

◆특집◆ 하이브리드 프로세스

순수 알루미나와 탄소나노튜브 강화 알루미나 복합체의 극초단 펄스레이저 가공특성 비교

이준영^{*,**}, 윤지욱^{**}, 강명창[#], 조성학^{##}

(^{*},[#]부산대학교 융합학부, ^{**},^{##}한국기계연구원 나노공정연구실)

Comparison of Ablation Characteristics of Carbon Nanotube reinforced Hybrid Al₂O₃ by using Ultrashort Pulse Laser

Jun-Young Lee^{*,**}, Ji-Wook Yoon^{**}, Myung-Chang Kang[#], Sung-Hak Cho^{##}

(Received 11 December 2013; received in revised form 19 December 2013; accepted 23 December 2013)

ABSTRACT

In this paper, pure Al₂O₃ and hybrid carbon nanotube reinforced Al₂O₃ were sintered using the SPS(spark plasma sintering) method for high densification. A nanosecond laser ($\lambda=1063$ nm, $\tau P=10$ ns) and a femtosecond laser ($\lambda=1027$ nm, $\tau P=380$ fs) were installed on an optical system for the micromachining test. The ablation characteristics of the pure Al₂O₃ and CNT/Al₂O₃ composites, such as thermal effect and ablation depth, were investigated using FE-SEM and a confocal microscope device. Laser machining results for the two mating materials showed improved performances: CNT/Al₂O₃ composites showed good surface morphology of hole drilling without a melting zone due to the composites' high thermal properties; also, the ablated depth of CNT/Al₂O₃ was higher than that of pure Al₂O₃.

Key Words : Carbon Nanotube(탄소나노튜브), Al₂O₃(알루미나), Hybrid Composites(하이브리드 복합소재), Ultrashort Pulse Laser(극초단 펄스레이저), Ablation Characteristics(어블레이션 특성)

1. 서 론

알루미나(Al₂O₃), 실리콘 나이트라이드(Si₃N₄), 실리콘 카바이드(SiC) 등과 같은 세라믹스는 고분자나 금속보다 열적, 기계적, 화학적 안정성을 가지고 있으며, 결정 구조에 따라 압전성, 초전성, 광분해성, 초전도성, 반도체성 등 수많은 전자기적 기능을 지니고 있는 재료로서 광범위한 산업의 핵심 소재로 다양한 응용이 기대되고 있다.^[1] 그러나 재료과학과 첨단공학이 발달하면 할수록 보다 극한의 환경에서의 응용이 요구되고 있으며, 세라믹스

* Pusan National Univ., Graduate School of Convergence Science

** Korea institute of machinery & materials

Corresponding Author : Pusan National Univ., Graduate School of Convergence Science

E-mail : kangmc@pusan.ac.kr

Corresponding Author : Korea institute of machinery & materials

E-mail : shcho@kimm.re.kr

재료의 취약점인 강도 및 파괴인성을 향상시킨 재료 설계가 필요하다. 이러한 연구의 일환으로 기계적, 열적, 전기적특성이 우수한 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)로 강화된 복합소재를 제조하는 시도가 활발하게 진행되고 있다.

Mukherjee 등은 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)를 알루미늄과 혼합하여 방전플라즈마소결(Spark Plasma Sintering, SPS)방법으로 CNT를 강화한 세라믹 기지 나노복합재료를 만들었다. 이 복합재료의 항복강도(yield strength)는 순수 알루미늄의 약 5배 정도, 전기전도도는 나노튜브를 이용한 세라믹들보다 7배 높다고 보고한 바 있다.^[2]

이와 같이 기능성 고강도 세라믹 나노 복합재료에 대해 재료의 기계적 물성 및 열적 안정성 향상에 관련된 연구는 활발히 진행되고 있으나 복합재료를 실제 가공에 적용한 연구는 극히 드물게 보고되고 있다.^[3] 따라서 재료의 기계적, 열적, 광학적 특성이 향상된 복합재료를 여러 응용 분야에서 요구되는 형상으로 가공하는 공정이 반드시 필요하다.^[4]

