

| 확대경 |

나노소재와 플라즈마

김성인

나노소재의 정의

나노소재는 크게 top-down과 bottom-up, 두 가지로 분류가 된다. top-down이란 큰 크기에서 나노 크기로 만드는 것이고 bottom-up이란 원자 혹은 분자 상태에서 나노크기로 만드는 것이다. 그동안 나노기술은 주로 반도체 분야에서 10 nm 공정 등을 이야기하며 top-down으로 플라즈마 공정이 핵심기술로 사용되어져 왔다. 이 경우 나노소재라기 보다는 나노소자로 부르는 것이 정확하다.

일반적으로 나노소재라 함은 단위입자에서 최소한 1 dimension의 크기가 100 nm 미만의 소재를 얘기한다. 즉, 직경이 100 nm 미만의 구상입자는 물론 나노소재라고 하지만, 2차원적인 그래핀 엄밀하게 얘기하면 얇은 그래파이트 즉, 면적은 10-100 um 정도의 길이를 갖지만, 두께가 10-20 nm 정도가 되는 2차원구조의 그래핀 flake 또한 나노소재라고 한다.

나노소재 오히려 나노분말이라고 하여야 더 정확히 이해가 되겠지만 용액에 colloid 형태로 되어 있는 소재도 있으므로 나노소재로 총칭을 하는 것이 좋을 것이다.

나노소재의 특징

과연 나노소재는 어떠한 특이성을 갖는 것인가? 잘 아시다시피 원자, 분자가 모여서 bulk 물질을 이루는 데,

원자 분자 상태의 물성과 bulk 상태의 물성은 물리적, 기계적, 화학적으로 완전히 다르다. 즉, 원자나 분자간의 결합의 형태가 bulk에서 모아져서 물질의 성질을 나타내기 때문이다. 그러면 bulk 형태의 물질을 잘게 나누어서 원자와 분자가 100 개 미만인 즉, 30 nm 정도, 혹은 10개 즉, 3nm 정도일 때 그 나노입자의 성질이 bulk 상태, 즉, 10 um 이상의 크기의 입자와 기계적, 화학적 특성이 다른 것인가? 나노입자의 경우 기계적 성질을 단위 입자 상태로 측정하기는 어려우나, 일반적으로 10 nm 이하가 되면 전기화학적으로 다른 성질을 나타내는 경우도 많이 있다. 하지만 일반적으로 100 nm 정도의 크기에서는 bulk의 성질을 가지고 있는 것이 대부분의 경우이다. 해서 나노소재도 활용도 차원에서 분류를 하면 bulk와 전기화학적으로 다른 성능을 나타내는 상태의 입자(disrupted nano materials)와 bulk의 성질을 유지하는 입자(coherent nano materials)로 분류하는 것이 좋다고 본 저자는 생각 한다.

- Disrupted Nano Materials: 모든 물질이 물론 bulk 단계에서 원자 분자 단계까지 분해하다 보면 분명히 bulk의 성질을 잃는 disrupted한 순간이 있다, 하지만 나노단계에서 특별한 다른 성질을 나타내는 경우의 가장 대표적인 예는 Quantum Dot (QD, 양자점) 이라고 할 수 있다. QD는 10 nm 미만의 크기에서 bulk에서는 볼 수 없었던 강한 photo-



<저자 약력>

김성인 박사는 1989년 미국 Stevens Institute of technology (Hoboken, NJ)에서 응용물리학 박사학위를 받았으며, 동 대학 교수를 거쳐, 1996년부터는 Plasmion, LED folio 등의 벤처사업을 창업하여 경영하여 왔고, 2010년 광운대학교 전자물리학과 교수, 2012년부터 현 (재)철원플라즈마산업기술연구원 원장으로 재직 중이다. (skim@cpri.re.kr)

luminescence 현상이 나타나서 현재 자연색을 주는 TV의 color filter 등에 활용이 되고 있다. 그 외에 그래핀도 중요한 예로 볼 수 있다.

