



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월07일
(11) 등록번호 10-1916588
(24) 등록일자 2018년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 1/00 (2006.01) C25D 3/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 1/003 (2013.01)
C25D 3/56 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0059757
(22) 출원일자 2017년05월15일
심사청구일자 2017년05월15일
(56) 선행기술조사문헌
JP01198493 A*
KR101711888 B1*
KR1020140075636 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김영근
서울특별시 강남구 압구정로61길 37, 72동 1109호
김수효
서울특별시 서대문구 거북골로 154, 102-1303
(74) 대리인
특허법인 누리
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

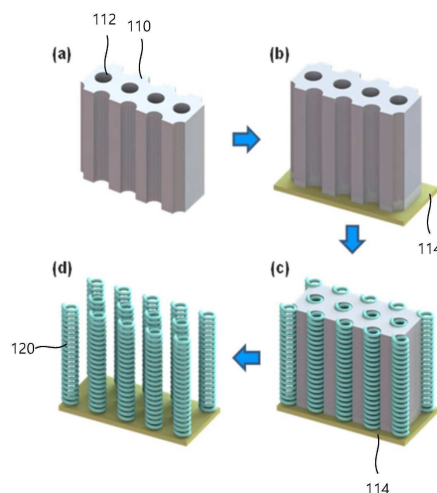
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 금속 나노스프링 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노스프링의 제조방법은, 나노기공을 가지며, 일면에 작업 전극을 가지는 나노템플릿(nano template)을 준비하는 단계; 아스코르브산(Ascorbic acid; $C_6H_8O_6$), 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($VOSO_4 \cdot xH_2O$) 및 증착하고자하는 금속을 포함하는 금속 전구체 용액을 포함하는 제1 금속 전구체 혼합액을 준비하는 단계; 상기 제1 금속 전구체 혼합액에 질산(Nitric acid; HNO_3)을 혼합하여 제2 금속 전구체 혼합액을 준비하는 단계; 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 상기 나노템플릿을 침지하고, 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 삽입된 상대 전극(counter electrode)과 상기 작업 전극 사이에 전류를 인가하여 전기도금 방식으로 상기 나노 기공에 금속 나노스프링을 증착시키는 단계; 및 상기 금속 나노스프링이 증착된 나노템플릿에서 상기 작업 전극 및 상기 나노템플릿을 선택적으로 제거하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

남다연

인천광역시 부평구 길주남로 143, 111동 907호

전유상

서울특별시 송파구 동남로 225, 103동 1301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A15053002

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원사업(중견연구)

연구과제명 바코드 나노선 기반 면역검지 플랫폼 개발

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2015.11.01 ~ 2017.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M3A7B4052192

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노소재기술개발사업

연구과제명 고품질 치료용 나노섬유 기반 3차원 복합구조 담체 및 전달 원천기술개발

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.01 ~ 2019.08.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

나노기공을 가지며, 일면에 작업 전극을 가지는 나노템플릿(nano template)을 준비하는 단계;

아스코르브산 (Ascorbic acid; $C_6H_8O_6$), 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($VOSO_4 \cdot xH_2O$) 및 증착하고자하는 금속을 포함하는 금속 전구체 용액을 포함하는 제1 금속 전구체 혼합액을 준비하는 단계;

상기 제1 금속 전구체 혼합액에 질산(Nitric acid; HNO_3)을 혼합하여 제2 금속 전구체 혼합액을 준비하는 단계;

상기 제2 금속 전구체 혼합액에 상기 나노템플릿을 침지하고, 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 삽입된 상대 전극(counter electrode)과 상기 작업 전극 사이에 전류를 인가하여 전기도금 방식으로 상기 나노 기공에 금속 나노스프링을 증착시키는 단계; 및

상기 금속 나노스프링이 증착된 나노템플릿에서 상기 작업 전극 및 상기 나노템플릿을 선택적으로 제거하는 단계;를 포함하는 금속 나노스프링의 제조방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 금속 전구체 용액은 코발트(II) 설페이트 헵타하이드레이트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 철(II) 설페이트 헵타하이드레이트($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 중에서 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노스프링의 제조방법.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 제2 금속 전구체 혼합액의 농도는 0.01 M 내지 10 M이고,