여러 가공 방법 중에서도 극초단 펄스 레이저를 이용한 가공은 고정밀도와 높은 침투출력으로 인해 기계가공으로 어려운 난삭성 재료를 대상으로 한 다양한 연구결과가 보고되고 있다.^[5] 펄스레이저의 레이저 펄스가 대상에 조사되면 조사된 부위에 에너지의 전달이 이루어지게 된다. 이때, 재료에 따라 다르지만 금속에 기준하면 에너지를 흡수한 재료 내부의 전자가 격자로 에너지를 전달하는 열확산(thermal diffusion)과정이 이루어지게 되며, 그 시간이 대략 수-수십 피코초(10^{-12} sec) 영역으로 알려져 있다.^[6] 극초단 펄스 레이저는 이 열확산 현상이 발생하는 시간영역보다 짧은 펄스폭을 가지는 펄스 레이저를 의미하며 펄스폭의 시간 단위에 따라서 피코초(10^{-12} sec), 펨토초(10^{-15} sec) 펄스 레이저로 분류가 된다. 일반적으로 나노초(10^{-9} sec) 이상의 펄스폭을 가지는 레이저에서는 재료 표면에 레이저빔이 조사되면 레이저빔을 흡수한 재료의 가열 및 용융 현상을 유발하는 광열적 메커니즘에 의한 가공이 지배적으로 작용한다.^[4] 극초단 펄스레이저는 열확산 현상이 일어나는 시간보다 짧은 펄스폭을 가지기 때문에 가공부 주위의 열

전달이 거의 일어나지 않아 비열적 가공이 가능하며, 이러한 비열적 가공은 가공부 주변의 열적 변형 또는 결합형성을 억제함으로써 초정밀 가공이 가능하다. 극초단 펄스 레이저 중에서도 펨토초 영역의 펄스폭을 가지는 펨토초 레이저는 10^{-15} 초의 매우 짧은 펄스폭으로 인해 극도로 높은 레이저 강도(intensity)를 가지는 데, 이는 펄스 당 수백 GW(giga watt) ~ 수 TW (tera watt) / cm^2 의 침투출력(peak power)의 방출을 가능하게 한다.^[7]

따라서 본 연구에서는 탄소나노튜브로 강화된 하이브리드 알루미늄 복합소재(이하 하이브리드 CNT/ Al_2O_3 복합소재)를 제조하고, 펨토초와 나노초 펄스 레이저를 이용해 기능성 고강도 세라믹 나노 복합재료를 가공하는 실험을 진행하였다. 실험 결과물의 측정을 통해 임계가공 펄스에너지(ablation threshold) 및 어블레이션 깊이(ablation depth)를 조사하였고, 이를 바탕으로 하이브리드 CNT/ Al_2O_3 와 순수 Al_2O_3 의 레이저 가공특성을 비교 평가하였다.

2. 실 험

2.1 Hybrid CNT/ Al_2O_3 복합소재 제조

가공 실험에 앞서 순수한 Al_2O_3 와 Multi-wall CNT(MWCNT)를 활용한 CNT/ Al_2O_3 복합소재를 제조하였다. Fig. 1에 하이브리드 CNT/ Al_2O_3 복합소재 제조에 대한 모식도를 보여준다. 실험을 위해 MWCNT와 Al_2O_3 분말을 합성하였으며, 합성에는 5 vol%의 CNT(CNT90, Applied Carbon Nano Technology Co., Ltd, Pohang, Korea)분말과, Al_2O_3 원료분말로 소결용 α - Al_2O_3 분말(AES-11, 입도; $\sim 0.5 \mu\text{m}$, 순도; 99.9%, Sumitomo Chemical, Osaka, Japan)을 사용하였다.

