

화학기상 응축법에 의한 나노분말의 제조 및 응용

김진천 · 하국현 · 최철진 · 김병기
신기능재료연구센터, 한국기계연구원 재료기술연소

Production and Application of Nanoparticles by the Chemical Vapor Condensation Process

Jin-Chun Kim, Gook-Hyun Ha, Chul-Jin Choi and Byoung-Kee Kim
*New Functional Materials Division Korea Institute of Machinery and
Materials 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam, 641-831, Korea*

1. 서 론

나노분말 재료는 분말자체의 크기 효과(size effect)와 벌크화에 따른 결정립 크기(crystalline size or grain size) 및 입계 효과(grain boundary effect)에 의해 기존의 마이크론 크기의 분말 및 벌크 소재와 상이할 특성을 보인다. 분말자체의 크기 효과에 의해서는 단일자구보다 작은 입자에서 보이는 초자성 자기적특성 변화, 입자 크기에 따른 이상 채색(color) 특성을 보이는 광특성 변화, 화학적 반응/안정성, 바이오 제어 특성이 있으며, 벌크화에 따른 효과로는 2배 이상의 고강도, 고인성, 빠른 확산거동, 낮은 소결

온도 및 용접강화 효과 등의 차이가 난다. 따라서 소재, 기계, 광학, 전자, 촉매, 반도체 등 재료 응용의 전 분야에서 다양한 나노분말 합성기술 및 응용화 기술이 연구되고 있다.

나노분말 재료는 나노재료를 구분 중 미세구조에 따라 구분되는 0차원(나노분말), 2차원(나노박막 및 다층상 구조), 3차원(나노구조재료), aspect-ratio가 큰 긴 형태의 나노와이어와 나노튜브 중에, 0차원 구조에 해당되며, 대부분 원자 단위에서의 각 원소들의 적층을 통하여 최종 분말을 만드는 building-up 방식으로 제조된다. 이들 building-up 합성공정은 제조 방식에 따라 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 나눌

표 1. 나노분말의 제조법

구분	공정	특징
물리적	기상	증발·응축법(IGC) 플라즈마마크법(PAD) 전기선 폭발법(PWE) - 원료물질 → 증기화 → (반응) → 응축 - IGC: 수 nm 무응집 분말 제조 가능 - IGC: 대량생산의 어려움(경제성 문제) - PAD, PWE: 폭넓은 입도분포, 대량생산 용이 - 분위기 제어로 산화물, 탄화물, 질화물 분말 및 coated 분말 제조 용이
	액상	침전법 분무법 수열법 Sol-Gel - 나노(30nm) 분말 제조 가능 - 입자크기 제어가 용이 - 무응집분말 제조가 어려움 - 입자형상이 불규칙
화학적	기상	화학기상응축법(CVC) - 반응성물질 → 증기화 → 분해/반응 → 응축 - 3~50 nm의 무응집 분말의 대량합성에 효과적 - 분위기 제어에 의한 순수금속, 산화물, 탄화물, 질화물 및 coated 분말 제조 용이

수 있다. 표 1에서는 나노분말 합성법에 대한 구분을 나타내었다.

이중 기상합성법은 기상에서 원자 크러스터의 균일핵생성과 응축과정을 통하여 나노분말을 제조하는 공정으로, 고순도의 분말의 제조와 나노분말의 대량 합성이 가능하고, 합성공정 중에 반응전구체의 성분 제어, 분위기 제어 등을 통한 합성분말의 조성, 상제어 및 표면 제어가 용이하다는 점을 고려할 현재 고기능성 나노분말의 산업화를 위한 유망한 제조 공정 중의 하나이다.

표 1에서 보는 바와 같이 기상합성공정은 다양한 증기상(Vapor Phase)의 생성방법에 따라, 물리적 방법으로 증발응축(Inert gas condensation; IGC)법, Laser ablation법, 스퍼터링법 등이 있으며, 전기선 폭발(Pulsed wire explosion 혹은 evaporation)법과 플라즈마 방전(Plasma arc discharge)법들이 있다. 화학적 방법으로는 기상 공정으로 반응성 물질을 증기화, 분해/분해, 응축과정을 거쳐 나노분말을 합성하는 화학기상 응축법(Cheical vapor condensation)법과 화염열에 의한 combustion flame 법 등이 있다. 본고에서는 여러 다양한 나노분말 합성 공정 중에서, 최근 국내외적으로 많은 연구가 이루어지고 있고, 또한 기능성 나노분말을 제조하는데 응용이 활발한 화학기상응축법에 대한 간단한 기본 공정을 살펴보고, 다양한 응용분야에 대해 기술하고자한다.

2. 화학기상응축법의 기존 공정 및 특성

화학기상응축법(Cheical Vapor Condensation; CVC) 공정은 1990년대초 독일과 미국의 H. Hahn, G. Skandan, B. H. Kear 등이 금속 원소재를 직접 증기화시켜, 응축시키는(inert gas condensation,