코발트(II) 설페이트 헵타하이드레이트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)의 농도는 40 mM이고,

바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($VOSO_4 \cdot xH_2O$)의 농도는 20 mM이고,

철(II) 설페이트 헵타하이드레이트($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)의 농도는 40 mM이고,

아스코르브산 (Ascorbic acid; $C_6H_8O_6$)의 농도는 20 mM인 것을 특징으로 하는 금속 나노스프링의 제조방법.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 제2 금속 전구체 혼합액의 pH 는 1.5 내지 2.5 인 것을 특징으로 하는 금속 나노스프링의 제조방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 나노기공의 평균 직경이 5 nm 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 금속 나노스프링의 제조방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 나노템플릿을 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 침지하고, 상기 제

상기 제2 금속 전구체 혼합액을 수납하는 도금조(plating bath)를 감압하는 단계를 더 포함하고,

상기 도금조의 압력은 100 Torr 내지 700 Torr인 것을 특징으로 금속 나노스프링의 제조방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 아스코르브산의 농도는 20 mM 내지 100 mM인 것을 특징으로 금속 나노스프링의 제조방법.

청구항 8

제1 항에 있어서,

전기도금 시 상기 작업 전극에 흐르는 전류 밀도는 0.1 내지 300 mA/cm^2 이고,

전기도금 시간은 1 분 내지 48 시간인 것을 특징으로 금속 나노스프링의 제조방법.

청구항 9

제1 항 내지 제8 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 금속 나노스프링.

청구항 10

제9 항에 따른 금속 나노스프링을 포함하는 나노 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노스프링의 제조 방법에 관한 것으로, 더 구체적으로 전기도금 방법을 이용한 금속 나노스프링의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지금까지 잘 알려진 나노구조체는 나노입자, 나노선, 또는 나노튜브 등의 단순한 모양이다. 나노선이나 튜브의 합성방법 중 하나인 양극산화 알루미늄 나노템플릿을 이용해 나노스프링 구조체를 합성할 수 있다.

[0003] 나노스프링의 제조 방법으로는 섬광각 침적법(Glancing angle deposition), 양극산화 알루미늄 나노템플릿을 이용한 전기도금법(Electrodeposition), 그리고 얇은 막을 증착한 후 감아올리는 방법(Rolled-up) 등이 있다.

[0004] 한국 등록특허 10-1711888은 전기도금법을 사용한 나노튜브의 제조방법을 개시한다.

[0005] 자기적 성질을 갖는 나노스프링 구조체는 외부 자기장 하에서 센서, 액추에이터, 모터, 바이오 어플리케이션 등에 응용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 자기적 성질을 지니고 있는 금속 및/또는 합금 나노스프링을 간단하게 대량으로 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은 금속산화물 또는 전이금속이 포함되어 있는 금속 전구체를 양극산화 알루미늄 나노템플릿과 같은 나노틀에 충전시킨 후, 전기도금 방식을 이용하여 나노스프링을 합성한다. 이어서, 나노템플릿을 제거하면, 나노스프링이 추출될 수 있다. 이는 합성하고자 하는 성분 및 원하는 형상의 나노스프링 제조가 가능하다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노스프링의 제조방법은, 나노기공을 가지며, 일면에 작업 전극을 가지는 나노템플릿(nano template)을 준비하는 단계; 아스코르브산(Ascorbic acid; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 및 증착하고자하는 금속을 포함하는 금속 전구체 용액을 포함하는 제1 금속 전구체 혼합액을 준비하는 단계; 상기 제1 금속 전구체 혼합액에 질산(Nitric acid; HNO_3)을 혼합하여 제2 금속 전구체 혼합액을

