

CO₂ 레이저 조사를 이용한 나노 입자의 크기, 형상과 결정상의 제어

이동근 · 최만수

Control of Size, Morphology and Crystalline Phase of Nanoparticles Using CO₂ Laser Irradiation

Donggeun Lee and Mansoo Choi

Key Words : Nanoparticles (나노입자), coalescence (융합), CO₂ laser (CO₂ 레이저), phase(상).

Abstract

Nano crystalline or non-crystalline particles have been widely used in various industrial area, such as ceramics, catalysis, electronics, metallurgy and optic device. In all applications, synthesizing the particles as small as possible and controlling the crystalline phase according to its purpose are necessary for the enhancement of processing performance. In some cases, non-agglomerated particles may be necessary for solving the packing problems. This motivates our attempt of controlling size, morphology, phase of nano titania and silica particles. If one can enhance sintering rate of small aggregates independently of collision rate, one may expect that original aggregates can be changed into volume equivalent spheres and thereby the decrease of collision frequency due to the change leads to much smaller rate of growth of the particles. This is the basic idea of our control strategy.

기호설명

- h_L CO₂ 레이저 빔의 높이 [mm]
- h_p Ar ion 레이저 빔 및 입자포집높이 [mm]
- P CO₂ 레이저 파워 [W]
- k_L fractal prefactor based on maximum length of aggregate

1. 서론

화염중 발생된 입자의 형상과 크기는 입자간의 충돌과 응집의 상호 경쟁에 의하여 결정된다 [1]. 집합체는 융합보다 더 빨리 충돌이 일어나면 형성된다. 집합체의 크기와 그를 구성하는 기본입자의 크기를 제어하기 위하여 전기장을 가하는 방법이 제안되었고 기본입자의 크기와 집합체의 크기를 동시에 성공적으로 줄일 수 있음을 Pratsinis 교수

그룹이 밝혔다. 그러나 집합체의 형성을 피할 수 없었다 [2,3]. 본 저자들은 최근 화염 입자 제조 공정중 발생된 초기상태의 작은 집합체에 CO₂ 레이저 빔을 조사함으로써 입자의 특성 융합 시간을 제어하는 방법을 처음으로 제안하였고 최근 본 저자들은 SiO₂ 입자에 대하여 레이저 빔의 조사높이에 따라 입자생성효과, 입자융합효과 그리고 입자증발효과가 발생할 수 있음을 밝혔고 입자융합 효과에 의해 레이저 빔의 파워를 증가함에 따라 입자의 크기와 분산도가 줄어듦을 보고하였다 [4].

본 연구에서는 본 제어방법을 TiO₂ 입자에 적용하여 입자의 크기, 형상과 결정상의 제어가 가능함을 확인하였으며, 또한 레이저 조사에 의한 입자의 융합효과가 입자의 크기 감소에 주로 기여함을 광산란과 국소입자포집방법에 의하여 입자의 수농도와 부피분율을 측정함으로써 정량적으로 확인하였다. 또한 포집된 파우더를 X선 회절(XRD)과 Raman 산란을 이용하여 TiO₂의 rutile 상 무계분율과 입자내부의 산소부족에 의한 결함량을 정량적으로 측정하여 레이저 조사에 의한 결정상 변

서울대학교 기계항공공학부, 나노입자제어연구단
E-mail) mchoi@plaza.snu.ac.kr
Tel) 82-2-880-7128

화에 관해 고찰하였다.

2. 실험방법

그림 1에 본 제어방법의 개요를 나타내었다. 동축류 확산화염중 발생된 작은 집합체 입자에 강한 레이저 빔을 조사함으로써 입자의 충돌률과는 거의 독립적으로 용합을 촉진함으로써 같은 부피의 구형의 입자로 변환시킨다. 변환전의 집합체 입자에 비해 구형의 입자는 훨씬 작은 충돌단면적을 가짐으로 인하여 화염을 따른 입자의 성장을 지연시킬 수 있다. 이를 레이저의 용합효과라고 칭하였다 [4].

