



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0124333
(43) 공개일자 2017년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2006.01) B22F 9/18 (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/0003 (2013.01)
B22F 1/0051 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0054103
(22) 출원일자 2016년05월02일
심사청구일자 2016년05월02일

(71) 출원인
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
최인석
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
김영근
서울특별시 강남구 압구정로61길 37, 72동 1109호
(압구정동, 한양아파트)
(74) 대리인
리엔목특허법인

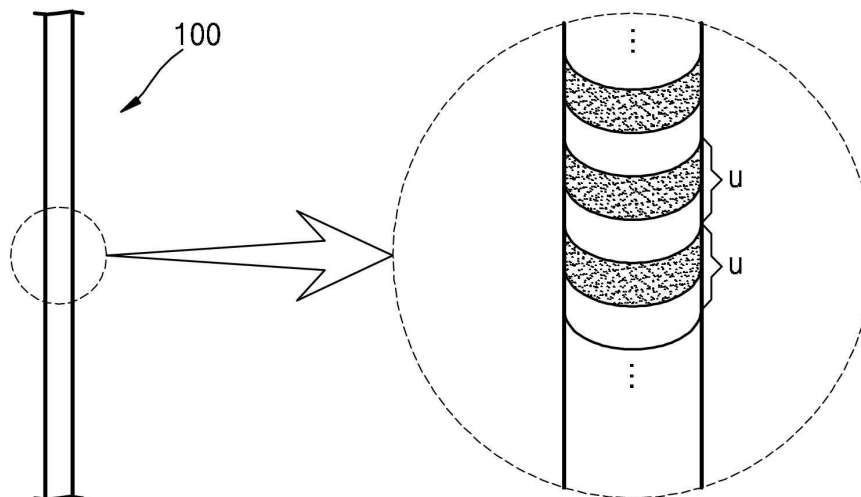
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 금속 나노적층체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는, 길이 방향을 따라 적층된 복수의 단위체들을 포함하고, 상기 복수의 단위체들 각각은 상기 길이 방향을 따라 적층된 제1 층과 제2 층을 포함하며, 상기 제1 층은 제1 금속원소로 이루어진 제1 금속물질층을 포함하고, 상기 제2 층은 제2 금속원소로 이루어진 제2 금속물질과 상기 제1 금속물질을 함께 포함하고, 상기 길이 방향을 따른 상기 제1 층 및 상기 제2 층의 두께는 각각 5nm 이상 100nm 미만인 금속 나노 적층체를 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B22F 9/18 (2013.01)

B22F 2301/15 (2013.01)

B22F 2301/255 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015006933

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 프랙탈 컷 기반 하이퍼폼 구조체 구현: 구조 변형의 미학

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

길이 방향을 따라 적층된 복수의 단위체들을 포함하고,

상기 복수의 단위체들 각각은, 상기 길이 방향을 따라 적층된 제1 층과 제2 층을 포함하며,

상기 제1 층은 제1 금속원소로 이루어진 제1 금속물질을 포함하고, 상기 제2 층은 제2 금속원소로 이루어진 제2 금속물질과 상기 제1 금속물질을 함께 포함하고,

상기 길이 방향을 따른 상기 제1 층 및 상기 제2 층의 두께는 각각 5nm 이상 100nm 미만인 금속 나노적층체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 층은, 상기 제2 금속원소를 3 내지 15 원자% 포함하는 금속 나노 적층체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 금속원소와 상기 제2 금속원소는 동일한 결정구조를 가지고,

상기 제2 금속원소의 격자상수는 상기 제1 금속원소의 격자상수 보다 큰 금속 나노적층체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 금속물질은 상기 제1 금속물질 내에 분산된 상기 제2 금속원소의 클러스터들을 포함하는 금속 나노적층체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 층은 상기 제1 층과 인접한 영역에 제1 중간층을 포함하고,

상기 제2 층에서 상기 제1 층으로 갈수록, 상기 제1 중간층에 포함된 상기 제2 금속원소의 함량은 점차 감소하는 금속 나노적층체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제2 층은 상기 제1 중간층과 반대측에 위치한 제2 중간층을 더 포함하고, 상기 제2 중간층은 이웃한 단위체의 제1 층과 접하며,

상기 제2 중간층에 포함된 상기 제2 금속원소의 함량은, 상기 제2 층에서 상기 이웃한 단위체의 제1 층으로 갈수록 점차 감소하는 금속 나노적층체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 금속원소는 니켈이고, 상기 제2 금속원소는 금인 금속 나노적층체.

청구항 8

제1항에 있어서,

인장력에 의한 상기 금속 나노 와이어의 절단면은 상기 길이 방향과 수직한 금속 나노적층체.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속 나노 와이어는 소성 변형 없이 절단되는 금속 나노적층체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 층 내의 상기 제1 금속물질의 결정 입도 및 상기 제2 금속물질의 결정 입도는, 상기 제1 층 내의 상기 제1 금속물질의 결정 입도보다 작은 금속 나노적층체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 금속 나노적층체는 상기 금속 나노적층체의 중앙부에 상기 길이 방향을 따라 연장된 중공을 포함하는 금속 나노적층체.

