

금속 마이크로입자의 레이저 어블레이션(ablation)에 의한 나노입자 합성

Synthesis of metal nanoparticle by pulsed laser ablation of metal microparticle

포항공과대학교 기계공학과 장택석, 김동식

I. 서론

100 nm 이하의 크기를 갖는 나노입자는 미세한 결정 조직을 갖는 구조체로서 뿐 아니라 크기효과에 따른 전자기, 화학, 열적 특성으로 인해 많은 응용분야에 이용될 수 있어 그 중요성이 최근 급격히 증대되어가고 있다. 따라서 나노입자의 생성 기법에 관해서는 대단히 많은 연구가 수행되어 왔다. 그 중, 대기 또는 불활성 기체 분위기 하에서 마이크로미터 크기의 입자를 펄스 레이저를 이용하여 어블레이션시켜 나노입자를 생성하는 LAM (laser ablation of microparticles) 기법은 공정의 단순함과 생성 입자의 크기분포가 균일하다는 장점으로 인해 많은 주목을 받고 있다.[1-3] 특히, 공기 중에서 입자를 생성하는 LAM 기법은 매우 단순하고 효율적인 입자 생성법으로써 대량 입자생산으로 발전할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 본 연구에서는 LAM 과정에서 레이저 어블레이션에 의해서 생성되는 충격파 및 플룸(plume)의 거동을 분석하고, 레이저 플루언스(fluence), 입자 부착대의 위치, 초기 마이크로입자의 크기 및 상태 등이 생성되는 입자의 크기 분포에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 실험방법

실험은 구리(Cu), 은(Ag), 알루미늄(Al) 마이크로입자를 가지고 수행하였으며 순도는 각각 99.5, 99.99, 99.9 % (제조사: Cerac, Inc.) 이다. 구리와 은의 경우, 평균직경은 각각 48 μm 와 18 μm , 알루미늄의 경우, 평균직경이 18 μm , 48 μm , 80 μm 인 경우에 대하여 실험을 수행하였다. Fig. 1에 실험장치의 개략도가 나타나 있다. 355 nm의 자외선 파장에서 반치전폭 5 ns의 펄스를 발진하는 Q-switched Nd:YAG 레이저(제조사: Continuum, 모델: Surelite II-10)가 실험에 이용되었다. 생성된 나노입자는 초점면에 평행하게 위치한 유리기층에 부착되어 수거된다. 초점면과 수거대의 거리는 2에서 10 mm까지 변화시켰다. 충분한 개수의 입자가 얻어지면, 나노입자의 형상, 크기분포는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였고, 생성된 나노입자의 성분은 XRD (X-ray diffraction) 패턴을 이용하여 분석하였다. Fig. 1에는 플룸의 거동 및 충격파의 전파형태를 측정하기 위해 설치한 광굴절 측정 장치와 레이저 섬광사진법 (laser-flash photography) 을 위한 실험장치가 표시되어 있다. 연속파 HeNe 레이저(출력: 20 mW, 파장: 633 nm) 와 질소레이저에 의해 여기 되는 색소레이저(파장: 640 nm, 반치전폭: 4 ns)가 실험에 이용되었다. Nd:YAG 레이저와 색소레이저의 조사시점을 변화시키면서 실험을 반복하면 수나노초 단위의 시간 정밀도를 가지는 섬광사진을 획득할 수 있다. 본 연구에 이용된 광굴절 및 가시화 장치는 타 연구에서 기존에 이용된 것과 유사하다.[4,5] 마이크로 입자 시편을 만들기 위해 마이크로 입자를 메탄올 현탁액을 통해 유리층위에 분포하게 하는 것이며 두 번째는 마이크로입자를 상온에서 고압으로 압축하여 원하는 입자밀도를 갖도록 하는 두 가지방법이 이용되었다.

III. 결과 및 고찰

Cu, Al, Ag의 마이크로 입자를 펄스레이저를 통하여 어블레이션 시킨 후 생성된 나노입자를 XRD 테스트한 결과, CuO, Al₂O₃, Ag 나노입자가 생성됨을 알 수 있었다. Fig. 2는 유리 기층에 부착된 나노입자의 SEM 사진이다. 그림에서 SEM 영상의 분해능을 향상시키기 위해 입자들은 금(Gold)으로 약 3 nm의 두께로 코팅 되어 있다.

