

총 설

기상 공정에 의한 나노 미립자 제조

김동주 · 김교선[†]

강원대학교 화학공학과
200-701 강원도 춘천시 효자2동 192-1
(2007년 8월 7일 접수, 2007년 9월 12일 채택)

Preparation of Nanoparticles by Gas Phase Processes

Dong-Joo Kim and Kyo-Seon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 192-1 Hyoja 2-dong, Chuncheon, Kangwon 200-701, Korea
(Received 7 August 2007; accepted 12 September 2007)

요 약

나노 미립자는 부피대비 높은 표면적을 가지고 있기 때문에 벌크 상태에서는 볼 수 없는 여러 흥미로운 성질들을 가지고 있다. 나노 미립자들은 나노 구조체 재료, 산업용 재료 혹은 촉매 재료 등을 제조하는데 사용될 수 있다. 기상 공정에 의해 높은 단분산성을 갖는 다양한 크기의 나노 미립자를 제조할 수 있으며 제조된 미립자는 각종 첨단 기능성 재료의 원료로 이용될 수 있다. 본고에서는 기상공정을 통하여 나노 미립자 제조에 이용되는 에어로솔 반응기들을 소개하였으며 각 반응기의 특성을 분석하였고 기상 공정에 의한 미립자 제조에 관련된 최근 흥미 있는 연구들을 소개 하도록 하였다.

Abstract – The nanoparticles have several interesting properties which cannot be shown in their bulk materials because of their high ratio of surface area to volume. They can be used to manufacture the nanostructured materials, the industrial materials, or the catalyst materials etc.. We can prepare nanoparticles of various sizes with high degree of monodispersity by gas phase processes and those particles can be used as raw materials for various advanced functional materials. In this paper, we introduced the aerosol reactors to synthesize nanoparticles by gas phase processes and also analyzed several features of those aerosol reactors and tried to introduce the recent interesting studies on nanoparticle synthesis by gas phase processes.

Key words: Nanoparticles, Aerosol Reactors, Nanotechnology, Generation and Growth of Particles, Aerosol Dynamics

1. 서 론

미립자 혹은 미립자 기술은 많은 산업 공정에서 최종 생산물 제조에 중요한 위치를 차지하고 있다. 특히, Dupont, Dow, ICI와 같은 주요 산업체의 생산품의 80% 정도가 미립자이거나 미립자 기술을 응용하여 만들어진 생산품으로 알려져 있다[1]. 미립자의 크기는 수 nm에서부터 수 cm에 이를 수 있는 아주 넓은 크기 분야를 포함하고 있으며 따라서 크기 범위에 따른 다양한 물성 및 특성을 지니고 있다. 이러한 미립자는 반응 조건에 따라 비정질(amorphous) 혹은 결정질(crystalline)이 되기도 하며 미립자의 형태, 성질, 크기, 입경분포 등은 여러 요인들로 결정되어 진다. 미립자는 기체, 액체, 고체 등으로 둘러싸여 있어서 각각의 성분에 따라 전혀 다른 성질과 움직임을 나타낼 수 있다[2, 3].

최근에는 전 세계적으로 NT 기술이 각광을 받고 있으며 모든 하

이테크 기술 중에서 신소재의 Fine 화(정밀화, 미세화)가 핵심기술로써 주목을 받고 있다. 미세화 기술에 의해 고체입자의 미세화가 계속 진전되어 최근에는 분자 레벨에까지 미세화가 접근하고 있다. 나노 미립자는 1~100 nm 크기를 갖는 미립자로서 벌크 상태에서는 다른 광전기적, 자기적, 물리적, 화학적으로 흥미로운 성질을 가지고 있다. 나노 미립자의 성질을 응용한 예에는 초소성 세라믹이나 고강도, 고인성, 나노 세라믹과 같은 구조재료 외에도, 미세한 결정을 갖는 자성재료(초상자성 센서 및 자성유체 등)나 표면적의 극대화를 이용한 광촉매, 연료전지 및 가스센서와 같은 기능재료 및 약물 전달을 위한 기능재료 등이 있다. 나노 미립자는 기존의 마이크로 크기의 다결정 재료와 비교해 새롭고, 또한 탁월한 재료성질을 갖고 있어 21세기를 선도하는 첨단재료과학의 연구 분야로서 나노 미립자의 제조 및 응용에 관한 연구가 관심을 모으고 있다[4-7].

최근에 나노 미립자를 재료분야에 응용하기 위해 나노 미립자를 고순도, 무응집 결정상을 갖고 상대표준편차가 10% 보다 작은 단분산 입자 크기 분포를 갖도록 제조하는 것이 중요하다. 미립자 제

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kkyoseon@kangwon.ac.kr

조 공정에는 출발상의 종류에 따라 고상, 액상, 기상합성법 등이 있으며 재료분야에 응용할 나노 미립자 제조를 위해서는 기상합성법이 가장 이상적인 최적의 공정으로 부각되고 있다. 기상합성 공정은 고상법, 액상법에 비해 (1) 생성조건에 따라 입자 크기 분포가 좁은 입자를 쉽게 제조할 수 있으며, (2) 반응물들의 농도가 낮으므로 입자 응집을 적게 할 수 있고, (3) 개입되는 화학물질의 수가 적어 화학반응이 간단하며, (4) 공정이 간단하여 범용성이 있고, (5) 분위기의 조절이 쉬우며, (6) 산화물 이외의 연기 힘든 질화물, 탄화물, 붕화물, 금속 등의 비산화물을 얻을 수 있고, (7) 휘발성 원료는 정제가 용이하므로 고순도의 생성물을 얻을 수 있으며, (8) 화학적 균질성을 갖는 다성분계 미립자 제조가 가능하고, (9) 비공성 또는 다공성 미립자를 클러스터 크기로부터 5 μm 의 크기범위까지 생산할 수 있으며 (10) 단위 무게당 표면적이 넓은 미립자를 생산할 수 있고 (11) 고온 공정이 많아 추가로 소성이 불필요한 특징 등을 가지고 있다[2, 3, 5-8].

기상공정에 의한 미립자 제조방법 중에는 물리적 공정에 의해 기체 반응물이 분말로 직접 변환되거나(예, 초임계 추출, 이온화 클러스터 비임, 응축기 등) 기체 반응물이 화학반응에 의해 미립자를 형성하거나(예, 화염반응기, 가열로 반응기, 레이저 가열 반응기, 플라즈마 반응기 등) 또는 에어로솔 상태의 입자 또는 액적을 반응기에 가하여 원하는 반응 공정에 의해 필요한 미립자를 제조하는(예, 분무 열분해법 등) 방법 등이 있으며 경우에 따라서는 위의 복합 공정으로 응축과 에어로솔 입자 내 반응을 동일 반응기 내에서 일어나도록 할 수도 있다[5-7].

앞의 예의 모든 공정에서는 반응기의 최종제품으로나 또는 반응기의 반응물로서나 또는 반응기 내의 일시적인 생성물로서 기체상의 고체 입자나 액적의 부유 상태(에어로솔)를 지니게 되어 넓은 의미의 에어로솔 반응기에 속하게 된다. 기체 반응물을 이용한 에어로솔 반응기에서의 에어로솔 생성 메커니즘은 일반적으로 기체 상태의 화학 물질이 물리적 공정이나 화학 반응에 의해 과포화상태에 도달하게 되며 초기에는 균질핵화(homogeneous nucleation)에 의해 에어로솔이 형성되나 에어로솔 입자의 성장은 응축(condensation)과 충돌(coagulation)에 의해 일어나게 된다. 기체상에 에어로솔이 형성된 뒤에는 그대로 분말로써 회수하여 최종 제품을 위한 원료로 이용할 수도 있고 또는 에어로솔 입자를 관성력 충돌, 확산, 열영동(thermophoresis) 등의 메커니즘을 이용하여 원하는 고체 표면에 부착시킬 수 있는 공정을 병렬로 연결하여 목표물에 박막을 입힐 수도 있다[9-12]. 기상 공정을 통해 박막을 제조하는 경우에는 광섬유 모재의 생산에서 고순도의 $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ 에어로솔을 튜브 안쪽이나 목표물의 표면에 증착시키는 공정이 대표적인 예이며 기상 공정은 고순도이고 다성분계인 에어로솔을 빠른 증착 속도로 목표물에 증착시킬 수 장점을 갖고 있다[13].

그 외에는 기상 공정에 의해 금속산화물, 반도체용 및 태양광용, 초전도체용, 구조물용 신소재 세라믹 분말 등을 제조할 수 있으며 카본 블랙이나 안료용 분말을 만들고 있다. 반면에 기상 공정에 의한 미립자 제조의 단점으로 원료 물질이 비교적 고가이고 기상으로부터 입자의 분리 문제와 반응 생성물 기체의 처리, 실험실 규모의 반응기에서 대규모의 반응기로 대형화시의 기술적 지식 부족 등이 문제시되고 있다[8].

본고에서는 기상 공정에 의한 나노 미립자 제조용 에어로솔 반응기와 최근에 연구된 흥미 있는 미립자 제조의 예를 소개하도록 하였다.

2. 나노 미립자 제조용 에어로솔 반응기의 종류 및 특성

2-1. 가열로 에어로솔 반응기(furnace aerosol reactor)

가열로 에어로솔 반응기에서의 입자 형성 과정을 Fig. 1에 나타냈다. 외부에서 가열이 되고 있는 튜브의 안쪽으로 기체 반응물이 흐르게 되어 고온에서 화학반응에 의해 원하는 분말이 형성된다. 먼저 기체 반응물이 반응에 의해 응축이 가능한 기체 생성물이 되며 이어서 균질핵화에 의해 분말이 생성된다. 가열로 에어로솔 반응기는 오직 기체 처리 장치, 가열로, 분말 수집 장치만을 필요로 하는 간단한 시스템을 가지고 있으며 여러 종류의 산화물이나 비산화물에도 쉽게 적용할 수 있다. 또한 반응기 온도와 기체의 체류 시간을 조절하기가 용이하며 고온에서의 화학반응에 의한 분말 생성시의 반응 속도 측정 및 분말형성/성장의 메커니즘 연구 등에 많이 이용된다. 나노 미립자 제조를 위해서는 분말을 수집하기 전에 유체의 급격한 온도 감소에 따른 입자 성장 억제에 요구되며 자연 냉각과 희석에 의한 냉각 등이 유체 온도의 급변에 사용될 수 있다[14, 15].

