

화학기상응축공정(Cheical Vapor Condensation)으로 제조된 Co 나노분말의 미세구조 및 자기적 성질에 미치는 운송기체의 영향

최철진 · X. L. Dong* · 유지훈 · 김진천 · 김병기

한국기계연구원 재료연구부, *중국 심양공업대학 초미세 입자재료 연구실

Effect of Carrier Gas on the Microstructure and Magnetic Properties of Co Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation

Chul-Jin Choi, Xing Long Dong*, Ji-Hun Yu, Jin-Chun Kim, and Byoung-Kee Kim

Materials Engineering Dept., Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam-Dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

*Laboratory of Ultrafine Particles, Shenyang Polytechnic University, 110023, Shenyang, Peoples' Republic of China

(Received 5 November 2003 ; Accepted form 7 December 2003)

Abstract The nano-sized Co particles were successfully synthesized by chemical vapor condensation (CVC) process using the precursor of cobalt carbonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$). The influence of carrier gases on the microstructure and magnetic properties of nanoparticles was investigated by means of XRD, TEM, XPS and VSM. The Co nanoparticles with different phases and shapes were synthesized with a change of carrier gas : long string morphologies with coexistence of fcc and hcp structure in Ar carrier gas condition; finer Co core in a mass of cobalt oxide with only fcc structure in He; rod type cobalt oxide phase in Ar+6vol%O₂. The saturation magnetization and coercivity was lower in Co nanoparticles synthesized in He carrier gas, due to their finer size.

Keywords : Co nanoparticle, Chemical vapor condensation, Carrier gas, Powder characteristics, Magnetic property.

1. 서 론

100 nm 이하의 미세한 크기를 갖는 나노분말은 재료의 구성 측면에서 벌크와 원자의 중간상태로서, 초미세 크기와 높은 비표면적으로 인해, 기존의 벌크재료에 비해 새롭고 월등한 전기적, 자기적 및 화학적 특성들을 갖는다. 이러한 나노분말은 나노크기 영역에서의 학술적인 중요성 외에도 다양한 응용분야 - 자기기록, 반도체, 광소자, 촉매, 약물전달체계 등 - 에서 폭넓게 적용될 수 있어, 이에 관련된 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다¹⁻³⁾.

나노분말재료를 제조하는 기술은 다양한 방법을 통해 지난 10년 동안 매우 급속하게 발전되어 왔다^{4,5)}.

그중 기상을 통한 나노분말의 합성은 고순도의 극미세한 크기를 갖는 나노분말을 무응집 상태로 제조할 수 있어 고기능을 갖는 나노분말재료의 합성에 적합하다. 기상을 통한 나노분말 합성법 중에서 화학기상응축(chemical vapor condensation, 이하 CVC) 공정은 금속유기물(metalorganic) 전구체를 열분해한 후, 급속히 응축시켜 나노분말을 제조하는 기술로서 산화물, 질화물과 같은 세라믹 분말뿐만 아니라, 금속이나 폴리머 나노분말의 제조도 가능하다⁶⁾. 또한 CVC 공정은 분말의 화학적 균일성을 유지하면서 단일상 및 복합상의 나노분말을 제조할 수 있으며, 다른 기상합성공정에 비해 경제적이고 대량생산이 가능한 장점이 있다.

CVC 공정을 이용한 나노분말 제조에 관한 연구는 그동안 TiO_2 나 SiO_2 또는 Si_3N_4 와 같이 비교적 안정한 세라믹계에 국한되어 왔다. 세라믹에 비해 열적, 화학적 활성이 높은 금속계 나노분말은 금속분말 자체로의 높은 응용특성에도 불구하고 제조상의 어려움으로 인해 이에 대한 연구가 극히 미비한 실정이다. 본 연구팀은 CVC 공정을 이용하여 Fe계 자성나노분말을 성공적으로 합성하였고, 합성중에 공정변수의 변화에 따라 제조된 Fe 나노분말의 특성과 자기적 성질이 달라짐을 보고한 바 있다⁷⁾. 특히, 기화된 전구체를 반응챔버로 운반하는 운송기체의 종류에 따라 제조된 Fe 나노분말의 입도와 표면특성이 민감하게 변화하였으며, 이에 따라 자기적 성질이 달라짐을 관찰되었다. 이는 CVC 공정변수의 하나인 운송기체의 종류에 따라 제조된 금속나노분말의 특성을 제어할 수 있음을 의미하며, 이러한 제조공정변수와 분말 특성과의 상관관계를 규명하는 것은 최종 응용단계에서의 요구특성을 충족하는 CVC 제조공정의 최적화에 매우 중요한 정보를 제공하리라 기대된다. 따라서 본 연구에서는 CVC를 이용한 금속 나노분말 제조시 운송기체의 종류가 분말특성과 표면구조에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