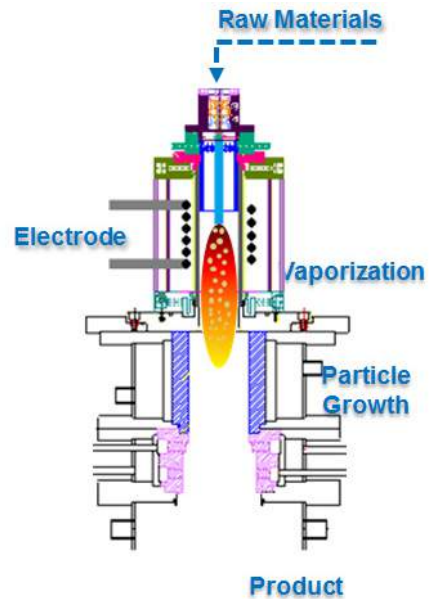
- Coherent Nano Materials: 나노크기에서 bulk에서 볼 수 없던 특별한 성능을 내지 않는 경우에 있어서도, 나노소재는 유용하게 쓰일 수 있다. 일단 입자가 3면체라고 가정하여 변이 1/10로 쪼개면 표면적은 10배가 증가한다. 즉, 10 um 변을 가진 육면체가 변이 10 nm로 된다면 1,000 배의 표면적을 가지게 된다. 결국 같은 물성을 가졌다 하더라도 만일 촉매로 사용된다면 10 nm의 입자는 10 um 입자보다 같은 무게를 사용했을 경우 1,000배의 반응성을 가지게 된다. 그 외에도 나노입자는 크기가 작아서 복합소재를 만들었을 때 매질과의 혼합능력이 우수하기는 하나 나노입자를 분산시키는 것이 관건이다.

나노소재의 제조법

나노소재를 만드는 방법은 top down 방법으로는 가장 알기 쉬운 분쇄 방법이 있으나, 기계적 분쇄로는 나노크기로 입자로 만들기는 쉽지 않다. 나노입자는 주로 습식 공법을 이용하여 제조 하여 왔다. 가장 대표적인 예는 역시 QD 제조 방법으로 가장 많이 사용되는 CuSe/ZnS 코어셸구조로 코어로 CdSe 나노입자 합성은 CdO 전구체를 유기용매(Oleic acid, 1-Octadecene)와 함께 넣은 후, 진공을 잡고 질소기체로 채운 다음 30분간 150도에서 교반한 후, 두 번째로 Se 전구체를 300도 높은 온도로 가열된 Cd 전구체에 주입하여 30분간 반응시켜 CdSe 코어 양자점 나노입자를 합성한다. 그리고 양자효율을 높이고 나노입자의 표면개질을 하기 위해 고온에서 합성된 CdSe 양자점 코어셸 물질로 쓰여진 ZnS를 주입하여 코어셸 구조의 CdSe/ZnS 양자점 나노입자를 합성하고 마지막으로 합성된 CdSe/ZnS 양자점을 상온으로 냉각시키고, Pure한 양자점을 얻기 위해 톨루엔과 메탄올을 혼합하여 원심분리를 통해 CdSe/ZnS 양자점 코어셸 구조를 얻는다.

플라즈마 나노소재 제조법

플라즈마를 이용한 나노소재 제조 방법은 [그림 1]과 같이 약 10,000도에 이르는 높은 온도의 플라즈마에 1-100



[Fig. 1] RF 열플라즈마 장치의 개념도

um 크기의 원료입자를 투입하면 높은 온도에 의해 완전히 원자 상태로 기화 되었다가 다시 냉각이 되면서 기화되었던 원자들이 나노입자로 nucleation 되는 공정으로 하늘의 구름에서 비가 만들어지는 현상과 같은 원리이다. 일단 기존의 습식 공법에 비해 높은 온도의 기화에 의해 일어 나므로 즉, 화학반응을 통한 나노입자 제조가 아니므로 근본적으로 모든 물질을 나노소재화 할 수 있다. 특히 태양전지 소재로 많이 활용이 되는 CGIS (CdGa₂In₃S₈)과 같은 4원계 화합물도 열역학적으로 안정한 화합물일 경우 플라즈마 법으로 제조 되어 질 수 있다.

이러한 열플라즈마 장치는 RF induction 방식을 이용한 방법과 DC plasma를 이용한 방법으로 크게 분류가 되는데, DC plasma 공법은 전극이 플라즈마와 접하여 있고 높은 온도로 인한 전극의 기화로 불순물이 함유 될 수 있다. 주로 RF 열플라즈마 공법이 많이 사용되고 있으며, Canada의 Tekna사가 (www.tekna.com) 세계적으로 상급 열 플라즈마 장비를 상용화 하였고 일본의 Jeol사도 상용화를 하였다. 국내에서는 (재)철원플라즈마산업기술연구원(CPRI)이 상용화에 성공하였다.

특히 CPRI는 일반적인 나노소재 보다는 그래파이트에 나노메탈이 용착되어 있는 나노 하이브리드 소재의 원천 공정을 특허 다양한 소재로 활용 되고 있다. [그림 2]는 나노메탈 하이브리드 소재를 만드는 원리를 설명한 것인

데, 2 개의 투입구 (injection tube)를 이용하여 메탈 원료는 상단에서 투입하여 10,000도 이상에 노출이 되어 완전히 기화가 되게하고, 그래파이트는 하단의 저온 층에서 투입이 되어 표면만 melting 이 되는 조건으로 2 재료가 투입이 되면 기화된 메탈이 용융상태의 표면을 갖는 그래파이트 위에서 nucleation을 하게 된다. 이 경우 [그림3]과 같이 그래파이트가 diffusion 되어 코어셸 형태를 나타내기도 한다.