CNT와 Al_2O_3 가 혼합된 분말은 SPS (Dr. Sinter SPS-825, SPS SYNTEX, Japan)장비를 이용하여 소결하였으며, 소결온도 $1,350^\circ\text{C}$, 압력 40 MPa, 최고 온도 유지시간 10 min 조건하에서 복합소재를 제조하였다. 또한 제조된 복합소재의 경도 및 전기전도도를 비커스 경도계 및 4-point probe를 이용하여 측정하였으며, 레이저 가공에서의 레이저빔의 산란 손실을 최소화하여 레이저 가공결과의 신뢰성을 높이기 위해 시편의 표면연마를 실시하였다.

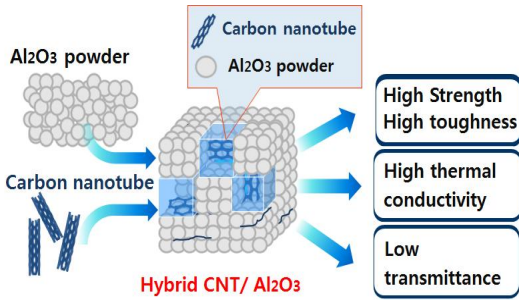
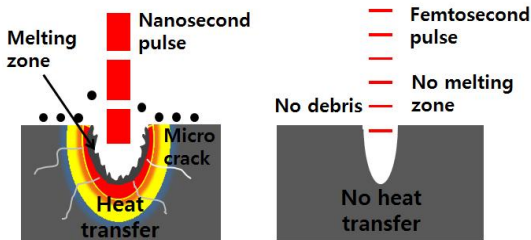


Fig. 1 Schematic of hybrid CNT/Al₂O₃ composite and material properties



(a) Nanosecond pulse laser (b) Femtosecond pulse laser
Fig. 2 Comparison of ablation femtosecond pulse laser and nanosecond pulse laser

Table 1 Specification of experiment setup

	Femtosecond laser system	Nanosecond laser system
Power	4W	20W
Wavelength	1027nm	1063nm
Pulse duration	380fs	10ns
Repetition rate	100kHz	100kHz
Pulse control	Mechanical shutter	
Lens	20X(N.A.:0.40)	20X(N.A.:0.40)

2.2 극초단 펄스레이저 가공 실험

레이저 가공실험에는 펄토초레이저(JenLas-D2.fs, Jenoptik, Germany)와 나노초레이저(JenLas-fiber.ns 20, Jenoptik, Germany)가 사용되었다. Fig. 2에는 나노초 레이저와 펄토초 레이저의 펄스폭의 차이에 따른 가공결과의 대략적인 모습을 보여준다. Table 1 은 실험에 사용된 레이저 실험 장치의 파라미터를 나타내고 있다. 방출되는 두 레이저빔의 프로파

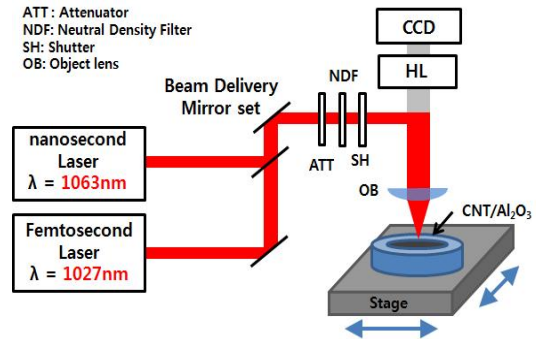


Fig. 3 Schematic of laser machining system

일(profile) 형태는 모두 가우시안(gaussian) 형태를 가지며 선편광을 가진다. 레이저 가공공정 시스템에 있어서 정밀가공에 적합한 스테이지 가공시스템을 이용하여 실험을 실시하였다. 펄토초레이저와 나노초레이저 시스템은 동일한 광축을 공유하며, 레이저와 빔 전송을 위한 광학계, X-Y 스테이지, Z 축 슬라이드로 구성된다.