청구항 12

적어도 하나의 홀을 포함하는 양극 산화 알루미늄 템플레이트의 일면에 작업 전극을 형성하는 단계;

상기 양극 산화 알루미늄 템플레이트와 반대 전극을 제1 금속원소와 제2 금속원소를 포함하는 용액 내에 침지하는 단계; 및

상기 작업 전극과 상기 반대 전극 사이에 펄스 전압을 인가하여 상기 적어도 하나의 홀에 금속 나노 적층체를 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 금속 나노적층체는 제1 층과 제2 층이 교번적으로 적층되어 형성되며,

상기 제1 층은 상기 제1 금속원소로 이루어진 제1 금속물질로 형성되고, 상기 제2 층은 상기 제2 금속원소로 이루어진 제2 금속물질과 상기 제1 금속물질을 함께 포함하여 형성되고,

상기 제1 층 및 상기 제2 층은 적층 방향을 따른 두께가 각각 5nm 이상 100nm 미만으로 형성되는 금속 나노 적층체의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제2 층이 형성될 때의 상기 펄스 전압의 크기는 상기 제1 층이 형성될 때의 상기 펄스 전압의 크기보다 크며,

상기 제2 층은, 상기 제2 금속원소를 3 내지 15 원자% 포함하는 금속 나노 적층체의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 제2 층의 형성시, 상기 제1 금속물질 내에는 상기 제2 금속원소의 클러스터들이 형성되는 금속 나노 적층체의 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 제2 층은 상기 제1 층과 인접한 영역에 중간층을 포함하고,

상기 중간층에 포함된 상기 제2 금속원소의 함량은 상기 제1 층으로 갈수록 점차 감소하는 금속 나노 적층체의

제조 방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 제1 금속원소는 니켈이고, 상기 제2 금속원소는 금이며,

상기 용액은 황산니켈 6수화물(nickel sulfate hexahydrate)과 시안화금칼륨(Potassium dicyanoaurate)을 포함하는 금속 나노 적층체의 제조 방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 제2 층 내의 상기 제1 금속물질의 결정 입도 및 상기 제2 금속물질의 결정 입도는, 상기 제1 층 내의 상기 제1 금속물질의 결정 입도보다 작게 형성되는 금속 나노 적층체의 제조 방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 작업 전극은 은으로 형성되고, 상기 반대 전극은 백금으로 형성된 금속 나노 적층체의 제조 방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

수산화나트륨 수용액으로 상기 양극 산화 알루미늄 템플레이트를 제거하고, 탈이온수로 상기 금속 나노 적층체를 세척하는 단계;를 더 포함하는 금속 나노 적층체의 제조 방법.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 금속 나노적층체는, 상기 금속 나노적층체의 중앙부에 상기 금속 나노적층체의 길이방향을 따라 연장된 중공을 포함하도록 형성되는 금속 나노적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시예들은 금속 나노적층체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 나노 와이어는 전기 전도성, 유연성, 및 기계적 특성 등이 우수하여 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 한편, 금속 나노 와이어의 기계적 특성은 금속 나노 와이어의 반경이 감소할수록 향상되는 것이 일반적이다. 따라서, 금속 나노 와이어의 우수한 기계적 특성에 대한 연구는 대부분 100nm 보다 작은 지름을 가지는 금속 나노 와이어를 그 대상으로 하고 있다.

[0003] 그러나, 금속 나노 와이어의 기계적 특성을 향상시키기 위해, 금속 나노 와이어의 지름을 감소시키는 것은 구조적인 한계가 있다. 또한, 단결정 및 무결점의 금속 나노 와이어의 경우는 100nm 보다 작은 지름을 가질 때 약 2GPa의 인장 강도를 가질 수 있지만, 단결정 및 무결점의 금속 나노 와이어는 제조 공정이 복잡하고, 이의 제조 시 진공 설비 등이 요구되며, 특히 압축 강도에 비해 여전히 낮은 인장 강도를 가지므로, 실제 여러 기술 분야에 금속 나노 와이어를 직접 적용하기는 어려운 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 실시예들은, 우수한 인장 강도를 가지는 금속 나노적층체 및 이의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 일 실시예는, 길이 방향을 따라 적층된 복수의 단위체들을 포함하고, 상기 복수의 단위체들 각각은 상기 길이 방향을 따라 적층된 제1 층과 제2 층을 포함하며, 상기 제1 층은 제1 금속원소로 이루어진 제1 금속 물질을 포함하고, 상기 제2 층은 제2 금속원소로 이루어진 제2 금속물질과 상기 제1 금속물질을 함께 포함하고, 상기 길이 방향을 따른 상기 제1 층 및 상기 제2 층의 두께는 각각 5nm 이상 100nm 미만인 금속 나노적층체를 개시한다.
- [0006] 본 실시예에 있어서, 상기 제2 층은, 상기 제2 금속원소를 3 내지 15 원자% 포함할 수 있다.
- [0007] 본 실시예에 있어서, 상기 제1 금속원소와 상기 제2 금속원소는 동일한 결정구조를 가지고, 상기 제2 금속원소의 격자상수는 상기 제1 금속원소의 격자상수 보다 클 수 있다.
- [0008] 본 실시예에 있어서, 상기 제2 금속물질은 상기 제1 금속물질 내에 분산된 상기 제2 금속원소의 클러스터들을 포함할 수 있다.
- [0009] 본 실시예에 있어서, 상기 제2 층은 상기 제1 층과 인접한 영역에 제1 중간층을 포함하고, 상기 제2 층에서 상기 제1 층으로 갈수록, 상기 제1 중간층에 포함된 상기 제2 금속원소의 함량은 점차 감소할 수 있다.
- [0010] 본 실시예에 있어서, 상기 제2 층은 상기 제1 중간층과 반대측에 위치한 제2 중간층을 더 포함하고, 상기 제2 중간층은 이웃한 단위체의 제1 층과 접하며, 상기 제2 중간층에 포함된 상기 제2 금속원소의 함량은, 상기 제2 층에서 상기 이웃한 단위체의 제1 층으로 갈수록 점차 감소할 수 있다.
- [0011] 본 실시예에 있어서, 상기 제1 금속원소는 니켈이고, 상기 제2 금속원소는 금일 수 있다.
- [0012] 본 실시예에 있어서, 인장력에 의한 상기 금속 나노적층체의 절단면은 상기 길이 방향과 수직할 수 있다.
- [0013] 본 실시예에 있어서, 상기 금속 나노적층체는 소성 변형 없이 절단될 수 있다.
- [0014] 본 실시예에 있어서, 상기 제2 층 내의 상기 제1 금속물질의 결정입도 및 상기 제2 금속물질의 결정입도는, 상기 제1 층 내의 상기 제1 금속물질의 결정입도보다 작을 수 있다.
- [0015] 본 실시예에 있어서, 상기 금속 나노적층체는 상기 금속 나노적층체의 중앙부에 상기 길이 방향을 따라 연장된 중공을 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예는, 복수의 나노홀을 포함하는 양극 산화 알루미늄 템플레이트의 일면에 작업 전극을 형성하는 단계, 상기 양극 산화 알루미늄 템플레이트와 반대 전극을 제1 금속원소와 제2 금속원소를 포함하는 용액 내에 침지하는 단계 및 상기 작업 전극과 상기 반대 전극 사이에 펄스 전압을 인가하여 상기 복수의 나노 홀에 금속 나노적층체를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 금속 나노 와이어는 제1 층과 제2 층이 교번적으로 적층되어 형성되며, 상기 제1 층은 상기 제1 금속원소로 이루어진 제1 금속물질로 형성되고, 상기 제2 층은 상기 제2 금속원소로 이루어진 제2 금속물질과 상기 제1 금속물질을 함께 포함하여 형성되고, 상기 제1 층 및 상기 제2 층은 적층 방향을 따른 두께가 각각 5nm 이상 100nm 미만으로 형성되는 금속 나노적층체의 제조 방법을 개시한다.
- [0017] 본 실시예에 있어서, 상기 제2 층이 형성될 때의 상기 펄스 전압의 크기는 상기 제1 층이 형성될 때의 상기 펄스 전압의 크기보다 크며, 상기 제2 층은, 상기 제2 금속원소를 3 내지 15 원자% 포함할 수 있다.
- [0018] 본 실시예에 있어서, 상기 제2 층의 형성시, 상기 제1 금속물질 내에는 상기 제2 금속원소의 클러스터들이 형성될 수 있다.
- [0019] 본 실시예에 있어서, 상기 제2 층은 상기 제1 층과 인접한 영역에 중간층을 포함하고, 상기 중간층에 포함된 상기 제2 금속원소의 함량은 상기 제1 층으로 갈수록 점차 감소할 수 있다.
- [0020] 본 실시예에 있어서, 상기 제1 금속원소는 니켈이고, 상기 제2 금속원소는 금이며, 상기 용액은 황산니켈 6수화물(nickel sulfate hexahydrate)과 시안화금칼륨(Potassium dicyanoaurate)을 포함할 수 있다.
- [0021] 본 실시예에 있어서, 상기 제2 층 내의 상기 제1 금속물질의 결정 입도 및 상기 제2 금속물질의 결정 입도는, 상기 제1 층 내의 상기 제1 금속물질의 결정 입도보다 작게 형성될 수 있다.
- [0022] 본 실시예에 있어서, 상기 작업 전극은 은으로 형성되고, 상기 반대 전극은 백금으로 형성될 수 있다.