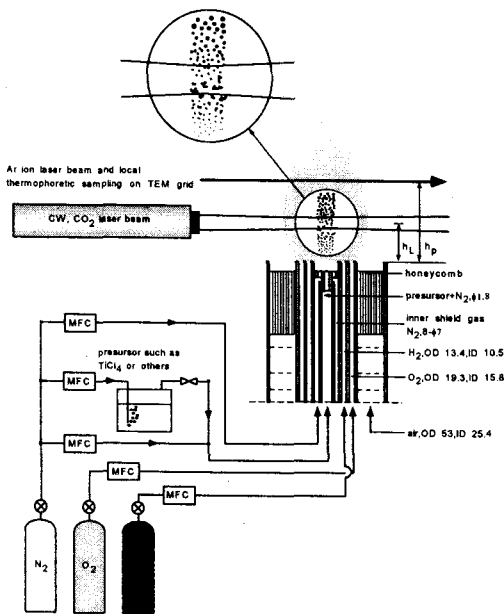


Fig. 1 Schematic of the present control principle

앞서 보고한 레이저 조사의 영향을 정량적으로 파악하기 위하여 화염중의 입자의 수농도와 부피분율의 측정이 필요하다. 그러나 SiO₂와 TiO₂ 입자는 가시광선영역에서 투명하므로 [5] 기존의 광산란/흡수 실험 [6]이 불가능하다. 따라서, 본 연구 그룹에서 제안한 광산란과 국소입자포집을 이용한 수농도 및 부피분율의 측정방법 [7]을 이용하여 SiO₂와 TiO₂ 입자의 레이저 파워에 따른 그 변화를 파악하였다.

또한 레이저 빔의 파워에 따른 TiO₂ 입자의 결정상의 변화를 측정하기 위하여 물로 냉각되는 쿼츠관을 일축 이송장치에 부착하고 화염에 삽입하

여 열영동을 이용하여 입자를 높이별로 부착후 채집하였다. 그의 사용된 실험 장치는 이전에 사용된 것과 동일하므로 상세한 설명은 생략한다 [4].

3. 레이저에 의한 크기 및 형상의 변화

3.1 SiO₂

Lee and Choi [4]에서 제시하였던 바와 같이 SiO₂ 입자가 CO₂ 레이저 파워 증가에 따라 구형을 유지하면서 그 크기가 감소함을 다른 유량조건에서도 확인 하였으며 여기서 그 크기 감소의 원인이 레이저에 의한 용합효과인지를 파악하기 위하여 광산란과 국소포집을 이용하여 입자의 수농도와 부피분율을 측정하였다. 그림 2에서는 CO₂ 레이저 파워에 따른 미소산란단면적 Q_w 와 평균직경의 변화를 나타내었다.

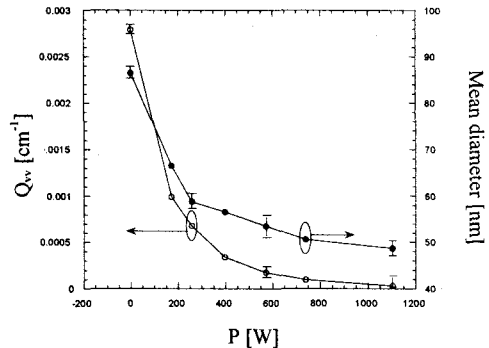


Fig. 2 Variations of Q_w and particle size with CO₂ laser power

그림에서와 보는 바와 같이 레이저 파워의 증가에 따라 구형입자의 직경이 지수함수적으로 감소하며 이는 레이저 빔에 의해 초기 집합체에서 점차 구형입자로 변환됨에 의한 입자의 충돌단면적의 감소로부터 입자의 성장이 지연되고 또한 입자의 크기 감소로부터 산란단면적은 더 빨리 감소함을 잘 나타내고 있다. 모든 레이저 파워에 대해서도 위의 레이저 용합효과에만 의해 입자의 크기가 감소한다는 가설을 증명하기위해 그림 3에서 입자의 수농도와 부피분율을 나타내었다. 먼저 256 W 이하의 레이저 파워에서는 수농도가 약 3배 선형적으로 그 파워에 따라 증가하지만 부피분율은 실험 오차내에서 거의 같음을 확실히 알 수 있다. 입자간의 충돌과 용합에 의해서는 전체 부피분율은 변화할 수 없으며 레이저 조사에 의한 입자의 충돌률이 감소하면 전체 부피분율은 일정하게 유지되

어도 입자의 수는 증가해야 하는 사실을 잘 증명한다고 판단된다. 상당히 높은 출력 (~1000 W)에서도 입자의 부피분율은 상당히 감소하였지만 그 수농도는 초기의 값에 비교되는 것에 주목하면 레이저 빔에 의해 입자의 소결효과가 입자의 증발효과 [4]와 같이 입자의 크기 감소와 분산도의 감소에 기여함을 알 수 있었다.

