

화학기상응축(Cheical Vapor Condensation)공정으로 제조한 L1₀ 규칙상 Fe₅₀Pt₅₀ 나노분말의 특성

이경모 · 유지훈* · 이동원 · 김병기 · 김혁돈^a · 장태석^a
한국기계연구원 부설 재료연구소, ^a선문대학교 전자재료공학과

Characteristics of L1₀ Ordered Fe₅₀Pt₅₀ Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation Process

Gyeong-Mo Lee, Ji-Hun Yu*, Dong-Won Lee, Byung-Kee Kim,
Hyeok-Don Kim^a and Taesuk Jang^a

Korea Institute of Material Science, 66 Sangnam-dong, Changwon, 641-831, Korea

^aDepartment of Electronic Materials Engineering Sun Moon Univ., Kalsan-ri,

Tangjeong-myeon, Asan-si, Chungnam, 336-708, Korea

(Received September 3, 2007; Accepted September 28, 2007)

Abstract Ordered L1₀ FePt nanoparticles are strong candidates for high density magnetic data storage media because the L1₀ phase FePt has a very high magnetocrystalline anisotropy ($K_u \sim 6.6 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$), high coercivity and chemical stability. In this study, the ordered L1₀ FePt nanoparticles were successfully fabricated by chemical vapor condensation process without a post-annealing process which causes severe particle growth and agglomeration. The Fe₅₀Pt₅₀ nanopowder was obtained when the mixing ratio of Fe(acac) and Pt(acac) was 2.5 : 1. And the synthesized FePt nanoparticles were very fine and spherical shape with a narrow size distribution. The average particle size of the powder tended to increase from 5 nm to 10 nm with increasing reaction temperature from 800°C to 1000°C. Characteristics of FePt nanopowder were investigated in terms of process parameters and microstructures.

Keywords : L1₀ ordered FePt nanopowder, Vertical magnetic recording media, Magnetocrystalline anisotropy, Chemical vapor condensation

1. 서 론

나노분말합성제조기술은 기상응축법(Gas Phase Condensation), 고주파 플라즈마에 의한 화학적 합성법(High Frequency Plasma Chemical Process), 화학침전법(Conventional Chemical Precipitation), 수열합성법(Hydro Thermal Method) 등 많은 방법들이 있다¹⁾. 그중 기상을 통한 나노분말의 합성방법은 극미세 크기의 고순도 나노분말을 무응집 상태로 제조할 수 있어 고기능성 나노분말재료의 합성에 적합하다. 기상법을 이용한 나노분말 합성법 중에서 화

학기상응축(Cheical Vapor Condensation, 이하 CVC)²⁻⁵⁾공정은 금속유기물(metalorganic) 전구체를 열분해한 후, 급속히 응축시켜 나노분말을 제조하는 기술이다. 이는 산화물, 질화물과 같은 세라믹 분말뿐만 아니라, 금속이나 폴리머 나노분말의 제조도 가능하며⁶⁾, 또한 단일상 및 복합상의 분말의 화학적 균일성을 유지하는 나노분말로 제조 가능하여 타 기상합성공정에 비교해서 보다 경제적 대량 생산 가치가 우수하다.

CVC 공정을 이용한 철계 금속나노분말의 제조는 Kim 등^{7,8)}에 의해 꾸준히 연구되어 왔으며, 단일 성

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3576; E-mail : jhyu01@kims.re.kr]