Fig. 3은 레이저 가공장치의 모식도를 보여준다. 레이저가공 시 가공용 대물렌즈와 동일한 축에 설치된 CCD를 통하여 레이저 초점을 결정하고 가공 상태를 모니터링하며 가공을 수행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Hybrid CNT/Al₂O₃ 복합소재 제조 및 분석

순수한 Al₂O₃ 소결체와 5 vol%의 CNT가 복합화된 Al₂O₃ 복합소재를 제조하였으며 Table 2 에 소재의 물성을 나타내었다. 제조된 소결체의 상대밀도는 순수한 Al₂O₃ 98.97%, CNT/Al₂O₃ 98.23%로 고치밀화 된 소결체가 제조되었으며, 경도는 순수한 Al₂O₃ 약 17.3 GPa, CNT/Al₂O₃ 약 13.8 GPa이었다. 이러한 결과는 CNT가 복합화 됨으로써 경도 값은 낮아지지만, 상대적으로 강도 및 파괴인성의 증가를 나타낸 보고들과 일치한다.^[2,9] 또한 CNT/Al₂O₃ 복합소재에서 전기저항성이 0.87 Ω·cm가 측정되었는데, 일반적으로 Al₂O₃는 절연성 세라믹 소재이기 때문에 전기저항이 매우 높아 전기가 통하지 않는다. 하지만 CNT/Al₂O₃ 복합소재에서는 CNT의 높은

Table 2 Material properties of Al₂O₃ and CNT/Al₂O₃^[8]

	Al ₂ O ₃	CNT/Al ₂ O ₃
Relative Density(%)	98.97	98.23
Hardness(GPa)	17.3	13.8
Electrical resistivity(Ω·cm)	-	0.87
Surface Roughness(μm)	≤0.01	≤0.01

전기전도성으로 인해 절연성인 Al₂O₃가 전도성을 가지게 된다.

레이저 가공실험의 경우 가공 대상의 표면정도에 따라 빛의 산란 및 반사에 의해 가공 결과가 달라진다. 본 실험에서는 가공신뢰성을 높이기 위해 7가지 단계를 거쳐 표면 연마를 실시하였고, 약 R_a≤10 nm의 표면조도 값을 얻었다.

3.2 극초단 펄스레이저 가공 실험 결과

순수한 Al₂O₃와 5 vol% CNT/Al₂O₃ 복합소재에 대한 임계가공 펄스에너지(ablation threshold)를 측정하는 실험을 진행하였다. Fig. 4는 펄스초레이저의 임계가공펄스에너지 실험에 대한 결과 사진이다.

순수한 Al₂O₃가 0.23 μJ에서 CNT/Al₂O₃ 복합소재가 0.07 μJ의 펄스에너지에서 가공이 시작되는 것을 확인하였다. 나노초레이저 가공 실험에서는 CNT/Al₂O₃ 복합소재가 2.66 μJ에서 순수한 Al₂O₃가 12.6 μJ의 에서 가공이 시작되었다. 여기서 반

Table 3 Ablation threshold of Al₂O₃ and CNT/Al₂O₃

	Al ₂ O ₃	CNT/Al ₂ O ₃
ns laser	12.6μJ	2.66μJ
fs laser	0.07μJ	0.23μJ

복률은 100 kHz, 렌즈는 20X(N.A.=0.40)를 사용하였다.

이와 같은 임계가공 펄스에너지는 CNT/Al₂O₃ 표면 또는 내부에 CNT가 함유됨으로써 광흡수도 증가와 복합소재 소결 과정에서 CNT가 Al₂O₃분말의 결정입자 성장을 억제함으로써 결정입자 크기의 감소에 의한 것으로 사료된다.^[5]

또한 라만 분석시 CNT/Al₂O₃의 화학적 변화가 나타나지 않는 것을 통해 두 입자의 결합이 기계적 결합임을 알 수 있고 계면에서 형성된 결합으로 인해 Al₂O₃의 밴드갭 이하의 에너지에서도 트랩 영역 형성 및 에너지의 흡수가 일어난 것으로 예상된다.^[9] Table 3에서 각 재료에 대한 나노초와 펄스초레이저의 임계가공 펄스에너지를 나타내었다.