한편 금속계 자성분말재료는 철산화물에 비해 높은 포화자화(M_s)와 보자력(H_c)을 갖는다. 그중 금속 코발트는 큰 교환력을 가지고 있어 큐리온도(T_c)가 높고, 일정방향으로 결정자기이방성이 높아 자기기록 매체나 거대자기저항재료로서의 우수한 성능이 기대된다. 특히 결정구조에 따라 자기적 성질이 변화하므로 요구되는 자기적 특성에 맞는 최적의 재료설계 관점에서 중요한 연구가 될 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 cobalt carbonyl($Co_2(Co)_8$) 유기금속 전구체를 이용하여 CVC법으로 Co 나노분말을 합성하는 과정에서 전구체 운송기체의 종류가 나노 Co 분말의 미세구조 및 자기적 성질에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 특히, 운송기체에 따른 Co 나노분말의 표면특성과 결정구조에 따른 자기적 특성의 변화를 분말형성 관점에서 고찰하였다.

2. 실험 방법

CVC의 기본적인 장비구성은 다른 문헌에 서술되어 있으므로 본 고에는 나타내지 않았다⁶⁻⁸⁾. 고상의

전구체인 $Co_2(CO)_8$ 일정량을 bubbler에 넣은 후, 용융점인 $51^\circ C$ 보다 약간 높은 $60^\circ C$ 에서 기화시켰다. 고순도의 Ar, He 및 Ar+6vol% O_2 의 운송기체를 가열된 bubbler를 통과시켜 반응기 내로 공급하였다. 운송기체에 의해 이송된 전구체는 $400^\circ C$ 로 가열된 관상 반응로 내에서 열분해된 뒤, 액체질소로 냉각된 회전 응축판 표면에 부딪혀 클라스터와 분말로 응축되고, 이 분말을 긁어모아 포집하였다. 합성된 분말의 형상은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy : TEM)으로 분석하였다. 분말의 TEM 분석을 위해서 먼저 합성된 분말을 초음파를 이용하여 에탄올에 분산시켰고, 탄소 코팅된 Cu grid에 떨어뜨려 격자부분에 위치한 나노분말을 관찰하였다. 제조된 나노분말의 상분석을 위해 상온에서 $CuK\alpha$ 선을 이용한 X선회절기를 이용하였다. Co 나노분말의 자기적 특성은 20kOe의 영역에서 시료를 포화시킨 뒤, 실온에서 진동시료형 자속계(Vibrating Sample Magnetometer : VSM)를 이용하여 분석하였다. 나노분말의 표면구조를 알아보기 위하여 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) 분석을 하였다. X선원으로 $MgK\alpha$ 가 사용되었으며, 제조된 분말시료는 10 mm 직경, 1 mm 두께의 원형판으로 성형하여 사용하였다. 성형된 시료의 표면은 아르곤-이온 충격에 의해 세척하여 $3 \times 10^{-7} Pa$ 보다 낮은 압력의 챔버에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각의 운송기체 종류에 따라 제조된 Co 나노분말의 미세구조를 TEM으로 관찰한 사진이다. 그림에서와 같이 운송기체의 종류에 따라 합성된 분말의 입도와 형상이 다르게 나타났다. Ar을 운송기체로 하여 제조된 분말입자(그림 1 (a))는 구형의 10~20 nm 크기를 갖는 것으로 나타났으며, 구형의 중심부 입자 표면에 약 5 nm 정도 두께의 껍질로 이루어진 핵-껍질(core-shell) 구조를 나타낸다. He을 운송기체로 합성된 분말입자(그림 1 (b))는 약 10 nm 크기의 보다 미세한 입자들이 심하게 응집되어 서로 접촉목(contacting neck)을 형성하고 있는 것으로 나타났다. He 분위기에서 제조된 분말은 Ar에서 제조된 분말과 다르게 핵-껍질 구조를 거의 찾아보기 어렵다. 그림 1의 (b)에서와 같이 부분적으로는 중심입

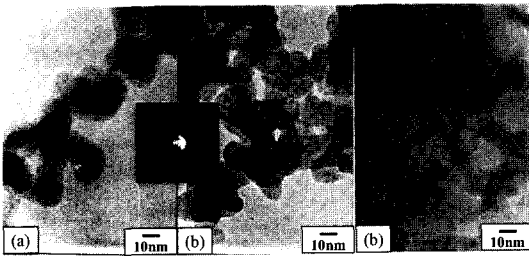


Fig. 1. TEM micrographs of Co nanopowders synthesized with the carrier gases of (a) Ar, (b) He and (c) Ar+6vol%O₂ at the temperature of 400°C.