준비하는 단계; 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 상기 나노템플릿을 침지하고, 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 삽입된 상대 전극(counter electrode)과 상기 작업 전극 사이에 전류를 인가하여 전기도금 방식으로 상기 나노 기공에 금속 나노스프링을 증착시키는 단계; 및 상기 금속 나노스프링이 증착된 나노템플릿에서 상기 작업 전극 및 상기 나노템플릿을 선택적으로 제거하는 단계;를 포함한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 전구체 용액은 코발트(II) 설페이트 헵타하이드레이트($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 및 철(II) 설페이트 헵타하이드레이트($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 코발트(II) 설페이트 헵타하이드레이트($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)의 농도는 40 mM이고, 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)의 농도는 20 mM이고, 철(II) 설페이트 헵타하이드레이트($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)의 농도는 40 mM이고, 아스코르브산 (Ascorbic acid; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)의 농도는 20 mM 일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 금속 전구체 혼합액의 pH 는 1.5 내지 2.5 일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 나노기공의 평균 직경이 5 내지 500 nm일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 나노템플릿을 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 침지하고 상기 제2 금속 전구체 혼합액을 수납하는 도금조(plating bath)를 감압하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 도금조의 압력은 100 Torr 내지 700 Torr일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 전기도금 시 상기 작업 전극에 흐르는 전류 밀도는 0.1내지 300 mA/cm^2 이고, 전기도금 시간은 1 분 내지 48 시간일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 아스코르브산의 농도는 20 mM 내지 100 mM일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노스프링은 위에서 설명한 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 부품은 금속 나노스프링을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 또는 금속산화물이 포함된 전구체 용액을 이용하여 자성 특성을 가지는 전이금속 및/또는 합금 나노스프링을 지지체를 이용한 전기도금(Template-based electrodeposition) 방식으로 합성할 수 있다. 전구체 용액에 포함된 성분에 따라 나노 스프링의 재질을 제어할 수 있다. 또한, 도금조 안에서 나노 혹은 마이크로 크기의 나노기공 템플릿을 사용함으로써 나노 기공의 크기와 형상에 따라 나노스프링의 길이와 크기를 용이하게 제어할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전기도금(Template-based electrodeposition)을 통해 제조된 200 nm 이하의 자성 전이금속 및/또는 합금 나노스프링은 높은 비표면적(Specific Surface Area)을 가진다. 따라서, 나노스프링은 센서 특성에서는 높은 감도와 회복 속도를 제공할 수 있다. 나노 스프링 구조물 형태로 형성되면 인장 강도와 탄성도가 크게 향상 될 수 있다. 또한, 전자 구조의 밴드갭 변화도 동반하여 전자기파 흡수 거동의 특이성도 기대할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 간단한 공정 방법으로 다양한 형상 및/또는 재질의 나노스프링의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노스프링의 제조방법을 설명하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기도금 방식으로 합성한 나노 스프링의 주사현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기도금 방식으로 합성한 나노 스프링의 투과현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기도금 방식으로 합성한 나노 스프링을 투과현미경으로 분석한 매핑(mapping) 사진과 성분 분석이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기도금 방식으로 합성한 나노 스프링의 자성특성을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 바나듐 옥사이드 설페이트($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 함량에 따라 나노스프링의 두께 조