IGC)법을 개량하여 Metalorganic Precursor로부터 나노금속분말을 제조하는 공정으로 개발하였다. CVC 법은 금속유기물 전구체를 기상에서 열분해와 화학 반응을 시켜 분말을 제조하는 공정이다. CVC 장비의 공정은 크게 세부분으로 구분되는데 크게 1) 전구체를 기화시키는 기화부, 2) 기화된 전구체의 열분해 및 반응이 일어나는 반응부, 3) 과포화된 증기로부터 응축에 의한 분말을 형성하고 포집하는 포집부로 구성되어 있다. 기화부는 적절한 열원으로 저융점의 금속유기화합물을 증발시키는 부분이며, 기화된 전구체는 수송가스 및 반응기체와 함께 반응기 내부로 유입되어 분해 반응하게 된다. CVC법은 사용하는 전구체에 따라 30 nm 이하의 단일성분 분말(Si, Ge, W, Fe, Co) 뿐만아니라 다성분의 나노분말, 금속 및 산화물 나노분말(SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, WO₃), 코팅형 및 도핑형과 같은 복합 나노구조 분말(Tb/Eu/Ce:Y₂O₃), 탄화물(SiC, WC), 질화물(Si₃N₄)등 다양한 분말의 제조가 용이하며, 또한 공정이 간단하고, 타 기상 합성법에 비하여 생산 수율이 높다는 장점과 IGC법으로 제조하기 힘든 높은 융점과 낮은 증기압을 갖는 나노금속분말 제조가 용이하다는 장점이 있다. 그림 1은 현재 한국기계연구원에서 보유하고 있는 대형 CVC 장비의 개략도와 외형을 보여주고 있다.

CVC법은 증발과 응축이 빠른 시간내(수 ms)에 이루어지는 기상합성공정이기 때문에 제조 공정 변수에 따라 합성분말의 크기, 상등이 변화되는데 주요 공정변수는 합성온도, 압력, 이송가스 유량 및 종류 등에 의해, 반응기 내부에서의 크러스터들의 과포화도, 충돌율, 체류시간 등을 결정하여 합성분말 특성을 결정된다. CVC 공정의 가장 큰 장점은 원료 전구체 선택에 따라 금속 및 세라믹의 다양한 합성분말과 분말의 특성을 제어할 수 있다.

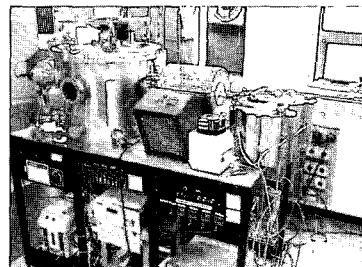
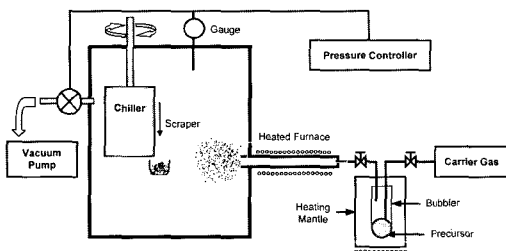


그림 1. KIMM 보유 CVC 장비의 개략도 및 장비 외형

3. 화학기상응축법의 응용

3.1. 고강도 나노초경분말

초경분말은 고강도의 금속계 탄화물과 이들 탄화물은 지지해주는 인성을 가지는 금속으로 이루어지는 복합재료로 가공용 공구, 내마모성용 부품 및 금형재료로 널리사용되고 있다. 최근에는 반도체 산업, 전자산업 및 정밀공업의 발전으로 이들이 사용되는 환경이 복잡 다양화되면서 고강도의 초경재료가 요구되고 있다. 특히 공구의 가장 중요한 특성이 경도, 항절력, 내마모성을 향상시키기 위해 입자 미세화 연구가 오랫동안 진행되어 최근에는 0.1 μm (100 nm)이하의 미세 초경합금이 국내외에서 개발되었다.

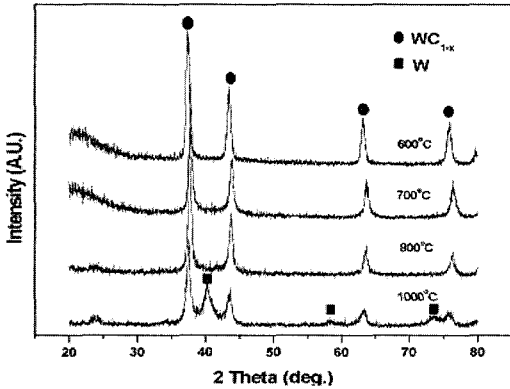


그림 2. 합성 온도에 따른 CVC 분말의 상변화(1기압, 대기분위기)

화학기상응축법의 WC 분말의 제조 결과 공정변수 제어에 의해 10-30 nm급 나노 WC 분말을 제조할 수 있으며, intrinsic CVC 공정으로 기지상인 Co 상도 균일하게 혼합되어 초경분말을 제조 할 수 있다고 보고되었다. 이때 사용한 WC성분의 전구체는 약 150°C~205°C의 범위에서 분해가 있는 $\text{W}(\text{CO})_6$ 였다. 그림 2 및 3은 합성온도를 (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 1000°C로 변화시켜 제조한 분말의 XRD 및 TEM 결과이다. 700°C에서 합성한 분말은 그림 3에서와 같이 JCPDS 데이터 분석 결과 입방정(cubic) 구조의 WC_{1-x} 단상의 분말임을 확인할 수 있었다. 1000°C 이하의 매우 낮은 온도에서 안정상인 WC형성이나 중간상인 W_2C 분말보다 준안정상이 WC_{1-x} 가 먼저 형성되고, 1000°C에서는 W과 혼합상이 나타났다. XRD 및 TEM 분석으로 계산된 결정립의 크기는 700°C에서는 약 32 nm, 800°C에서는 35 nm로 매우 잘 일치함을 보여준다. 합성온도 증가에 따라 텅스텐 카바이드 분말의 크기가 감소로 분말 합성과정인 응축핵 간의 coalescence에 의한 합체(coagulation)가 아닌 기상으로부터 응축핵 표면의 응축(condensation) 과정에 따라 형성되었다.