가열로 에어로솔 반응기를 이용하여 구조용 세라믹으로 규소질화물, 알루미늄 질화물 분말이나 광발전용 실리콘과 초미세 알루미늄, 실리콘, 산화질코늄, 산화티타늄 분말 및 전기·광·자성 소재로 Ag, Ga, PbS, Co, Fe, Fe/Ni, Fe/Si 등을 제조할 수 있다[16-19]. 가열로 에어로솔 반응기를 병렬로 연결하거나 에어로솔의 seeding 등에 의해 생성되는 분말의 크기를 조절할 수도 있다. Nakaso 등[18]은 TiO_2 미립자 제조를 위한 가열로 에어로솔 반응기에서 1차 TiO_2 미립자 크기에 대한 화학반응속도의 영향을 분석하였으며 반응온도에 따라 1차 TiO_2 미립자 크기에 영향을 미치는 성장기구가 틀려짐을 보고하였다.

가열로 에어로솔 반응기에서의 분말의 생성 및 성장에 대한 수치 모델이 활발히 행하여지고 있으며 Fig. 1에서처럼 분말의 최종 크기는 화학 반응 속도와 입자간 충돌에 의해 주로 결정된다. 또한 실험적으로 성공한 가열로 에어로솔 반응기 결과를 응용하여 대규모의 분말 생산에 이용하기 위한 반응기의 설계 및 개발에 관한 연구도 활발하게 진행되고 있다[20, 21].

가열로 에어로솔 반응기는 탄소나노튜브를 대량으로 생산하는데 유리한 반응기이며 반응가스와 금속 촉매를 가열로 반응기에서 반

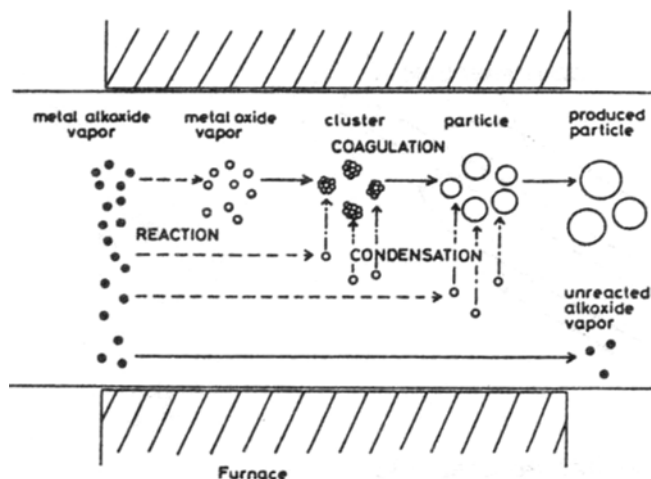


Fig. 1. Particle formation in furnace aerosol reactor.

응시커 탄소나노튜브를 제조할 수 있다[22, 23]. Barreiro 등[23]은 단일벽 탄소나노튜브(single walled carbon nanotube: SWCNT)를 저비용 고효율로 제조하기 위해 에어로솔 화학기상증착(aerosol-assisted chemical vapor deposition) 공정을 제안하였으며 이 공정에서는 탄소(*m*-xylene)와 촉매(ferrocene)의 전구체를 함께 포함한 액적을 가열로 반응기에 공급하여 탄소나노 튜브를 제조하였다.

2-2. 화염 반응기(flame reactor)

화염 반응기에 의해 에어로솔 분말의 제조는 선사시대부터 soot의 제조에 이용되었으며 최근에는 많은 종류의 분말이 이 반응기로 생산되고 있으며 대표적인 예로 카본블랙, 흙드 실리카, 이산화티타늄, 이산화우라늄 분말 및 광섬유 모재 제조에 이용되고 있다. 상용으로 생산된 분말의 크기는 6 nm에서 600 nm까지에 걸쳐 생성되거나 실험적으로는 더 작은 크기의 분말로 가능하며 비교적 넓은 범위의 분말 크기로 조절이 가능하다. 또한 화염 반응기에 의해 순도가 높고 균일한 분말을 생산할 수 있으며 여러 종류의 반응물을 동시에 적용하여 복합 분말을 제조할 수도 있다[2, 3, 5-8, 24, 25].

미립자 제조를 위한 화염 반응기는 연료와 산소의 공급 방법에 따라 예비혼합 화염 반응기(premixed flame reactor)와 확산 화염 반응기(diffusion flame reactor) 등으로 나눌 수 있으며 연료와 산소가 상대 방향으로 들어와서 만나는 counterflow 화염 반응기도 있다(Fig. 2 참조)[7]. 확산 화염은 연료가 산소보다 안쪽에서 공급되는 순확산 화염(ordinary diffusion flame)과 산소가 연료보다 안쪽에서 공급되는 역확산 화염(inverted diffusion flame)으로 나뉜다. 화염 반응기에서는 매우 빠른 발열반응이 일어나며 반응기 내의 입자 생성 및 성장은 입자끼리의 충돌에 의해서 거의 결정되며 최종 분말의 크기는 반응물 농도와 반응기 체류시간에 의해 주로 조절된다. counterflow 화염 반응기에서는 기체 온도, 체류온도, 반응물 농도를 독립적으로 조절할 수 있다. 여기에서는 두 유체의 만나는 지점에서 수직 방향 흐름의 정체면이 형성되며 생성된 입자는 반경방향 흐름에 의해 정체면을 따라 끌려가며 불꽃 내의 체류시간을 최소화하여 입자의 크기를 줄이고 균질의 입자 분포를 갖도록 할 수도 있다[7, 24-26].

화염 반응기에서 합성된 분말의 결정 특성은 화학 조성 및 불꽃의 온도 및 체류시간에 의해서 결정되며 예를 들어 카본 블랙이나 실리카는 본래의 특성상 무정형을 갖게 되며 알루미늄과 이산화티타늄은 화염의 온도가 저온이면 무정형을 나타내나 화염의 온도가 결정화되기에 충분하고 분말이 충분한 체류시간을 가지고 있으면 결정구조를 갖게 된다.

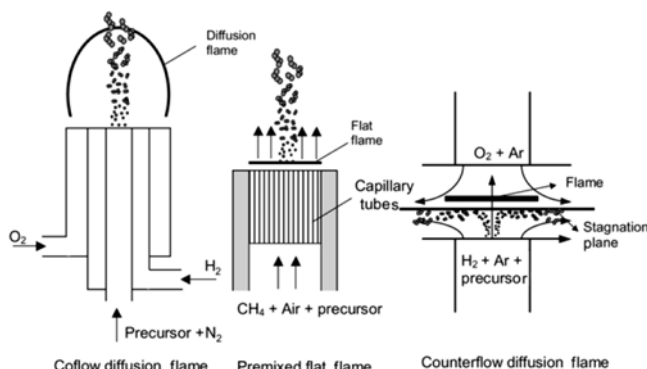


Fig. 2. Various flame reactors for nanoparticle preparation[7].

카본블랙은 화염 반응기에서 방향성 잔류오일을 불꽃 속에 분사함으로써 연료가 과다한 분위기 속에서 생성되며 연소 기체가 급랭된 후 카본 입자가 여과기, 사이클론, 정전집진기 등에 의해 수집된다. 상업적 필요에 따라서 여러 등급의 카본 블랙이 화염 온도, 화염 내 체류시간, 공기유량, 화염 반응기의 직경에 대한 길이의 비율 등을 조절함에 의해 생산될 수 있다.

흙드 실리카는 사염화실리콘과 수소를 포함하는 연료의 연소에 의해서 생성되며 카본블랙과 같이 일차 분말의 응집 형태로 만들어지며 실리콘 고무나 유리섬유 강화 폴리에스테르수지 등에 이용된다.

페인트, 종이, 플라스틱 등에 백색 안료로 쓰이는 이산화티타늄은 불꽃 반응기에서 사염화티타늄의 연소에 의해 제조된다(염소법). 염소법에 의한 이산화티타늄은 좁은 입자분포와 정확한 입자크기, 결정체를 갖는 분말로 제조될 수 있으며 액상법(sulfate 법)에 비해 환경오염 문제가 적고 대량 생산이 가능하다. 이산화우라늄은 불꽃에서 UF_6 의 연소에 의해 생산할 수 있으며 생성된 분말은 압축성형을 거쳐서 핵발전용 연료 pellet으로 쓰인다[24, 25].

최근에는 화염 반응기를 이용하여 $\gamma-Fe_2O_3$, SnO_2 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , $LiCoO_2$ 등의 산화물 나노 미립자 제조를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[26-28]. 또한, 확산화염 반응기를 scale-up하여 원하는 물성을 갖는 나노 미립자를 대량 생산하기 위한 연구도 활발한데 이를 위해서는 반응기 설계와 더불어 미립자 크기, 형상 및 결정성 등에 대한 공정 변수의 영향이 체계적으로 분석되어야 한다. Pratsinis 그룹[27]은 SiO_2 또는 TiO_2 제조를 위한 확산화염 반응기를 2-200 g/h까지 scale-up하였으며 반응기 출구에서의 연료와 산소의 속도차이로 미립자들의 크기 및 결정성을 조절하였다.

탄소나노튜브를 저비용으로 대량 생산하기 위해 화염 반응기를 이용하는 연구도 활발하다. 화염 반응기에서는 탄소 및 금속 촉매 전구체를 고온의 화염으로 흘려보내 탄소나노튜브를 제조하며 공정 조건에 따라 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotube: MWCNT) 또는 SWCNT 제조가 가능하다. 탄소 혹은 화염 원료로 C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 등이 주로 사용되고 있으며 촉매에는 메탈로센($Co(C_5H_5)_2$, $Fe(C_5H_5)_2$, $Ni(C_5H_5)_2$) 혹은 $Fe(CO)_5$ 가 사용되고 있다. C_2H_2 , C_2H_4 화염 반응기에서는 SWCNT 제조가 가능하며, C_6H_6 화염 반응기에서는 MWCNT 제조가 가능하다[29, 30].