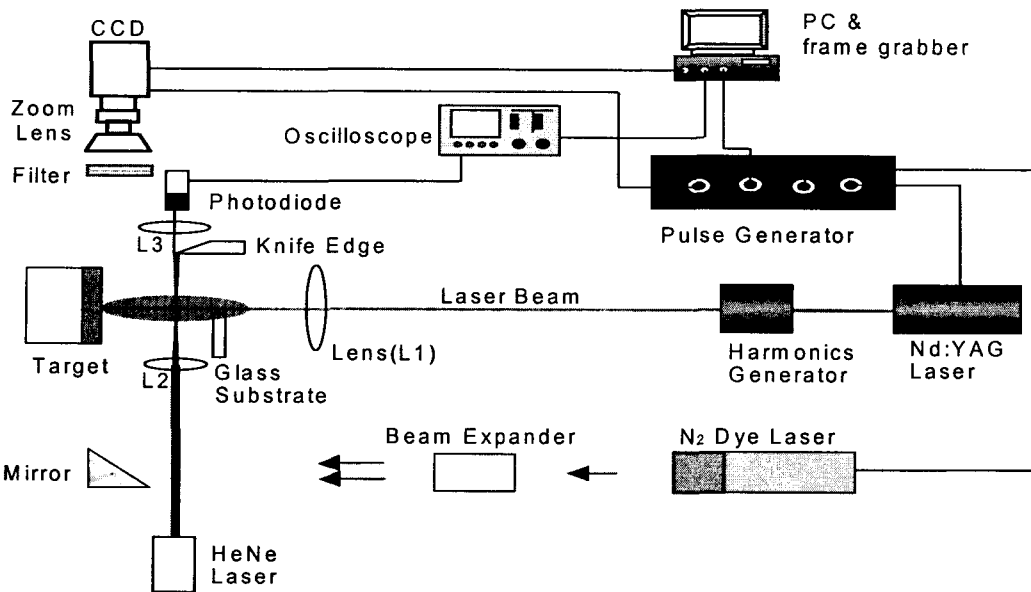


Figure. 1 Experimental setup

Fig. 3에는 입자 수거대의 위치와 레이저 플루언스가 입자의 크기 분포에 미치는 영향이 나타나 있다. 그러나, Fig. 3 (a)의 경우 생성 입자의 크기가 일정거리 (약 6 mm) 를 이동한 이후 크기의 성장을 멈춘다는 것을 알 수 있다. 생성된 나노입자와 레이저의 플루언스, 시편을 만들 당시의 압력과의 관계가 Fig. 3 (b), (c)에 나타나 있고, 플루언스가 증가함에 따라서, 그리고 시편에 가해진 압력이 증가함에 따라서 생성된 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다.

나노입자 제조 공정에서 레이저 에너지의 결합효율과 플룸의 동적 거동을 살펴보기 위해, 시편과 탐사광 사이의 거리와 레이저 플루언스를 변화시키면서 광굴절신호를 계속하였다. 공기의 밀도변화로 인한 굴절율의 변화 때문에 광굴절신호가 검출되어서 충격파와 어블레이션 플룸의 전파 양상을 확인 할 수 있다. Fig. 4는 Cu 마이크로입자의 어블레이션 과정을 광굴절법을 이용하여 탐사한 전형적인 결과를 나타낸다. 굴절신호의 진폭과 도달 속도는 거리에 반비례하고 레이저 플루언스에 비례하는 것으로 나타났다. Fig. 4 에서 볼 수 있듯이 굴절 신호는 크게 두 가지 특성을 나타내어준다. Fig. 4 (a)에서는 짧은 시간구간에서 레이저 조사 이후 충격파 (대략 1000 m/s) 에 의한 굴절신호(A)가 나타나 있고 Fig. 4 (b)에서는 긴 시간 구간에 대해서 어블레이션 된 플룸이 전파되면서 만들어지는 굴절신호(B)가 나타나 있다. 플룸의 전파속도는 앞선 충격파 보다는 매우 느린 약 40 m/s 정도의 값을 가진다. 굴절신호는 초기 약 2000 m/s의 속도를 가지고 발생한 이후 약 2 mm를 진행한 이후 800m/s의 속도를 가짐을 관찰 할 수 있었고, 레이저 플루언스가 증가함에 따라 속도도 증가함을 볼 수 있었다. 이러한 특성들은 벌크 (bulk) 시편표면에서의 어블레이션에 의한 충격파의 전파현상을 표현한 blast wave 이론과 유사하

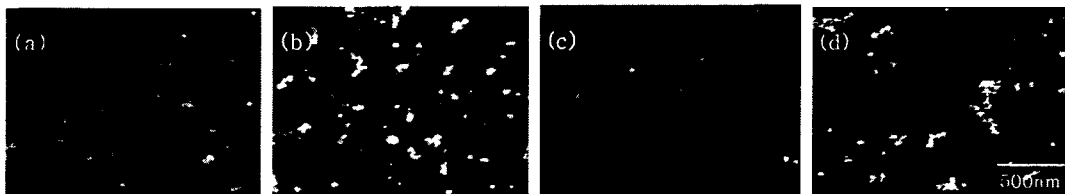


Figure 2. SEM images of typical copper-oxide and aluminum and silver nanoparticle generated from (a) a consolidated Cu microparticle target, (b) a Cu target prepared by a liquid suspension, and (c) an Al target prepared by a liquid suspension, and (d) an consolidated Ag microparticle target. Nanoparticles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