TEM 미세구조에서는 합성분말은 점접촉으로 연결되어 있다. 온도가 1000°C로 증가할수록 전체적인 결정립 크기가 감소하고 있다. 600°C에서 합성한 분말의 형상은 둥근 사각형의 모양을 가지고 표면 상태도 매우 매끄러운 상태이나, 1000°C에서 합성한 분말의 형상은 표면이 불규칙한 모양을 지니고 있음

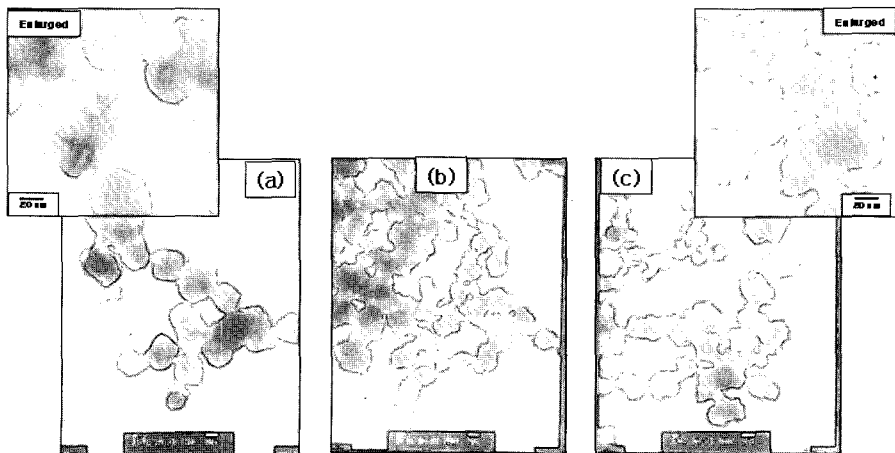


그림 3. 반응 온도에 따른 CVC 분말의 미세 TEM 분석 결과: (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 1000°C

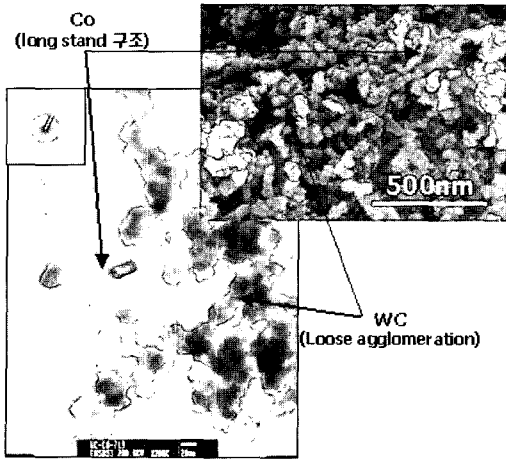


그림 4. CVC 나노 WC/Co 복합분말의 FE-SEM 및 TEM 분석 결과

을 보여준다.

한편 앞선 CVC 공정에 의한 WC 제조 공정을 확대하여, 기지상이 Co을 동시에 형성하는 intrinsic in-situ 합금 공정으로 나노크기의 WC-Co 복합의 제조공정에 대해 결과가 보도되었다. 그림 4는 intrinsic 공정으로 제조한 WC-Co 분말의 FE-SEM, TEM 미세구조이다. 그림에서 보는 바와 같이 WC 및 Co은 구형의 형상을 가졌으며, Co는 자체의 자기적 특성으로 긴 체인형상을 가졌으며, 크기는 각각 20 nm 정도였다. 그림 5는 700°C 저온에서 제조한 WC_{1-x}Co 복합분말의 탄소함량을 제어하기 위하여, 850°C에서

CH₄+H₂ 혼합가스로 침탄한 분말의 향상을 보여준다. 단 1분의 침탄공정으로 WC상의 탄소량은 6.15%로 완전히 이론적 화학당량을 가지는 WC인 6.13과 거의 일치하는 값을 가졌으며, Co 함량은 목표조성인 10 wt.%에 거의 일치하였다. 750°C의 고상가스침탄이었지만, 극미세분말의 급격한 소결구동력으로 입자들은 고상소결이 진행되어 약 40 nm로 증가하였으며, 과정으로 낮은 온도였지만, Co 입자들의 긴사슬 모양은 완전히 사라짐을 보여준다.

3.2. 나노초경분말의 벌크화

나노 분말의 경우 높은 소결 특성으로 인하여 비교적 저온에서도 쉽게 이론 밀도에 도달할 수 있지만, 치밀화와 함께 급격한 입자의 성장이 발생하게 된다. 기상법으로 제조된 10 nm급의 WC 분말에 기상법으로 제조한 10 nm급의 Co를 혼합하는 경우 소결의 시작온도는 900°C 이하에서부터 이미 치밀화가 진행되었다, 이후 약 1100°C도 부근까지 지속적으로 수축 후 일정 온도까지 수축이 지체되는 현상이 발생하였으며, 온도가 1300°C에 도달 후부터 다시 수축이 진행되는 2 단계 소결거동이 일어난다.

