마이크로 입자 어블레이션에 의한 액상 나노입자 제조공정

Liquid-phase process of nanoparticle synthesis by pulsed laser ablation of microparticles

포항공과대학교 기계공학과 장덕석, 김동식

Ⅰ. 서론

모재의 펄스레이저 어블레이션(ablation)을 이용한 나노입자 제조공정은 공정 변수의 조절이 용이하고 어블레이션 재료의 제약 없다는 장점으로 인해 주목받고 있으며, 이와 관련하여 근래 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 액상에서 재료를 레이저 어블레이션 시켜 나노입자를 제조하는 방법은 제조된 입자의 수거가 용이할 뿐만 아니라, 나노미터 크기의 입자로 구성된 콜로이드 제조에 이용될 수 있어 최근 관심을 끌고 있다[1-7]. 마이크로미터의 크기를 가지는 입자를 대기 상에서 어블레이션 시켜 나노입자를 제조하는 기법(LAM: Laser ablation of microparticle)은 고형의 벌크(bulk) 재료를 어블레이션 시키는 것에 비해서 그 에너지 효율이 높다는 점과 제조된 입자의 크기가 작고 균일하다는 점에 있어서 매우 유용한 기법이다[8-10]. 한편, LAM 기법에 비해서 Fig. 1 (a)에 표시되어진 것과 같은 압밀 입자의 레이저 어블레이션에 의한 나노입자 제조 기법(LACM: Laser ablation of consolidated microparticle)은 어블레이션 대상이 되는 재료의 공급이 용이하면서도 벌크 재료를 이용한 방법에 비해 에너지 효율이 높다는 측면에서 그 효용성이 높은 기술이다[11,12]. 본 연구에서는 LACM 기법을 Fig. 1 (b)와 같이 액상에 적용하여 나노입자를 제조하는 공정에 대하여 연구하였다. 이와 같은 기법은 에너지 효율이 높고 크기가 작고 균일한 입자를 제조할 수 있다는 LACM 기법의 장점을 유지할 수 있을 뿐만 아니라, 제조된 나노입자가 액상에 모두 포집되므로 나노입자의 수거가 수월하다는 점에 있어서 매우 유용한 기법이라 할 수 있다. 또한 액상 LACM 공정은 높은 열전도도를 가지는 나노유체(nanofluids)[13] 제조에 활용할 수 있고 콜로이드에 함유된 입자의 크기를 조절하여 물성을 제어하는 데에도 응용될 수 있다.

Ⅱ. 실험방법

본 실험에서는 구리(Cu), 은(Ag) 및 알루미늄(Al) 마이크로 입자를 이용하여 나노입자를 제조하는 실험을 수행하였다. 입자는 48 μm의 평균 지름을 가지며, 99.5(Cu), 99.99(Ag) 그리고 99.9%(Al)의 순도를 가진다. 마이크로 입자를 최고 200 MPa의 압력(P_c)으로 가압하여 10 mm의 지름을 가지는 압밀 시편을 제작하였으며, 제작된 시편을 액체에 담근 상태에서 펄스 레이저 빔을 조사하여 나노입자를 제조하였다. 실험에 사용된 레이저는 Q-switched Nd:YAG 레이저(제조사: Continuum, 모델: Surelite II-10)로 355 nm의 파장, 5 ns의 반치전폭(FWHM), 160 mJ의 최대에너지를 가진다. 증류수(DI-water)에 시편을 수면으로부터 20 mm 깊이로 담그고 1 ~ 2 J/cm^2 사이의 레이저 플루언스 (F)로 압밀 시편에 레이저 빔을 조사하였다. 레이저 펄스를 18000회 (10Hz, 30분) 조사하여 나노입자를 제조하였다. 레이저 어블레이션을 통해 나노입자를 함유한 유체를 제조되면 일정 침전시간(t_s)을 가지고 유체를 안정화 시키고, 이후 나노입자를 함유한 유체를 실리콘 기판위에서 일정량을 증발시켜 시편을 만들고 X선회절 (XRD) 실험을 수행하여 제조된 입자의 결정구조를 분석하였고, 주사전사현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 나노입자의 크기 및 형상을 측정하였다. SEM 및 TEM을 통하여 얻어진 사