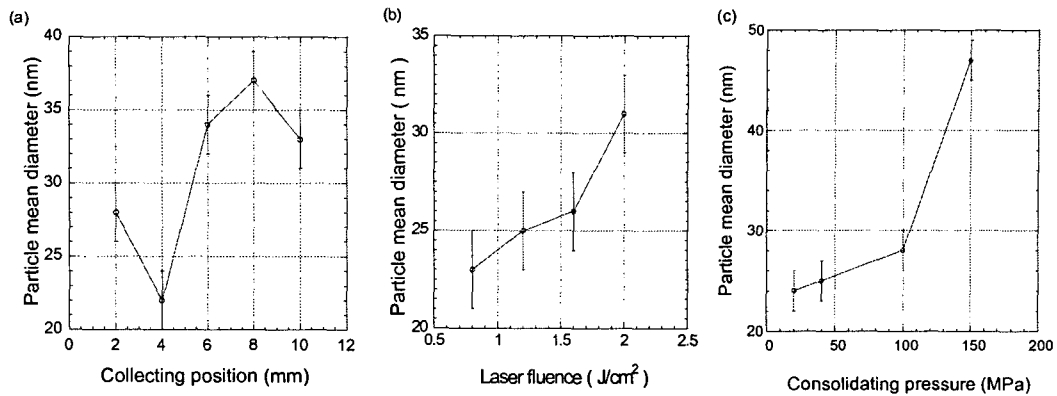


Figure 3. Mean nanoparticle diameter vs. (a) target-to-collector distance, (b) laser fluence with consolidated Cu microparticles as an ablation target, and (c) consolidating pressure of Ag microparticle.

다.[6-8] 현탁액(liquid suspensions)에 의해 증착된 금속 마이크로입자의 개수밀도는 충격파 전파와 플룸 거동에 대해서 중요한 역할을 한다. 시편의 마이크로입자의 개수밀도가 감소함에 따라 굴절신호의 강도가 감소하고 도착시간도 길어진다. 결과적으로 압밀 마이크로입자 시편(consolidated microparticles target)을 이용한 방법은 레이저 에너지 결합의 관점에서 보면 보편적인 LAM 기법보다는 유리함을 알 수 있다.

본 연구에서는 어블레이션 공정을 레이저점광사진법으로 가시화함으로써 시간에 따른 어블레이션 플룸과 충격파의 거동을 분석하였다. 색소레이저에 의해 얻어지는 점광사진들은 광굴절신호와 마찬가지로 압력과 어블레이션 플룸에 의한 매질의 밀도변화를 2차원적으로 표시해 준다. 따라서 충격파의 진행 특성은 영상들을 통해 잘 파악 할 수 있었지만 영상 분해능의 한계 때문에 미세 입자에 의한 Rayleigh 산란 효과나 접촉불연속면의 진행 등을 관측할 수 없었다. Fig. 5 (a) 에서 압밀 마이크로입자 Cu시편의 어블레이션에 의한 충격파를 전파 모습을 볼 수 있다. 레이저 조사 후 약 20 ns 후에 빠른 충격파가 먼저 관찰되고 전파속도는 대략 1000 m/s 의 크기를 가지고 있다. 이러한 측정 결과들은 광굴절법의 결과와 일치한다. Fig. 5 (b)에서 충격파 전면을 세 종류의 시편에 대하여 비교도시 하였다. 벌크표면의 경우 충격파의 모양과 위치는 압밀 마이크로 입자 시편과 비슷하지만 현탁액 시편은 충격파의 전파속도가 다른 두 시편들 보다 매우 느린 것을 볼 수 있다.

IV. 결론

Al, Cu, Ag 마이크로 입자를 자외선 파장의 펄스레이저로 공기 중에서 어블레이션 시켜 20-40 nm 크기의 γ - Al_2O_3 , CuO, Ag의 나노입자를 제조하였다. 생성된 나노입자의 평균 크기는 레이저 플루언스와 마이크로입자의 압축 시의 압력이 증가함에 따라 커졌고, 부착대 위치와의 관계는 어떤 특정한 지점에