2-3. 플라스마 에어로솔 반응기(plasma aerosol reactor)

플라즈마는 플라즈마 밀도, 전자온도, 발생 방식, 종들 간의 열평형 정도, 응용분야 등에 따라 구분될 수 있으며 플라즈마에 인가하는 전기장에 따라 플라즈마 내의 전자의 가열 메커니즘은 달라지며 동일 전력원을 사용하더라도 전력원의 사용방식, 공정 환경에 따라 상이한 플라즈마 특성을 나타낸다. 미립자 제조에 사용되는 플라즈마에는 열플라즈마, 저온플라즈마, 스퍼터링, 스파크 방전 등이 있다[4-8, 31-33].

2-3-1. 열플라즈마 공정(thermal plasma process)

플라즈마의 생성에 의해 반응기체를 가열함으로써 분말 생성을 위한 반응을 일으킬 수 있으며 주로 분말 생성에는 열플라즈마가 이용되고 있다. 열플라즈마는 직류 방전 제트나 고주파 유도전류에 의해 발생되며 주로 상압근처의 압력에서 작동하고 니켈, 알루미늄, 아연, 텅스텐, 철, 코발트 등의 금속 외에도, 탄화규소, 질화규소, 탄화텅스텐, 산화물(MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO 등) 분말을 제

조할 수 있다. E/P(E, 전기장, V/cm; P, 압력, Pascal)의 값이 0.0001의 범위에 있으며 전자, 이온, 중성원자 및 분자 사이에 열평형 상태가 이루어진다[4, 31, 34, 35].

Fig. 3은 TiO_2 초미립자를 제조하기 위한 직류 열플라즈마 장치의 개략도를 나타내며 이 장치로부터 20~300 nm 크기의 TiO_2 미립자들이 합성된다[34]. 열플라즈마에 의해 기체가 수천도로 가열된 반응기로 분말 혹은 액상 전구체를 주입하고 이어서 급랭에 의해 증기 상태의 반응생성물을 높은 과포화 상태로 만들면 균질핵화에 의해 초기 분말이 생성되고 이들 분말은 응축 및 충돌에 의해 성장한다. 직류 열플라즈마 반응기에서 제조된 초미세 입자들은 화학적 균질성, 특수미세구조, 순도 등에서 우수성을 보이며 직경이 수십~수백 nm 단위로 체적에 비해 표면적이 매우 커 벌크상태에서와는 다른 물성을 가지고 있어 세라믹 소결과 박막 제조의 원료분말, 촉매, 자성재료, 광섬유 등에 사용될 수 있다. 기존의 초미세 입자 합성법에 비해 열플라즈마 합성법에서는 열전달 속도가 빨라 액체 전구체나 분말의 기상 변화가 빠르고 활성종들(전자, 이온, 라디칼 등)의 농도가 높아 화학반응속도가 빠르며 외부환경으로부터의 오염방지도 용이하여 고순도의 초미세 입자를 대량으로 생산할 수 있다[4, 31, 34, 35].

자기 유도결합 아크 방전에서는 고주파 유도전류를 사용하여 열플라즈마를 발생시킨다. 수정관이나 세라믹관과 같은 유전체관 둘레에 유도코일을 감고 100 kHz~100 MHz 범위의 고주파 전원을 인가하면 관내에 유도된 전자기장에 의해 기체분자가 절연 파괴되어 열플라즈마가 발생된다(Fig. 4 참조). 고주파 아크 방전은 직류 아크 방전에 비해 낮은 전력(수~200 kW)에서 운전되기 때문에 플라즈마 불꽃은 상대적으로 낮은 10,000 K 이하의 온도와 100 m/s 이하의 속도를 갖는다. 아크 단면적은 직류 플라즈마 아크에 비해 40~50배 정도 커 상대적으로 온도 및 속도 변화가 완만하고, 플라즈마에 머무는 반응물의 체류시간이 길어 더 많은 운동량과 에너지를 반응물에 전달할 수 있으므로 화학반응에 유리하다. 또한 기체, 액체, 고체 형태의 반응물을 사용할 수 있으나 토치 열효율이 40~50% 정도로 낮은 단점이 있다[4, 31, 35, 36].

Seo 등[36]은 4 MHz 고주파 전원을 사용하여 자기 유도결합 열플라즈마 반응기에서 2 μm 의 모재 분말로부터 200 nm에서 500 nm

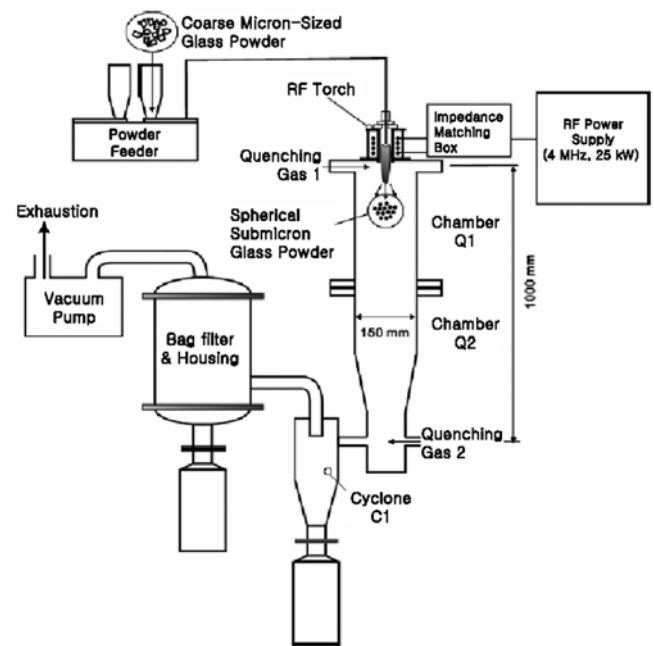


Fig. 4. Schematic of RF inductively coupled thermal plasma process for glass nanoparticle preparation[36].

의 구형 유리 미세 분말을 제조하였다. 제조된 미세 분말의 크기는 고온의 플라즈마 영역과 플라즈마 흐름 속도가 증가할수록 감소하였으며 반응기 압력, 모재 입자 공급 속도, RF 파워 등이 최종 분말 크기 변화에 주요 변수임을 보고하였다.

열플라즈마 공정에서 액상의 전구체를 사용하는 경우, 에어로솔 분무 시스템을 사용하여 액적 형태의 전구체를 반응기 내에 공급할 수 있다. 고순도 및 단분산의 나노 미립자 제조를 위해서는 플라즈마 영역에서 액적을 완전히 기화시켜야 하므로 액적의 체류시간과 크기를 조절하는 것이 중요하다. Mizuguchi 등[37]은 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 각각의 수용액을 전구체로 사용하여 열플라즈마 반응기에서 10~50 nm 크기의 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 나노 미립자를 제조하였다.

2-3-2. 저온플라즈마 공정(low temperature plasma process)

감압 상태에서의(0.1~1,000 Pa) glow 방전 플라즈마는 E/P의 값이 1,000의 범위에 있으며 주로 집적회로 공정의 박막증착이나 식각에 많이 이용되어 왔으나 미세분말 제조에도 여러 장점을 보이고 있다. Fig. 5는 나노 입자 제조를 위한 glow 방전 반응기의 개략도로서 반응 원료로 Si_3N_4 와 NH_3 가 공급되어 나노 크기의 Si_3N_4 미립자가 생성된다. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NH}_3$ 방전이 일어나는 bulk 플라즈마에서 가스상 핵형성을 Si_3N_4 파우더 생산 속도로 조절할 수 있기 때문에 초미세한 Si_3N_4 파우더를 생산할 수 있다. Glow 방전에서는 전자는 수십만도의 온도를 보이는 반면에 원자나 분자들은 실온을 유지하고 있다. Glow 방전에 의한 분말 생성은 화학반응에 의한 생성물의 균질핵화에 기인하며 열플라즈마 반응기에 비해 상대적으로 낮은 생산속도를 갖고 낮은 온도 때문에 결정형태의 분말을 생산하기 힘든 반면에 아주 미세하고 불순물이 없이 순도가 높고 화학양론적 조성이 쉽게 조절되는 분말을 비교적 약하게 응집된 형태로 생산할 수 있는 장점이 있다. 또한, Glow 방전은 순수한 비산화물 계통의 분말 생성에 장점을 보이고 있다[4-8, 31-33].

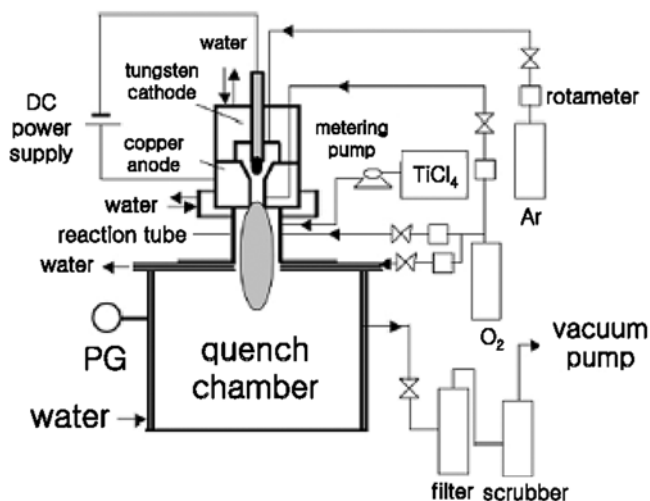


Fig. 3. Schematic of dc thermal plasma reactor for nanoparticle preparation[34].

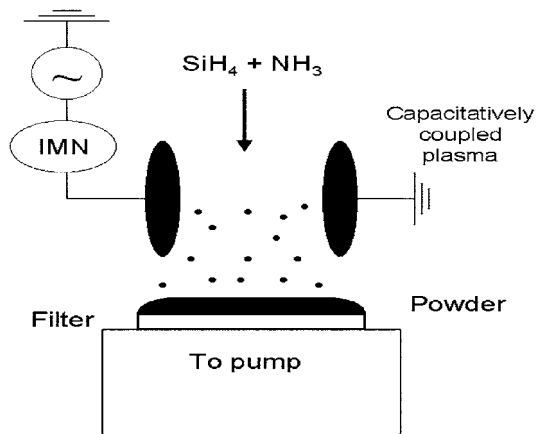


Fig. 5. Glow discharge plasma reactor for nanoparticle preparation.