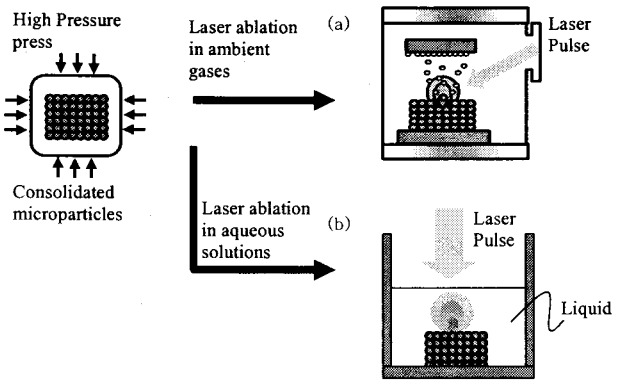
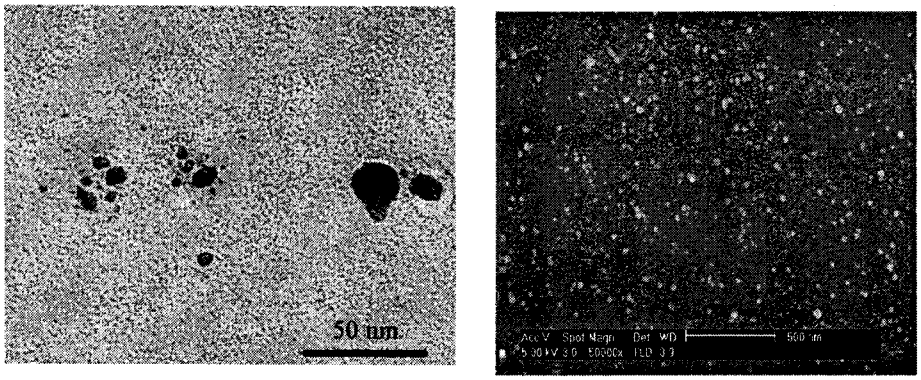


Fig. 1. Schematic diagram for the (a) gas-phase and (b) liquid-phase LACM process.



(a) (b)

Fig. 2 Typical Ag nanoparticles formed by laser the LACM process in water: (a) TEM image (F=1 J/cm^2, P_c=40 MPa, t_s=5 hrs), (b) SEM image (F=2 J/cm^2, P_c=150 MPa, t_s=1 hr)

진을 사진을 영상분석 프로그램을 이용하여 입자의 평균 지름을 측정하였다. 분석 프로그램에서 얻어진 입자의 크기는 SEM 사진을 통한 분석일 경우 8 nm, TEM 분석일 경우 3 nm 의 오차를 가진다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

레이저 어블레이션을 통하여 수 nm에서 수십 nm의 크기를 가지는 나노입자를 제조하였다. XRD 분석 결과 Ag 나노입자의 경우 결정화된 구조를 가짐을 알 수 있었으나, Cu 및 Al의 경우 비결정질 구조를 형성함을 알 수 있었다.

Fig. 2에는 액상에서 LACM 기법을 통하여 제조된 Ag 나노입자의 TEM 및 SEM 사진이 나타나 있다. 기상에서 LAM 또는 LACM 기법을 통하여 제조된 나노입자와 유사한 크기를 가지는 나노입자를 액상에서 LACM 기법을 통하여서도 제조할 수 있음을 그림을 통해서 알 수 있다. 기상에서 제조된 나노입자의 경우 유사한 플루언스에서 약 47 nm의 크기를 가졌으며[11], Fig. 2에 나타난 Ag 나노입자의 경우 약 41 nm의 평균 지름을 가진다. 그러나 액상에서 제조된 나노입자의 경우, 기상에서 LACM 공정을 통해서 제조되는 나노입자와는 다소 다른 점을