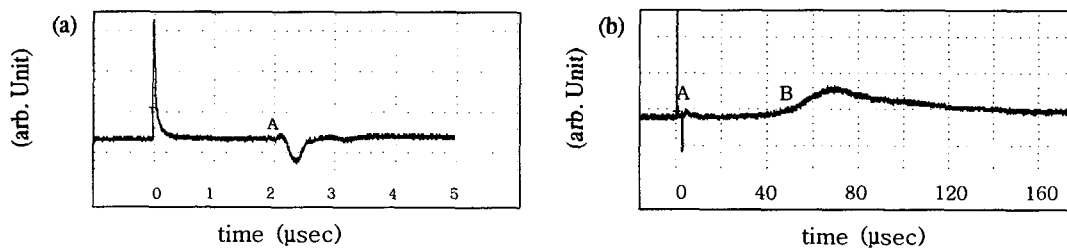


Figure 4. Probe beam deflection signals as a function of time (fluence: 1.2 J/cm², distance between target and probe beam: 2mm, beam spot diameter: 1.1 mm)

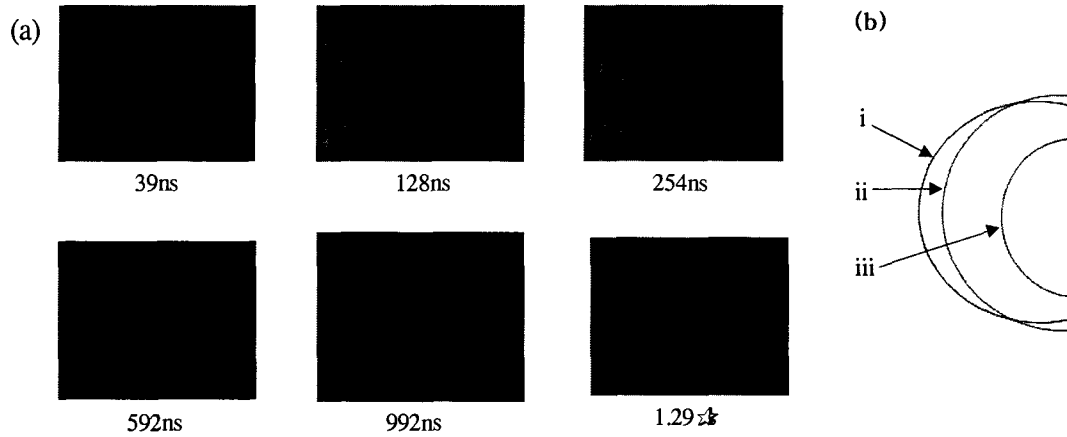


Figure 5: (a) Time-resolved images of ablation of consolidated Cu microparticles at a laser fluence of 1.2 J/cm². (b) Comparison of shock-wave propagation for three cases of target condition at 300 ns (i: smooth solid Cu target, ii: consolidated Cu microparticles, iii: Cu microparticles deposited by a liquid suspension)

서 최소의 크기를 가짐을 알 수 있었다. LAM 기법을 통하여 마이크로입자의 어블레이션 시킬 때 발생하는 충격파는 벌크시편 및 압밀 시편을 이용하였을 때와 비교하여 매우 약하였고, 이는 레이저 에너지의 효율이 매우 낮음을 보여주는 증거이다. 광굴절법과 레이저 선험광사진법을 통해 펄스레이저에 의해 발생한 충격파는 약 800-2000 m/s의 값을 가지고 전파되며, 시편 근처에서 형성된 어블레이션 플룸은 약 40 m/s의 매우 작은 속도로 충격파의 뒤를 따라 전파됨을 알 수 있었다.

V. 참고문헌

1. C.B. Juang, H. Chi, M.F. Becker, J.W. Keto, J.R. Brock : Synthesis of ultrafine glass particles by laser ablation of microspheres, *Nanostructured materials*, 4, pp. 569-575, (1994)
2. J.M. Lee, M.F. Becker, J.R. Brock, J.W. Keto, R.M. Walser : Permalloy nanoparticle generated by laser ablation, *IEEE Transactions on Magnetics*, 32, pp. 4484-4486, (1996)
3. 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*, 5, pp. 853-863, (1998)
4. D. Kim, M. Ye, C.P. Grigoropoulos : Pulsed laser-induced ablation of absorbing liquids and acoustic-transient generation, *Applied Physics A*, 67, pp. 169-181, (1998)
5. H. K. Park, D. Kim, C. P. Grigoropoulos, A. C. Tam : Pressure generation and measurement in the rapid vaporization of water on a pulsed-laser-heated surface, *J. of Applied Physics*, 80, pp. 4072-4081, (1996)
6. J.M. Lee, M.F. Becker, J.W. Keto : Dynamics of laser ablation of microparticles prior to nanoparticle generation, *J. of Applied Physics*, 89, pp. 8146-8152, (2001)
7. S.H. Jeong, R. Greif, R.E. Russo : Shock wave and material vapour plume propagation during excimer laser ablation of aluminium samples, *J. of Physics D*, 32, pp.2578-2582, (1999)
8. G. Callies, P. Berger, H. Hgel : Time-resolved observation of gas-dynamic discontinuities arising during excimer laser ablation and their interpretation, *J. of Physics D*, 28, pp.794-806, (1995)