질이 가능함을 보여주는 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 아스코르브산(Ascorbic acid) 농도에 따라 합성된 나노구조체의 형상을 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 지지체를 이용한 전기도금방법으로 금속산화물 또는 전이금속 화합물을 이용하여 자성 전이 금속 및/또는 합금 나노스프링의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 통상적으로 항산화제(anti-oxidizing material)로 알려진 아스코르브산(Ascorbic acid; $C_6H_8O_6$)을 사용하여 나노스프링의 형성 방법이 제안된다. 구체적으로, 아스코르브산(Ascorbic acid; $C_6H_8O_6$), 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($VOSO_4 \cdot xH_2O$) 및 증착하고자 하는 금속을 포함하는 금속 전구체 용액을 포함하는 제1 금속 전구체 혼합액을 이용하여 증착하고자 하는 금속으로 이루어진 나노 스프링이 제작될 수 있다. 구체적으로, 나노 스프링의 재질은 CoFe일 수 있다.
- [0024] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면들과 함께 상세하게 후술 되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0025] 명세서 전문에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 따라서, 동일한 참조 부호 또는 유사한 참조 부호들은 해당 도면에서 언급 또는 설명되지 않았더라도, 다른 도면을 참조하여 설명될 수 있다. 또한, 참조 부호가 표시되지 않았더라도, 다른 도면들을 참조하여 설명될 수 있다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노스프링의 제조방법을 설명하는 도면이다.
- [0027] 도 1을 참조하면, 금속 나노스프링의 제조방법은, 나노기공(112)을 가지며, 일면에 작업 전극(114)을 구비한 나노템플릿(nano template, 110)을 준비하는 단계; 아스코르브산(Ascorbic acid; $C_6H_8O_6$), 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($VOSO_4 \cdot xH_2O$) 및 증착하고자 하는 금속을 포함하는 금속 전구체 용액을 포함하는 제1 금속 전구체 혼합액을 준비하는 단계; 상기 제1 금속 전구체 혼합액에 질산(Nitric acid; HNO_3)을 혼합하여 제2 금속 전구체 혼합액을 준비하는 단계; 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 상기 나노템플릿을 침지하고, 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 삽입된 상대 전극(counter electrode)과 상기 작업 전극(114) 사이에 전류를 인가하여 전기도금 방식으로 상기 나노 기공에 금속 나노스프링(120)을 증착시키는 단계; 및 상기 금속 나노스프링(120)이 증착된 나노템플릿(110)에서 상기 작업 전극(114) 및 상기 나노템플릿(110)을 선택적으로 제거하는 단계;를 포함한다.
- [0028] 도 1(a) 및 (b)을 참조하면, 나노기공(112)을 가지며, 일면에 작업 전극을 구비한 나노템플릿(nano template, 110)이 준비된다. 상기 나노템플릿(nano template)의 재질은 양극산화 알루미늄(AAO: Anodized Alumina Oxide; AAO) 또는 열가소성 플라스틱 재질일 수 있다. 상기 양극 산화알루미늄 나노템플릿은 알루미늄을 양극산화(Anodization) 함으로써 얻어질 수 있다. 양극산화는 당업계에 공지된 방법을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어 2단계 산화공정(two-step anodization process)을 통하여 수행될 수 있다. 열가소성 플라스틱 나노템플릿인 경우, 폴리카보네이트(Polycarbonate; PC) 재질일 수 있다. 상기 양극 산화알루미늄 또는 플라스틱 나노템플릿은 나노 기공의 평균 직경이 5 nm 내지 500 nm일 수 있다. 상기 나노 기공은 나노템플릿을 관통하여 형성될 수 있다.
- [0029] 작업 전극(working electrode)은 나노템플릿(110)의 일면에 증착될 수 있다. 이에 따라, 나노 기공의 일단은 작업 전극(working electrode)에 의하여 막힐 수 있다. 상기 작업 전극(114)은 증착하고자 하는 나노스프링의 재질과 다른 금속 또는 금속합금일 수 있다. 상기 작업 전극은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 또는 이들의 합금일 수 있다. 상기 작업 전극(114)은 전자빔 증착 장치 또는 스퍼터링 증착 장치를 사용하여 250 nm 내지 350 nm 두께로 상기 나노템플릿의 일면에 증착될 수 있다.
- [0030] 아스코르브산(Ascorbic acid; $C_6H_8O_6$), 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($VOSO_4 \cdot xH_2O$) 및 증착하고자 하는 금속을 포함하는 금속 전구체 용액을 포함하는 제1 금속 전구체 혼합액이 준비된다. 상기 아스코르브산(Ascorbic

acid; $C_6H_8O_6$)은 형상 조절자(shape controller)로써 동작하고, 상기 아스코르브산의 양을 제어하여, 상기 나노 스프링(120)의 형상 또는 나노스프링의 피치가 제어될 수 있다.

[0031] 상기 나노 스프링(120)의 재질은 금속 전구체 용액에 포함된 금속 이온에 의하여 결정될 수 있다. 상기 나노 스프링이 CoFe와 같은 자성체 합금인 경우에는, 상기 금속 전구체 용액은 복수의 금속 이온들을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 전구체 용액은 코발트(II) 설페이트 헵타하이드레이트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 철(II) 설페이트 헵타하이드레이트($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 금속 전구체 용액이 코발트(II) 설페이트 헵타하이드레이트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 철(II) 설페이트 헵타하이드레이트($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)를 포함하는 경우, 코발트(II) 설페이트 헵타하이드레이트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)의 농도는 40 mM이고, 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($VOSO_4 \cdot xH_2O$)의 농도는 20 mM이고, 철(II) 설페이트 헵타하이드레이트($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)의 농도는 40 mM이고, 아스코르브산(Ascorbic acid; $C_6H_8O_6$)의 농도는 20 mM일 수 있다.

