

압밀 금속 마이크로 입자의 펄스 레이저 ABLATION에 의한 나노입자 합성

장 덕 석, 오 부 국, 김 동 식

Nanoparticle Synthesis by Pulsed Laser Ablation of Consolidated Microparticles

Deoksuk Jang, Bukuk Oh and Dongsik Kim

포항공과대학교 기계공학과

ABSTRACT

This paper describes the process of nanoparticle synthesis by laser ablation of consolidated microparticles. We have generated nanoparticles by high-power pulsed laser ablation of Al, Cu and Ag microparticles using a Q-switched Nd:YAG laser (wavelength 355 nm, FWHM 5 ns, fluence 0.8~2.0 J/cm²). Microparticles of mean diameter 18~80 μm are ablated in the ambient air. The generated nanoparticles are collected on a glass substrate and the size distribution and morphology are examined using a scanning electron microscope and a transmission electron microscope. The effect of laser fluence and collector position on the distribution of particle size is investigated. The dynamics of ablation plume and shock wave is analyzed by monitoring the photoacoustic probe-beam deflection signal. Nanosecond time-resolved images of the ablation process are also obtained by laser flash shadowgraphy. Based on the experimental results, discussions are made on the dynamics of ablation plume.

Key words : Laser ablation, nanoparticle, metal, gasdynamics

1. 서 론

100 nm 이하의 크기를 갖는 나노입자는

미세한 결정 조직을 갖는 구조재로서 뿐 아니라 크기효과로 인해 가지는 전자기, 화학, 열적 특성으로 인해 많은 응용분야를 가지고 있어 그 중요성이 최근 급격히 증대되고 있

다. 따라서 나노입자의 생성 기법에 관해 최근 많은 연구가 수행되어 왔다.¹⁻⁸⁾ 그 중, 일반 대기 상태 또는 불활성 기체 분위기 하에서 마이크로미터 크기의 입자를 어블레이션(ablation) 시켜 나노입자를 생성하는 LAM (laser ablation of microparticles) 기법은 공정의 단순함과 생성된 입자의 크기분포가 균일하다는 장점으로 인해 많은 주목을 받고 있다.⁶⁻⁸⁾ 특히, 공기 중에서 입자를 생성하는 LAM 기법은 매우 단순하고 효율적인 입자 제조법으로 대량으로 입자를 생산할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 그러나 LAM 기법에 관한 많은 연구에도 불구하고 입자 생성을 제어하는 인자들의 역할이 충분히 규명되지 못한 실정이다. 또한 통상적인 LAM 기법에서는 원료가 되는 마이크로 입자를 메탄올과 같은 현탁액(liquid suspension)을 이용하여 고정대에 부착시키거나, 에어졸 형태로 공급해야 하므로 시스템이 복잡해지고 연속적인 생산에 문제가 있다. 본 연구에서는 금속 마이크로 입자를 상온에서 압접시켜 고형화 한 압밀 시편(consolidated microparticles target)을 공기 중에서 어블레이션 시켜 나노입자를 생성하는 새로운 공정을 제안하고 분석하는 것을 주 목적으로 한다 (특히 출원 중). 새롭게 제안된 LACM(laser ablation of consolidated microparticles) 방법은 기존의 LAM 기법을 변형한 것으로서 고형화 시의 압력을 변화시켜 생성되는 나노입자의 크기를 조절할 수 있고 원료시편의 조성을 쉽게 변화시킬 수 있다는 장점을 지닌다. 공정분석에서는 어블레이션 과정에서 생성되는 플룸(plume)의 거동을 중심으로 레이저 플루언스(flouence), 입자 수거대(glass substrate)의 위치, 초기 마이크로 입자의 크기 등이 생성되는 나노입자의 크기 분포에 미치는 영향을 고찰하였다. 전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), EDS(energy dispersive spectroscopy)을 통하

여 나노입자를 분석하였고, 어블레이션 과정에서 형성되는 유동장과 충격파의 전파를 가시화하기 위해서 레이저 선평사진법(laser flash shadowgraphy)과 광굴절법(optical probe beam deflection)을 이용한 실험을 수행하였다.