분의 철 나노분말 외에도 철 나노분말에 탄소나 산화물이 코팅된 복합분말, 철 이외의 다른성분을 포함하는 이성분계 합금 나노분말의 제조에 관해 보고하였다. 특히 Fe-Co 합금 나노분말을 제조하기 위하여 Fe와 Co 금속을 함유하는 두 금속유기물 전구체를 기화시켜 반응기 내에서 유기물의 분해와 동시에 Fe와 Co 증기 원자가 충돌에 의해 합금화 됨으로써, Fe-Co 나노합금 분말을 제조하였다. 이러한 이성분 이상의 합금계 또는 복합계 나노분말은 산업적 측면에서 단일성분에 비해 높은 응용범위를 가지고 있을 뿐만 아니라, 기상법을 이용한 합금계 나노분말의 제조기술은 학술적으로도 매우 의미있는 연구이다. 특히, 합금계 나노분말 외에도 화학양론적으로 정확한 조성 제어가 필요한 금속간 화합물 나노분말을 기상법으로 제조하는 기술은 나노분말의 결정성 제어와 관련하여 고도의 기술을 요구한다. 그러나 아직까지 금속간화합물 형태의 나노분말을 기상법으로 제조하는 기술에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 CVC 공정을 이용하여 규칙구조를 갖는 $Fe_{50}Pt_{50}$ 금속간화합물 나노분말 제조에 관한 연구를 수행하였다.

$L1_0$ type FePt 규칙합금은 높은 자기 이방성과 포화자화를 가지며 화학적으로 안정하여 내식성이 크기 때문에 차세대 기록매체인 수직자기기록매체 (vertical magnetic recording media) 재료로서 최근 주목받고 있다. $L1_0$ type FePt 합금은 규칙화된 정방정 결정구조를 가지고 있어, 불규칙 면심입방 구조인 A1 type FePt 합금에 비해 높은 자기이방성 상수 ($K_u \sim 6.6 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$)를 갖는다. 이는 완벽하게 규

칙화된 $L1_0$ FePt 합금의 경우, [001] 방향을 따라서 쌓인 Fe와 Pt의 교대의 원자 층으로 구성되어 있으며, 스핀궤도 결합과 Fe 원자의 3d 에너지 준위와 Pt 원자의 5d 에너지 준위 사이의 혼성화로부터 기인한 Fe와 Pt 상호작용에 의해 높은 이방성을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 FePt 금속간화합물은 보자력이 큰 $CoSm_5$ 와 $Nd_2Fe_{14}B$ 뿐만 아니라 일반적인 높은 모멘트 나노 입자인 Co와 Fe보다도 훨씬 더 화학적으로 안정하다.

FePt 나노입자들은 주로 액상법이나 진공 증착 기술을 통해서 제조되어 왔다. 그러나 제조된 FePt 나노입자는 불규칙 구조를 갖는 A1 결정구조를 가지고 있으며, 이를 규칙구조를 갖는 $L1_0$ 상으로 변태시키기 위해 열처리 공정이 불가피하다. 그러나 열처리 공정 중에 FePt 나노입자들은 입자성장과 함께 응집이 발생하여 자기기록매체로서의 응용이 제한되고 있다. 이러한 문제를 근본적으로 해결하기 위하여, 무응집 상태의 분말 제조가 용이한 CVC 공정을 이용하여 고온이 유지되는 반응기 내부에서 나노분말을 제조함과 동시에 열처리하여 $L1_0$ 상을 갖는 FePt 나노분말을 직접적으로 제조하는 방안이 본 연구진에 의해 제시되었다. 본 연구는 CVC 공정을 이용하여 iron(III) acetylacetonate와 platinum(II) acetylacetonate의 유기금속 전구체를 분해 응축시켜 $L1_0$ 상 $Fe_{50}Pt_{50}$ 나노분말을 제조하였으며, 제조된 나노분말의 특성과 자기적 특성을 미세구조 관점에서 조사하였다.