- [0023] 본 실시예에 있어서, 수산화나트륨 용액으로 상기 양극 산화 알루미늄 템플레이트를 제거하고, 탈이온수로 상기 금속 나노적층체를 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 본 실시예에 있어서, 상기 금속 나노적층체는, 상기 금속 나노적층체의 중앙부에 상기 금속 나노적층체의 길이 방향을 따라 연장된 중공을 포함하도록 형성될 수 있다.
- [0025] 전술한 것 외의 다른 측면, 특징, 이점은 이하의 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용, 특허청구범위 및 도면으로부터 명확해질 것이다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 실시예들에 의하면, 금속 나노적층체의 지름이 100nm 보다 큰 경우에도 금속 나노적층체의 인장 강도가 획기적으로 증가할 수 있다.
- [0027] 또한, 상기의 금속 나노적층체를 전착법에 의해 형성하므로, 금속 나노적층체의 제조 공정을 단순화할 수 있고, 금속 나노적층체의 제조 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0028] 다만, 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노적층체를 개략적으로 도시한 사시도이다.
- 도 2는 도 1의 금속 나노적층체의 단위체를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 3은 도 1의 금속 나노적층체의 제조 과정을 개략적으로 도시한 순서도이다.
- 도 4 및 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속 나노적층체를 각각 개략적으로 도시한 사시도들이다.
- 도 6은 표 1의 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 금속 나노적층체를 도시한 도이다.
- 도 7은 표 1의 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 금속 나노적층체를 도시한 도이다.
- 도 8은 표 1의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 따른 금속 나노적층체의 XRD 분석 결과를 도시한 도이다.
- 도 9A 및 도 9B는 표 1의 실시예 1에 따른 금속 나노적층체의 조성을 3차원 원자 현미경으로 분석한 결과이다.
- 도 10A 및 도 10B는 인장력에 의한 표 1의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 따른 금속 나노적층체의 절단 유형을 도시한 도이다.
- 도 11은 표 1의 실시예 1 내지 4 및 비교예 3에 따른 금속 나노적층체의 인장 강도를 도시한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0031] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0032] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한 각 도면에서, 구성요소는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었으며, 각 구성요소의 크기는 실제크기를 전적으로 반영하는 것은 아니다.
- [0033] 각 구성요소의 설명에 있어서, 상(on)에 또는 하(under)에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, 상(on)과 하(under)는 직접 또는 다른 구성요소를 개재하여 형성되는 것을 모두 포함하며, 상(on) 및 하(under)에 대한 기준은 도면을 기준으로 설명한다.
- [0034] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에