Fig. 5에서는 순수한Al₂O₃와 CNT/Al₂O₃ 복합소재에 대한 레이저 가공영역을 FE-SEM 촬영한 사진이다. Fig. 5(a)는 순수한 Al₂O₃와 CNT/Al₂O₃ 소재에 나노초레이저 펄스를 조사한 가공부 표면이며 가공된 홀 주위에 용융 부위(melting zone)가 크게 형성되는 것을 확인하였다. 이는 가열 및 용융 현상을 유발하는 광열적 메커니즘에 의한 가공이 지배적으로 작용하였음을 보여준다. CNT/Al₂O₃ 복합소재에 대한 나노초레이저 가공결과에서도 용융 현

Pulse energy	0.17μJ(0.4%)	0.21μJ(0.6%)	0.23μJ(0.8%)	0.30μJ(1.0%)	0.37μJ(1.2%)
Al ₂ O ₃					
Damage	Undamaged	Undamaged	Damaged	Damaged	Damaged
Pulse energy	0.03μJ(0.06%)	0.05μJ(0.74%)	0.07μJ(0.1%)	0.13μJ(0.2%)	0.17μJ(0.4%)
CNT/Al ₂ O ₃					
Damage	Undamaged	Undamaged	Damaged	Damaged	Damaged

Fig. 4 FE-SEM images of ablation threshold by using femtosecond laser ; pure Al₂O₃ and hybrid CNT/Al₂O₃

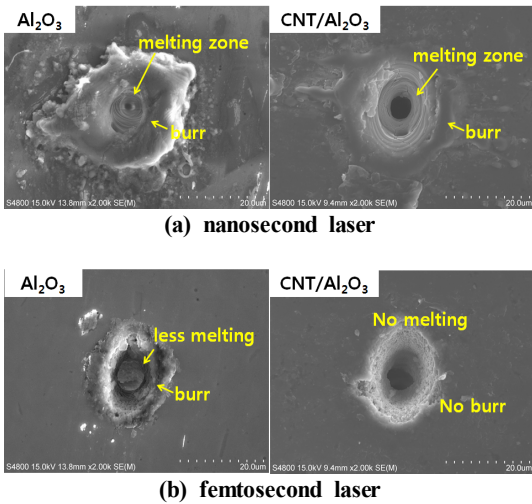


Fig. 5 FE-SEM images of hole drilled by pulse laser ; (a) nanosecond laser, (b) femtosecond laser

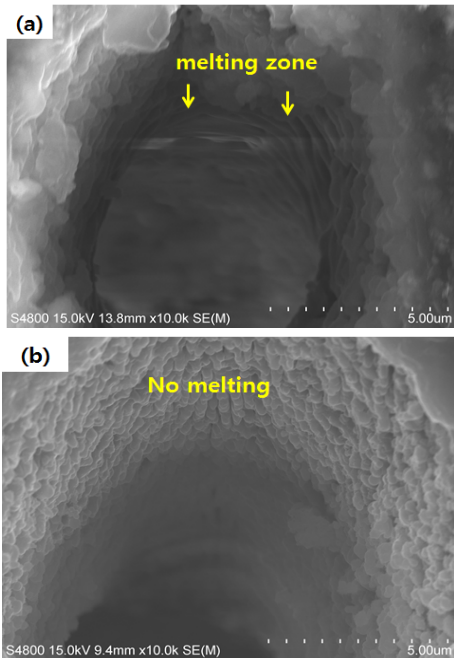


Fig. 6 FE-SEM image of machined hole inside wall by using fs laser ; (a) pure Al_2O_3 (b) $\text{CNT}/\text{Al}_2\text{O}_3$

