은 plasma torch나 twin torch 공정에 의해 제조되고 있다. 이중 Al 나노분말은 고순도이며 2 kg/hr의 대량생산이 가능하다. 금속 Al 나노분말의 용도로는 전통적인 마이크론 크기의 Al 분말에 비해 고순도, 구형, 좁은 입자분포의 특성을 갖고, 로켓추진제나 폭발물의 연료로 쓰인다. 이는 나노사이즈 분말의 입자 크기 때문에 연소속도가 약 105배 정도 빠르다. 또한 로켓 추진제 등의 작업연료의 초급팽창을 가져와 시스템 성능을 현저하게 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

6. 결 론

본 고에서 "금속나노분말"에 대하여 기술한 바와 같이 나노분말은 다방면으로 그 응용 활용성을 갖고 있어서 경제성과 대량생산 능력을 갖춘 다양한 금속 나노분말의 개발법이 필요하다. 또한 현재까지 금속 나노분말의 생산기술과 활용기술의 한계를 잘 인식

하고 이 분야에 보다 많은 관심이 필요한 실정이다. 오히려 CMP용 Al_2O_3 , 광촉매용 TiO_2 등의 산화물 나노분말들에 대해서는 많은 연구가 진행되어 왔을 뿐 아니라 일부 실제 산업에 응용되고 있다. 따라서 금속나노분말에 관한 국내 나노분말 산업기반의 육성과 대학 및 연구소의 연구 능력을 향상시키기 위해서는 보다 많은 전문가들의 학제간, 산학간 연구개발의 필요성이 강조된다.

참고문헌

1. M. C. Roco: AAAS Report XXVI, Washinton, D.C., (2002) 225.
2. 박종구, 안재평: 한국분말야금학회지, 9 (2002) 1.
3. 김병기, 최철진: 재료마당, 13 (2000) 26.
4. 김병기, 최철진, 하국현, 홍성현, 김용진: 한국분말야금학회지, 7 (2000) 171.
5. H. Gleiter: Progress in Materials Science, 33 (1989) 223.
6. 住友電氣工業(株) News Release, 2001. 11.
7. So-Jung Park, T.Andrew Taton, Chad A.Mirkin: Science, 295 (2002) 1503.
8. 박성태, 이광민: 대한금속재료 2002년도 추계학술대회 개요집, 152.
9. M. Koizumi, Y. Sakka, K Chujo and K Niihara: Advanced Technology of Nano-materials, CMC, Tokyo, (2001) 58.
10. <http://www.tetronics.com/nanopowders1.html>