자에 이상물질이 코팅된 핵-껍질 구조가 발견되나, 대부분의 경우 단일상의 미세입자들이 복잡하게 응집된 형태의 분말구조를 나타낸다. 한편 혼합기체인 Ar+6%O₂ 분위기에서 제조된 분말(그림 1 (c))은 약 5~10 nm 크기를 갖는 구형 또는 불규칙 형상의 미세한 분말들이 느슨하게 응집되어 분말들끼리 연결된 고리구조를 나타낸다. 혼합가스를 사용한 경우에는 핵-껍질 구조를 전혀 발견할 수 없으며, 분말들의 접촉목 성장에 의해 길쭉한 막대 형상의 분말들이 제조된 것으로 나타났다.

상기 조건으로 제조된 분말에 대해 XRD를 이용하여 상분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. Ar을 운송기체로 제조된 분말(그림 2 (a))에서는 주로 면심입방정계 (fcc)와 육방정계 (hcp)의 금속 Co가 혼재되어 있는 것으로 나타났으며, 중간상 산화물인 CoO의 회절피크도 발견할 수 있다. 반면, He 분위기에서 제

조된 분말(그림 2 (b))에서는 안정상인 육방정계 Co의 회절피크는 발견되지 않고, 입방정계 금속 Co상과 CoO상의 회절피크만이 발견되었다. 혼합기체 분위기에서 생성된 분말(그림 2 (c))은 금속 Co 상은 발견되지 않았고, 순수한 CoO 상만이 관찰되었다.

상기의 그림 1과 그림 2의 결과를 종합적으로 분석하면 다음과 같다. 우선 Ar 분위기에서 합성된 경우, 분말은 금속 Co와 산화물인 CoO로 이루어져 있음을 알 수 있는데, 이는 그림 1의 (a)에서와 같이 내부 핵의 금속 Co와 산화물 CoO의 외부 코팅층으로 구성된 분말구조를 예측할 수 있다. 즉 분해된 전구체에서 금속 Co가 합성되는 과정에서 기상 내에 존재하는 미량의 산소에 의해 금속 Co 표면층에 CoO가 코팅됨으로서 핵-껍질 구조를 갖는 복합분말이 형성된 것으로 판단된다. 반면 He 분위기에서 제조된 분말은 대부분 CoO와 부분적인 금속 Co 상으로 이루어져 있는데, 이는 Ar 분위기에서 제조된 분말에 비해 훨씬 미세한 금속 Co 입자가 미량의 산소와 반응하여 대부분 CoO를 형성하였으며, 금속 Co 입자의 일부는 미처 완전히 산화되지 못하고 표면층만 산화되어 핵-껍질 구조를 형성하므로, 그림 1의 (b)에서처럼 부분적인 핵-껍질 구조가 발견되는 것으로 사료된다. 그러나 산소가 포함된 혼합기체에서는 금속 Co 입자가 모두 산화되어 완전한 CoO 분말입자로 형성되었다.

한편 Ar 또는 He 분위기에서 분말입자의 응집상태와 금속 Co상의 분리에 대해 다음과 같이 생각할 수 있다. 일반적으로 기상으로부터 분말입자를 제조할 때 분말의 특성은 분위기 기체의 운동학적 점성도(kinematic viscosity, ν)와 열확산계수(thermal diffusivity, α)에 의해 크게 영향을 받는다⁹⁾. 즉 운동학적 점성도가 높을수록 기체의 균질화 속도가 매우 높으므로 기체 내에 존재하는 분말입자의 충돌이 많아져 입자끼리의 응집이 가속화된다. 또한 열전달계수가 높은 기체는 금속증기에서 분말입자로 응축되는 속도를 증가시키므로 최종 생성되는 금속입자의 상을 변화시킬 수 있다. 운동학적 점성도와 열확산계수는 다음과 같이 표현된다.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p} \tag{2}$$