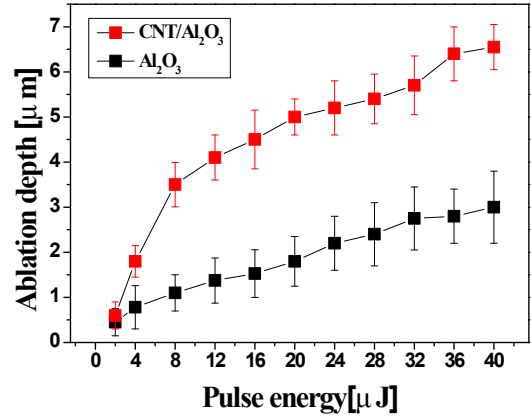


Fig. 7 Ablation depth of Al_2O_3 and $\text{CNT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with different pulse energy

상과 홀 주변에 버(burr)가 발견되지만, 순수한 Al_2O_3 에 비해 상대적으로 작게 형성되는 것을 확인하였다. Fig. 5(b)는 순수한 Al_2O_3 와 $\text{CNT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합소재에 대한 펄스레이저 가공 결과이다. 순수한 Al_2O_3 사진(왼쪽)에서는 가공부 주위에서 버의 형성을 확인할 수 있으며, 가공된 구멍 내부 표면에서도 국부적인 용융 현상이 발견된다. 하지만 $\text{CNT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합소재 사진(오른쪽)에서는 가공된 부위에 용융 현상이나 버가 형성되지 않고 재료가 가공되었음을 확인하였다. 이는 펄스레이저의 짧은 펄스폭과 높은 침투출력으로 인해 열확산의 영향 없이 재료가 가공되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 펄스레이저로 홀 가공된 순수한 Al_2O_3 소결체와 $\text{CNT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합소재의 내부 표면 사진이다. Fig. 6(a)의 순수한 Al_2O_3 내부 표면에서는 층층이 형성된 용융 부위가 국부적으로 발견된다. 이는 펄스에 따른 가공이 용융현상과 더불어 일어난 것으로 추측된다. 하지만 Fig. 6(b)의 CNT가 강화된 Al_2O_3 복합소재에서는 용융 부위가 전혀 발견되지 않았다.

이 결과에서, 순수한 Al_2O_3 의 경우에는 펄스초가공의 경우 비열적 가공이 가능하다는 장점에도 불구하고 100 kHz의 높은 펄스 반복률에 의해 열축적 현상(thermal accumulation)이 일어나 국부적으로 용융부위가 발생한 것으로 보인다. 그에 반해 CNT가 강화된 Al_2O_3 복합소재의 경우 향상된 열전도도

로 인해 열축적 현상 또한 방지된 것으로 이해될 수 있다. Fig. 5와 Fig. 6의 현상들을 통해 CNT가 Al₂O₃ 기지내에 강화됨으로써 순수한 Al₂O₃에 비해 열전도율이 향상된 영향으로 설명된다.^[10]

Fig. 7에서는 펄스에너지의 증가에 따른 각 재료의 어블레이션 깊이(ablation depth)를 공초점현미경(NS-3000, Nanoscope, Korea)으로 측정해 결과값을 그래프로 나타내었다. 그래프에서 CNT/Al₂O₃ 복합소재의 어블레이션 깊이가 순수한 Al₂O₃에 비해 약 2배 이상 증가하는 것을 확인하였다. 이와같은 결과는 앞서 임계가공 펄스에너지 실험에서 고찰한 바와 같이 CNT/Al₂O₃ 복합소재의 광흡수도 증가에 따른 임계가공 펄스에너지 감소로 인한 것으로 다음과 같은 관계식을 통해 이해될 수 있다.^[11]

$$d_{ev} = \frac{l_s}{2} \ln \frac{F}{F_{th}}, \quad (F = \frac{Ep}{A})$$

여기서, l_s 는 전자 확산 길이(electron diffusion length)이며, F 는 레이저 플루언스(laser fluence), F_{th} 임계가공 레이저 플루언스이다. E_p 는 펄스 에너지, A 는 스폿 사이즈(spot size)이다. 식에서 의미하는 바와 같이 임계가공 레이저 플루언스 값에 따라 로그함수로 어블레이션 깊이가 증가한다.