2. 실험방법

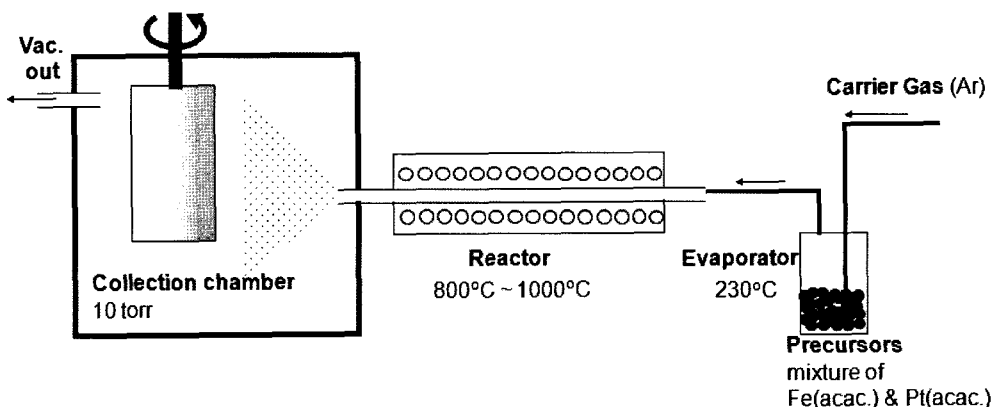


Fig. 1. Schematic diagram of chemical vapor condensation process.

Table 1. Composition of FePt nanopowder synthesized at 900°C at different mixing ratio of metal-organic precursors, analyzed by XRF.

Element (at.%)	Mixing ratio of precursors, Fe(acac) : Pt(acac) in weight					
	0.33 : 1	0.5 : 1	0.67 : 1	1 : 1	2 : 1	2.5 : 1
Pt	79.6	78.0	76.5	66.7	54.9	50.6
Fe	20.4	22.0	23.5	33.3	45.1	49.4

본 연구에서 FePt 나노분말을 제조하기 위하여 사용한 CVC 공정 장비의 모식도를 그림 1에 나타내었다^{4,7-8}. 230°C로 유지되는 기화기에 고상의 전구체인 iron acetylacetonate((C₅H₈O₂)₃Fe, Sigma Co., 99.99%)와 platinum acetylacetonate((C₅H₇O₂)₂Pt, Sigma Co., 99.99%)를 넣고 동시에 기화시켰다. 최종 합금의 조성이 Fe₅₀Pt₅₀를 만족하는 두 전구체의 혼합비를 조사하기 위하여, Fe(acac)와 Pt(acac)의 무게 혼합비를 0.33~2.5 : 1의 비율로 변화시키며 기화시켰다. 운송기체로는 고순도의 He 가스를 이용하여 가열된 기화기를 통과시켜 반응기 내로 공급하였다. 운송기체와 함께 이송된 전구체는 10 Torr의 감압상태를 유지하는 관상 반응로 내에서 분해와 동시에 응축되어 FePt 나노합금분말을 형성한다. 반응온도에 따른 분말특성을 조사하기 위하여 반응로의 온도는 각각 800, 900, 1000°C로 가열하였으며, 포집챔버 내에 응축된 분말을 포집하여 분말특성을 분석하였다.

합성된 FePt 나노합금분말의 조성은 X선 형광분석법(X-ray Fluorescence, XRF, PHILIPS Co., PW2400)으로 분석하였다. 시료를 105°C의 건조기에서 28시간 정도 건조시킨 후, 혼합조제와 FePt 분말시료를 3 : 2의 비율로 혼합한 후, 이를 성형하여 pellet 형태의 시료를 제조하여 분석하였다. 제조된 분말의 상분석을 위하여 상온에서 CuKα 선을 이용한 X선 회절분석기(X-ray Diffractometer, XRD, RIKAKU Co., D/MAX2200)를 이용하였다. 합성된 분말의 형상 및 크기는 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM, JEOL Co., JEM 3010)으로 분석을 하였고, 입자전자빔이 시편의 격자에 의해 Fast Fourier Transform (FFT)된 회절패턴(diffraction pattern)에서 격자상수를 구하고 입자의 결정학적 방향(Miller 지수)을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

전구체의 증기분자는 헬륨 이송기체에 의해 900°C

유지된 반응기로 이송되어 Fe와 (C₅H₈O₂)₃, Pt와 (C₅H₇O₂)₂로 각각 분해된 후, 증기 상태의 Fe와 Pt 원자는 반응로에서 충돌 및 응집에 의해 FePt 나노입자로 합성되어 포집챔버로 분사된다. 예비실험에서 챔버의 압력을 대기압 (760 Torr) 조건에서 합성된 FePt 나노입자들을 포집하여 분말특성을 분석한 결과 10~40 nm 크기의 불균일한 입도분포를 갖는 조대한 분말이 합성되었으며, 각 분말의 조성이 불균질한 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 균일하고 미세한 FePt 나노합금분말을 제조하기 위하여 챔버압력을 10 Torr의 감압 조건에서 실험을 실시하였다.