Kim 그룹[38-41]은 저온 플라즈마 에어로솔 반응기에서 입자 전하 분포를 고려한 입자 충돌식을 사용하여 미립자의 생성과 성장에 대해 수치 해석하였으며 플라즈마 에어로솔 반응기에서 생성된 입자들은 단분산의 입자 크기분포를 가지고 있으며 입자 전하 분포가 입자 크기와 입자 크기 분포에 큰 영향을 끼침을 보였다.

최근 연구에 의하면 펄스 플라즈마의 사용으로 플라즈마 반응기 내에서 미립자 생성이 효과적으로 제어되었음이 보고 된 바 있다. 박막 제조에 펄스 플라즈마 공정을 응용할 경우, 입자 오염을 최소화하고 최대 15 Å/s 속도로 양질의 박막을 제조할 수 있다. 펄스 플라즈마 공정에서는 반복적인 plasma-on/-off로 모노머에 비해 큰 무게를 갖는 이온 혹은 클러스터의 생성이 억제될 수 있어 주로 모노머에 의한 초미세 박막 제조, 나노 입자 코팅 및 나노 입자 제조 등에 펄스 플라즈마 공정을 활용할 수 있다[42-46]. Matsui 등[47]은 펄스 플라즈마 반응기를 이용하여 Fe/Pt 나노 미립자를 제조하였으며 펄스 반복회수가 증가함에 따라 미립자들의 크기가 증가하였음을 보고하였다. Kim 등[48]은 원거리 RF 플라즈마를 이용하여 응집도가 매우 낮고 단분산의 입자 크기 분포를 갖는 3 nm의 Si 나노 미립자를 제조하였으며 Si 나노 미립자의 크기를 플라즈마 방전 시간(plasma-on)으로 조절하였다. Cao와 Matsoukas[49]는 저압 RF 플라즈마 반응기에서 유기물 전구체를 사용하여 속이 빈 구형의 나노 미립자를 제조하였다. Kim 등[45, 46]은 펄스 플라즈마 에어로솔 반응기에서 플라즈마 화학과 미립자 성장에 대해 수치 해석하였으며 펄스 플라즈마에 의해 입자 생성을 위한 전구체의 생성과 입자 성장이 효과적으로 억제될 수 있었음을 보였다.

상압에서도 저온 플라즈마를 발생시킬 수 있으며 Barankin 등[50]은 상압 플라즈마 반응기에서 응집도가 낮고 단분산의 입자 크기 분포를 갖는 30~35 nm의 탄소 미립자와 20~25 nm의 철 미립자를 제조하였다.

저온 Glow 방전 플라즈마를 발생시키기 위해 Fig. 5에서처럼 RF 파워(0.1~100 MHz)를 사용하는 방법 이외에 마이크로파(2.45 GHz)를 사용하는 방법이 있다. 마이크로파 플라즈마에서는 RF 플라즈마에 비해 플라즈마 밀도가 높아 반응물의 이온화율과 해리율이 높다[31]. Hoder 등[51]은 마이크로파 플라즈마 반응기에서 Fe(CO)₅를 전구체로 사용하여 α-Fe(core)-Fe₃O₄/Fe₂O₃(shell) 구조를 갖는 나노 미립자를 제조하였다.

이밖에도 공급 원료에 따라 SiC, Si₃N₄, TiC, AlN, SiO₂, ZrO₂,

TiO₂, MgO 등의 초미분 입자를 제조할 수도 있으며 입자 크기는 1 nm~10² μm 범위를 갖는다[4-8, 31].

2-3-3. 스퍼터링 공정(sputtering process)

스퍼터링 공정은 고에너지를 갖는 이온을 직접 고체 표면에 충돌시켜 고체 표면으로부터 원자 또는 클러스터를 이탈시킨 후 이들을 성장시켜 입자를 제조하는 공정이다. 스퍼터링 공정은 원재료의 증기압과는 무관하게 원료 물질을 작은 입자 상태로 분쇄시킬 수 있기 때문에 고체 원료의 증기압이 낮아 증발-응축 방법에 의해 입자를 제조하기 어려운 물질에 스퍼터링 공정을 적용할 수 있다. Ar이나 Kr 플라즈마를 사용하여 이온 기체를 발생시키고 고에너지를 갖는 이온들과 고체 원료의 충돌 효율을 높이기 위해 저압에서 운영된다. 스퍼터링 공정에 의해 Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Mo, Pd, Ag, W, Pt, Au 등의 금속뿐만 아니라 TiN, AlN, Al₂O₃, SiO₂ 등과 같은 미립자를 5~20 nm 크기로 제조할 수 있다. 스퍼터링 공정에서는 입자 발생률이 낮아 미립자를 대량 생산하기가 어렵고 발생 입자 크기를 줄일수록 발생 입자의 크기 분포가 넓어지는 단점을 가지고 있다[4, 6, 52, 53].

2-3-4. 스파크 방전 공정(spark discharge process)

최근에는 고체 모재를 전극으로 사용하거나 전극 위에 설치하고 두 전극 사이에 고전류의 스파크 혹은 아크 방전을 발생시켜 고온의 스파크에 의해 기화된 원료를 핵화 및 입자 성장을 거쳐 나노 미립자를 제조하는 연구가 진행되고 있다. Si 혹은 C와 같이 녹는점이 높은 원료를 사용하여 나노 미립자를 제조하는데 스파크 방전 공정이 적용될 수 있으며 고체 원료의 기화를 활성화하기 위해 진공 상태에서 운전할 수 있다. 또한, 스파크 방전 영역에 반응 기체를 통과시키면 전극으로부터 기화된 원소 기체와 반응 기체가 반응하여 SiC나 Al₂O₃ 등과 같은 나노 미립자를 제조할 수 있다[6, 54-56]. 최근 연구에 따르면 다공성의 Pd 나노 미립자를 H₂+He 아크 플라즈마를 사용하여 제조할 수 있으며 제조된 Pd 미립자는 응집도가 크고 입도 분포가 넓어 촉매용으로 활용될 수 있다[57]. Cui 등[58]은 Ni, Fe, Cu, CeNi 등의 나노 미립자 응집체를 H₂+Ar 아크 플라즈마를 사용하여 제조하였으며 Ni와 Cu의 경우, 결정 크기가 작고 밀도가 높아 경도가 큰 것으로 보고되었다.

2-4. 레이저 에어로솔 반응기(laser aerosol reactor)

레이저에 의해 반응기체의 가열에 필요한 에너지를 공급하여 실리콘, SiC, TiC, ZrC, Si₃N₄, TiO₂, Si, Fe 등의 나노 미립자 분말을 생산할 수 있다. 레이저에 의해 좁은 구간을 균일하게 고속으로 가열함으로써 화학반응이 잘 정의된 좁은 구간에서 급속히 일어나게 하여 좁은 입자분포를 갖는 순도 높은 구형의 초미세 분말을 응집체가 아닌 형태로 얻을 수 있다[59-62].

레이저 에어로솔 반응기에서는 좁은 반응구간을 갖고 급격한 온도구배를 반응 구간 경계에 유지함으로써 균질핵화 속도, 입자 성장 속도, 반응시간 등을 정확히 조절할 수 있다(Fig. 6 참조)[61]. 열 전달이나 반응열에 의한 가열방법과는 달리 불순물이나 고온벽에서의 불균일 반응이나 증착의 염려가 없다. 주로 CO₂ 레이저를 이용하고 노즐을 통하여 주사된 반응기체와 레이저광이 수직으로 교차하며 특정 반응기체가 레이저 에너지를 흡수함에 의해 온도가 상승하며 다른 기체는 그 반응기체와의 충돌에 의해 가열된다. 입자 크

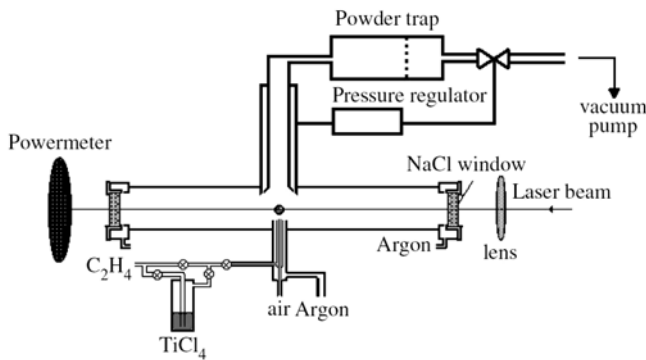


Fig. 6. Schematic of laser pyrolysis reactor for TiO_2 nanoparticle synthesis[61].

기는 10~100 nm에 주로 분포되어 있으며 레이저 강도(반응기 온도), 기체 유량, 반응기체 분압, 반응기 압력 등에 의해 조절될 수 있다[59-61].

레이저 에어로솔 반응기에서는 나노 미립자의 원료로 고체 분말 혹은 고체 벌크를 사용할 수도 있다. 고체 원료에 고에너지의 레이저를 연속적으로 주사하거나 펄스 형태로 반복적으로 주사하면 고체 원료는 기화되고 기체 상태의 원료는 주변의 다른 기체와 충돌하여 에너지를 잃게 됨에 따라 반응기 내에서 과포화 상태가 되며 그 후 핵화 및 입자 성장 단계를 거쳐 나노 미립자를 생성한다. 이 방법으로 Cu, Al, Au, Ag, Ni, Mo, Ti, Zn, Rh, Pt 등의 금속과 Al_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO, CaTiO_3 , Mg_2SiO_4 등의 산화물 나노 미립자를 6~100 nm 크기로 제조할 수 있으며 산화물-질화물, 탄화물-질화물, 다성분 금속산화물 등의 복합 미립자 분말도 제조할 수 있다. 레이저원에는 CO_2 외에도 Nd:YAG, Excimer, Ti:Sapphire 등이 사용되고 있다[62-65].

2-5. 증발-응축 에어로솔 반응기 (evaporation-condensation aerosol reactor)

증발-응축법은 나노 미립자 제조를 위해 가장 널리 사용되어온 공정이며 입자 제조용 전구체를 증발시킨 후 응축하여 핵을 생성하고 이들을 성장시켜 미립자를 제조하는 방법이다[5-6, 11-12, 66-68]. 전구체를 증발시키기 위한 방법에는 전기로[69], 레이저[70], 스퍼터링[71] 등이 있으며 제조된 입자들을 필터 또는 기체와 포집기 간의 온도차에 의해 유발되는 열역동 현상 등을 이용하여 포집한다.