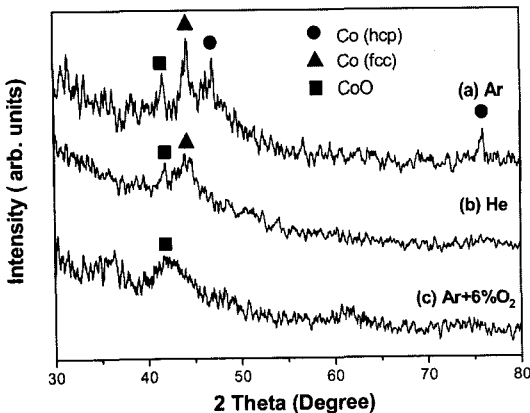


Fig. 2. X-ray diffraction (CuK_α) patterns of Co nanopowders synthesized with the carrier gases of (a) Ar, (b) He and (c) Ar+6vol%O₂ at the temperature of 400°C.

여기서 η 와 κ 는 각각 기체의 점성도(g/cm·s)와 열전달계수(cal/cm·s·K)이며, ρ 와 C_p 는 기체의 밀도(g/cm³)와 열용량(cal/g·K)이다. 계산을 위해 위 식에 대입한 Ar과 He의 밀도는 400°C에서 각각 0.716×10^{-3} 과 0.073×10^{-3} g/cm³이며, 점성도는 각각 0.417×10^{-3} 과 0.336×10^{-3} g/cm·s이다. 또한 열전도도는 각각 7.857×10^{-5} 와 0.630×10^{-5} cal/cm·s이며, 열용량은 각각 0.1244와 1.2412 cal/g·K이다.

식 (1)과 (2)로부터 구한 Ar과 He의 운동학적 점성도와 열확산계수를 표 1에 정리하여 나타내었다. 표에서와 같이 He의 운동학적 점성도는 Ar에 비해 매우 높은 값을 가진다. 일반적으로 기체는 액상과는 달리, 운동학적 점성도가 높을수록 기체의 이동도가 높다. 다시 말해 He 분위기에서는 기체의 이동도가 높아 기체분자의 충돌(또는 균질화) 속도가 Ar에 비해 높다. 따라서 He 기체 내에서는 금속증기분자나 형성된 분말의 혼합이 매우 잘 이루어지므로 분말입자의 충돌이 가속화되어 보다 심한 응집체를 이루게 된다. 따라서 그림 1의 (a)와 (b)에서와 같이 He 분위기에서 제조된 나노분말의 경우 더욱 심한 응집체를 형성한 것으로 판단된다.

한편 기상을 통한 나노분말 제조시, 응축분자의 충

돌에 따른 핵생성과 성장에 의해 분말입자로 형성된다. 일반적으로 기상에서의 핵생성시 핵의 표면장력에 의해 준안정상이 먼저 형성되고, 충분한 핵의 성장을 통해 안정한 상이 제조되는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 그림 2에서 He 분위기에서는 금속 Co의 준안정상인 입방정 상만이 관찰된 반면, Ar 분위기에서는 입방정과 안정상인 육방정 상이 혼재되어 있는 것으로 나타났는데, 이는 형성된 핵의 응축속도와 관련하여 생각할 수 있다. 표 1에서와 같이, He 기체의 열확산계수는 Ar보다 훨씬 높는데, 이는 He의 열전달계수가 Ar의 그것보다 훨씬 크기 때문이다. 높은 열전달계수를 갖는 He은 기상에서 금속증기의 응축시 열방출속도를 증가시키게 되는데, 이때 순간적인 냉각에 의해 입자가 안정한 상으로 변화할 충분한 시간이 줄어들게 되어 준안정상으로 남게 되고 형성된 분말의 크기도 미세해진다¹¹⁾. 이는 용탕의 급냉시 비정질상이나 미세한 준안정상이 형성되는 그것과 유사하다. 반면, Ar 분위기에서 제조된 경우, Ar의 낮은 열전달계수로 인해 응축시 열방출이 느리게 일어나므로서 입자의 성장과 함께 입방정 상이 부분적으로 안정상인 육방정 상으로 변태되는 것으로 판단된다. 따라서 Ar 분위기에서는 입방정의 금속 Co와 육방정의 금속 Co 분말입자가 혼재되어 있는 것으로 나타났다. 이러한 운송기체의 종류에 따른 금속입자의 상변화는 Co의 자기적 특성에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

그림 1 (a)의 핵껍질 구조를 갖는 Co 분말의 구조를 조사하기 위하여 XPS로 분석한 결과를 그림 3

Table 1. Kinematic viscosities and thermal diffusivities of Ar and He carrier gases at 400°C.