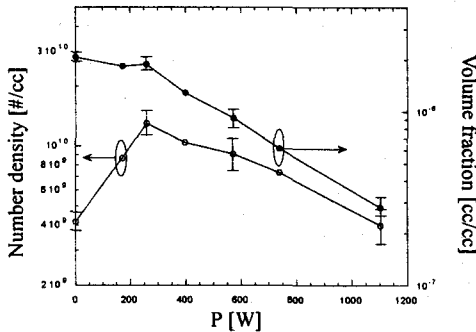


Fig. 3 Variations of number density and volume fraction of SiO₂ particles with CO₂ laser powers

3.2 TiO₂

본 제어방법의 유용성을 확인하기 위하여 결정형의 TiO₂에 적용하였다. CO₂ 레이저를 조사하지 않을 때의 예비적인 산란과 입자포집실험으로부터 레이저 빔의 조사높이 (작은 집합체가 존재하는 높이)를 결정하고 레이저 파워에 따라 입자의 크기, 형상 및 그 결정상의 변화를 관찰하였다.

먼저 본 연구의 목적인 가능한 작은 구형의 입자의 제조를 위하여 몇가지 실험을 구상하였다. 본 연구에서의 중요한 파라미터로는 화염온도, 전구체 유량, 노즐 분사 속도, 레이저 조사위치와 레이저 파워 등을 들 수 있는데 레이저 조사위치는 사용된 물질, 화염조건, 전구체 유량등에 거의 무관하게 결정된다. 다시 말하면 레이저 조사위치의 절대적인 높이는 다를지라도 본 연구에서 제시한 융합효과를 유발하기 위해서는 반드시 레이저 빔을 아주 작은 집합체가 생성되기 시작하는 위치에 조사하여야 하고 그 위치는 간단한 사전실험, 즉 포집 또는 산란 측정에 의해 결정될 수 있다. 따라서 이를 제외한 파라미터 즉 저온과 고온의 화염조건, 전구체 (precursor) 유량과 노즐 분사 속도 등을 변화시킬 때 얻어진 구형의 입자의 크기를 비교하였다. 그 결과 가장 중요한 파라미터는 전

구체의 노즐 분사 속도이며 이는 생성된 입자가 레이저 빔을 통과하는 잔류시간에 대응된다. 또한 주어진 화염조건에서 입자의 형상을 변화시킬 수 있는 한도내에서 가장 빠른 분사속도일 때 가장 작은 구형의 입자 (20 nm)를 얻을 수 있었다. 이 결과는 레이저 빔에 의해 조사되는 집합체 입자의 크기를 고려하면 이해될 수 있다. 더 작은 구형의 입자를 제조하기 위해서는 레이저 빔내에 더 작은 집합체, 그리고 더 작은 기본입자를 놓을 수 있다면 최종 형성된 구형의 입자의 크기가 작아짐을 쉽게 예측할 수 있다. Windeler et al. [8]은 전구체 분사속도를 늘릴수록 또는 같은 조건에서 전구체 농도를 줄일 수록 기본입자의 크기가 작아지고 집합체의 크기도 작아짐을 예측하고 실험으로 검증하였다. 여기서 전구체 농도의 감소는 본 연구의 목적인 고농도 조건에서도 작은 구형입자의 제조에 위배되는 조건이므로 배제하고, 위의 결과는 전구체의 분사속도를 증가하여 기본입자의 크기를 줄였기 때문으로 판단된다. 그림 4에서 15mm 에 레이저를 조사하고 18mm 에서 레이저 조사의 유무에 따라 포집한 입자의 TEM 사진을 나타내었다. 최초 레이저를 조사하지 않을 경우의 집합체 (그림 4a)로부터 훨씬 작은 부피 (24 배)의 20nm 직경의 구형입자 (그림 4b)로 변환됨을 명백히 알 수 있다. 그림 4(b)의 사각형 지역을 확대한 그림, 그림 4(c)로부터 집합체처럼 보이는 입자는 단순히 TEM 프로브 위에 중첩되어 있음을 알 수 있다.