가진다. 기상에서 LACM 기법을 통해 나노입자를 제조할 경우, 그 크기 분포가 레이저 플루언스 및 압밀시편 제조 시에 가압된 압력에 크게 의존하는 것으로 나타났다[11]. 따라서 나노입자 제조 시에 공정 변수의 조절을 통하여 입자의 크기 조절이 가능하였다. 반면, 액상에서 제조된 나노입자의 경우 모든 입자는 액상에 포집되게 되고, 액상에 함유된 나노입자의 침전시간(t_s)에 따라서 크게 변화하게 된다. 이와 같은 입자의 침전 작용은 유체에 SDS (sodium dodecyl sulphate)와 같은 계면활성제를 첨가하는 경우에도 지속적으로 발생했다. Fig. 4에서 보는 것과 같이 t_s = 1 hr의 경우 대부분의 입자가 수십 나노미터의 지름을 가지지만, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 t_s = 5 hr의 경우 대부분의 입자가 10 nm 이하의 크기를 가진다. 이러한 입자의 침전 현상은 입자의 크기를 결정하는 중요한 요소이며, 침전 시간의 조절을 통하여 원하는 나노입자의 크기를 결정할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에는 두 가지 다른 압밀 시편에 대해서 제조된 Ag 나노입자의 크기 분포가 나타나 있다. 기상에서 제조된 입자의 평균 크기는 가해진 압력이 높을수록 컸으나[11] 액상에서 제조된 입자의 경우 오히려 100 MPa로 만들어진 압밀 시편에서 제조된 나노입자의 크기가 40 MPa에서 만들어진 입자의 크기에 비해서 작았다. 8 nm 수준의 측정 오차를 고려할 때 두 시편에서 제조된 입자의 평균 지름은 큰 차이가 없다고 볼 수 있다. 그러나 기상에서 입자를 제조할 때와는 달리 액상에서의 제조된 나노입자의 경우 고형화 압력이 생성입자의 평균 지름에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 기상과 액상 공정에서 나타나는 이러한 차이점의 물리적 원인은 현 단계에서 알 수 없으며 이에 대한 추가 연구가 필요하다.

LACM 기법에 의해 제조되는 나노입자의 크기 특성을 벌크(bulk) 재료의 직접 어블레이션에 의해서 제조되는 나노입자와 비교하였다. 200 MPa로 압밀된 Al 시편과 고형의 벌크 Al 시편을 동일한 공정조건에서 레이저 어블레이션 시켜 제조된 나노입자의 크기 분포가 Fig. 5에 나타나 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, LACM 기법을 통하여 제조된 나노입자의 크기 분포가 고형의 금속을 어블레이션 시켜 제조된 입자(평균 지름: 54 nm)에 비해서 상대적으로 작은 크기(평균지름 32 nm)를 가지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는, 기상에서와 마찬가지로 액상에서도 LACM 기법이 작은 크기의 입자를 제조하는데 있어서 유용한 기법임을 증명하여 준다.

Ⅳ. 결론

본 연구에서는, LACM 공정을 액상에서 적용하여 나노입자를 제조하는 공정에 대하여 분석하였다. 액상에서 Al, Cu 및 Ag 마이크로입자를 고형화한 압밀 시편을 레이저로 어블레이션 시켜 수십 나노미터의 이내에서 균일한 크기 분포를 지니는 나노입자를 제조할 수 있음을 보였다. 액상에서 제조된 나노입자의 경우, 기상에서 제조된 입자와 비교하였을 때에 그 평균 크기가 유사하였으며, 침전 시간을 변화시켜 액체에 부유된 입자의 평균 크기를 조절할 수 있음을 보였다. 액상 LACM 공정을 벌크(bulk) 재료의 어블레이션을 통한 나노입자 제조공정과 비교한 결과, LACM 공정을 통하여 제조된 나노입자의 크기가 상대적으로 작고 균일한 크기 분포를 지님을 알 수 있었다. 이는 LACM 기법의 장점이 액상에서도 유지됨을 증명하여 준다고 할 수 있다. 한편, 액상 공정에서는 기상 공정에서와 달리 입자 크기가 레이저 플루언스 및 모재 고형화 압력 등의 공정 변수에 크게 의존하던 현상은 줄었다. 액상에서 마이크로 입자가 형성되는 물리적 기구 및 생성된 입자의 구조적 특성에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