있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노적층체를 개략적으로 도시한 사시도이고, 도 2는 도 1의 금속 나노적층체의 단위체를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0036] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노적층체(100)는 길이 방향을 따라 적층된 복수의 단위체(u)들을 포함하며, 복수의 단위체(u)들 각각은, 길이 방향을 따라 적층된 제1 층(110)과 제2 층(120)을 포함할 수 있다. 한편, 도 1 및 도 2에서는 단위체(u) 내에서 제1 층(110) 상에 제2 층(120)이 순차적으로 적층된 예를 도시하고 있으나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니며, 제1 층(110)과 제2 층(120)의 적층 순서는 이와 반대로 되어도 무방하다. 한편, 도 1은 금속 나노적층체(100)가 나노 와이어의 형상을 가지는 예를 도시하고 있으나, 본 발명은 이에 한하지 않으며, 길이 방향과 수직한 금속 나노적층체(100)의 수평 단면은 원형뿐만 아니라, 삼각형, 다각형 등 다양한 형상을 가질 수 있다.
- [0037] 제1 층(110)은 제1 금속물질을 포함하며, 제2 층(120)은 제1 금속물질 및 제1 금속물질과 상이한 제2 금속물질을 함께 포함할 수 있다. 제1 금속물질은 제1 금속원소로 형성되고, 제2 금속물질은 제2 금속원소로 형성될 수 있다.
- [0038] 제2 금속물질은 제2 층(120) 내에 분산된 형태를 가질 수 있다. 예를 들어, 제2 금속물질은 제1 금속물질로 이루어진 매트릭스 내에 골고루 분산된 클러스터들을 포함할 수 있다. 이를 위해, 제1 금속원소와 제2 금속원소는 서로 혼합되어 고용체(固溶體) 합금을 형성하지 않는 관계를 가질 수 있다. 따라서, 제2 층(120)의 형성시 제1 금속물질과 제2 금속물질은 상(phase)분리가 일어나, 제2 금속물질은 제1 금속물질 내에서 고유의 결정립(Crystal grain)들을 형성할 수 있다.
- [0039] 이와 같이, 제2 층(120)에는 서로 구별 가능한 제1 금속물질의 결정들과 제2 금속물질의 결정들이 혼재하므로, 제2 층(120) 내에서의 제1 금속물질로 이루어진 매트릭스와 제2 층(120)은 서로 다른 구조를 가질 수 있다.
- [0040] 또한, 후술하는 바와 같이, 전작법에 의해 금속 나노적층체(100)를 형성할 때, 제2 층(120)의 형성시 인가되는 접압의 크기가 제1 층(110)의 형성시 인가되는 접압의 크기보다 크므로, 제2 층(120)에 포함된 제1 금속물질과 제2 금속물질의 결정입도는 제1 층(110)에 포함된 제1 금속물질의 결정입도보다 작게 형성될 수 있다.
- [0041] 따라서, 제1 층(110)과 제2 층(120) 사이에는 결정입도가 변하고, 제1 금속물질의 결정립계(Grain boundary)들과 제1 금속물질과 제2 금속물질의 상경계(Phase boundary)를 포함하는 부정합 계면(Incoherent interfaces)이 형성될 수 있다. 부정합 계면은 금속 나노적층체(100)에 발생한 전위(Dislocation)가 전파되는 것을 차단하고, 전단 밴드의 형성을 억제하여 금속 나노적층체(100)의 인장 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0042] 일반적으로, 부정합 계면을 포함하지 않는 금속 나노 와이어에 인장력이 가해지면, 결정립계의 미끄러짐과 전단 밴드의 형성 등에 의해 전단 변형(Shear deformation)이 발생하여 금속 나노 와이어는 절단되는데, 이때, 금속 나노 와이어의 절단면은 금속 나노 와이어의 길이 방향과 약 30° 내지 50°의 각도를 이루며 비스듬하게 형성될 수 있다.
- [0043] 그러나, 본 발명과 같이 금속 나노 적층체(100)가 부정합 계면들을 포함하면, 부정합 계면에 의해 전위(Dislocation)의 전파가 차단되고, 전단 밴드의 형성이 억제되어 일반적인 전단 변형이 발생하지 않는다. 다만, 금속 나노적층체(100)의 인장 강도보다 큰 인장력이 금속 나노적층체(100)에 인가되면, 금속 나노적층체(100)는 길이 방향과 수직한 절단면을 형성하며 절단될 수 있다. 또한, 결정립계의 미끄러짐 등이 부정합 계면에 의해 차단되므로, 금속 나노적층체(100)는 소성 변형 없이 절단될 수 있다.
- [0044] 이를 위해, 제1 층(110) 및 제2 층(120)의 두께는 각각 100nm 보다 작게 형성될 수 있다. 제1 층(110) 및 제2 층(120)의 두께가 100nm 보다 작으며, 이웃한 부정합 계면들 간의 간격이 좁아지므로, 전단 밴드의 형성 및 결정립계의 미끄러짐 등에 필요한 두께가 충족되지 않아, 절단면이 금속 나노적층체(100)의 길이 방향에 대해 기울어진 경사면을 가지는 일반적인 전단 변형이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 대신, 금속 나노적층체(100)의 인장 강도보다 큰 인장력이 금속 나노적층체(100)에 인가되면, 금속 나노적층체(100)는 길이 방향과 수직한 절단면을 형성하며 절단되는데, 이때 가해지는 인장력은 일반적인 전단 변형을 발생시키는 인장력보다 월등히 큰 값을 가질 수 있다.
- [0045] 한편, 금속 나노적층체(100)의 제1 층(110) 및 제2 층(120)은 각각 5nm 이상의 두께를 가질 수 있다. 후술하는 바와 같이, 금속 나노적층체(100)는 전작법에 의해 제1 층(110)과 제2 층(120)을 교번적으로 형성하는데, 제1

층(110)과 제2 층(120)의 형성시 인가되는 전압의 크기는 서로 다를 수 있다. 따라서, 제1 층(110)과 제2 층(120)이 5nm 보다 작은 두께를 가지면, 제1 층(110)과 제2 층(120)의 형성시 인가되는 펄스 전압의 주파수를 증가시켜야 하므로, 제2 층(120) 내에 제2 금속물질이 충분히 포함되기 어려워, 제1 층(110)과 제2 층(120) 사이에 강한 접합력을 가지고 부정합을 포함하는 계면이 형성되기 어려울 수 있다. 따라서, 제1 층(110)과 제2 층(120)은, 금속 나노적층체(100)의 인장강도를 향상시키기 위해 각각 5nm 이상 100nm 미만의 두께를 가지고 형성될 수 있다.