4. 결 론

순수 Al₂O₃와 하이브리드 CNT/Al₂O₃에 대한 나노초, 펨토초레이저에 따른 용융현상 및 버 형성의 가공특성을 실험을 통해 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 나노초 레이저 가공의 경우, 순수한 Al₂O₃와 하이브리드 CNT/Al₂O₃ 복합체 모두 광열적 메커니즘이 지배적으로 발생하여 용융부위와 버가 형성됨을 알 수 있었다.
 2. 펨토초 레이저 가공의 경우, 순수한 Al₂O₃에서는 용융현상 및 버 형성이 발견되었지만 하이브리드 CNT/Al₂O₃ 복합소재에서는 CNT의 열적특성 효과로 열의 축적(높은 반복률)을 방지하게 되어 용융현상 및 버가 형성되지 않았다.
 3. CNT/Al₂O₃ 복합소재는 순수한 Al₂O₃에 비하여 임계가공 펄스에너지의 감소로 인하여 어블레이션 깊이가 약 2배 이상 증가하는 것을 확인하였다.
- 향후, 하이브리드 복합재료의 기계적, 열적, 전기적, 광학적 물성을 분석하여 재료의 특성과 레이저 가공성과의 관계를 규명하며, 다양한 레이저 가공 실험을 통해 레이저 가공조건에 따른 하이브리드 복합소재의 레이저 가공성을 규명하는 연구를 진행할 것이다.

REFERENCES

1. The Korean Ceramic Society, www.kcers.or.kr.
2. J. D. Kuntz, G. D. Zhan and A. K. Mukherjee, "Nanocrystalline-Matrix Ceramic Composites for Improved Fracture Toughness", Appl. Phys. Lett, Vol. 83(6), pp. 1228, 2003.
3. H. S. Tak, C. S. Ha, H. J. Lee, H. W. Lee, Y. K. Jeong, M. C. Kang, "Characteristic evaluation of Al₂O₃/CNTs hybrid materials for micro-electrical discharge machining", Trans. Nonferrous Met. Soc. China Vol. 21, pp. s28-s32, 2011.
4. B. S. Shin, J. H. Lee, "Basic Experimental Investigations to UV Laser Micro-Machining of Nano-Porous Alumina Ceramic Material", J. of the KSMPE, Vol. 11, No. 1, pp. 62-67, 2012.
5. K. R. Kim, B. D. Choi, J. S. Yi, S. H. Cho, Y. H. Choa, D. S. Shin, D. H. Bae, M. C. Kang, Y. K. Jeong, "Laser micromachining of CNT/Fe/Al₂O₃ nanocomposites", Trans. Nonferrous Met. Soc. China Vol. 19, pp. s189-s193, 2009.
6. A. Daskalova, S. Bashir, W. Husinsky, "Morphology of ablation craters generated by ultra-short laser pulses in dentin surfaces: AFM and ESEM evaluation", Applied Surface Science Vol. 257, pp. 1119-1124, 2010.
7. A. Shamir, A.A. Ishaaya, "Large volume ablation of Sapphire with ultra-short laser pulses", Applied

- Surface Science, Vol. 270, pp. 763-766, 2013.
8. J. Y. Lee, M. C. Kang, S. H. Cho, “Ablation Characteristic of Carbon Nanotube reinforced Alumina by using Femtosecond Laser”, Autumn Annual Proceedings of KSLP, pp. 50-51, 2013.
 9. T Wei, Z Fan, G Luo, F Wei, “A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness”, Materials Letters, Vol. 62, pp. 641-644, 2008.
 10. L. Kumari, T. Zhang, G.H. Du, W.Z. Li, Q.W. Wang, A. Datye, K.H. Wu, “Thermal properties of CNT-Alumina nanocomposites”, Composites Science and Technology, Vol. 68, pp. 2178-2183, 2008.
 11. Gamaly E G, Rode A V, Luther-D B, Tikhonchuk V T. “Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics”, J. Phys Plasmas, Vol. 9, pp. 949-957, 2002.