Carrier gases	Kinematic Viscosity (cm ² /s)	Thermal Diffusivity (cm ² /s)
Ar	0.582	0.882
He	4.603	6.958

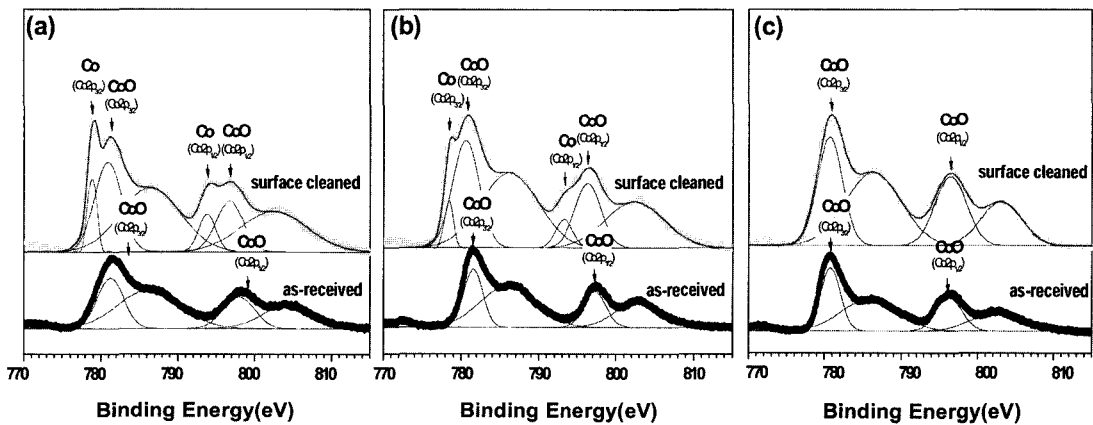


Fig. 3. Co_{2p_{3/2,1/2}} X-ray photoelectron spectra of Co nanpowders synthesized with the carrier gases of (a) Ar, (b) He and (c) Ar+6vol% O₂ at the temperature of 400°C.

에 나타내었다. 우선 분말 성형체의 표면(as-received)을 관찰한 결과에서는 세 가지 운송기체의 종류에 상관없이 모두 Co-O의 결합을 나타내는 피크들만이 관찰되었다. 그러나 성형체 표면을 Ar으로 스퍼터링하여 세척한 경우에는 그림에서와 같이 Ar과 He 분위기에서 금속 Co 원자의 결합을 나타내는 피크가 발견되었다. 이는 그림 1의 (a)와 (b)에서 핵-껍질 구조를 갖는 Co 입자가 중심부 핵의 금속 Co와 외부의 산화물 CoO 코팅층으로 이루어진 구조임을 나타내는 결정적인 결과이다. 특히, Ar 분위기에서 금속 Co 원자간 결합을 나타내는 피크강도가 더 높은 것으로 나타났는데, 이는 그림 1의 (a)에서 대부분의 입자가 금속 Co 핵과 산화물 껍질로 이루어진 핵-껍질 구조의 분말이 관찰된 반면, (b)에서는 대부분이 단일상 산화물 입자이고 핵-껍질 구조가 드물게 발견되는 결과와 일치한다. 한편 Ar+6%O₂ 혼합기체의 경우에는 금속 Co 원자간 결합을 나타내는 피크는 관찰되지 않고 모두 산화물임을 나타내는 Co-O 결합 피크만이 관찰됨으로서 상기의 XRD 분석결과를 잘 뒷받침하고 있다.

Ar과 He 운송기체를 이용하여 제조된 나노분말의 자기적 특성을 VSM으로 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다. Ar 분위기(그림 4 (a))와 He 분위기(그림 4 (b))에서 제조된 분말의 포화자화(σ_s)는 각각 95 Am²/kg과 36 Am²/kg이고, 보자력은 822 Oe와 125 Oe이다. He 분위기에서 제조된 분말의 포화자화의 경우 Ar의 그것보다 훨씬 낮은 값을 갖는 것으로