일반적으로 금속 미립자 제조 공정에서는 저압 조건에서 가열로를 사용하여 금속 전구체로부터 금속 원자를 발생시키고 금속 원자가 저온의 기체분자와 충돌하여 응축하면서 핵을 생성하며 이들 핵은 충돌 및 응축 등의 입자 성장 기구를 통해 입자로 성장하게 된다.

증발-응축법에서는 순도가 높고, 크기가 균일한 입자 제조가 가능하며 금속, 합금, 세라믹, 복합화합물 등이 제조될 수 있다. 한편, 증발-응축법은 입자 생산량이 적고 주로 회분식 공정이며 증기압이 높은 입자 제조에 응용될 수 있는 공정이다. 또한, 증발-응축 과정을 거쳐 입자를 발생시키므로 열역학적 성질이나 증기압이 현저하게 틀린 물질로 구성된 합금이나 복합물질의 제조에는 한계가 있다[5-6].

2-6. 팽창냉각 에어로솔 반응기(expansion-cooling aerosol reactor)

응축성 기체를 노즐을 통해 급격히 팽창시키면 기체가 냉각되면

서 균질핵화와 응축 현상이 수반되어 미립자가 생성된다[5-6]. Yamada 등[72]은 10^{-4} mbar 이하 압력인 진공 챔버 내로 응축성 기체를 초음속으로 분사시켜 5 nm 이하의 나노 미립자를 얻었다. 팽창-냉각 과정을 여러 단계 거치면 더 좁은 입자 크기 분포를 가지고 입자 크기가 2.5 nm 이하인 나노 미립자도 제조가 가능하다. 첫 번째 단계에서 분자 클러스터를 발생시키고 저압 조건에서 두 번째 단계를 거치면 균질핵화에 의해 핵이 생성되며 저압 조건에 의해 이들 핵 간의 입자 충돌 가능성이 감소하여 입자 성장이 억제되므로 작은 미립자 제조가 가능하게 된다[73]. Bayazitoglu 등[74]은 큰 버징 노즐(converging nozzle)을 이용하여 수백 nm 크기의 Zn 미립자를 제조하였다. 고진공 상태에서의 팽창-냉각 방법에 비해 큰 미립자들이 제조되었으나 생산량은 비교적 높게 나타났다.

2-7. 분무열분해 에어로솔 반응기(spray pyrolysis aerosol reactor)

분무열분해 에어로솔 반응기에서는 반응물을 포함하는 용액을 기계적 방법에 의해 에어로솔화시키며 가열로 반응기에서 용매의 증발 및 반응물의 열분해에 의해 원하는 분말을 생산할 수 있다(Fig. 7 참조). 액적 에어로솔을 발생시키기 위한 기계적인 장치에는 공압을 이용한 압력 분무기(spray nozzle)와 초음파를 이용한 액적 발생기(ultrasonic nebulizer) 등이 있다. 액적 에어로솔은 운반기체에 의해 반응기로 보내지며 액적과 기체상의 전달현상 및 화학반응을 통해 분말이 형성된다. 니켈, 은 등의 금속이나 알루미늄, 산화마그네슘, 산화니켈, 산화질코늄, 산화철, 초전도체 등의 여러 산화물 분말 제조나 박막 제조에 분무열분해 에어로솔 반응기가 이용될 수 있다[2,3, 5-8, 75, 76].

이 방법에 의해 단일성분 또는 균일 조성을 갖는 다성분계 분말을 조절된 입자 크기 분포와 구조를 갖도록 제조할 수 있으며 출발 용액 내의 불순물 외에는 합성공정 중에 불순물이 혼입될 가능성이 적어 고순도의 미립자 제조도 가능하다. 또한 많은 종류의 반응물에 이용할 수 있으며 생산비용이 적게 들고 안전하며 대형화가 용

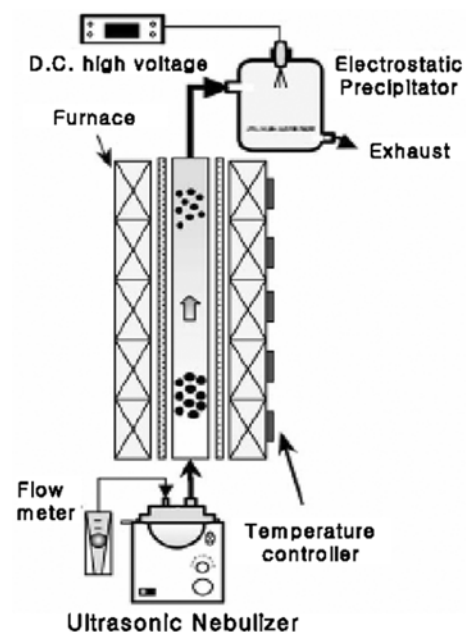


Fig. 7. Schematic of spray pyrolysis CVD process using ultrasonic atomizer[75].

이하다. 반면에 반응시스템에 따라서 다결정이고 다공성인 입자를 제조할 수 있으며 산화물 외에 질화물, 탄화물, 붕소화물 등의 제조가 힘들며 액적 에어로솔 제조 방법에 의해서 최종 입자 크기 분포가 제약을 받는 단점을 가지고 있다[2, 3, 5-8].

분무열분해 공정에서는 제조된 미립자들의 크기가 주로 최초 액적의 크기에 의존하며 나노 미립자를 고효율로 제조하기가 어렵다. 분무열분해 에어로솔 반응기를 이용하여 나노 미립자를 고효율로 제조하기 위해 Kang과 Park[77]은 필터 전후반부에서의 압력차를 이용하여 액적을 만드는 필터 팽창 에어로솔 제조기(filter expansion aerosol generator)를 제안하였으며 나노크기의 ZnO 미립자 제조에 이용하였다. Okuyama 그룹[78, 79]에서는 저압 분무열분해 에어로솔 반응기를 이용하여 가스 센서 등에 사용되는 NiO 나노 미립자를 제조하였으며 용매에 대한 전구체의 용해도가 클수록, 용매 증발 속도가 빠를수록 나노 미립자 제조가 유리함을 보고하였다. 이 외에도 SiO₂, TiO₂ 등의 나노 미립자 제조에도 저압 분무열분해 에어로솔 반응기를 이용할 수 있다. Xia 등[80]은 전구체 용액에 수용성 염화물이나 질산염(Li(NO₃), KLi(NO₃), Na(NO₃)) 등을 포함시키고 이 용액을 분무열분해시켜 나노 미립자를 제조하는 염첨가 분무열분해(salt-assisted aerosol decomposition : SAD) 공정을 제안하였다. 이 공정에서 제조된 분말은 수백 nm에서 수 μ m 크기이나 염에 의해 잘 구분된 나노크기의 미립자들로 구성되어 있어 세척 등의 후처리 공정을 통해 나노 미립자를 얻을 수 있다. CeO₂, SiO₂, CuO 등의 나노 미립자를 제조하는데 SAD 공정이 사용될 수 있다[80, 81].

최근에는 미립자 대량 생산에 장점을 가지는 화염 반응기를 분무열분해 에어로솔 시스템에 활용하는 화염 분무열분해 반응기(flame spray pyrolysis (FSP) reactor)가 제안되었으며 이 반응기를 이용하여 SiO₂, SnO₂, TiO₂ 등의 단성분 산화물 미립자들을 제조할 수 있다[82-84]. Pratsinis 그룹[82, 83]에서는 Pt/TiO₂, Pd/Al₂O₃ 등의 촉매 미립자 제조에 FSP 반응기를 이용하는 연구를 활발히 진행하고 있으며(Fig. 8 참조) FSP 반응기로부터 제조된 촉매들은 10~30 nm 크기의 1차 입자들로 구성되어 있고 비표면적이 넓어 좋은 촉매활성을 보였다. 또한, 최대 1.1 kg/h의 생산량을 가지는 SiO₂ 제조용 화염 분무열분해 반응기를 제안하였으며 1차 미립자들의 크기를 10~75 nm의 크기 범위에서 조절할 수 있었다[82].

2-8. 정전분무 에어로솔 반응기(electrospray aerosol reactor)

정전분무 에어로솔 반응기에서는 반응물을 포함하는 용액을 사용하여 정전기력에 의해 액적을 발생시킨 후 용매의 증발 및 반응물의 열분해를 거쳐 원하는 분말을 생산한다. 정전분무법은 기계적인 분무법(압력 분무기(spray nozzle), 초음파 액적 발생기(ultrasonic nebulizer))에 비해 마이크로 이하 크기의 액적들을 단분산 분포를 가지도록 발생시킬 수 있어 나노 미립자 제조에 용이하며 액적의 크기 조절도 비교적 용이하다. 따라서 정전분무 에어로솔 반응기는 나노 미립자 제조뿐만 아니라 박막 성장이나 코팅 등에도 활용될 수 있다[85-88].

정전분무에서 액적의 크기는 유량, 액체의 전기전도도 및 점성, 전기장의 세기 등에 따라 틀려진다. 정전분무 형태에는 크게 dripping 모드, cone-jet 모드가 있으며 cone-jet 모드가 안정적으로 단분산 액적을 발생시키는 것으로 알려져 있다(Fig. 9참조). Cone-jet 모드에서는 반응물을 포함한 전도성 액체를 모세관에 주입한 후 수십 kV

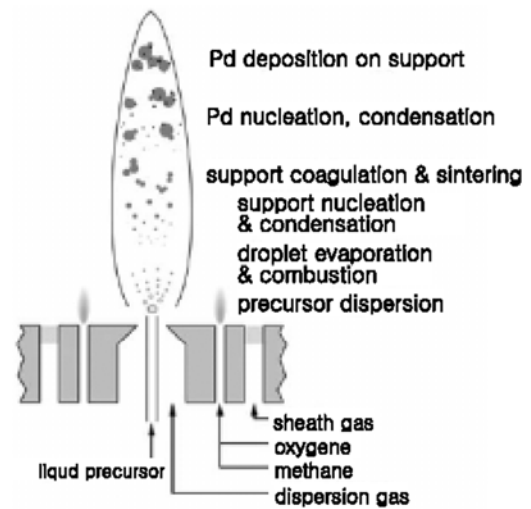


Fig. 8. Schematic of flame spray pyrolysis reactor for Pd/Al₂O₃ nanoparticle preparation[83].