기화특성이 다른 두 전구체를 혼합하여 동시에 기화시킨 본 연구에서 목표로 하는 Fe₅₀Pt₅₀의 합금조성을 얻기 위하여 전구체의 혼합비율을 변화시키면서 제조된 합금분말의 특성을 분석하였다. 표 1에는 사용된 전구체인 Fe(acac)와 Pt(acac)의 무게 혼합비에 따른 합성된 FePt 합금의 조성을 XRF로 분석한 결과를 나타내었다.

표 1에서 보는 바와 같이 전구체 혼합조건이 등배일 경우에는 제조된 합금분말 내의 Pt의 조성이 2배 더 많은 것으로 나타났다. 사용된 전구체의 기본적인 물성이 정확하게 보고되지 않고, 공급업체에서 조차 전구체 물성에 대한 기본적인 정보를 공개하고 있지 않아 정확하게 설명하기는 어려우나, 같은 전구체 혼합비율 조건에서 Pt의 조성이 높은 이유는 Pt(acac) 전구체가 Fe(acac)에 비해 높은 기화특성을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Fe(acac)의 혼합비율이 점차 증가할수록 최종 합성된 FePt 합금 내의 Fe의 조성이 점차 증가하는 결과에서 유추할 수 있다. 표 1에서 보듯이, Fe(acac)와 Pt(acac)의 혼합비율이 2.5 : 1인 조건에서 원하는 조성인 Fe₅₀Pt₅₀ 나노합금분말을 얻을 수 있었다.

그림 2에는 전구체 혼합비에 따른 제조된 FePt 나노합금분말의 결정상을 XRD로 분석한 결과를 나타

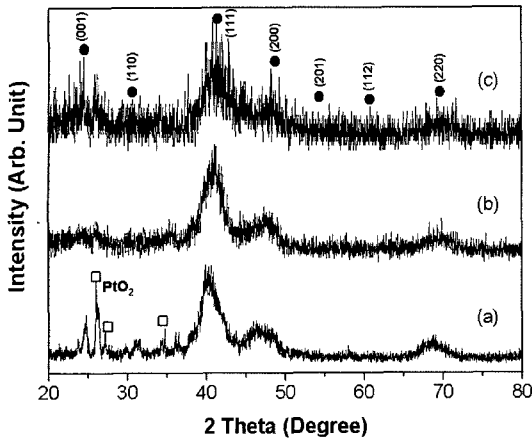


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of FePt nanopowders synthesized with the mixing ratio of precursors, (a) Fe(acac) : Pt(acac) = 1 : 3, (b) 1 : 1 and (c) 2.5 : 1.

내었다. 그림에서와 같이, Pt(acac)의 혼합비가 높을 경우, 합금화에 참여하지 못한 Pt 원자의 산화로 PtO_2 , Pt_3O_4 등과 같은 Pt 산화물 상의 피크가 일부 발견되었으나, Pt(acac)의 비율이 낮아질수록 PtO_2 상의 피크는 사라지고 순수한 FePt 상의 피크만 관찰되었다. 흥미로운 것은 합금분말 내의 Pt 조성이 높은 경우(그림 2의 (a)와 (b)), FePt 나노분말은 Fe와 Pt가 단순히 고용화된 cubic 구조의 합금으로 판명되었으나, Fe와 Pt의 조성이 동일한 경우(그림 2의 (c)), tetragonal 구조의 회절면인 (001) 및 (110) 면에 해당하는 피크들이 나타남으로서, Fe와 Pt가 단순히 합금화된 것이 아니라, 금속간 화합물을 일부 형성한 것으로 분석되었다. 즉, CVC 공정을 이용하여 FePt 나노합금분말을 제조할 경우, 전구체의 분해와

동시에 응축되어 합금분말을 형성하는 과정에서 Fe 원자와 Pt 원자가 규칙적으로 배열된 L1_0 규칙구조의 FePt 금속간화합물의 합성이 가능하다는 것을 의미한다.