한편, 나노초경분말의 일반 소결할 때 입자의 성장도 급격히 일어났는데, 기상법으로 제조된 20 nm급의 WC 초경 합금의 경우 20 nm에서 2.0 μm로 성장하여 약 100배이상 성장한다. 따라서 소결 치밀화와 조직 제어를 위하여 저온 및 짧은 소결 시간이 요구되며, 이들 위한 공정으로 플라즈마 방전소결

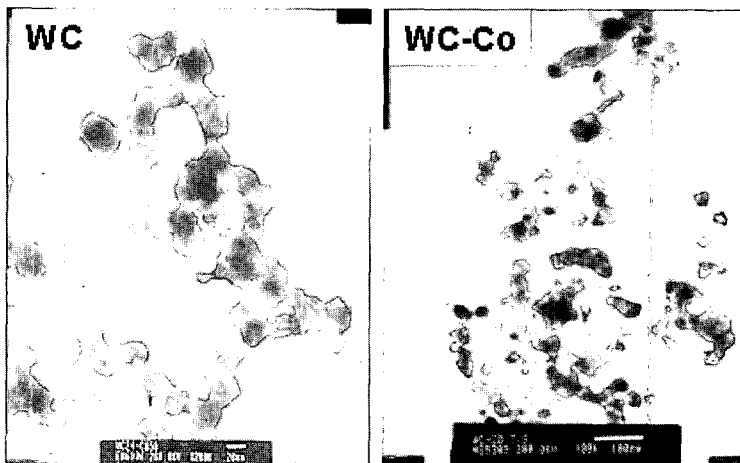


그림 5. CVC WC 및 WC/Co 분말을 후속 가스 침탄한 미세 TEM 분석 결과

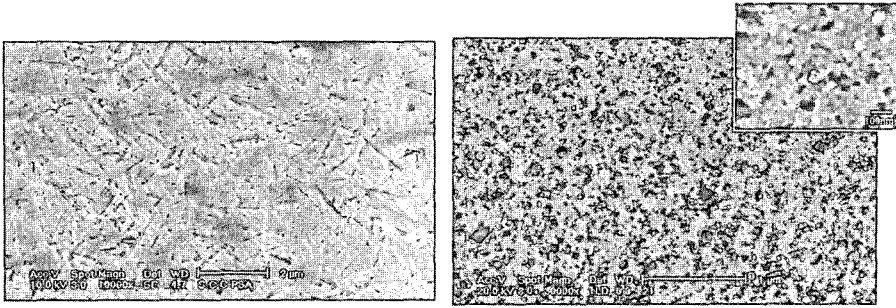


그림 6. 플라즈마 소결한 WC/Co 초경 합금의 미세 조직

(Spark plasma sintering: SPS) 공정이 응용되고 있다. 또한 SPS 공정의 적용과 입자성장 억제제와 첨가는 입자성장을 더욱 억제한다. 그림 6는 플라즈마 소결한 초경 합금의 미세 조직을 보여주고 있으며, 기상법으로 제조된 20 nm급의 초경 합금에 입자 성장 억제제를 첨가하여 SPS 소결을 진행할 경우에 한 경우와 첨가하지 않은 경우 현격한 조직의 차이를 보이고 있다. 입자 성장 억제제를 첨가하지 않은 경우 각형과 침상의 조직으로써, 입자의 크기는 약 1.0 μm로써 급격한 성장이 발생하였으나, 입자 성장 억제제로서 VC를 0.6 wt.%첨가 한 후 플라즈마 소결을 1200°C에서 1분 동안 한 경우 소결 입자는 구형으로써, 크기가 70 nm이하인 양호한 조직을 얻을 수 있었고, 이때 경도는 2270 kgf/mm²으로 기존 초경에 비하여 약 40%정도 향상된 우수한 결과를 얻을 수 있다.

3.2. 다양한 자성나노분말

나노금속미립자의 자성체로의 주된 응용분야는 자기기록매체, 자성유체 등을 들 수 있다. 천이금속인 Fe, Co의 포화자화값은 기존의 자기기록매체에 사용되는 γ-Fe₂O₃ 및 자성유체에 사용되는 Fe₃O₄에 비해 2~4 배 정도 높고, 또한 입자를 나노화하여 단자구 크기로 근접시킴에 따라 벌크상태의 Fe 및 Co에 비해, 훨씬 높은 보자력을 얻을 수 있다. 따라서 이러한 고특성의 나노금속미립자의 제조공정이 개발된다면 기존의 자기기록매체 및 자성유체의 특성을 혁신적으로 증가시킬 수 있다. CVC 공정에 의한 자성분말의 제조는 Fe계, Co계, Fe/N계, Fe-Co계를 중심으로 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 이들 나노자성분말을 이중재료 core/shell 구조나 캡슐화하는

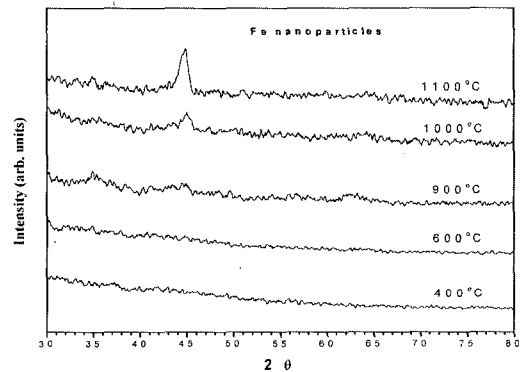


그림 7. 분해온도 변화에 따른 Fe 나노입자의 X선 분석 결과

공정으로 확대되고 있다.