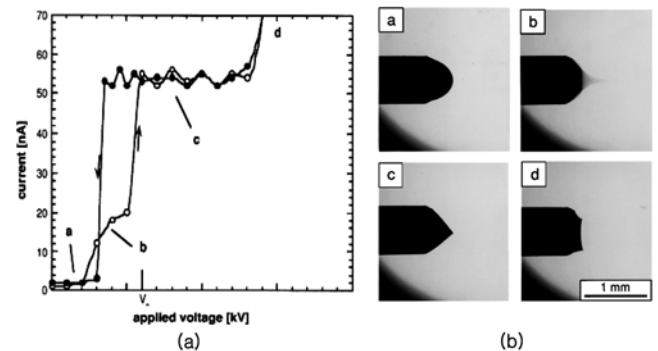


Fig. 9. Typical current-vs-applied voltage curve of ethanol (a) and photographs of the various shapes (b) (a: dripping mode, b: pulsating mode, c: stable cone-jet mode, and d: multi-jet mode)[86].

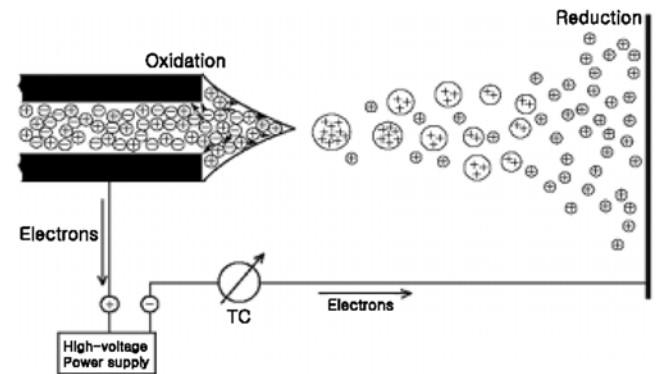


Fig. 10. Schematic of cone-jet mode[87].

이상의 고전압을 모세관에 인가하면 모세관 끝에 강한 전기장이 발생되고 전기장에 의해 대전된 액적들의 표면이 공간하전 효과에 의해 불안정해져 cone-jet 형태의 미세 액적이 분사된다(Fig. 10참조). 분사된 미세 액적은 전기장에 의해 유도되면서 용매가 증발하여 축소 분할된다[85-88].

정전분무 에어로솔 반응기는 모세관으로 소량의 유체를 흘려보내므로 입자 생산량이 매우 적다는 단점을 가지고 있으며 최근에는 멀티 cone-jet 모드를 사용하여 입자 생산량을 증가시키고자 하는

연구가 활발히 진행되고 있다. 정전분무 에어로솔 반응기로 은, 갈륨, 납, 주석, 칼슘과 같은 금속 외에도, ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , SiO_2 , ZnS , CdS 등의 제조가 가능하다. 또한, 나노섬유, 미세 다공성막 제조, 입자코팅, 다공성 박막 코팅에도 응용할 수 있다 [86, 88, 89].

Nakaso 등[90]은 응집도가 낮고 구형인 미립자 제조를 위해 정전분무 화학기상증착 공정(electrospray assisted chemical vapor deposition process)을 제안하였다. 정전분무에 의해 동일 전하를 갖는 액적들을 CVD 반응기로 흘려보내면 액적으로부터 증발된 이온들이 핵으로 작용하거나 이미 존재하는 입자에 증착한다. 반응기에서 성장한 입자들은 동일 전하를 가지므로 정전기적 반발력에 의해 입자 간의 충돌이 억제되어 응집도가 낮은 미립자들이 생성된다. 이 공정으로 10-40 nm 크기를 갖는 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 미립자를 제조할 수 있다.

2-9. 초임계 유체를 이용한 미립자 제조

초임계 유체를 이용한 입자 제조 공정은 상온 부근에서 미립자를 제조할 수 있고 낮은 조압 온도 때문에 불필요한 부반응을 방지할 수 있는 장점을 가지고 있다. 온도, 압력 등을 조절하여 생성된 입자의 크기와 크기 분포를 조절할 수 있을 뿐더러 다른 공정에 비해 비교적 반응시간도 짧고 제조된 입자의 소결이 불필요한 공정이다. 또한, 초임계 유체 공정에서는 증기압이 낮은 물질을 전구체로 사용할 수 있으며 다른 공정에 비해 독성 용매나 계면활성제를 사용하지 않고 인체에 무해한 용매를 사용하므로 약물 전달을 위한 의약품용, 식품용 및 화장품용의 미립자 제조에 널리 사용될 수 있다. 그 밖에도 산화물, 질화물, 고분자 제조에 초임계 유체를 활용하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 초임계 CO_2 는 비휘발성, 무독성, 저렴한 가격 및 낮은 임계온도 등의 특징을 가지고 있어 미세입자 제조를 위한 초임계 유체로 주로 사용되고 있다.

초임계 유체를 이용하여 기상에서 미립자를 제조하는 공정에는 RESS(rapid expansion of supercritical solutions), PGSS(particles from gas saturated solutions) 등이 있다. 증기압이 낮은 용질을 초임계 유체(용매)에 녹인 후 노즐이나 오리피스를 통하여 용액을 급팽창시키면 초임계 유체가 기체 상태가 되면서 초임계 유체에 대한 용질의 용해력이 급격히 감소하므로 용질은 과포화 상태가 되어 결정핵을 생성한다. 이와 같은 현상을 이용한 공정이 RESS 공정이며 RESS 공정에서 제조된 입자들은 입자 크기 분포가 매우 좁은 특징을 가지고 있다(Fig. 11 참조). 일반적으로 RESS 공정에서 입자들의 크기는 노즐이나 오리피스의 크기로 조절가능하다. RESS 공정을 이용하기 위해서는 초임계 유체에서 용질의 용해도가 높아야 한다. PGSS 공정은 용질을 포함하고 있는 용용액 또는 현탁용액에 초임계유체를 녹인 후 이를 노즐을 통하여 팽창시켜 입자나 액적을 제조하는 공정이며 약물이나 고분자 분말 제조 및 복합체 미세 입자 제조에 응용될 수 있다(Fig. 12 참조). PGSS 공정은 액체나 고분자와 같은 고체에서 초임계 유체의 용해도가 높은 것을 이용하므로 용질을 초임계 유체에 용해시킬 필요가 없어 RESS 공정에 비해 응용 범위가 넓다[91-94].

3. 전 망

여러 종류의 기상 공정에 의해 나노 미립자 제조 과정에 대하여

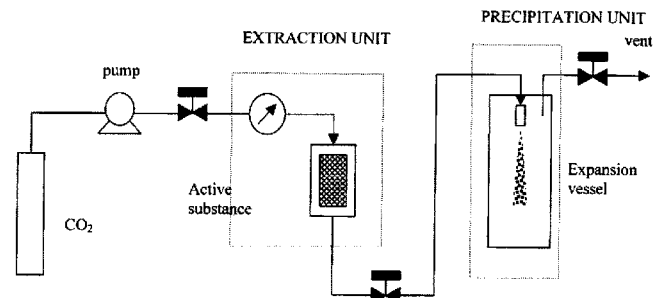


Fig. 11. Schematic of rapid expansion of supercritical solutions (RESS) [91].

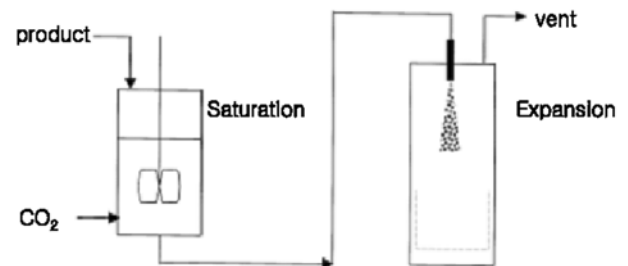


Fig. 12. Schematic of particle from gas-saturated solutions/suspensions (PGSS)[91].

분석하였으며 기상 공정에서는 고순도 분말 제조 및 입자 크기 및 조성의 조절이 용이한 장점을 보이고 있다. 카본 블랙, 무기질 안료, 흙드 실리카, 광섬유 모재 등이 기상 공정에 의해서 상업적으로 생산되고 있으며 여러 종류의 산화물, 질화물, 붕소화물, 탄화물 분말의 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

나노 미립자는 벌크 상태에서도 다른 새롭고 탁월한 성질을 갖고 있기 때문에 나노 미립자를 전자, 광전, 자성 등의 전자기 소재와 바이오메디컬, 의약, 화장품, 에너지, 촉매, 구조 재료 등에 응용하고자 하는 연구가 활발하다. 향후 나노 분말과 관련한 응용 분야의 산업화가 급속히 진행되리라고 전망됨에 따라 나노 분말의 수요가 증대될 것으로 예상되며 나노 분말의 수요를 충족시키기 위해 나노 분말에 대한 물리적·화학적 성질 규명 및 함께 단독 분말을 경제적으로 대량 생산할 수 있는 공정 개발 연구도 활발히 진행될 것으로 전망된다.

기상 공정에서는 열 및 물질전달, 화학반응, 입자형성, 균질화, 응축, 충돌, 확산, 열영동 등의 현상이 동시에 일어나고 있으며 이 제반현상을 고려한 반응기의 분석 및 해석에 의해 반응기 각 공정 변수가 최종 생성분말의 물성에 미치는 영향을 이해할 수 있다. 그러나 아직까지도 기상 공정에 의해 나노 분말 제조시의 반응기 내 공정변수와 최종분말의 특성을 연관시키는 관계식이 부족하며 기상 공정 반응기 내의 분말 생성 성장 메커니즘을 관찰하기 위한 실제 시간 및 입자농도를 측정하는 기술 등이 아직 부족한 상태이다.

기상 공정에 의한 나노 분말 제조 공정을 정확히 해석하고 실제 제조공정에 응용하기 위해서는 에어로솔 공학(기상 입자분포 측정과 분말의 생성 및 성장 연구)과 화학반응공학(반응기 설계와 온도 및 체류시간 영향연구)과 재료공학(분말과 세라믹 제품의 특성측정 및 분말 제조 공정 연구) 및 물리/화학(핵생성 및 미립자 성장 규명) 분야에 종사하는 연구자들의 학제 간 공동연구가 필요적으로 요구된다.