2. 실험

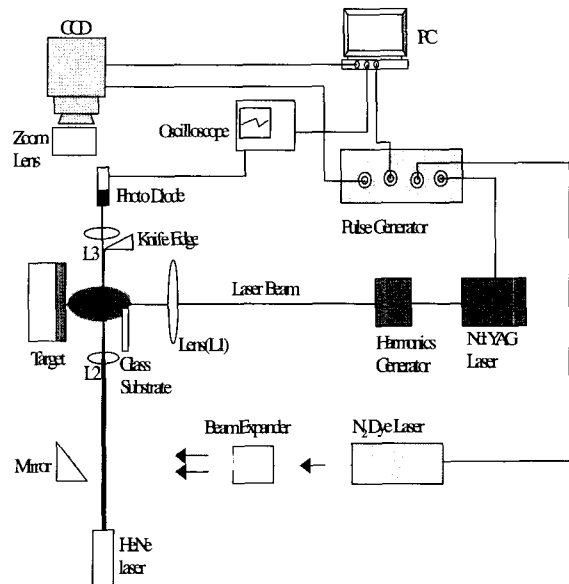


Fig.1 Experimental setup

실험은 구리(Cu), 은(Ag), 알루미늄(Al) 마이크로 입자를 가지고 수행하였으며 순도는 각각 99.5, 99.99, 99.9 % (제조사: Cerac, Inc.) 이다. 구리와 은의 경우, 평균직경은 각각 48 μm 와 18 μm 두 가지 종류의 입자에 대하여 실험을 수행하였고 알루미늄의 경우, 평균직경이 18 μm , 48 μm , 80 μm 인 세 가지 종류의 입자를 대상으로 하였다. Fig. 1에

실험장치의 개략도가 나타나 있다. 355 nm의 파장에 반치전폭(FWHM)이 5 ns 인 펄스를 발진하는 Q-switched Nd:YAG 레이저(제조사: Continuum, 모델: Surelite II-10)가 실험에 이용되었다. 생성된 나노입자는 시편과 평행하게 위치한 입자 수거대에 부착되며, 초점면과 수거대의 거리는 2 mm 에서 10 mm 까지 변화시켰다. 충분한 개수의 입자가 얻어지면, 나노입자의 형상, 크기분포, 성분 등은 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 그리고 EDS를 이용 하여 분석하였는데 이때 측정 정밀도는 약 5 nm 이하이다.

Fig. 1에는 플룸의 거동과 에너지 결합 효율을 측정하기 위해 설치한 광굴절 측정장치가 표시되어 있다. 연속파 HeNe 레이저(출력: 20 mW, 파장: 633 nm)가 측정에 이용된다. 또한 그림에는 어블레이션 과정의 고속 가시화를 위해 질소레이저에 의해 여기되는 색소레이저(파장: 640 nm, 반치전폭: 4 ns)가 조명용 펄스레이저 광원으로 이용된다. Nd:YAG 레이저와 색소레이저의 조사시점을 변화시키면서 실험을 반복하여 수행하면 수 나노초 단위의 시간 정밀도를 가지는 레이저 선험광음영각사진(laser-flash shadowgraph)을 획득할 수 있다. 음영각 영상은 6 μm 의 해상도를 가지는 CCD 카메라에 의해 기록된다. 본 연구에 이용된 광굴절 및 가시화 장치는 기존의 타 연구에서 이용된 것과 유사하다.^{9,10)} 마이크로 입자 시편을 만들기 위해 두 가지의 방법이 사용된다. 첫번째는 마이크로 입자를 메탄올 현탁액을 이용하여 유리기층 위에 고르게 분포 시킨 후 현탁액을 증발시켜 고정시키는 것이며, 두 번째는 마이크로 입자를 저온 압축하여 원하는 입자밀도를 갖는 시편을 제조하는 방법이다. 압밀 시편은 냉등압 압형기(cold isobaric press)를 이용하여 200 MPa 이하의 다양한 압력으로 마이크로 입자를 고형화 하였다.