3.2.1. 나노철 자성분말의 제조

나노 Fe 미립자를 제조하기 위한 전구로는 약 70°C에서 기화가 일어나는 iron pentacarbonyl (Fe(CO)₅)을 주로 이용한다. 그림 7는 각각의 분해온도에서 제조된 나노입자의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 결정상의 bcc구조의 Fe 피크만 관찰되고 다른 피크는 관찰되지 않았다. 이때 제조한 Fe 나노입자를 HRTEM으로 분석한 결과, 형상은 구형임을 알 수 있다. 나노입자의 구조는 내부는 Fe의 핵으로 되어있으며, 외부는 Fe₃O₄의 산화물로 이루어져 있었다. 화학기상응축공정에서 변수의 적절한 조정으로, 각기 다른 핵-껍질 구조를 가진 세 개의 대표적인 나노입자 (a), (b), (c)를 표 2에서 보여진 것과 같이 각기 다른 조건하에서 제조할 수 있음이 보고되었다.

그림 8은 Fe 나노입자 시료를 고분해전자현미경 (HRTEM) 분석한 것으로 핵-껍질 구조를 보여주고

표 2. 대표적 Fe 나노입자의 제조 조건, 산소 함량 및 평균 입도

Samples	Preparation conditions			Oxygen in particles (wt.%)	Mean size of particles (nm)
	Decomposition temperature	Carrier gas	Chiller temperature		
(a)	400°C	He	-196°C	18.2	5.4
(b)	1000°C	Ar+1vol.%O ₂	-196°C	26.2	10.3
(c)	1000°C	He	25°C	10.1	12.3

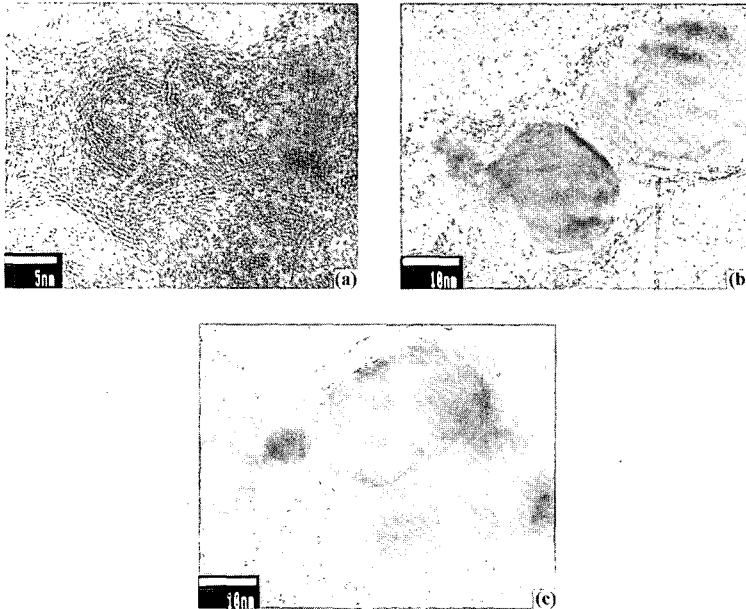


그림 8. Fe 나노입자의 HRTEM 사진 : (a) 시료 a; (b) 시료 b; (c) 시료 c

있다. 시료(a)의 입자가 결정질 Fe 핵과 비정질상의 껍질로 구성되어 있는 것을 분명하게 보여준다. 핵과 껍질 사이의 경계는 시료 (a)에서는 분명하지 않다. Mossbauer 분석결과, 시료(a)에서 모든 Fe 구성성분은 임계치 이하의 아주 미세한 크기로 인하여 초상자성 (Superparamagnetism)을 나타낸다. 시료(b)와 시료(c)의 입자는 단순히 Fe 핵과 Fe₃O₄ 껍질로 구성되어 있다.

3.2.2. 나노 Co 자성분말의 제조

화학기상응축공정 법에 의해 나노 Co미립자를 제조할 때 그 특성은 그림 9에서와 같이 분해온도 변화에 따라 변화하며, Co미립자 제조에서는 Carrier gas의 변화에 따라 미립자의 크기 및 상도 다르다. Carrier gas에 따라, Ar+O₂의 혼합가스일 경우에는 Co oxide

가 형성되었으며, He, Ar의 경우에는 Co미립자가 얻어지며, 전자의 경우 BCC상이, 후자의 경우 BCC 및 HCP상의 Co가 혼재한다. 이는 Ar이 He에 비해 열전달이 느려, 나노 Co미립자의 입자가 증가하여 Co의 안정상인 HCP상이 생성된 것으로 보고되었다.

3.2.3. 나노 Fe/N 자성분말의 제조

화학기상응축법은 반응 가스 제어로 다양한 상의 합성분말을 제조할 수 있다. 그림 10은 NH₃가스와 Ar가스를 제어하여 제조한 Fe/N 강자성체의 HRTEM 결과이다. Fe/N 나노미립자는 자체 강자성 특성인하여 긴 시슬 모양을 가지고 있다. 한편 각각의 미립자는 표면에 Fe₃O₄ 코팅층이 형성되어 있는데 이는 화학기상응축공정합성 중에 NH₃가스나 Ar가스에서 혼입된 산소나 반응 챔버 내에 남아 있던 잔류 산소가