[0046] 제2 금속 원소는 제2 층(120) 내에 3 원자% 내지 15 원자% 포함될 수 있다.

[0047] 제2 금속 원소가 제2 층(120) 내에 3 원자% 보다 적게 포함되면, 제2 층(120)에 포함된 제2 금속 물질의 양이 너무 적어, 제1 층(110)과 제2 층(120) 사이에 전위의 전파 등을 차단할 수 있는 부정합 계면(Incoherent interfaces)이 형성되기 어려울 수 있다.

[0048] 반면에, 제2 층(120) 내에 제2 금속 원소가 15 원자% 보다 많이 포함되게 하기 위해서는, 제2 층(120)의 증착 시간을 증가시킬 필요가 있다. 그러나, 제2 층(120)의 증착 시간이 증가하면, 제2 층(120)의 두께가 증가하여 부정합 계면들 간의 간격이 커지므로, 제1 층(110) 또는 제2 층(120)에서 발생한 전위(Dislocation)의 전파를 차단하고, 전단 밴드의 형성을 방지하기 어려울 수 있다. 따라서, 제2 금속 원소는 제2 층(120) 내에 3 원자% 내지 15 원자% 포함될 수 있다.

[0049] 한편, 제2 금속원소는 제1 금속원소보다 큰 격자 상수를 가질 수 있다. 또한, 제1 금속원소와 제2 금속원소가 동일한 결정구조를 가질 수 있다. 일 예로, 제1 금속원소와 제2 금속원소가 모두 면심입방격자(FCC)구조를 가질 때, 제1 층(110)과 제2 층(120) 사이에 구조 차이를 발생시키기 위해, 제2 금속원소의 격자상수는 제1 금속원소의 격자상수의 115% 이상일 수 있다.

[0050] 이와 같은 제1 금속원소는 니켈(Ni)이며, 제2 금속원소는 금(Au)일 수 있다. 그러나, 본 발명은 이에 한하지 않으며, 제1 금속원소와 제2 금속원소는 다양한 금속원소들 중에서, 서로 혼합되어 고용체(固溶體) 합금을 형성하지 않는 관계를 가지는 것과 같은 상술한 조건들을 만족하는 원소들 중에서 선택될 수 있다.

[0051] 한편, 제2 층(120)은 제1 층(110)과 인접한 영역에 제1 중간층(122a)을 포함할 수 있으며, 중간층(122a)에 포함된 제2 금속원소의 함량은 제2 층(120)에서 제1 층(110)으로 갈수록 점차 감소할 수 있다. 즉, 중간층(122a)에서 제1 층(110)과 제2 층(120) 간의 상이 연속적으로 변하게 되므로, 중간층(122a)은 제1 층(110) 및 제2 층(120)과 연속적으로 형성될 수 있다. 따라서, 중간층(122a)에 의해 제1 층(110)과 제2 층(120)은 일체화될 수 있는바, 제1 층(110)과 제2 층(120)은 강하게 결합될 수 있다.

[0052] 이와 마찬가지로, 제2 층(120)은 제1 중간층(122a)과 반대측에 위치한 제2 중간층(122b)을 더 포함할 수 있다. 제2 중간층(122b)은 이웃한 단위체의 제1 층(110)과 접하며, 제2 중간층(122b)에 포함된 제2 금속원소의 함량은, 제2 층(120)에서 이웃한 단위체의 제1 층(110)으로 갈수록 점차 감소할 수 있다. 따라서, 복수의 단위체(u)들은 금속 나노적층체(100)의 전체 길이에 걸쳐 서로 강하게 결합될 수 있다.

[0053] 도 3은 도 1의 금속 나노적층체의 제조 과정을 개략적으로 도시한 순서도이다. 이하에서는 도 3 및 도 2를 함께 참조하여 금속 나노적층체의 제조 방법을 설명한다.

[0054] 금속 나노적층체(100)의 제조 방법은, 적어도 하나의 홀을 포함하는 양극 산화 알루미늄(AAO) 템플레이트의 일면에 작업 전극을 형성하는 단계(S10), 양극 산화 알루미늄 템플레이트와 반대 전극을 제1 금속원소와 제2 금속원소를 포함하는 용액 내에 침지하는 단계(S20), 작업 전극과 반대 전극 사이에 펄스 전압을 인가하여 적어도 하나의 홀에 금속 나노적층체를 형성하는 단계(S30) 및 수산화나트륨 용액으로 양극 산화 알루미늄 템플레이트를 제거하고, 탈이온수로 금속 나노적층체를 세척하는 단계(S40)를 포함할 수 있다.

[0055] 양극 산화 알루미늄 템플레이트는 적어도 하나의 홀을 포함할 수 있다. 양극 산화 알루미늄 템플레이트에 포함된 홀의 수평 단면은 원형, 삼각형, 다각형 등 다양한 형상을 가질 수 있으며, 홀 중앙에 기둥이 배치되어 도넛형상 등을 가질 수 있다.

[0056] 양극 산화 알루미늄 템플레이트의 일면에 형성되는 작업 전극은 일 예로, 은으로 형성될 수 있다. 작업 전극은 일 예로, 전자빔 증착에 의해 양극 산화 알루미늄 템플레이트의 일면에 형성될 수 있다.

[0057] 양극 산화 알루미늄 템플레이트와 반대 전극이 침지되는 용액은 제1 금속원소와 제2 금속원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 금속원소가 니켈이고, 제2 금속원소가 금일 때, 용액은 황산니켈 6수화물(nickel sulfate hexahydrate)과 시안화금칼륨(Potassium dicyanoaurate)을 포함할 수 있다. 한편, 반대 전극은 일 예로, 백금

으로 형성될 수 있다.