3. 결과 및 고찰

대기상태에서 공정변수를 조절하여 CuO, Al₂O₃, Ag 나노입자를 생성할 수 있었다.

Table 1. Nanoparticle size distribution for representative parameters.

Material	μm	Target preparation	Fluence (J/cm ²)	Collector location(mm)	Mean diameter(nm)	Standard despor(nm)	
Cu	48	Cn (20MPa)	08	5	23	6	
			12		25	8	
			16		26	8	
			20		31	12	
	48	LS	12	2	28	8	
				4	22	4	
				6	34	7	
				8	37	8	
				10	33	11	
				10	31	10	
Al	48	LS	11	7	29	9	
			11	5	19	6	
			11	7	38	12	
Ag	18	Cn (MPa)	12	5	24	6	
					40	25	7
					100	28	8
					150	47	16

Con.: consolidated by a cold isobaric press

LS : Deposited by liquid suspension

μm : Microparticle mean diameter (μm)

Table 1에는 대표적인 공정변수와 그에 대응하는 결과를 정리하여 나타내었다. 실험을 통해 원료 마이크로 입자의 크기가 생성되는 나노입자의 크기에 큰 영향을 미친다는 사실은 확인하였으나 세 종류의 입자만을 대상으로 하였으므로 원료입자의 크기가 생성되는 나노입자에 미치는 영향을 엄밀하게 파악하는 것은 본 연구 범위에서 제외했다. 특이한 결과 중 하나는 80 μm 크기의 알루미늄 입자를 어블레이션 시킨 경우, 크기가 약 100 nm 이하인 입자의 생성이 불가능하였으며 생성되는 입자의 평균직경은 약 500 nm 였다. Table 1 에는 고형화 시의 압력이 생성

된 나노입자 크기에 미치는 영향도 표시되어 있다. 고압에서 치밀화 된 시편일수록 원료 입자간 결합이 강해져서 큰 나노입자를 생성하는 경향을 보여준다.

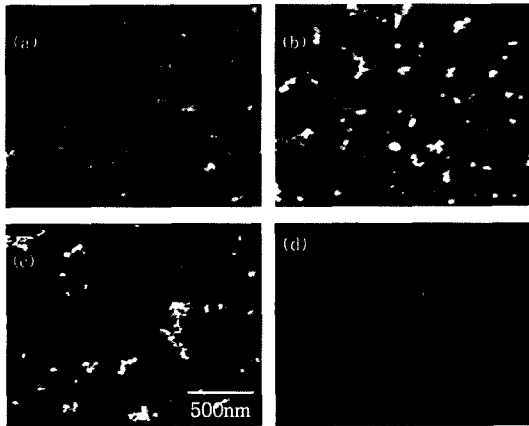
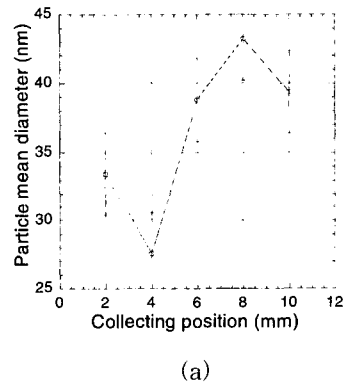


Fig.2 SEM images of typical copper-oxide and aluminum and silver nanoparticle generated from (a) a consolidated Cu micro particle target, (b) a Cu target prepared by a liquid suspension, and (c) an Al target prepared by a liquid suspension, and (d) an consolidated Ag microparticle target. Nanoparticles are produced by laser ablation of microparticle at 1.1~1.2 J/cm² in air.