위 두가지 경우에 대한 이미지 프로세싱을 통해 집합체와 구형의 입자의 크기 분포 (근사적인 log-normal distribution)와 집합체의 fractal 특성 ($k_L = 1.34$, $D_f = 1.60$)을 MIE 이론과 Rayleigh-Debye-Gans / Fractal Aggregate 이론 [6,9,10]을 결합하여 구형과 집합체 입자의 수농도와 부피분율을 측정하였다. 그 결과 집합체 입자의 경우 수농도와 부피분율은 각각 1.77×10^9 [#cm³], 2.71×10^{-7} 이고 레이저 조사에 의한 구형입자의 경우 수농도와 부피분율은 3.77×10^{10} [#cm³], 2.49×10^{-9} 이다. 전술한 바와 같이 최대출력의 경우에도 부피분율이 실험오차내로 거의 같은 점에 주목하면 SiO₂와는 달리 TiO₂는 레이저 빔에 의해 증발하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 SiO₂는 증발점이하에서 쉽게 열적으로 해리 (dissociation)되는 반면에 TiO₂는 그렇지 않은 사실 [11]과 TiO₂가 SiO₂보다 CO₂ 레이저 파장대 (10.6μm)에서 덜 흡수하는 사실 [5]로부터 정당화된다.

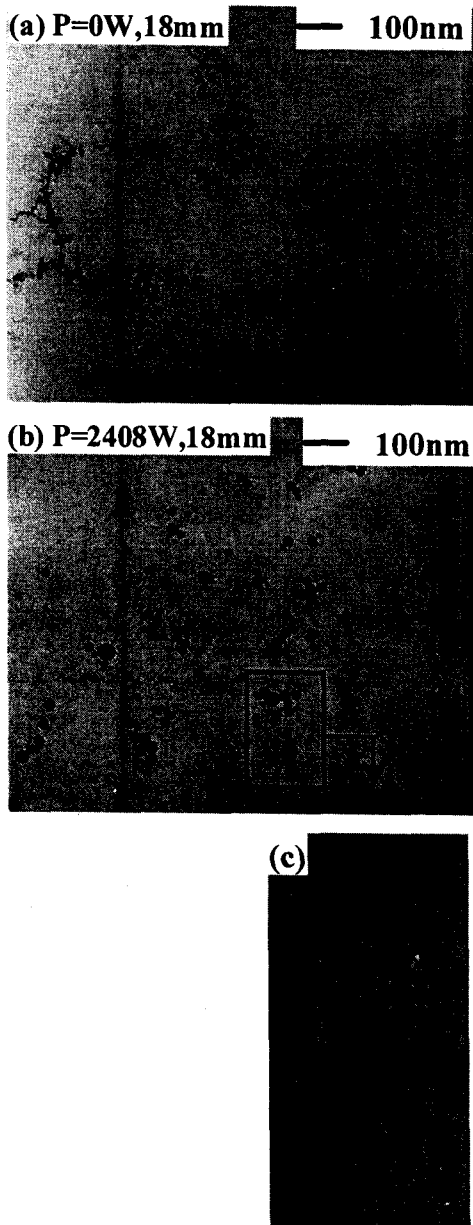


Fig. 4 TEM images for the transformation of aggregates to isolated spheres with significant smaller volume

4. 레이저에 의한 결정상 변화

레이저빔을 25mm 에 조사하고 65mm 에서 포집한 입자의 X선 회절 패턴을 그림 5(a)에 나타내었다. 놀랍게도 레이저 파워의 증가에 따라 열역

학적으로 안정한 rutile 상이 metastable 한 anatase 로 변환되었다. 다른 레이저 빔의 조사위치에서도 rutile 상의 무게 분율이 감소함을 그림 5(b)로부터 명확하게 알 수 있다.