- [0058] 용액 내에 양극 산화 알루미늄 템플레이트와 반대 전극을 침지 시킨 후에는 작업 전극과 반대 전극에 펄스 전압을 인가하여, 양극 산화 알루미늄 템플레이트의 홀에 금속 나노적층체(100)를 성장시킨다. 이때, 제1 층(110)의 형성시 인가되는 제1 전압의 크기와 제2 층(120)의 형성시 인가되는 제2 전압의 크기는 다를 수 있다. 예를 들어, 제1 층(110)이 니켈로 형성되고, 제2 층(120)이 니켈과 금의 혼합층으로 형성될 때, 제2 전압의 크기는 제1 전압보다 크며, 제1 전압과 제2 전압을 번갈아 인가함에 따라, 제1 층(110)과 제2 층(120)이 양극 산화 알루미늄 템플레이트의 홀 내에 교번적으로 적층되며 형성될 수 있다.
- [0059] 제1 층(110)과 제2 층(120)의 두께는 증착 시간 등에 의해 조절될 수 있으며, 형성되는 금속 나노적층체(100)는 양극 산화 알루미늄 템플레이트의 홀의 형상에 따라 형성될 수 있다.
- [0060] 금속 나노적층체(100)들을 형성한 후에는, 수산화 나트륨 수용액에 의해 양극 산화 알루미늄 템플레이트를 제거하고, 탈이온수로 금속 나노적층체(100)를 세척함으로써, 본 발명에 따른 금속 나노적층체(100)를 제조할 수 있다.
- [0061] 도 4 및 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속 나노적층체를 각각 개략적으로 도시한 사시도들이다.
- [0062] 도 4를 참조하면, 금속 나노적층체(100B)는 길이 방향을 따라 적층된 복수의 단위체(u)들을 포함하며, 복수의 단위체(u)들 각각은, 길이 방향을 따라 적층된 제1 층(110B)과 제2 층(120B)을 포함할 수 있다. 제1 층(110B)과 제2 층(120B)은 도 1 및 도 2에서 도시하고 설명한 제1 층(도 2의 110) 및 제2 층(도 2의 120)과 각각 동일하므로 반복하여 설명하지 않는다.
- [0063] 도 4의 금속 나노적층체(100B)는, 금속 나노적층체(100B)의 중앙부에 금속 나노적층체(100B)의 길이방향을 따라 연장된 중공(V)을 포함할 수 있다. 도 4의 금속 나노적층체(100B)는 중공(V)이 원기둥의 형상을 가지는 예를 도시하고 있다. 중공(V)의 크기 즉, 금속 나노적층체(100B)의 길이 방향과 수직인 중공(V)의 수평 단면의 크기, 즉 지름은 수 nm에서 수십 μm 로 다양하게 형성될 수 있다.
- [0064] 중공(V)을 포함하는 금속 나노적층체(100B)는 홀 중앙에 기둥이 배치되어 도넛 형상을 가지는 홀을 구비한 양극 산화 알루미늄 템플레이트를 이용하여 형성할 수 있다.
- [0065] 다만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 중공(V)의 크기 및 형상은 다양하게 형성될 수 있다.
- [0066] 도 5의 금속 나노적층체(100C)는 도 4의 금속 나노적층체(100B)와 동일하게 길이 방향을 따라 적층된 복수의 단위체(u)들을 포함하며, 복수의 단위체(u)들 각각은, 길이 방향을 따라 적층된 제1 층(110C)과 제2 층(120C)을 포함하며, 중앙에 금속 나노적층체(100C)의 길이방향을 따라 연장된 중공(V)을 포함한다. 다만, 도 5의 금속 나노적층체(100C)에 포함된 중공(V)의 수평 단면의 형상은 사각형인 차이가 있다. 도 5의 금속 나노적층체(100C)는 내부에 사각 기둥이 사각형의 홀을 포함하는 양극 산화 알루미늄 템플레이트를 이용하여 형성할 수 있다.
- [0067] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 아래 실시예는 본 발명을 예시로서 상세하게 설명하기 위한 것이며, 어떠한 경우라도 본 발명의 범위를 제한하기 위한 의도가 아니다. 한편, 이하의 실시예들은 나노 와이어의 형상을 가지는 금속 나노 적층체들에 대한 것이고, 적층 구조가 아닌 비교예와의 혼동을 피하며, 설명의 편의를 위해, 이하에서는 본 발명에 따른 금속 나노 적층체를 금속 나노 와이어로 지칭하기로 한다.
- [0068] **1. 금속 나노 와이어의 제조**
- [0069] 140nm 내지 240nm의 지름을 가지는 복수의 나노홀들을 포함하는 양극 산화 알루미늄 템플레이트를 사용하여 하기 표 1의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1 내지 비교예 3의 금속 나노 와이어들을 제조하였다. 도 6은 표 1의 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 금속 나노 와이어를 도시하며, 도 7은 표 1의 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 금속 나노 와이어를 도시하고 있다.
- [0070] 구체적으로, 양극 산화 알루미늄 템플레이트의 일면에 전자빔 증착에 의해 300nm의 두께를 가지는 은 전극을 형성한 후, 봉산에 의해 pH가 3으로 조절된 용액 내에 양극 산화 알루미늄 템플레이트와 니켈 전극 판을 침지시킨 다음, 은 전극과 니켈 전극 판에 전압을 인가하여 금속 나노 와이어들을 제조하였다. 금속 나노 와이어들의 제조 후에는 6M의 수산화 나트륨 수용액으로 양극 산화 알루미늄 템플레이트를 제거하고, 금속 나노 와이어들을 탈이온수로 세척하였다.
- [0071] 한편, 실시예 1 내지 실시예 4, 및 비교예 3의 금속 나노 와이어들은, 제1 층(도 2의 110, 이하, Ni층이라고 한다.)과 제2 층(도 2의 120, 이하 Ni(Au)층 이라고 한다)의 형성시 각각 0.5 mA/cm^2 와 10 mA/cm^2 의 전류밀도가

인가되었으며, Ni층과 Ni(Au)층의 두께는 증착 시간에 따라 조절하였다. 이에 반해, 비교예 1은 Ni층으로만 이루어진 금속 나노 와이어이고, 비교예 2는 Ni(Au)층으로만 이루어진 금속 나노 와이어이다.