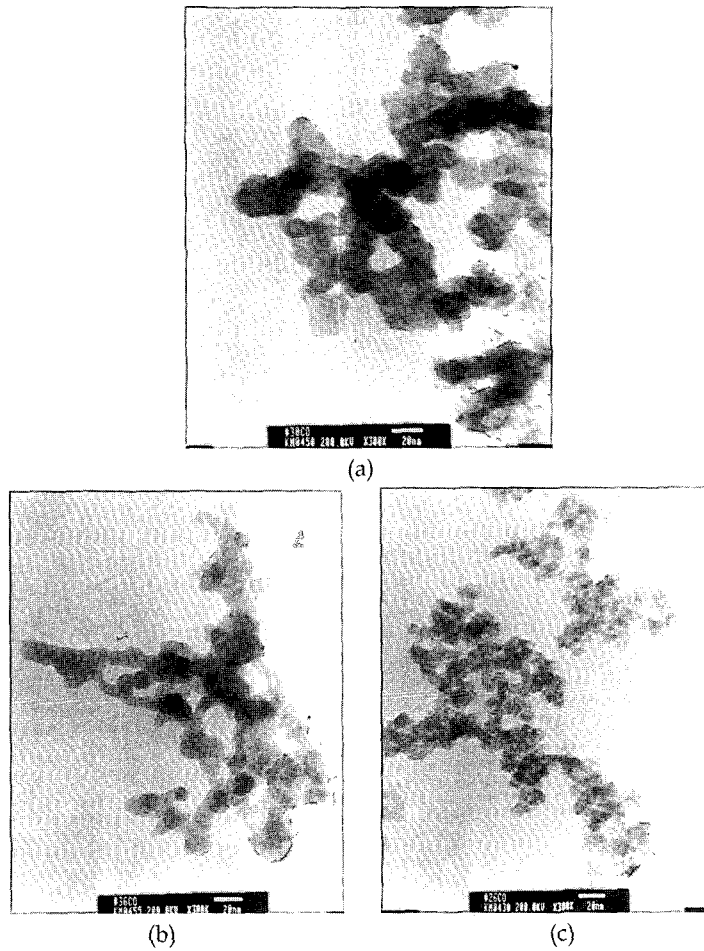


그림 9. 나노 Co 미립자의 투과전자현미경 사진 : (a) 400°C; (b) 900°C; (c) 1100°C

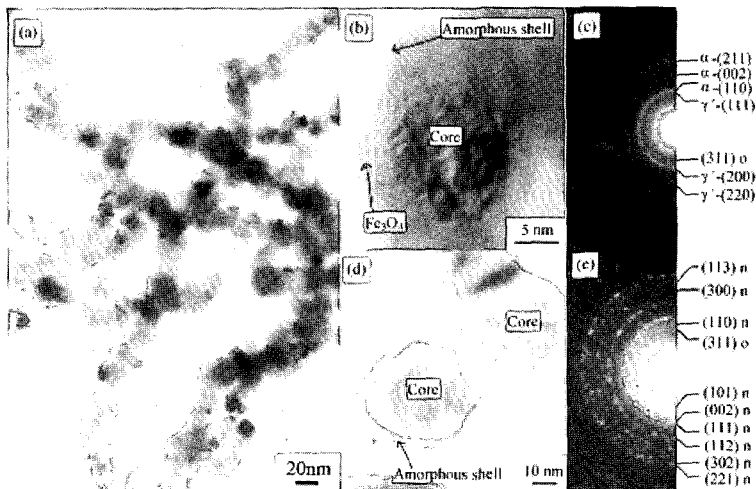


그림 10. 화학기상응축공정으로 제조한 Fe/N 미립자의 미세 HRTEM

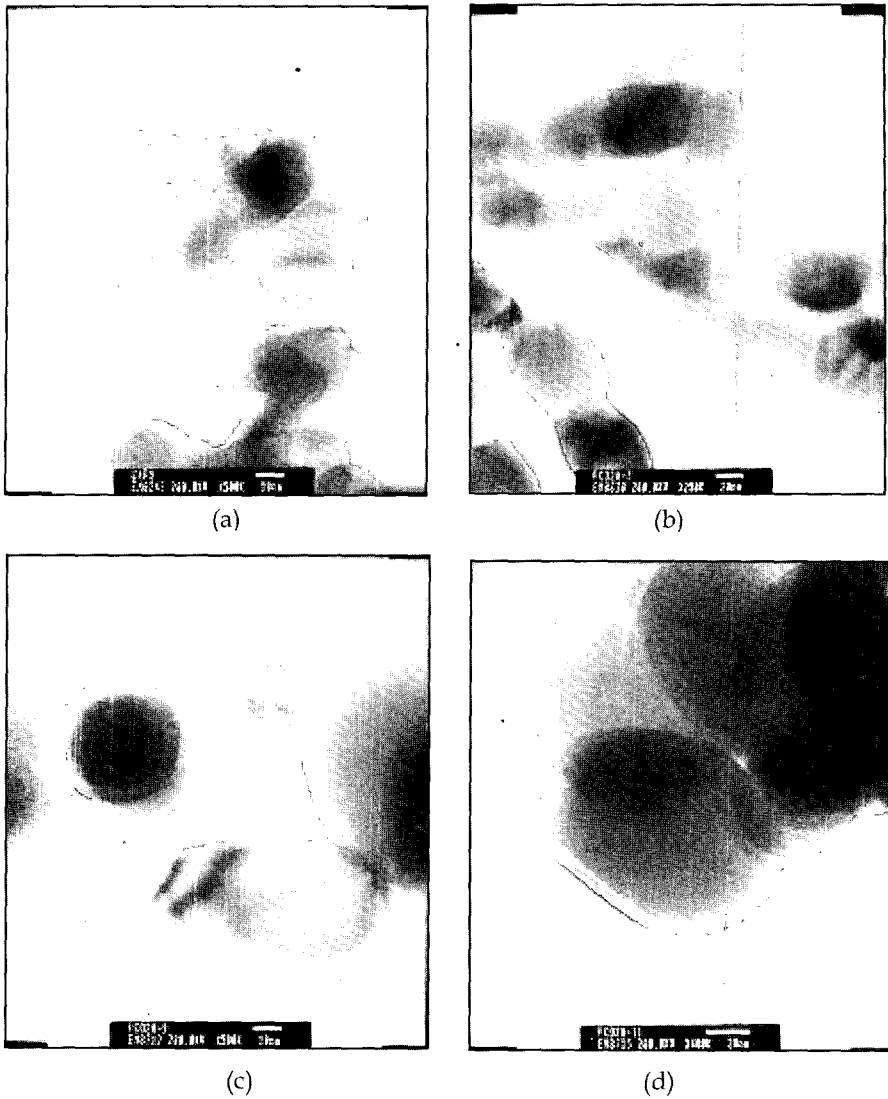


그림 11. 화학기상응축공정 Fe 나노 코팅 입자의 TEM 미세구조; (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 900°C, (d) 1100°C

반응하여 형성된 것으로 보도되었다. 이들 Fe/N 미립자의 자기적 특성은 포화 자화값은 Ar 함량이 증가할수록 표면 산화물층의 증가로 감소하여, 43.53 emu/g에서 17.47 emu/g으로 감소하며, 보자력을 반대로 Ar 감소할수록 증가하는데 bcc Fe의 함량이 증가하기 때문이라 보고되었다.

3.3. CVC 공정에 의한 나노캡슐의 제조

3.3.1. CVC공정에 의한 Fe/C 나노캡슐의 제조
서론에서 언급한바와 같이 Fe, Co, Ni과 이들의

복합재와 같은 자성재료는 결정립 크기가 단자구보다 작은 극미세 구조를 가질 때, 우수한 자성특성의 향상은 물론 자성유체, 자기 냉동장치에 쓰이는 다양한 새로운 소재의 개발이 가능하다. 최근 연구에 따르면 이러한 자성분말소재에 탄소를 코팅한 나노캡슐(core/shell)화시켜, 주위환경에 대해 나노자성입자를 보호하고, 자기기록매체에 응용되었을 때 개개입자들의 자기결합(magnetic coupling)을 감소시키는 역할을 한다고 보고되었다. 이러한 코팅 나노 금속 미립자를 제조하는 방법에는 화학기상응축 공정은 분

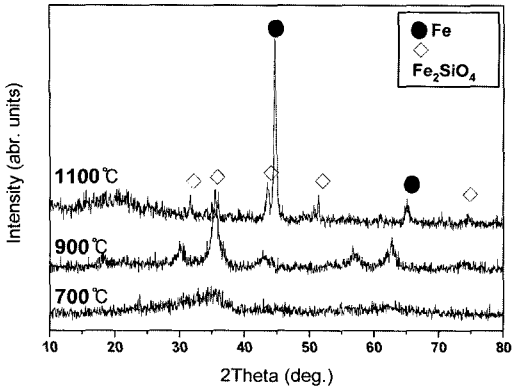