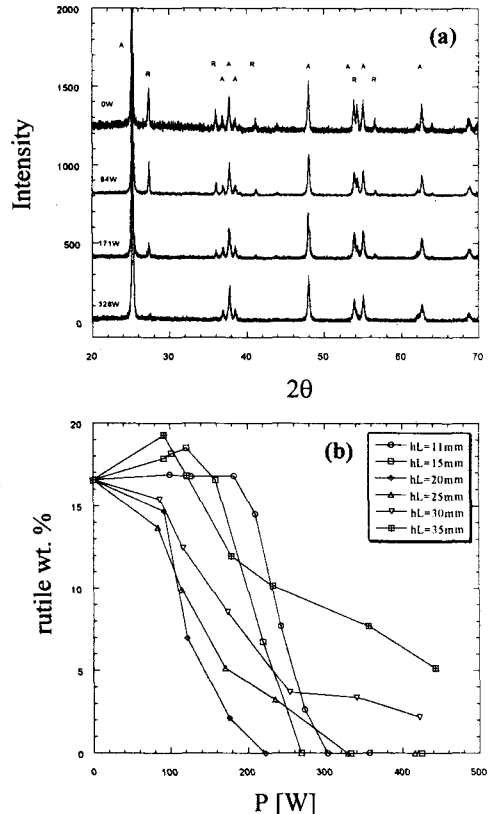


Fig. 5 Effect of laser irradiation on crystallinity of TiO_2

이 결과는 이전에 보고된 거의 대부분의 결과와 정반대이다. 즉 외부에서 레이저 빔의 조사에 의해 추가의 열을 공급하였음에도 불구하고 rutile 에서 anatase 로 변화한 결과는 지금까지 알려진 바로 처음일 것이다. 참고로 레이저를 조사하지 않을 경우 화염높이를 따라 채집한 파우더의 rutile 분율은 13mm 에서 0%, 15mm 에서 2.6%, 20mm 에서 6.9%, 25mm 에서 10.3%, 40mm 에서 13.3% 그리고 65mm 에서 16.6%이었다. 특히 그림 5(a)에서처럼 25mm 에서 10.3%의 rutile 상이 레이저 빔에 의해 65mm 에서도 0%로 감소함은 rutile-anatase 변환이 불가능함 [12]을 고려할 때 melting 으로써만 설명될 수 있다. 즉 레이저 빔내부에서 rutile 상이 melting 된 후 빔을 벗어나면서 급속히 냉각되어

재결정화하는 과정에서 anatase 상의 핵이 먼저 생성되어 현상적으로 rutile 상이 감소하게 된다. Banfield 그룹 [13]에서 제안된, 액체상태에서 재결정시 rutile의 임계핵반경이 anatase보다 크다는 사실로부터 비정질의 액적상태에서 재결정시 anatase가 먼저 형성된다는 우리의 가설을 정당화할 수 있다. 또한 melting 또는 부분 melting 과정중 입자의 형상변화에 의한 표면적과 neck의 감소에 의한 표면자유에너지 (surface free energy)의 감소는 anatase에서 rutile로의 상변화에 대한 구동력의 감소와 rutile 핵생성장소 수의 감소 [13,14]로 이어진다. 이는, 낮은 높이에서 비록 melting이 되어 순수 anatase 상이 생성되었다고 가정하여도 화염을 따라 상당한 높이까지 진행되는 과정중에 왜 rutile로 변화하지 않는가 하는 질문의 답이 될 수 있다. 즉 레이저 조사가 annealing 효과와 더불어 anatase를 안정화하는 역할을 한다고 볼 수 있다.

여기서 레이저 조사에 의해 제조된 anatase 파우더의 열안정성도를 다른 방법으로 제조된 샘플과 비교할 필요가 있다. 그림 6에는 전기로에서 분당 10도로 그리고 각각의 지정된 온도에서 12분간 가열한 후 측정된 rutile의 분율의 변화를 나타내었다.

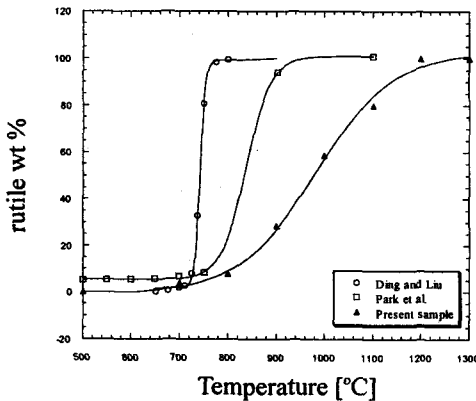


Fig. 6 Comparison of thermal stability

그림에서 Ding and Liu [15]의 샘플(by Sol-gel, 11.3nm, strong agglomerated)의 가열속도는 분당 10도로 같으나 지정된 온도에서 가열된 시간은 4분이다. Park et al. [16]는 상용파우더 (NanoPhase tech., 34nm, loosely agglomerated, by gas condensation)를 사용하였고 지정된 온도에 도달하자마자 꺼낸 후 측정된 결과이다. 전술한 바와 같이 레이저 annealing 또는 anatase의 안정화에 의해 본 샘플이 가장 뛰어난 열안정성을 가지고 있음이 명백하