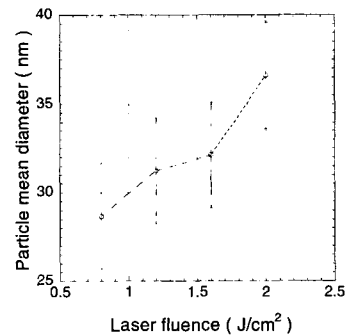
Fig. 2는 수거대에 저밀도로 수거된 나노입자의 모습을 보이고 있다. 입자의 평균 직경은 입자의 종류와 초기 마이크로 입자의 크기에 주로 영향을 받지만 생성된 입자의 수는 원료입자의 밀도와 준비 방법에 따라 변화하는 것으로 나타났다. 그림의 SEM 영상에 나타난 나노입자들은 분해능을 향상 시키기 위해 입자들은 금(Gold)으로 약 3 nm 의 두께로 코팅 되었다.

Fig. 3에는 입자 수거대의 위치와 레이저 플루언스가 입자의 크기 분포에 미치는 영향이 나타나 있다. 레이저 플루언스가 커질수록

나노입자의 평균크기가 증가하는 것은 분명하며, 수거대의 위치와 생성된 입자의 크기의 관계에서는 어블레이션 된 이후 입자의 크기가 약 6 mm 거리를 이동한 후에 크기의 성장을 멈추고 어느 정도 일정한 크기를 가진다는 것을 알 수 있다. 직경이 1 μm 이하인 거대입자의 개수밀도는 시편과 수거대의 거리가 좁아질수록 증가하였다. 이는 마이크로 입자가 레이저 에너지를 받아 어블레이션 되는 과정에서 레이저 빔의 가장자리에서 플루언스가 충분하지 않아 입자가 시편에서 분리된 뒤 나노입자로 변화할 충분한 시간을 가지 못하고 수거대에 부착되었을 것으로 추측된다.



(a)



(b)

Fig.3 Mean nanoparticle diameter vs. (a) target-to-collector distance, and (b) laser fluence with consolidated Cu microparticles as an ablation target.

나노입자 제조 공정에서 레이저 에너지의 결합 효율과 플룸의 동적 거동을 살펴보기 위해, 시편과 탐사광 사이의 거리와 레이저 플루언스를 변화시키면서 광굴절신호(photo acoustic deflection signal)를 계측하였다. 공기의 밀도변화로 인한 굴절율의 변화 때문에 광굴절신호가 검출되어서 충격파와 어블레이션 플룸의 전파 양상을 확인 할 수 있다.

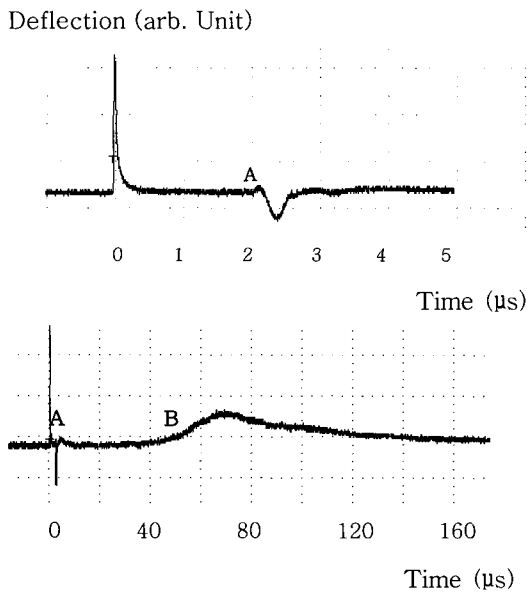


Fig.4 Probe beam deflection signals as a function of time (fluence: 1.2 J/cm², distance between target and probe beam: 2 mm, beam spot diameter: 1.1 mm)

Fig. 4는 Cu 마이크로 입자의 어블레이션 과정(CuO 생성)을 광굴절법으로 탐사한 결과를 나타낸다. 굴절신호의 진폭과 도달 속도는 거리에 반비례하고 레이저 플루언스에 비례하는 것으로 나타났다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 굴절 신호에는 크게 두 가지 특성이 나타나 있다. Fig. 4(a)에서는 레이저 조사 이후 짧은 시간구간에서 나타나는 빠른 충격파의 전파(대략 1000 m/s)에 의한 굴절신호가 나타나 있고, Fig. 4(b)에서는 긴 시간 구간에 대

해서 어블레이션 된 플룸이 전파되면서 만들어지는 굴절신호가 나타나 있다. 플룸의 전파 속도는 앞선 충격파 보다 매우 느린 약 40 m/s 정도의 값을 가진다.