[0032] 나노스프링의 성분비는 상기 금속 전구체 용액에 포함되던 비율에 비하여 작다. 따라서, 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트($VOSO_4 \cdot xH_2O$)는 전기도금 과정에서 촉매로서 동작하는 것으로 해석된다.

[0033] 금속이온이 포함되어 있는 금속 전구체 용액에서, 금속이온이라면 어느 것이든 제한이 없으나, 전기, 자기 및 열 전도성을 고려하면 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 크롬(Cr)과 같은 전이금속을 함유하는 전이금속산화물로 부터 유래하는 것을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다. 금속 전구체 용액에서, 금속이온은 전이금속, 귀금속, 및 희토류금속로부터 유래할 수 있다. 전이금속은 Fe, Co, Ni 일 수 있다. 귀금속은, 금 또는 은 일 수 있다. 희토류금속은 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd)일 수 있다.

[0034] 상기 제1 금속 전구체 혼합액에 질산(Nitric acid; HNO_3)을 혼합하여 제2 금속 전구체 혼합액이 준비된다. 상기 질산은 제2 금속 전구체 혼합액의 pH를 조절한다. 상기 제2 금속 전구체 혼합액의 pH는 1.5 내지 2.5 일 수 있다. 상기 제2 금속 전구체 혼합액의 물 농도는 0.001 내지 50 M일 수 있다. 상기 제2 금속 전구체 혼합액의 물 농도가 0.001 M 미만이면 그 농도가 너무 미미하여 나노템플릿에 효율적으로 흡착되지 않으며, 물 농도가 50 M을 초과하면 본 발명에 따른 목적물인 금속 나노스프링의 경제성이 떨어지는 문제가 있다.

[0035] 상기 나노템플릿을 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 침지하고, 상기 제2 금속 전구체 혼합액을 수납하는 도금조(plating bath)를 감압할 수 있다. 상기 감압은 진공 펌프를 이용하여 수행되고, 상기 감압에 의하여 나노 기공(112)을 채운 공기가 배출되어 나노기공은 제2 금속 전구체 혼합액으로 충전될 수 있다. 상기 도금조의 압력은 100 Torr 내지 700 Torr일 수 있다.

[0036] 도 1(c)를 참조하면, 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 상기 나노템플릿을 침지하고, 상기 제2 금속 전구체 혼합액에 삽입된 상대 전극(counter electrode)과 상기 작업 전극 사이에 전류를 인가하여 전기도금 방식으로 상기 나노 기공에 금속 나노스프링을 증착시킨다. 상기 작업 전극은 은(Ag)일 수 있으며, 상기 상대 전극은 백금(Pt)일 수 있다. 상기 전기도금 시 전류 밀도는 상기 작업 전극에 흐르는 전류 밀도는 0.1 내지 300 mA/cm^2 일 수 있다. 전기도금 시간은 1 분 내지 48 시간일 수 있다. 상기 전기 도금 시 도금조의 온도는 섭씨 0도 내지 80도 일 수 있다.

[0037] 도 1(d)를 참조하면, 상기 금속 나노스프링이 증착된 나노템플릿에서 상기 작업 전극 및 상기 나노템플릿을 선택적으로 제거한다. 상기 도금조에서 추출된 상기 나노템플릿은 별도의 습식 식각 배스에 침지되고, 습식 식각 방식에 의하여 상기 작업 전극이 제거된다. 이어서, 상기 나노템플릿은 다른 습식 식각 배스에 침지되고, 상기 나노템플릿을 제거된다. 상기 나노템플릿의 재질이 양극산화 알루미늄인 경우, 에천트(etchant)는 수산화나트륨(NaOH) 용액일 수 있다. 최종적으로 나노스프링은 순수(deionzed water)에 의하여 세척되고, 에탄올(C_2H_6O)에서 분산될 수 있다.

[0038] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기도금 방식으로 합성한 나노 스프링의 주사현미경 사진이다.