FePt 나노분말과 관련한 기존 문헌에서는 불규칙 구조를 갖는 cubic 구조의 FePt 합금분말을 먼저 제조한 후에 후속 열처리를 통하여 규칙화시킨 tetragonal 구조의 FePt 나노분말을 얻을 수 있었다. 그러나 열처리시 발생하는 입자성장과 응집 문제를 피할 수 없다는 점을 감안하면, 본 연구에서는 후속 열처리 공정 없이 L1_0 상 FePt 금속간화합물 나노분말을 CVC 공정을 이용하여 직접적으로 제조함으로써, 열처리 공정에 의한 입자성장과 응집 현상을 효과적으로 제거할 수 있다는 점에서 매우 의미가 있는 결과이다.

그림 3에는 전구체의 혼합비율이 Fe(acac) : Pt(acac) = 2.5 : 1인 조건에서 반응온도별로 제조된 FePt 나노합금분말의 미세구조를 HR-TEM으로 관찰한 결과이다. 그림과 같이 CVC 공정으로 제조된 FePt 나노분말은 구형을 갖는 미세한 크기의 분말이 약간 응집된 형태로 제조되었다. 챔버 압력이 상압인 조건에서 제조된 FePt 나노분말의 경우, 평균입도가 10~40 nm 크기로 조대하고 불균일한 입도분포를 갖는 반면, 10 Torr의 감압조건에서는 입도가 10 nm 이하의 비교적 균일한 크기의 나노분말이 형성되었다. 이는 감압 조건에서는 반응챔버 내에서 분해된 Fe와 Pt의 증기원자간 거리인 평균자유경로(mean free path)가 증가하므로 증기원자간의 충돌 빈도가 감소하게 된다. 응집(coagulation)에 의해 입자로 성장하는 기상반응에서는 증기원자간의 충돌 빈도수가 감소할수록 생성



Fig. 3. TEM micrographs of FePt nanopowder synthesized with different reaction temperatures (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1000°C at 760 Torr by chemical vapor condensation process.

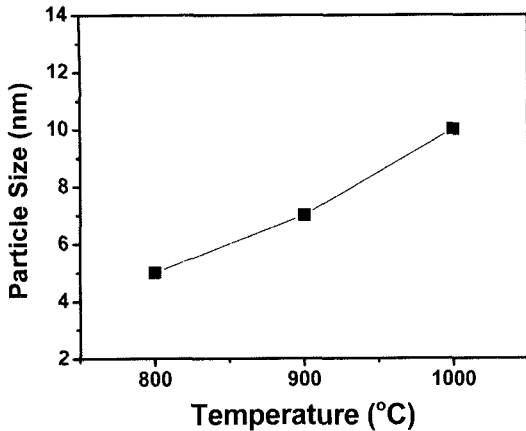


Fig. 4. Variation of mean particle size of FePt nanopowder with the reaction temperature.

되는 입자의 크기가 감소하며 입도의 분포 역시 좁은 입도분포를 나타내는 것이 일반적이다. 따라서 그림에서 나타난 바와 같이 감압조건에서 제조된 FePt 나노분말은 비교적 균일한 크기의 미세한 나노입자들이 형성된 것으로 사료된다¹⁰⁻¹³.