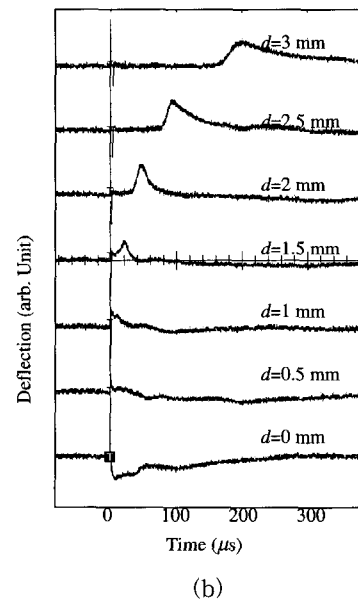
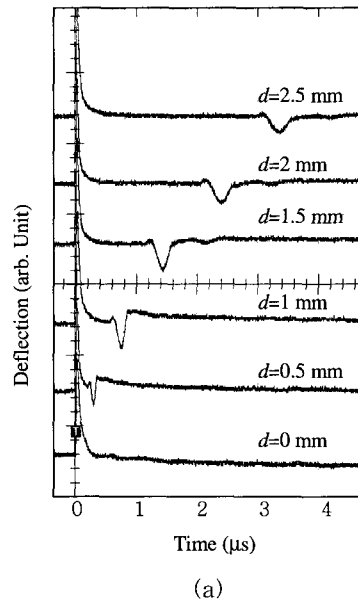
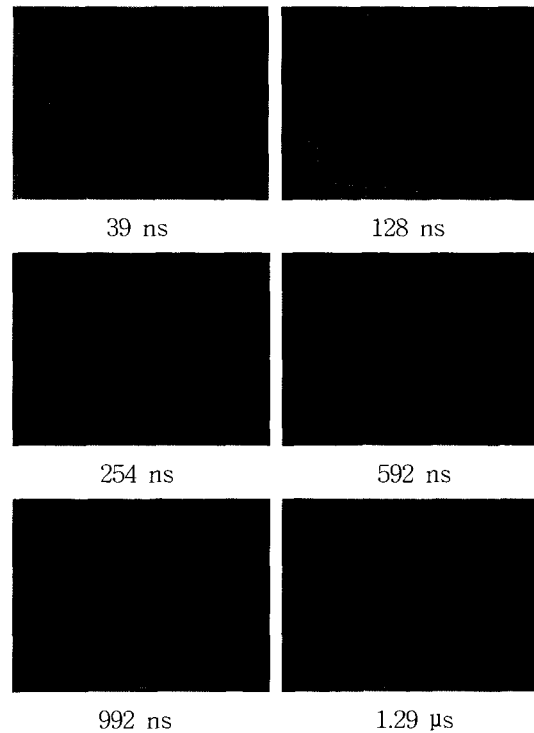


Fig. 5 Deflection signals at various probe-beam positions (d : distance between probe beam and target surface); (a) short term transients, and (b) long term signals.