[0039] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기도금 방식으로 합성한 나노 스프링의 투과현미경 사진이다.

[0040] 도 2 및 도 3을 참조하면, 금속 전구체 용액은 코발트(II) 설페이트 헵타하이드레이트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 철(II) 설페이트 헵타하이드레이트($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)를 포함한다. 전기도금법으로 제조된 CoFe 재질의 나노스프링의 외경은 200 nm이며, 내경은 100nm이다. 나노스프링의 두께는 30 nm 내지 50 nm이다.

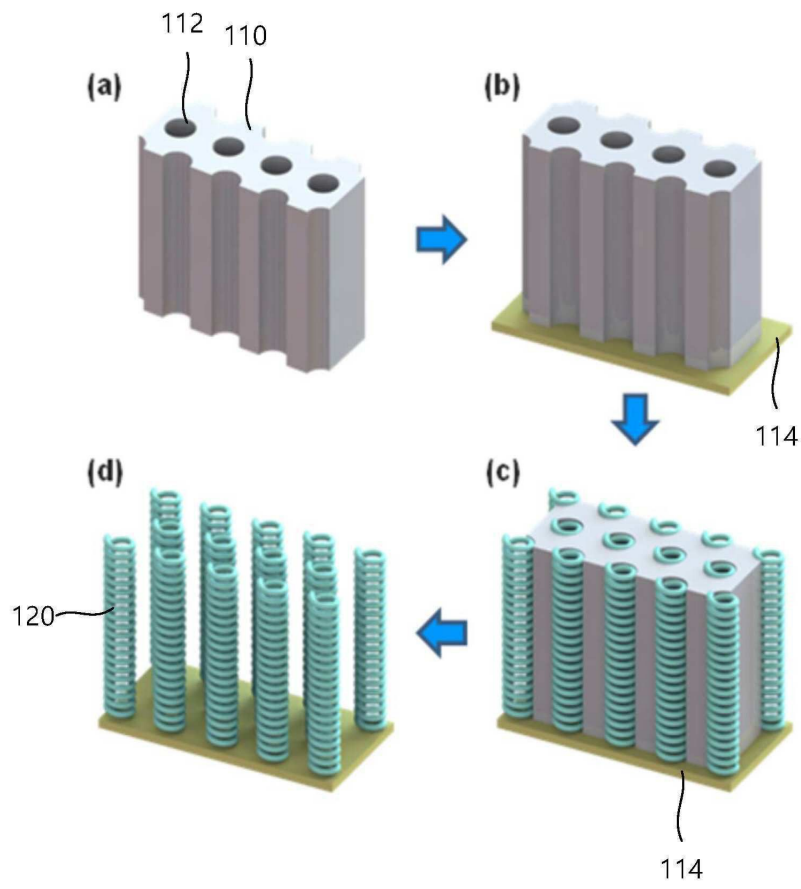
- [0041] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기도금 방식으로 합성한 나노 스프링을 투과현미경으로 분석한 매핑(mapping) 사진과 성분 분석이다.
- [0042] 도 4를 참조하면, 코발트(Co)의 성분비는 53.28 원자 퍼센트(atomic percent)이고, 철(Fe)의 성분비는 45.39 원자 퍼센트이고, 바나듐(V)의 성분비는 1.32 원자 퍼센트이다. 따라서, 상기 나노스프링은 CoFe 합금이다. 상기 성분비는 에너지 분산 엑스레이 스펙트로미터(Energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDX)를 사용하여 분석되었다.
- [0043] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기도금 방식으로 합성한 나노 스프링의 자성특성을 나타내는 그래프이다.
- [0044] 도 5를 참조하면, CoFe 나노스프링 어레이의 자성특성은 진동 시편 자력계(vibrating sample magnetometer; VSM)을 이용하여 측정되었다. 평행한 방향은 외부 자기장과 나노스프링의 중심축이 동일한 방향으로 정렬된 경우이며, 수직인 방향은 외부 자기장과 나노스프링의 중심축이 서로 수직인 경우이다. 히스테리시스 루프는 강자성체 특성을 보인다. 평행한 경우에 보자력은 285 Oe이다. 수직인 경우, 보자력은 201 Oe이다.
- [0045] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 바나듐 옥사이드 설페이트($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 함량에 따라 나노스프링의 두께 조절이 가능함을 보여주는 사진이다.
- [0046] 도 6을 참조하면, 바나듐 옥사이드 설페이트($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)의 농도가 10 mM 일 때에는 나노 스프링의 두께가 100 ~ 150 nm 정도이고, 바나듐 옥사이드 설페이트($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)의 농도가 40 mM 일 때에는 나노 스프링의 두께가 20 ~ 70 nm 정도로 합성된다.
- [0047] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 아스코르브산(Ascorbic acid) 농도에 따라 합성된 나노구조체의 형상을 보여주는 사진이다.
- [0048] 도 7을 참조하면, 나노스프링은 아스코르브산의 특정 농도 범위 20 mM ~ 100 mM에서 합성이 된다. 따라서 아스코르브산 농도가 너무 적거나 많으면 스프링이 합성되지 않는다. 예를 들어, 아스코르브산의 농도가 10 mM 일 때에는 형상을 정의할 수 없으며, 160 mM 일 때에는 나노 와이어가 합성된다.
- [0049] 이상, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