한편 반응챔버 내부의 온도가 증가하면 형성된 나노입자간의 소결이 가속화되어 입자의 크기가 증가하는 것이 일반적이다. 그림 3의 각 온도에서 제조된 FePt 나노입자의 평균입도 변화를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 온도가 800°C에서 1000°C로 증가할수록 FePt 나노입자의 평균크기는 5 nm에서 10 nm로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 반응챔버 내부에서 형성된 입자간의 소결이 온도가 증가할수록 가속화되어 분말 입자의 성장과 동시에 응집되기 때문이다. 1000°C

반응온도 조건에서 생성된 FePt 나노입자를 살펴보면, 낮은 반응온도에 비해 입자의 크기가 증가하였으며, 동시에 분말입자간의 응집이 약간 증가하는 것으로 나타났다.

900°C에서 제조된 FePt 나노분말에 대하여, TEM-EDS를 이용하여 조성을 분석한 결과, Fe와 Pt가 각각 50.3 at.%와 49.7 at.%인 것으로 분석되었으며, 이는 앞서 XRF를 이용하여 분석한 조성과 거의 유사한 값을 갖는 것으로 확인되었다.

그림 5에는 900°C에서 제조된 FePt 나노분말(그림 5(a))을 고배율로 확대한 미세구조(그림 5(b))와 [100] zone axis에 대한 FFT 패턴을 분석한 결과이다. 이중 원자간의 결합이 동종 원자간의 결합보다 안정한 합금이나 금속간화합물의 경우에는 이중 원자 결합의 수가 최대한으로 존재하는 규척격자(ordered structure)를 이루게 된다. 이러한 규척격자의 여부를 살펴보면, (b)에서 알 수 있듯이 단결정인 [100] 정대축 방향에서 결정의 [100] 방향으로 격자면들의 밝기에 따라 배열이 구분되어 나타난다. 불규칙 입방구조를 갖는 A1상 FePt의 경우, 동일한 격자상수를 가지므로 ($a=c$), FFT 패턴을 분석하면 zone axis로부터 등거리에 [100] 방향과 평행한 회절면이 나타나는 반면, 원자가 규칙화되어 정방정 구조를 갖는 $L1_0$ FePt 금속간화합물의 경우는 격자상수가 다르므로 ($a \neq c$), FFT 회절패턴에서 보는 바와 같이, (010) 회절면과 (001) 회절면이 zone axis로부터 등거리 상에 있지 않다. 회절패턴 결과로부터 상호격자간의 거리비 d_{010}^1 와 d_{001}^1 를 계산해보면 $c/a=0.975$ 의 값을 가지는 것으로 나타났으며, 이는 $L1_0$ ordered FePt의

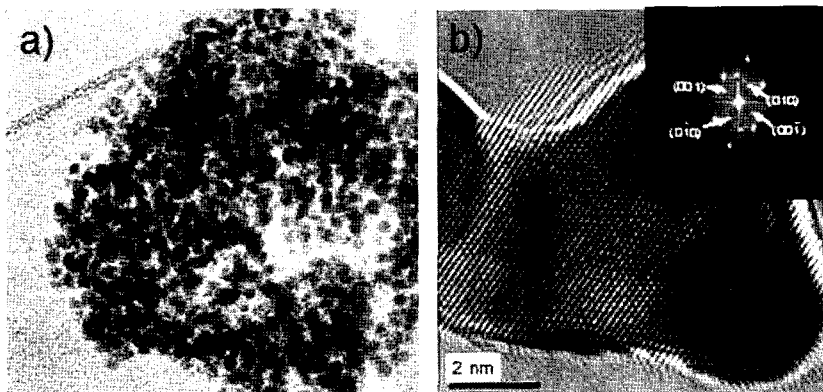


Fig. 5. TEM micrographs of synthesized FePt nanopowder at 900°C (The inset is the corresponding FFT pattern).