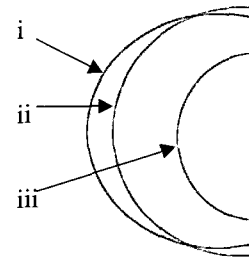
굴절신호의 도착시간은 레이저 플루언스가 증가함에 따라 증가함을 관측하였다. Fig. 5(a)는 다양한 위치에서의 충격파의 측정을 보여주는데 전파거리가 0.5 mm 에서 2.5 mm 로 증가할 때 속도는 2000 m/s 에서 800 m/s로 감소한다. 이는 충격파가 진행함에 따라서 주위의 대기압에 의해 에너지를 상실하고 속도가 감소함을 나타낸다. 이러한 현상들은 벌크(bulk) 시편 표면에서의 어블레이션에 의한 충격파의 전파현상을 표현한 blast wave 이론으로 설명 가능하다.^{11) 13)} Fig. 5(b)는 금속원료의 레이저 어블레이션에 의한 플룸의 전파 특성을 보여준다. 이 신호는 결과적으로 나노입자를 형성하게 되는 플룸의 전파 특성을 나타내고 있다. 레이저 어블레이션 이후 나노입자들은 약 40 m/s 의 느린 속도를 가지고 충격파의 뒤를 이어 시편에서부터 퍼져 나감을 알 수 있다. 굴절신호 측정의 결과 수거된 나노입자들은 시편에서 수거대가 2 mm 떨어진 경우에 레이저 어블레이션 이후 적어도 40 ~100 μ s 사이에 수거된 것임을 알 수 있다.

본 연구에서는 어블레이션 공정을 레이저 설파 사진법으로 가시화 함으로써 시간에 따른 어블레이션 플룸과 충격파의 거동을 분석하였다. 색소레이저에 의해 얻어지는 설파 사진들은 광굴절신호와 마찬가지로 압력파와 어블레이션 플룸에 의한 매질의 밀도변화를 2차원적으로 표시해 준다. 충격파의 진행특성은 음영각 영상들을 통해 잘 파악 할 수 있었지만 영상 분해능의 한계 때문에 미세 입자에 의한 Rayleigh 산란 효과나 접촉불연속면의 진행 등은 관측할 수 없었다.

Fig. 6(a)에서는 Cu 마이크로입자의 압밀 시편의 어블레이션에 의한 충격파를 전파 모습을 볼 수 있다. 레이저 조사 후 약 20 ns 후에 약 1000 m/s 의 속도를 가지고 원형으로 진행하는 빠른 충격파를 관찰할 수 있다.



(a)



(b)

Fig.6 (a) Time-resolved images of ablation of consolidated Cu microparticles at a laser fluence of 1.2 J/cm². (b) Comparison of shock-wave propagation for three cases of target condition at 300 ns (i:smooth solid Cu target, ii: consolidated Cu microparticles, iii: Cu microparticles deposited by a liquid suspension)

이러한 측정 결과들은 광굴절법 실험 결과와 일치한다. Fig. 6(b)에서 충격파 전면을 세 종류의 시편에 대하여 비교 도시 하였다. 벌크 표면의 경우 충격파의 모양과 위치는 압밀 마이크로 입자 시편과 비슷하지만 현탁액 시편은 충격파의 전파속도가 다른 두 시편들보다 매우 느린 것을 볼 수 있다. 또한 현탁액 시편의 충격파의 전파속도는 같은 실험 조건 하에서도 시편의 개수밀도에 의해서 변화한다. 이는 시편에 조사된 레이저 에너지의 많은 부분이 주위로 산란 되거나, 또는 원료 입자가 부착된 유리 기층을 통과하여 마이크로 입자를 어블레이션 시키는 과정에 사용되지 못하고 투과되었음을 나타낸다. 이는 에너지 효율이 낮음을 나타내는 것이며, 기존의 LAM에 비해서 마이크로 입자의 압밀 시편을 이용하여 나노입자 생성의 효율을 높일 수 있음을 보여준다.

본 연구와 관련하여 X선 회절(XRD) 분석을 통한 입자구조의 분석 및 제어연구가 현재 진행중이다. 한편, 향후 입자의 대량 생산을 위해서는 입자수거 시스템 개발 그리고 액상에서 유사한 방법을 이용하여 나노입자를 제조하는 공정에 관한 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

Al, Cu, Ag 마이크로 입자를 자외선 파장의 펄스레이저로 공기 중에서 어블레이션 시켜 20~40 nm 의 평균 크기를 가지는 나노입자를 제조하는 공정을 구현하였다. 시편과 수거대의 거리에 따른 입자의 관계로 금속 입자들이 레이저 어블레이션 이후 어느 이상의 거리 이후 성장을 멈추고 안정적인 크기를 유지함을 보였고, 레이저 플루언스가 증가함에 따라서 생성된 입자의 크기가 증가함을