나노소재의 활용도

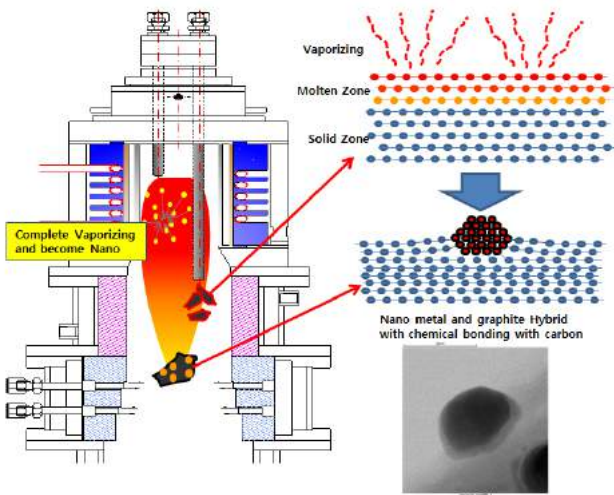
나노소재는 다양한 활용도가 있지만 본 기고문에서는 위에서 소개한 나노융합체의 몇가지 응용성만 언급하고자 한다.

요즘 스마트폰이나 전기자동차에서 대용량 이차전지에 대한 수요가 폭발적으로 증가 하고 있는데, 현재 이차전지의 용량의 bottle neck은 음극제라고 할 수 있다. 현재까지 음극제는 표면적이 넓은 흑연을 활용하여 왔는데, 탄소 6 개가 Li을 1 개 수용할 수 있고, Si은 1 개가 4.4개의 Li을 수용할 수 있어서 Si이 탄소보다 26배 이상의 Li 수용 능력이 있다. 하여 나노-Si을 음극제에 활용하려는 많은 노력이 되고 있는데, 기존의 음극제인 흑연을 크게 변화 시키지 않고 나노-Si이 흑연에 용착되어 있는 구조는 기계적 구조나 전기적으로 가장 이상적인 구조라고 할 수 있다.

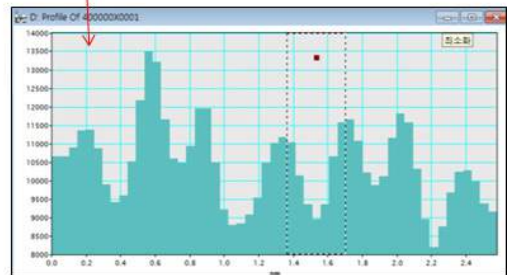
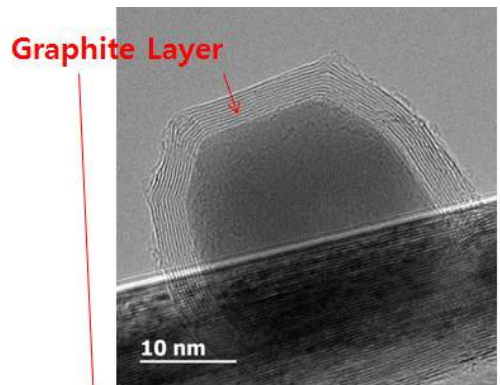
활성탄은 기공, 즉, 표면적이 많은 탄소로 일반적으로 담배필터에 사용되고 있는데, 특수 오염제거용 활성탄 즉, 방독면 이나 폐기물 처리 시설에서는 활성탄에 촉매제로 나노-메탈이 붙어있는 구조를 많이 사용한다. 이러한 나노-메탈 활성탄도 플라즈마 기법을 사용하면 손쉽게 생산 할 수 있다.

그래파이트는 카본 fiber, 판상흑연, CNT, 혹은 그래핀 flake 등의 형태로 전기전도나 열전도용 고분자 복합소재에 많이 활용되고 있다. 이러한 고분자 복합소재의 경우 나노-메탈이 용착되어 있는 그래파이트를 사용하면 열/전기 전도도의 증가는 물론이고 EMI 차폐효과도 증대시킬 수 있다. 또한 나노-메탈이 고분자와의 분산, 즉, compounding 에도 아주 좋은 효과를 주고 있는 것으로 나타났다.

향후의 소재 산업은 나노소재에 기반을 둔다고 볼 수 있고, 특히 융합 하이브리드 소재가 새로운 소재로써 활용이 될 것으로 보인다. 플라즈마 공법은 이러한 융합소재를 양산으로 제조하는데 적합하고, 특히 친 환경적이어서 향후 융합소재 산업에 중요한 tool이 될 것으로 기대한다.



[Fig. 2] 나노-메탈 나노융합체 형성 도식도



[Fig. 3] 코어셸 형태의 나노-메탈 그래파이트 융합체