참고문헌

1. <http://www.ptl.ethz.ch/people/director/pratsinis/index>.
2. Kim, D. S. and Kim, T. O., *Fine Particle Technology*, Daewoong, Seoul(2001).
3. Gotoh, K., Masuda, H. and Higashitani, K., *Power Technology Handbook*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York(1997).
4. Young, R. M. and Pfender, E., "Generation and Behavior of Fine Particles in Thermal Plasmas-A review," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **5**(1), 1-37(1985).
5. Pratsinis, S. E. and Vemury, S., "Particle Formation in Gases : a Review," *Powder Technol.*, **88**(3), 267-273(1996).
6. Kruis, F. E., Fissan, H. and Peled, A., "Synthesis of Nanoparticles in the Gas Phase for Electric, Optical and Magnetic Applications-A Review," *J. Aerosol Sci.*, **29**(5-6), 511-535(1998).
7. Choi, M., "Research in Korea on Gas Phase Synthesis and Control of Nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, **3**(2-3), 201-211(2001).
8. Pratsinis, S. E. and Mastrangelo, S. V. R., "Material Synthesis in Aerosol Reactors," *Chem. Eng. Prog.*, **85**(5), 62-66(1989).
9. Friedlander, S. K., *Smoke, Dust and Haze*, Wiley, New York(1977).
10. Seinfeld, J. H., *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley, New York(1986).
11. Kim, M. C., Bae, G.-N., Moon, K.-C. and Park, J.-Y., Formation and Growth of Atmospheric Aerosols by Water Vapor Reactions in an Indoor Smog Chamber, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **20**(2), 161-174(2004).
12. Jeon, K.-J. and Jung, Y.-W., "A Simulation Study on the Compression Behavior of Dust Cakes," *Powder Technol.*, **141**(1-2), 1-11(2004).
13. Kim, K. S. and Pratsinis, S. E., "Manufacture of Optical Waveguide Preforms by Modified Chemical Vapor Deposition," *AIChE J.*, **34**(6), 912-921(1988).
14. Wu, J. J. and Flagan, R. C., "Onset of Runaway Nucleation in Aerosol Reactors," *J. Appl. Phys.*, **61**(4), 1365-1371(1987).
15. Morooka, S., Kobata, A., Umeda, T. and Kusakabe, K., "Average Size and Rutile Content of TiO₂ Particles Produced by Oxidation of TiCl₄ without Additives in Aerosol Reactors," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **22**(1), 94-96(1989).
16. Scheibel, H. G. and Porstendorfer, J., "Generation of Monodisperse Ag- and NaCl-aerosol with Particle Diameters between 2 and 300 nm," *J. Aerosol Sci.*, **14**(2), 113-126(1983).
17. Kruis, F. E., Goossens, A. and Fissan, H., "Synthesis of Semi-conducting Nanoparticles," *J. Aerosol Sci.*, **27**(S1), S165-S166(1996).
18. Nakaso, K., Okuyama, K., Shimada, M. and Pratsinis, S. E., "Effect of Reaction Temperature on CVD-made TiO₂ Primary Particle Diameter," *Chem. Eng. Sci.*, **58**(15), 3327-3335(2003).
19. Choi, J. G. and Park, K. Y., "Effect of Reaction Atmosphere on Particle Morphology of TiO₂ Produced by Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide," *J. Nanoparticle Res.*, **8**(2), 269-278(2006).
20. Kim, K. S., "Analysis of Ultrafine Particles Generation and Deposition Using Tube Furnace Reactor," *AIChE J.*, **43**(11A), 2679-2687(1997).
21. Hyun, B. S. and Kim, K. S., "A Study on Modeling of Tube Furnace Reactor for Fabrication of Ultrafine TiO₂ Powders," *Korean Chem. Eng. Res.*, **33**(2), 183-191(1995).
22. Paradise, M. and Goswami, T., "Carbon Nanotubes : Production and Industrial Applications," *Mater. Des.*, **28**(5), 1477-1489(2007).
23. Barreiro, A., Kramberger, C., Rummeli, M. H., Gruneis, A., Grimm, D., Hampel, S., Gemming, T., Buchner, B., Bachtold, A. and Pichler, T., "Control of the Single-wall Carbon Nanotube Mean Diameter in Sulphur Promoted Aerosol-assisted Chemical Vapour Deposition," *Carbon*, **45**(1), 55-61(2007).
24. Ulrich, G. D., "Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames," *Combust. Sci. Technol.*, **4**(1), 47-57(1971).
25. Wood, D. L., Potkay, E., Clark, H. R. and Kometani, T. Y., "Characterization of Torch-deposited Silica for Light-Guide Preforms," *Appl. Spectroscopy*, **42**(2), 299-304(1988).
26. Chae, B. S. and Kim, K. S., "The Effects of Process Variables in Preparing Ultrafine TiO₂ Particles by a Diffusion Flame Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **37**(6), 821-827(1999).
27. Wegner, K. and Pratsinis, S. E., "Gas-phase Synthesis of Nanoparticles: Scale-up and Design of Flame Reactors," *Powder Technol.*, **150**(2), 117-122(2005).
28. Ahn, K. H., Sohn, S. H., Jung, C. H. and Choi, M., "In Situ Measurement of Nano Particle Size Distribution and Charge Characteristics in H₂/O₂/TEOS Diffusion Flame," *Scripta Mater.*, **44**(8-9), 1889-1892(2001).
29. Vander Wal, R. L., Ticich, T. M. and Curtis, V. E., "Diffusion Flame Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, **323**(3-4), 217-223(2000).
30. Height, M. J., Howard, J. B., Tester, J. W. and Vander Sande, J. B., "Flame Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes," *Carbon*, **42**(11), 2295-2307(2004).
31. Kim, K.-H., Lee, I.-H., Kim, K.-S. and Kim, D.-J., Plasma Equipments for Nanotechnology Process, *Prospect. Ind. Chem.*, **8**(6), 56-71(2005).
32. Girshik, S. L., Chiu, C. P. and McMurry, P. H., "Modelling Particle Formation and Growth in a Plasma Synthesis Reactor," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **8**(2), 145-157(1988).
33. Rhee, S. W. and Park, H. S., Synthesis of Ceramic Powders by High Temperature Chemical Reactions, *Sci. Technol. Ceram. Mater.*, **3**(4), 309-317(1988).
34. Oh, S.-M. and Park, D.-W., "Production of Ultrafine Titanium Dioxide by DC Plasma Jet," *Thin Solid Films*, **386**(2), 233-238(2001).
35. Hong, S. H., Thermal Plasma and Material Process Technology, *Phys. High Technol.*, **7**(9), 27-34(1998).
36. Seo, J. H., Kim, D. U., Nam, J. S., Hong, S. H., Sohn, S. B. and Song, S. M., "Radio Frequency Thermal Plasma Treatment for Size Reduction and Spheroidization of Glass Powders Used in Ceramic Electronic Devices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(6), 1717-1722(2007).
37. Mizuguchi, Y., Kagawa, M., Suzuki, M., Syono, Y. and Hirai, T., "Synthesis of Ultrafine Particles and Thin Films of BaFe₁₂O₁₉ by the Spray-ICP Technique," *Nanostruct. Mater.*, **4**(5), 591-596(1994).
38. Kim, K.-S. and Kim, D.-J., "Modeling of Rapid Particle Growth by Coagulation in Silane Plasma Reactor," *J. Appl. Phys.*, **87**(6), 2691-2699 (2000).
39. Kim, D.-J. and Kim, K.-S., "Analysis on Nanoparticle Growth by Coagulation in Silane Plasma Reactor," *AIChE J.*, **48**(11), 2499-2509 (2002).
40. Kim, K.-S., Kim, D.-J., Yoon, J. H., Park, J. Y., Watanabe, Y. and Shiratani, M., "The Changes in Particle Charge Distribution during Rapid Growth of Particles in the Plasma Reactor," *J. Colloid*