그림 12. 화학기상응축공정 법으로 제조한 Fe-SiO₂ 미립자의 온도에 따른 XRD 변화

위기 제어, 이상 전구체사용등으로 캡슐화 공정이 상대적으로 제조가 용이하다. 그림 11는 CO 가스 분위기로 제조한 Fe/C 나노 캡슐의 온도 변화에 따른 TEM 미세구조이다. 형상은 구형이며, 모든 온도에서 균일한 코팅 층을 형성하고 있음을 알 수 있다. 700°C에서의 코팅층은 상대적으로 매우 얇은데 이 원인은 이 온도 영역에서 합성 미립자의 XRD 주 피크의 변화가 bcc Fe에서 Fe₃C로 전환되고, 온도가 낮아 Fe₃C

에 탄소 코팅이 완전하게 이루어지지 않았기 때문이다.

3.3.2. CVC에 의한 Fe/SiO₂ 나노캡슐의 제조

화학기상응축공정 공정은 사용하는 precursor를 1개 이상으로 변화시켜, 다상의 나노복합 미립자를 제조하기가 용이하다. 그림 12와 13는 Fe 및 Si 전구체를 동시에 1:1 비율로 혼합되도록하여, 상압에서 제조한 나노미립자의 온도에 따른 XRD 분석 결과와 TEM 미세구조이다. 700°C의 온도에서는 비정질 형상의 미립자가 형성되었으며, 온도가 900, 1100°C로 증가하면서 결정상의 peak가 확인된다. 1100°C의 온도에서는 a-Fe의 peak가 확인되었으며, 일부 Fe₂SiO₄ 복합상도 형성되었다. 미세 TEM 구조에서는 1100°C에서 합성한 미립자는 구형의 형상을 가지면, 외부에 SiO₂ shell 층이 형성됨을 보고하였다.

최근에는 금, 은과 같은 금속분말에 고분자소재를 코팅하거나, 실리카드에 형광체 소재를 코팅하는 등 다양한 기능성 나노캡슐 재료에서 화학기상법으로 응용되고 있으며, 화학기상응축공정과 microwave reactor공정, 원자층증착(Atomic layer deposition; ALD) 공정 등을 동시에 적용하여 다층의 나노캡슐을 만드는 공정도 응용되고 있다.