다. 여기서 상변화에 영향을 미치는 인자중 입자 내의 산소부족에 의한 결합이 두 샘플에 비해 현저히 작음을 Raman 산란을 이용하여 144 cm^{-1} E_g 피크의 위치와 선폭을 이용하여 확인하였다 [17]. 즉 본 샘플은 거의 산소부족에 의한 결합이 없는 TiO_{2.0}임을 알 수 있으며 Parker and Siegel [17]의 gas condensation에 의해 제조된 샘플의 TiO_{1.89}와 비교할 때 본 연구에서 제시한 방법, 융합촉진 제어방법을 이용하여 보다 작은 구형의 그리고 결합이 없는 입자를 제조할 수 있다고 할 수 있다.

5. 결론

본 연구에서 고농도 조건에서 보다 작은 구형의, 그리고 결합이 없는 입자를 제조할 수 있는 레이저 조사를 이용한 융합촉진 제어방법을 제시하며 이를 광산란과 국소포집방법을 이용하여 측정된 입자의 수농도와 부피분율 그리고 Raman 산란 실험을 통하여 확인하였다. 또한 TiO₂ 입자에 적용하여 그 결정상을 레이저 파워와 조사위치에 따라 제어할 수 있음을 확인하였다. 여기서 제조하고자 하는 물질의 선택에는 제한이 거의 없음을 강조하고 싶다. 단 레이저 빔에 의해 집합체 입자를 융합할 수 있다는 가정이 만족되어야 함은 당연하다. 대부분의 inorganic 물질이 CO₂ 레이저 빔의 파장대에서 강한 흡수를 한다는 사실로부터 본 제어방법의 적용성은 우수할 것이고 화염법외의 gas condensation 법에도 적용가능할 것으로 예상된다.

후기

본 연구는 과학기술부의 창의적 연구진흥 사업 (나노입자제어기술연구단)의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

- (1) Pratsinis, S.E., *Prog. Energy Combust. Sci.* **24**, 197-219 (1998).
- (2) Vemury, S. and Pratsinis, S.E., *J. Aerosol. Sci.* **27**, 951 (1996).
- (3) Vemury, S., Kibbey, L. and Pratsinis, S.E., *J. Materials Research* **12**, 1031 (1997).
- (4) Lee, D. and Choi, M., *J. Aerosol. Sci.* **31**, 1145-1163 (2000).
- (5) Palik, E.D., *Handbook of optical constants of solids.*

- Academic press Inc (1985).
- (6) Koylu, U.O. and Faeth, G.M., *ASME J. Heat Transfer* **116**, 152 (1994).
 - (7) Cho, J. and Choi, M., *J. Aerosol Sci.* **31**, 1077-1095 (2000).
 - (8) Windeler, R.S., Friedlander, S.K. and Lehtinen, K.E.J., *Aerosol Sci. Tech.* **27**, 174 and 191 (1997).
 - (9) Farias, T.L., Koylu, U.O. and Carvalho, M.G., *Appl. Opti.* **35**(33), 6560 (1996).
 - (10) D. Lee, Ph.D. Thesis, Seoul National University, Korea (2000).
 - (11) Bailar, J.C. et al., *Comprehensive inorganic chemistry*, Pergamon press. (1973).
 - (12) MacKenzie, K.J.D., *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **74**, 29 (1975).
 - (13) Gribb, A.A. and Banfield, J.F., *American Mineralogist* **82**, 717-728 (1997).
 - (14) Zhang, H. and Banfield, J.F., *American Mineralogist* **84**, 528-535 (1999).
 - (15) Ding, X.-Z. and Liu, X.-H., *J. Materials sci. lett.* **15**, 1789 (1996).
 - (16) Park, J.-K., Ahn, J.-P. and Kim, G., *Metals and Materials* **5**(2), 129-134 (1999).
 - (17) Parker, J.C. and Siegel, R.W., *Appl. Phys. Lett.* **57**(9), 943-945 (1990).