밝혔다. 또한, 압밀 시편의 제조압력을 증가시키면 생성되는 나노입자의 크기가 커진다는 사실을 확인하였다. 현탁액을 이용하여 준비한 마이크로 입자의 어블레이션에서 발생하는 충격파는 벌크 시편과 비교하여 매우 약하며, 이는 시편의 마이크로 입자의 개수밀도와 레이저 에너지의 결합효율이 비례함을 나타낸다. 광굴절법과 레이저 설파광사진법 실험 결과에 따르면 충격파의 전파속도가 약 800 ~ 2000 m/s 의 범위인 반면 초기 시편 근처에서 형성된 어블레이션 플룸은 약 40 m/s 의 매우 느린 속도로 전파된다.

후 기

본 과제는 과학재단 목적기초연구(No. 2001-1-30400-022-2)와 마이크로 열시스템 ERC의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

1. F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe, " Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution," J. Phys. Chem. B. Vol. 104, 9111-9117, 2000.
2. D. Lee, and M. Choi, "Control of size and morphology of nano particles using CO2 laser during flame synthesis," Journal of Aerosol Science. Vol. 31, 1145-1163, 2000.
3. G. Skandan, Y.J. Chen, N. Glumac, and B.H. Kear "Synthesis of oxide nano particles in low pressure flames," Nano structured Materials. Vol. 11, pp.149-158, 1999.

4. P.J. Herley, and W. Jones, "Nanoparticle generation by electron beam induced atomization of binary metal azides," *Nanostructured Materials*. Vol. 2, pp. 553-562, 1993.
5. C.R. Gorla, S. Liang, G. S. Tompa, W.E. Mayo, and Y. Lu, "Silicon and germanium nanoparticle formation in an inductively coupled plasma reactor," *Journal of Vacuum Science & Technology A*. Vol. 15, pp. 860-864, 1997.
6. C.B. Juang, H. Chi, M.F. Becker, J.W. Keto, and J.R. Brock, "Synthesis of ultrafine glass particles by laser ablation of microspheres," *Nanostructured materials*. Vol. 4, pp. 569-575, 1994.
7. J.M. Lee, M.F. Becker, J.R. Brock, J.W. Keto, and R.M. Walser, "Permalloy nanoparticle generated by laser ablation," *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. 32, pp. 4484-4486, 1996.
8. M.F. Becker, J.R. Brock, H. Cai, D.E. Henneke, J.W. Keto, J.M. Lee, W.T. Nichols, and H.D. Glicksman, "Metal nanoparticles generated by laser ablation," *Nanostructured Materials*. Vol. 5, pp. 853-863, 1998.
9. D. Kim, M. Ye, C.P. Grigoropoulos, "Pulsed laser-induced ablation of absorbing liquids and acoustic-transient generation," *Applied Physics A*. Vol. 67, pp. 169181, 1998.
10. H. K. Park, D. Kim, C. P. Grigoropoulos, and A. C. Tam, "Pressure generation and measurement in the rapid vaporization of water on a pulsed-laser-heated surface," *Journal of Applied Physics*. Vol. 80, pp. 4072-4081, 1996.
11. J.M. Lee, M.F. Becker, and J.W. Keto, "Dynamics of laser ablation of micro particles prior to nanoparticle generation," *Journal of Applied Physics*. Vol. 89, pp. 8146-8152, 2001.
12. S.H. Jeong, R. Greif, and R.E. Russo, "Shock wave and material vapour plume propagation during excimer laser ablation of aluminium samples," *Journal of Physics D*. Vol. 32, pp.2578-2582, 1999.
13. G. Callies, P. Berger, and H. Hugel, "Time-resolved observation of gas-dynamic discontinuities arising during excimer laser ablation and their interpretation," *Journal of Physics D*. Vol. 28, pp.794-806, 1995.