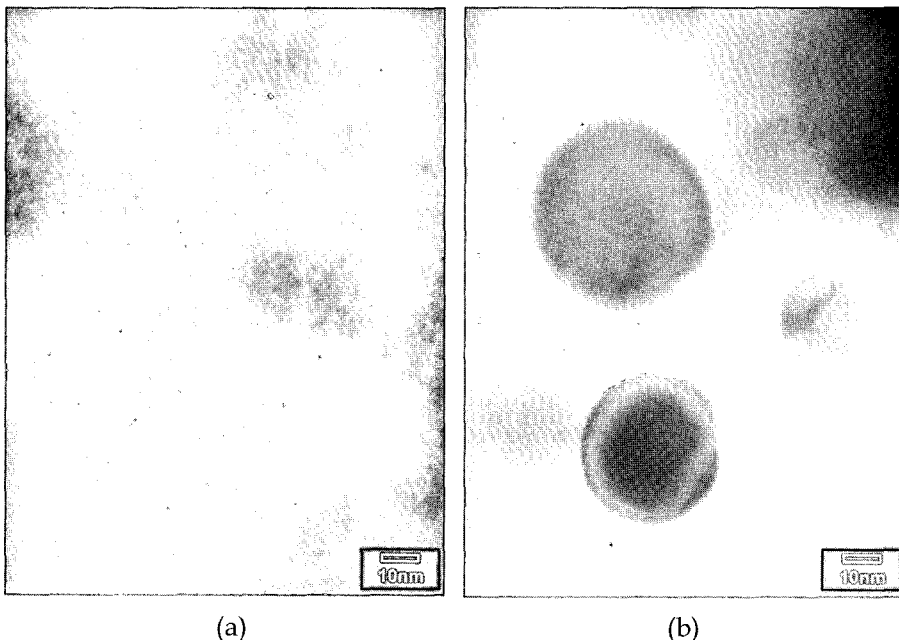


그림 13. In-situ 화학기상응축공정 공정으로 제조한 Fe-SiO₂ 나노미립자의 TEM 미세구조; (a) 700°C, (b) 1100°C

5. 요약

1990년도 초반에 개발되어 나노분말의 제조 공정으로 집중적으로 연구되어온 화학기상응축공정은 고강도용 나노분말 소재이외에 기능성 자성재료로의 응용에 주로 이용되어 왔다. 최근에는 이러한 응용이외에 나노분말의 표면을 다양한 이종 소재로 응용하고자하는 나노캡슐(혹은 core/shell)화 제조 공정으로 진보되어 다양한 합금 시스템으로 발전하게 되었다. 특히 최근 Particles 2005, Surface Modification in Particle Technology 학회에서는 나노금속 혹은 세라믹 분말에 PMMA, PE등 polymer의 유기화합물의 코팅하여, DNA나 RNA를 부착하거나 추출해내는 나노캡슐화 공정 연구가 매우 활발하게 진행됨을 보여주고 있으며, 이들 나노 캡슐의 개발은 약물전달계(Drug delivery system), 온열치료용 및 MRI 조영제 등의 바이오재료로의 응용가능성이 크게 기대되어 이에 대한 연구들이 활발하게 진행될 것으로 예상된다.

참고문헌

1. H. Gleiter: Materials Science and Engineering, **52** (1982) 91.
2. R. D. Shull: NanoStructured Materials, **2** (1993) 213.
3. R. W. Siegel: Materials Science Forum, **37** (1989) 299.
4. H. Gleiter: NanoStructured Materials, **1** (1992) 1.
5. R. W. Siegel: NanoStructured Materials, **3** (1993) 1.
6. 김병기, 최철진: 재료마당, **14권, 7호** (2001) 45.
7. G. K. Park, J. P. Ahn: J. Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 1.
8. H. Gleiter, J. Weissmuller, O. Wollersheim and R. Wurschum: Acta Materialia, **49** (2001) 737.
9. D. Michel, C. E. Krill and R. Birringer: J. Magnetism and Magnetic Materials, **250** (2002) 2003
10. E. Bonetti, L. Savini, A. Deriu, G. Albanese and J. Moya: ibid, **262** (2003) 132
11. Y. H. Jung, J. S. Kim, Y. S. Kwon, J. S. Kim and G. H. Rim: J. Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 73.
12. J. C. Kim, B. K. Kim: Scripta Materialia, **50** (2004) 969.
13. 김진천, 하국현, 김병기: 한국분말야금학회지, **11** (2004) 124.
14. Z. H. Wang, C. J. Choi, B. K. Kim, J. C. Kim and Z. D. Zhang: J. of Metastable and Nanocrystalline Materials, **15** (2003) 495.
15. Z. H. Wang M. S. Hur, C. J. Choi, B. K. Kim, J. C. Kim and Z. D. Zhang, Materials Letter, **57** (2003) 3560.
16. B. K. Kim, J. C. Kim, G. H. Ha, C. J. Choi and O. V. Tolochko, J. Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 174.
17. Z.H. Wang et. al.: Carbon, **41** (2003) 1751.
18. S. J. Oh et. al.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **280** (2004) 147.
19. D. D. Li et. al.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **283** (2004) 8.
20. 이정환, 김성덕, 김진천, 최철진, 이찬규: 화학기상응축공정으로 제조한 Fe(C) 나노캡슐의 합성 및 미세구조, 한국분말야금학회지, **11** (2004) 515.
21. Particles 2005, Surface Modification in Particle Technology, (2005).