나타났는데, 이는 He 분위기에서 생성된 분말이 대부분 산화물인 CoO로 이루어져 있고 핵-껍질 구조를 갖는 Co 중심핵은 소량 형성되었기 때문이다. 이러한 결과는 그림 1의 미세구조 관찰결과와 그림 3의 XPS 표면분석 결과와 잘 일치하고 있다. 한편 Ar 분위기에서 제조된 분말의 경우 보자력 값이 He의 그것보다 훨씬 높은 것으로 나타났다. 이는 두 운송기체 조건에서 생성된 금속 Co의 상과 분말크기의 차이에서 기인한다. 즉, He 분위기에서 제조된 금속 Co 입자는 10 nm 미만의 매우 미세한 크기를 가지는데, 이는 단자구 입자크기보다 작은 영역에서 나타나는 초상자성 거동을 일부 보이는 것으로 생각된다. 반면 Ar 분위기에서 제조된 금속입자는 20 nm 이상의 비교적 큰 입자로 이루어져 있어 초상자성 거동을 나타내지 않기 때문이다. 또한 Ar 분위기 분말의 경우 결정자기이방성(crystal anisotropy)이 큰 육방정 Co 입자의 부분적 형성이 보자력의 증가에 크게 기여를 한 것으로 판단된다.

상기한 결과를 종합하면, 운송기체의 종류에 따라 자기 특성을 갖는 분말을 제조할 수 있었는데, 이는 형성된 분말의 특성이 기체의 종류와 긴밀한 상호관계를 갖고 있어, CVC 공정을 이용한 분말 제조 시 분말특성 제어에 운송기체 종류가 중요한 변수가 됨을 의미한다. 특히, 운송기체 종류에 따라 미세구조 및 자기적 특성이 다른 분말을 제조할 수 있다는 가능성은 최종 응용단계를 고려한 분말제조 공정변수의 설계에 중요한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

4. 결 론

CVC공정에 의한 Co 나노분말의 제조에서 운송기체는 분말의 미세구조와 자기적 특성에 큰 영향을 미쳤다. He 및 Ar의 조건에서는 핵-껍질구조의 나노 Co 분말이 형성되었으며, Ar+6vol%O₂의 혼합가스의 조건에서는 Co산화물이 형성되었다. Ar의 조건에서 제조된 Co분말의 크기는 He의 조건에서 제조된 그것보다 분말의 크기가 컸으며, 전자의 경우 입방정 및 육방정 Co 상이 공존하였으며, 후자는 단지 입방정 Co만이 형성되었다. 또한 Ar 조건에서 제조된 분말은 Co 분말크기의 증가와 육방정 Co 상의 분율이 커짐에 따라 포화자화 및 보자력이 증가하였다.

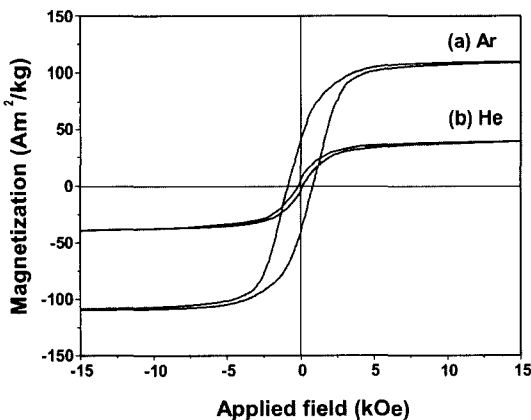


Fig. 4. Room temperature magnetic hysteresis loops of Co nanopowders synthesized with the carrier gases of (a) Ar and (b) He at the temperature of 400°C.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 과학기술 국제화 사업 및 21세기 프론티어 연구개발사업인 나노소재 기술개발 사업단의 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata : Nanomaterials - Synthesis, Properties and Application, Institute of Physics Publishing, London, (1996)15.
2. A. P. Alivistos : Science, **271**(1966)933.
3. J. Shi, S. Gider, D. Babcock and D. D. Awachalom : Science, **271**(1966) 937.
4. I. Noboru, O. Yoshiharu and K. Seiichiro : Superfine Particle Technology, Springer -Verlag, London, (1988) 79.
5. S. Iwama and K. Hayakawa : Nanostructured Mater., **1**(1992) 113.
6. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth and B. H. Kear : Nanostructured Mater., **4** (1994) 507
7. 최철진, 김병기 : 대한금속재료학회지, 제40권 제6호 (2002) 711.
8. C. J. Choi, X. L. Dong and B. K. Kim : Mater. Trans, JIM, **42(10)**(2001) 301.
9. G. H. Geiger and D. R. Poirier : Transport Phenomena in Metallurgy, Addison -Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1973.
10. A. A. Gribb and J. F. Banfield : American Mineralogist, **82(7-8)**(1997) 717.
11. V. B. Mikheev, G. G. Kodenev, A T. Nekipelov and N. S. Laulainen : J. of Aerosol Sci., **27**(1996) 433.