c/a 비에 대해 이미 조사되어진 타 문헌에 보고되어 있는 $0.96 < c/a < 0.98$ 의 값과 유사한 값을 가진다^{14,15}. 따라서 형성된 FePt 나노분말은 정방정 구조를 갖는 $L1_0$ ordered $Fe_{50}Pt_{50}$ 임을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합하면, Fe(acac)와 Pt(acac) 두 전구체를 사용하여 CVC 공정으로 후속 열처리 없이 $L1_0$ 규칙구조를 갖는 $Fe_{50}Pt_{50}$ 나노합금분말을 직접적으로 제조할 수 있었다. 이러한 결과는 후속 열처리 과정에서 발생하는 분말의 응집을 효과적으로 방지 하면서 균일하고 미세한 크기를 갖는 FePt 합금분말을 경제적으로 합성할 수 있다는 측면에서 매우 의미 있는 결과라 사료된다. 본 연구에서는 제조된 FePt 나노분말의 자기적 특성에 대해서는 기술하지 않았다. 이는 FePt 나노분말의 결정구조 및 자기결합 구조 등이 자기이방성과 동시에 해석되어야 하므로, 좀 더 세밀한 후속 연구가 진행되어야 하기 때문이다.

4. 결 론

CVC공정으로 $L1_0$ 상의 규칙구조를 갖는 $Fe_{50}Pt_{50}$ 나노분말을 성공적으로 제조하였다. He gas를 이용하여 전구체 Fe(acac), Pt(acac)의 배합비를 0.33~2.5 : 1로 변화시키며 230°C온도의 기화기 내에서 기화시켜 10 Torr의 반응압력이 유지되는 반응기 내부에서 분해·응축시켜 합성하였다. 반응기 내부에서 형성된 입자는 5~10 nm의 평균입도를 가지며 비교적 균일한 입도분포의 구형 입자가 형성되었다. 전구체 혼합물 내에서 Fe(acac)의 양이 증가할수록 생성된 FePt 나노분말 내에서 Fe의 조성이 증가하였으며, 본 연구에서 목표로 하는 $Fe_{50}Pt_{50}$ 조성의 합금은 Fe(acac) : Pt(acac) = 2.5 : 1의 조건에서 얻을 수 있었고 반응온도가 증가할수록 제조된 FePt 나노분말의 크기는 증가하는 것으로 나타났다. 제조된 FePt 나노분말은 후속 열처리 공정 없이도 대부분 $L1_0$ 상의 규칙화된 정방정 구조를 나타냄으로서, 고밀도 수직 자기기록용 매체로써 그

적용 가능성이 매우 큰 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대 신기술 개발사업 고기능성 나노분말소재 핵심기술개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

1. J. G. Park: J. Korean Ceramic Society., **10** (2007) 1 (Korean).
2. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth, M. Tose, A. G. Balogh, H. Hahn and B. H. Kear: Nanostructured Materials, **6** (1995) 321.
3. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S. C. Danforth and B. H. Kear: *ibid*, **4** (1994) 345.
4. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth, B. H. Kear and H. Hahn: *ibid*, **6** (1994) 507.
5. B. H. Kear and P. R. Strutt: *ibid*, **6** (1995) 227.
6. A. P. Alivisatos: Science, **271** (1966) 933.
7. C. J. Choi, X. L. Dong and B. K. Kim: Mater. Trans, JIM, **42** (2001) 301.
8. C. J. Choi and B. K. Kim: Korean Metals and Materials Inst., **40** (2002) 711 (Korean).
9. M. Chen and D. E. Nikles: Nano Lett., **2** (2002) 211.
10. J. H. Yu: Ph. D. Thesis, p. 10-38, Hanyang University, Ansan Korea (2000).
11. G. H. Geiger and D. R. Poirier: Transport Phenomena in Metallurgy, Addison Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1973.
12. A. A. Gribb and J. F. Banfield: American Mineralogist, **82** (1997) 717.
13. V. B. Mikheev, G. G. Kodenev, A. T. Nekipelov and N. S. Laulainen: J. of Aerosol Sci., **27** (1996) 433.
14. J. U. Thiele, L. Folks, M. F. Toney and D. Weller: J. Appl. Phys., **84** (1998) 5686.
15. M. R. Visokey and R. Sinclair: Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 1692.