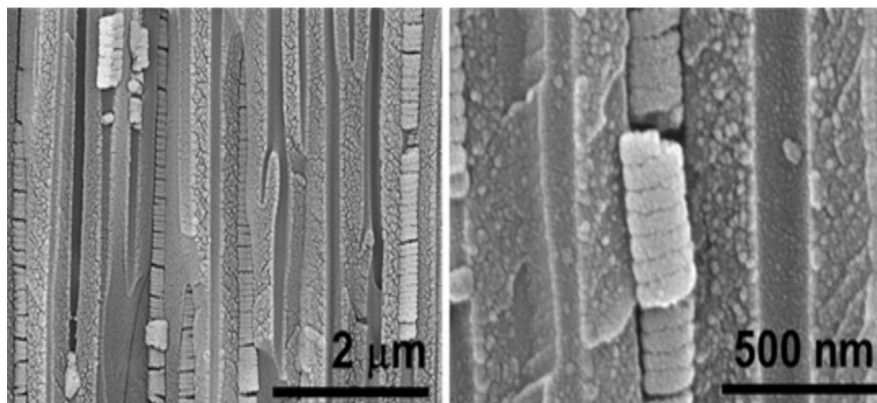
- [0050] 110: 나노템플릿
- 112: 나노 기공
- 114: 워킹 전극
- 120: 나노스프링