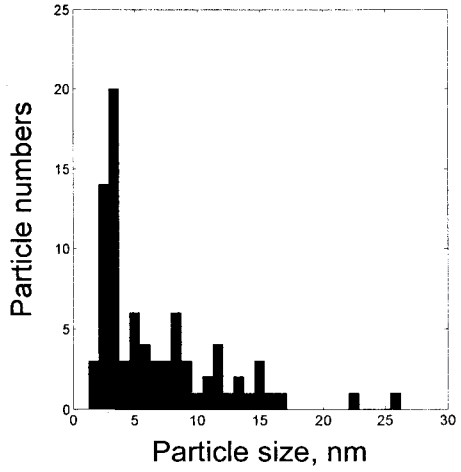


Fig. 3 Particle size distribution of Ag nanoparticle formed by the LACM process (F=1 J/cm^2, P_c=40 MPa, t_s=5 hrs).

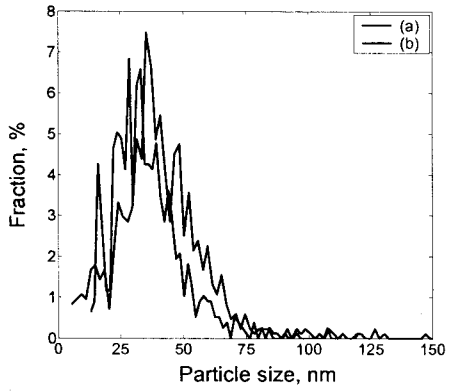


Fig. 4 Ag particle size distribution as a function of consolidation pressure (F=2 J/cm^2, t_s=1 hr): (a) P_c=40 MPa, mean particle size=41 nm, (b) P_c=100 MPa, mean size=36 nm.

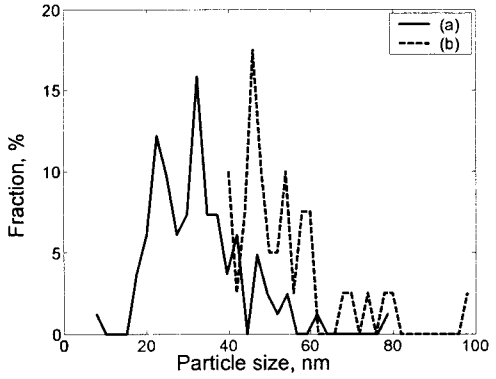


Fig. 5 Size distribution of Al particles (F=2 J/cm^2, t_s=1 hr) formed by laser ablation of (a) microparticles consolidated at 200MPa and (b) bulk Al.

V. 참고문헌

1. J. Neddersen, et al : Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids, Appl. Spectroscopy, 47, pp. 1959-1993 (1993)

2. M.S Sibbald, et al : Reduction of cytochrome *c* by halide-modified, laser-ablated silver colloids, J. Phys. Chem., 100, pp. 4672-4678 (1996)

3. F. Mafuné, et al : Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution, J. Phys. Chem. B, 104, pp. 9111-9117 (2000)

4. S.I. Dolgaev, et al : Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, Appl. Surf. Sci., 186, pp. 546-551 (2002)

5. G. Compagnini, et al : Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes, J. Appl. Phys., 94, pp. 7874-7877 (2003)

6. A.V. Kabashin, et al : Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water, J. Appl. Phys., 94, pp. 7941-7943 (2003)

7. H. Usui, et al : Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in different surfactant solutions, J. Phys. Chem. B, 109, pp. 120-124 (2005)

8. C.B. Juang, et al : synthesis of ultrafine glass particles by laser ablation of microspheres, Nanostructured Mat., 4, pp. 569-575 (1994)

9. M.F. Becker, et al : Metal nanoparticles generated by laser ablation, Nanostructured Mat., 10, pp. 853-863 (1998)

10. J.M. Lee, et al : Permalloy nanoparticles generated by laser ablation, IEEE Trans. Magnetics, 32, pp. 4484-4486 (1996)

11. D. Jang, et al : Synthesis of nanoparticles by pulsed laser ablation of consolidated metal microparticles, Appl. Phys. A, 79, pp. 1985-1988 (2004)

12. D. Jang, et al : Visualization of microparticle explosion and flow field in nanoparticle synthesis by pulsed laser ablation, Appl. Phys. A, 79, pp. 1149-1151 (2004)

13. J.A. Eastman, et al : Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, Appl. Phys. Lett., 78, pp. 718-720 (2001)