표 1

	Ni층의 두께	Ni(Au)층의 두께	비고
실시예 1	10nm	10nm	
실시예 2	25nm	20nm	
실시예 3	30nm	40nm	
실시예 4	60nm	70nm	
비교예 1	-	-	Ni층으로만 형성
비교예 2	-	-	Ni(Au)층으로만 형성
비교예 3	70nm	200nm	

2. 금속 나노 와이어의 성분 분석

도 8은 표 1의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 금속 나노 와이어의 XRD 분석 결과를 도시한 도이고, 도 9A 및 도 9B는 표 1의 실시예 1에 따른 금속 나노 와이어의 조성을 3차원 원자 현미경으로 분석한 결과이다.

먼저, 도 8의 비교예 1의 XRD 결과에서는 전형적인 면심입방격자(FCC)구조를 가지는 Ni의 피크들이 관찰된다. 반면에, 비교예 2의 XRD 결과에서는, Ni의 피크들이 쉬프트되고 넓어진 형태를 가지나, 상대적으로 면심입방격자(FCC)구조의 Au의 피크들은 뚜렷하게 관찰된다.

비교예 2의 XRD결과에서, Au 피크가 분리되어 발생한 것은 Au 원소들이 석출되어 고유의 결정립들을 형성한 것을 나타내고, Ni 피크들이 넓어진 형태를 가지는 것은 매우 미세한 결정립 구조를 가지지는 것을 나타낸다. 셰러(Scherrer) 방정식을 이용하여 비교예 1과 비교예 2의 결정립 크기를 계산하면 각각 15nm와 3nm가 된다.

한편, 비교예 2의 XRD결과에서, Ni의 피크들이 쉬프트된 것은 Ni로 이루어진 매트릭스의 격자 상수가 변한 것과 관계가 있다. Ni과 Au의 이성분계는 열역학적으로 상온에서 서로 섞일 수 없는 관계에 있으므로, Ni(Au)층의 형성과정에서 Ni과 Au은 서로 상 분리가 일어날 것으로 예상되지만, 실질적으로는 빠른 증착 속도에 의해 Ni과 Au의 완전한 상분리가 일어나지 않고, Ni(Au)층에는 Ni과 Au이 혼재하는 상태가 될 수 있다.

한편, 도 8의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 3의 XRD 결과들은 Au 피크가 상대적으로 강하게 나타나고, Ni 피크는 비대칭적으로 나타난다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 3의 XRD 결과들은, 비교예 1의 XRD 결과와 비교예의 XRD 결과를 합한 것과 같으며, 이는 Ni층과 Ni(Au)층의 구조가 각각 비교예 1 및 비교예 2의 금속 나노 와이어와 일치하는 것을 의미한다.

즉, 제2 층에는 서로 구별 가능한 니켈과 금이 혼재하므로, 제2 층 내에서의 니켈로 이루어진 매트릭스의 구조는 니켈로 이루어진 제1 층의 구조와 상이하게 변형되고, 제2 층의 니켈과 금의 결정입도는 제1 층의 니켈의 결정입도보다 작게 형성됨에 따라, 제1 층과 제2 층 사이에는 강하게 접합된 부정합 구조가 형성됨을 알 수 있다.

한편, 도 9A는 실시예 1의 금속 나노 와이어의 니켈과 금의 원자 분포를 3차원적으로 도시하는데, Ni층들과 Ni(Au)층들이 구분되는 것을 명확하게 보여주며, 또한, Ni 매트릭스 내에서 Au가 상분리되어 클러스터들을 형성한 것을 보여주고 있다. 또한, 도 9B는 실시예 1의 금속 나노 와이어의 길이 방향에 따른 니켈과 금의 원자 분포를 도시하고 있다. 도 9B를 참조하면, Ni층과 Ni(Au)층 사이에 금 원소의 함량이 점차 증가하거나 감소하는 중간층(도 2의 122a, 122b)이 형성된 것을 알 수 있다.

3. 금속 나노 와이어의 인장 강도 측정

도 10A 및 도 10B는 인장력에 의한 표 1의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 따른 금속 나노 와이어의 절단 유형을 도시한 도이고, 도 11은 표 1의 실시예 1 내지 4 및 비교예 3에 따른 금속 나노 와이어의 인장 강도를 도시한 도이다.

먼저, 도 10A는 일반적인 절단 변형을 도시하고 있는데, 절단면을 금속 나노 와이어의 길이 방향에 대하여 기울어진 경사면으로 형성된다. 표 1의 비교예 2, 비교예 3이 이와 같은 절단 유형을 보이고 있고, 비교예 1의 경우

도 일부 도 10A의 전단 변형을 나타내며 절단되었다.

[0085] 그러나, 실시예 1 내지 실시예 4의 금속 나노 와이어는 Ni층과 Ni(Au)층의 두께가 각각 5nm 이상 100nm 미만으로 형성됨으로써, 부정합 계면들에 의해 전위(Dislocation)의 전파가 차단되고, 전단 밴드의 형성이 억제되어 도 10A와 같은 전단 변형이 발생하지 않으며, 도 10B에 도시된 바와 같이 금속 나노 와이어의 길이 방향과 수직인 절단면을 형성하며 절단될 수 있다. 또한, 결정립계의 미끄러짐 등이 부정합 계면에 의해 차단되므로, 금속 나노 와이어는 소성 변형 없이 절단된다. 한편, 도 10B에 도시된 유형의 전단 변형을 일으키기 위한 인장력은, 도 10A에 도시된 전단 변형을 일으키기 위해 가해지는 인장력보다 커야 한다.