도면

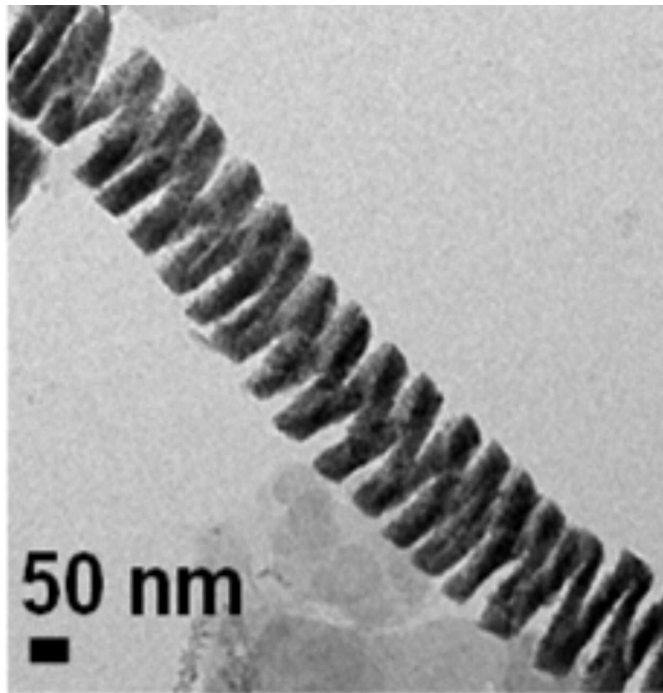
도면1



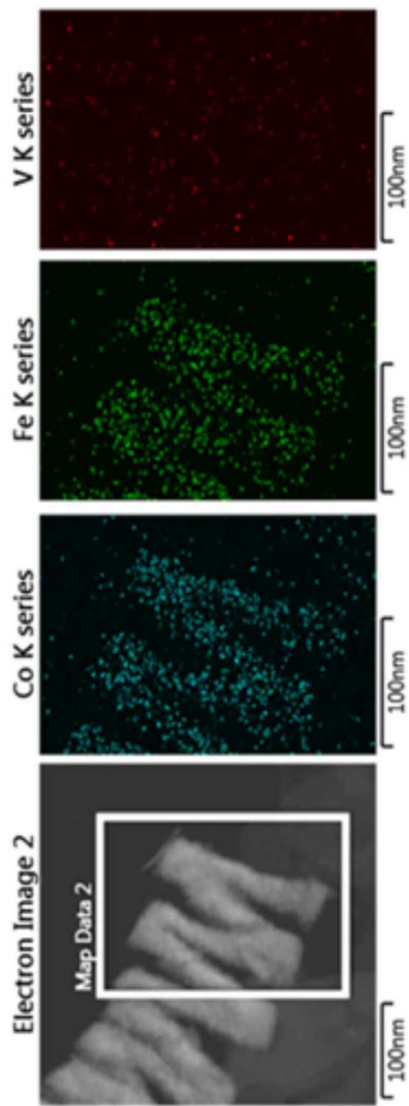
도면2



도면3

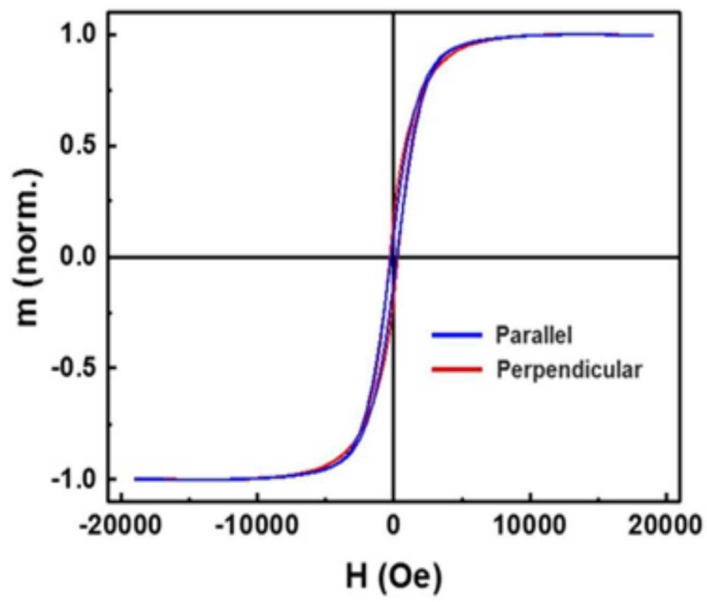


도면4

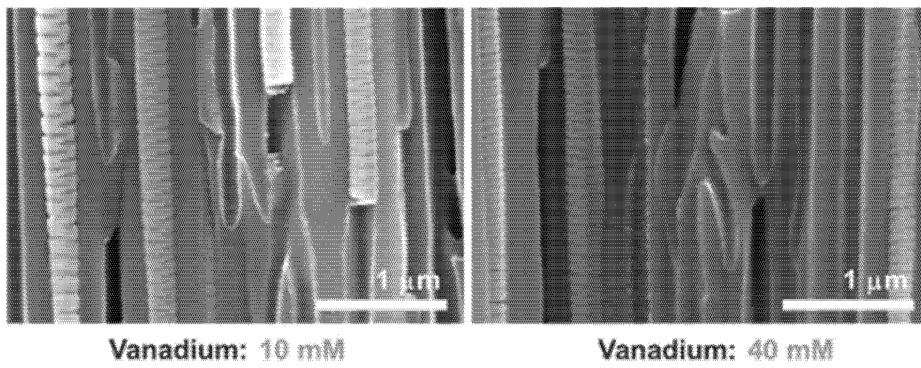


Element	Atomic %
V	1.32
Fe	45.39
Co	53.28

도면5



도면6



도면7