- Interf. Sci.*, **257**(2), 195-207(2003).
41. Kim, D.-J., Kim, K.-S. and Zhao, Q.-Q., "Production of Mono-disperse Nanoparticles and Application of Discrete-Monodisperse Model in Plasma Reactors," *J. Nanoparticle Res.*, **5**(3-4), 211-223(2003).
42. Shiratani, M., Fukuzawa, T. and Watanabe, Y., "Particle Growth Kinetics in Silane RF Discharges," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(7B), 4542-4549(1999).
43. McCurdy, P. R., Truitt, J. M. and Fisher, E. R., "Pulsed and Continuous Wave Plasma Deposition of Amorphous, Hydrogenated Silicon Carbide from SiH₄/CH₄ Plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**(5), 2475-2484(1999).
44. Madan, A. and Morrison, S., "High Deposition Rate Amorphous and Polycrystalline Silicon Materials Using the Pulsed Plasma and Hot-Wire CVD Technique," *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **55**(1-2), 127-139(1998).
45. Kim, D.-J. and Kim, K.-S., "Quantitative Analysis on the Growth of Negative Ions in Pulse Modulated SiH₄ Plasmas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(21), 7907-7915(2005).
46. Kim, K.-S., Kim, D.-J. and Zhao, Q.-Q., "Numerical Analysis on Particle Coating by the Pulsed Plasma Process," *Chem. Eng. Sci.*, **61**(10), 3278-3289(2006).
47. Matsui, I., "Preparation of Magnetic Nanoparticles by Pulsed Plasma Chemical Vapor Synthesis," *J. Nanoparticle Res.*, **8**(3-4), 429-443(2006).
48. Kim, K., Cho, Y., Kim, Y. and Kim, T., "Generation of Si Nanoparticles Using Plasma Technology for Novel Device and Energy Storage Application," Proceedings of 2007 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE2007), Nov. Seattle, Washington, USA(2007).
49. Cao, J. and Matsoukas, T., "Synthesis of Hollow Nanoparticles by Plasma Polymerization," *J. Nanoparticle Res.*, **6**(5), 447-455(2004).
50. Barankin, M. D., Creighton, Y. and Schmidt-Ott, A., "Synthesis of Nanoparticles in an Atmospheric Pressure Glow Discharge," *J. Nanoparticle Res.*, **8**(3-4), 511-517(2006).
51. Hoder, T., Kudrle, V., Frgala, Z. and Janca, J., "Microwave Plasma Used for α -Fe Nanoparticles Synthesis," WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part II, 300-305(2005).
52. Iwama, S., Hayakawa, K. and Arizumi, T., "Ultrafine Powders of TiN and AlN Produced by a Reactive Gas Evaporation Technique with Electron Beam Heating," *J. Crystal Growth*, **56**(2), 265-269(1982).
53. Gunther, B. and Kumpmann, A., "Ultrafine Oxide Powders Prepared by Inert Gas Evaporation," *Nanstruct. Mater.*, **1**(1), 27-30(1992).
54. Saunders, W. A., Sercel, P. C., Lee, R. B., Atwater, H. A., Vahala, K. J., Flagan, R. C. and Escorcia-Aparicio, E. J., "Synthesis of Luminescent Silicon Clusters by Spark Ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **63**(11), 1549-1551(1993).
55. Kim, H. J., Kim, J. H., Choi, Y. J., Oh, H. C., Chu, J. B. and Kim, S. S., "Generation of Model Diesel Particles by Spark Discharge and Hydrocarbon Condensation," *J. Mech. Sci. Technol.*, **20**(11), 1972-1979(2006).
56. Byeon, J. H., Park, J. H., Yoon, K. Y., Ko, B. J., Ji, J. H. and Hwang, J., "Removal of Volatile Organic Compounds by Spark Generated Carbon Aerosol Particles," *Carbon*, **44**(10), 2106-2108(2006).
57. Guo, Z., Du, F. and Yu, S., "One-step Synthesis of Porous Palladium Nanostructures by H₂+He Arc Plasma Method," *J. Nanoparticle Res.*, **7**(1), 95-99(2005).
58. Cui, Z., Zhang, Z., Hao, C., Dong, L., Meng, Z. and Yu, L., "Structures and Properties of Nano-particles Prepared by Hydrogen Arc Plasma Method," *Thin Solid Films*, **318**(1-2), 76-82(1998).
59. Cannon, W. R., Danforth, S. C., Haggerty, J. S. and Murra, R. A., "Sinterable Ceramic Powders from Laser-driven Reactions: II, Powder Characteristics and Process Variables," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(7), 330-335(1982).
60. Cauchetier, M., Croix, O., Luce, M., Michon, M., Paris, J. and Tistchenko, S., "Laser Synthesis of Ultrafine Powders," *Ceram. Int.*, **13**(1), 13-17(1987).
61. Alexandrescu, R., Dumitrache, F., Morjan, I., Sandu, I., Savoie, M., Voicu, I., Fleaca, C. and Piticescu, R., "TiO₂ Nanosized Powders by TiCl₄ Laser Pyrolysis," *Nanotechnology*, **15**(5), 537-545(2004).
62. Leconte, Y., Maskrot, H., Combemale, L., Herlin-Boime, N., Reynaud, C., "Application of the Laser Pyrolysis to the Synthesis of SiC, TiC and ZrC Pre-ceramics Nanopowders," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**(1-2), 465-470(2007).
63. Jang, D. and Kim, D., "Synthesis of Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation of Consolidated Metal Microparticles," *Appl. Phys. A*, **79**(8), 1985-1988(2004).
64. Noel, S., Hermann, J. and Itina, T., "Investigation of Nanoparticle Generation during Femtosecond Laser Ablation of Metals," *Appl. Surf. Sci.*, **253**(15), 6310-6315(2007).
65. Dammer, O., Blanka Vlckova, B., Slouf, M. and Pfleger, J., "Interaction of High-power Laser Pulses with Monodisperse Gold Particles," *Mater. Sci. Eng. B*, **140**(3), 138-146(2007).
66. Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T. and Xiong, Y., "Aerosol Processing of Materials," *Aerosol Sci. Technol.*, **19**(4), 411-452(1993).
67. Siegel, R. W., Morfin-Lopez, J. L. and Sanchez, J. M. (Ed.), *Advanced Topics in Materials Science and Engineering*, Plenum, New York (1993).
68. Jung, C. H., Park, S. H. and Kim, Y. P., "Size Distribution of Polydispersed Aerosols during Condensation in the Continuum Region: Analytical Approach Using the Moment Method," *J. Aerosol Sci.*, **37**(10), 1400-1406(2006).
69. Tasaki, A., Tomiyama, S., Iida, S., Wada, N. and Uyeda, R., "Magnetic Properties of Ferromagnetic Metal Fine Particles Prepared by Evaporation in Argon Gas," *Jap. J. Appl. Phys.*, **4**(10), 707-711(1965).
70. Chow, G.-M., Klemens, P. G. and Strutt, P. R., "Nanometer-size Fiber Composite Synthesis by Laser-induced Reactions," *J. Appl. Phys.*, **66**(7), 3304-3308(1989).
71. Hahn, H. and Averback, R. S., "The Production of Nanocrystalline Powders by Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **67**(2), 1113-1115(1990).
72. Yamada, I., Usui, H. and Takagi, T., "Formation Mechanism of Large Clusters from Vaporized Solid Material," *J. Phys. Chem.*, **91**(10), 2463-2468(1987).
73. Bowles, R. S., Kolstad, J. J., Calo, J. M. and Andres, R. P., "Generation of Molecular Clusters of Controlled Size," *Surf. Sci.*, **106**(1-3), 117-124(1981).
74. Bayazitoglu, Y., Brotzen, F. R. and Zhang, Y., "Metal Vapor Condensation in a Converging Nozzle," *Nanstruct. Materials*, **7**(7), 789-803(1996).

75. Abdullah, M., Iskandar, F., Shibamoto, S., Ogi, T. and Okuyama, K., "Preparation of Oxide Particles with Ordered Macropores by Colloidal Templating and Spray Pyrolysis," *Acta Mater.*, **52**(17), 5151-5156(2004).
76. Kang, D.-J., Kim, K.-N. and Kim, S.-G., "Morphologies and Properties of NiO Particles Prepared from $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by Spray Pyrolysis," *J. Mater. Sci.*, **40**(23), 6283-6289(2005).
77. Kang, Y. C. and Park, S. B., "Effect of Preparation Conditions on the Formation of Primary ZnO Particles in Filter Expansion Aerosol Generator," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**(2), 131-133(1997).
78. Wang, W.-N., Itoh, Y., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K., "Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles Prepared from Nickel Nitrate Hexahydrate by a Low Pressure Spray Pyrolysis," *Mater. Sci. Eng. B*, **111**(1), 69-76(2004).
79. Wang, W.-N., Lenggoro, I. W., Terashi, Y., Kim, T. O. and Okuyama, K., "One-step Synthesis of Titanium Oxide Nanoparticles by Spray Pyrolysis of Organic Precursors," *Mater. Sci. Eng. B*, **12**(3), 194-202(2005).
80. Xia, B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K., "Novel Route to Nanoparticle Synthesis by Salt-assisted Aerosol Decomposition," *Adv. Mater.*, **13**(20), 1579-1582(2001).
81. Lee, S. G., Choi, S. M. and Lee, D., "The Role of Salt in Nanoparticle Generation by Salt-assisted Aerosol Method: Microstructural Changes," *Thermochim. Acta*, **455**(1-2), 138-147(2007).
82. Mueller, R., Madler, L. and Pratsinis, S. E., "Nanoparticle Synthesis at High Production Rates by Flame Spray Pyrolysis," *Chem. Eng. Sci.*, **58**(10), 1969-1976(2003).
83. Strobel, R., Krumeich, F., Stark, W. J., Pratsinis, S. E. and Baiker, A., "Flame Spray Synthesis of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts and Their Behavior in Enantioselective Hydrogenation," *J. Catal.*, **222**(2), 307-314(2004).
84. Jang, H. D., Chang, H., Suh, Y. and Okuyama, K., "Synthesis of SiO_2 Nanoparticles from Sprayed Droplets of Tetraethylorthosilicate by the Flame Spray Pyrolysis," *Curr. Appl. Phys.*, **6**(S1), e110-e113(2006).
85. Tang, K. and Gomez, A., "Monodisperse Electrosprays of Low Electric Conductivity Liquids in the Cone-jet Mode," *J. Colloid Interf. Sci.*, **184**(12), 500-511(1996).
86. Lenggoro, I. W., Okuyama, K., Fernandez de la Mora, J. and Tohg, N., "Preparation of ZnS Nanoparticles by Electrospray Pyrolysis," *J. Aerosol Sci.*, **31**(1), 121-136(2000).
87. Cole, R. B., *Electrospray Ionization Mass Spectroscopy*, Wiley-Interscience(1997).
88. Park, H., Kim, K. and Kim, S. S., "Effects of a Guard Plate on the Characteristics of an Electrospray in the Cone-jet Mode," *J. Aerosol Sci.*, **35**(11), 1295-1312(2004).
89. Wilhelm, O., Madler, L. and Pratsinis, S. E., "Electrospray Evaporation and Deposition," *J. Aerosol Sci.*, **34**(7), 815-836(2003).
90. Nakasoa, K., Han, B., Ahn, K. H., Choi, M. and Okuyama, K., "Synthesis of Non-agglomerated Nanoparticles by an Electrospray Assisted Chemical Vapor Deposition (ES-CVD) Method," *J. Aerosol Sci.*, **34**(7), 869-881(2003).
91. Jung, J. and Perrut, M., "Particle Design Using Supercritical Fluids: Literature and Patent Survey," *J. Supercrit. Fluids*, **20**(3), 179-219(2001).
92. Pack, J. W., Kim, S. H., Park, S. Y., Lee, Y.-W. and Kim, Y. H., "Effects of Pressure and Temperature on the Kinetics of L-Lactide Polymerization in Supercritical Chlorodifluoromethane," *Macromolecules*, **37**(10), 3564-3568(2004).
93. Fages, J., Lochard, H., Letourneau, J.-J., Sauceau, M. and Rodier, E., "Particle Generation for Pharmaceutical Applications Using Supercritical Fluid Technology," *Powder Technol.*, **141**(3), 219-226(2004).
94. Rodrigues, M., Peirio, N., Matos, H., Gomes de Azevedo, E., Lobato, M. R. and Almeida, A. J., "Microcomposites Theophylline/hydrogenated Palm Oil from a PGSS Process for Controlled Drug Delivery Systems," *J. Supercrit. Fluids*, **29**(1-2), 175-184(2004).