[0086] 예를 들어, 도 10A에 도시된 전단 변형의 유형을 보여주는 비교예 1의 금속 나노 와이어의 인장강도는 1.52Gpa 임에 반해, 실시예 1의 금속 나노 와이어는 7.4Gpa의 인장강도를 가질 수 있다.

[0087] 도 11을 참조하면, Ni층과 Ni(Au)층의 두께가 감소할수록 금속 나노 와이어의 인장 강도가 증가함을 알 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 4의 금속 나노 와이어들은 지름이 100nm 보다 큼에도 불구하고, Ni층과 Ni(Au)층의 두께가 100nm보다 작아짐에 따라 인장강도가 비교예 3에 비해 증가하는 것을 알 수 있으며, 특히 Ni층과 Ni(Au)층의 두께가 30nm 보다 작아지면, 인장강도가 7.4Gpa로 획기적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

[0088] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 금속 나노적층체는 우수한 인장강도를 가지고, 그 크기 및 형상도 다양하게 형성할 수 있는바, 실제 여러 기술 분야에 직접 적용이 가능하다.

[0089] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특징의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어져서는 안될 것이다.

부호의 설명

[0090] 100, 100B, 100C: 금속 나노 와이어

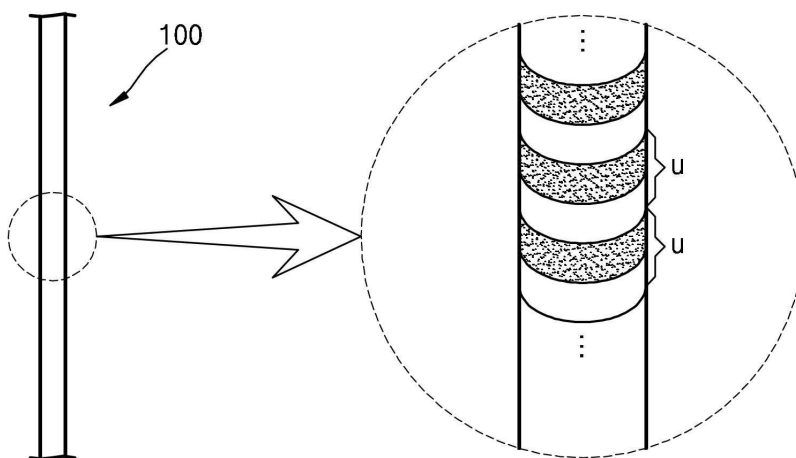
110: 제1 층

120: 제2 층

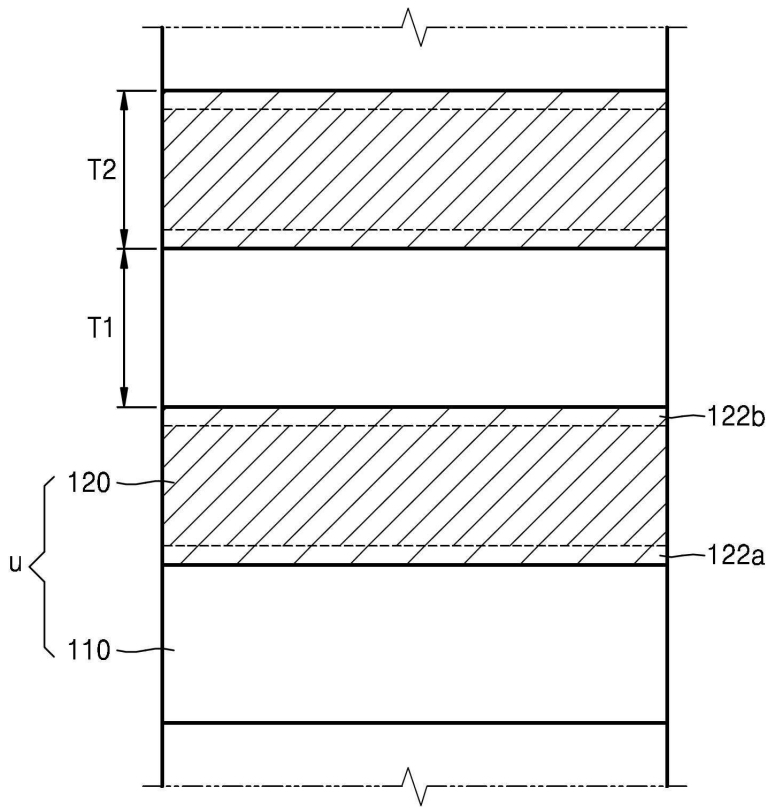
u: 단위체

도면

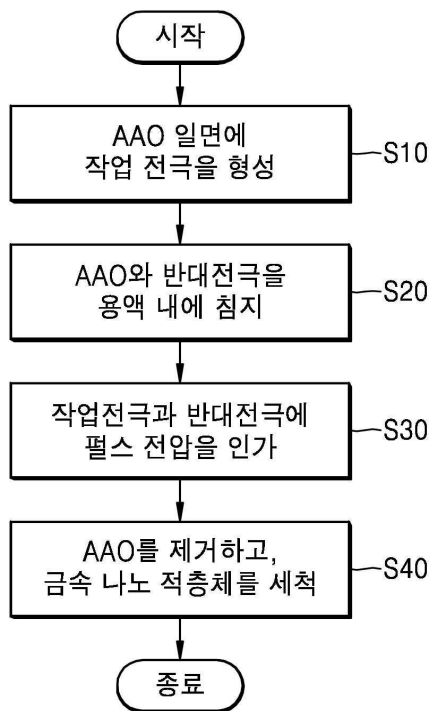
도면1



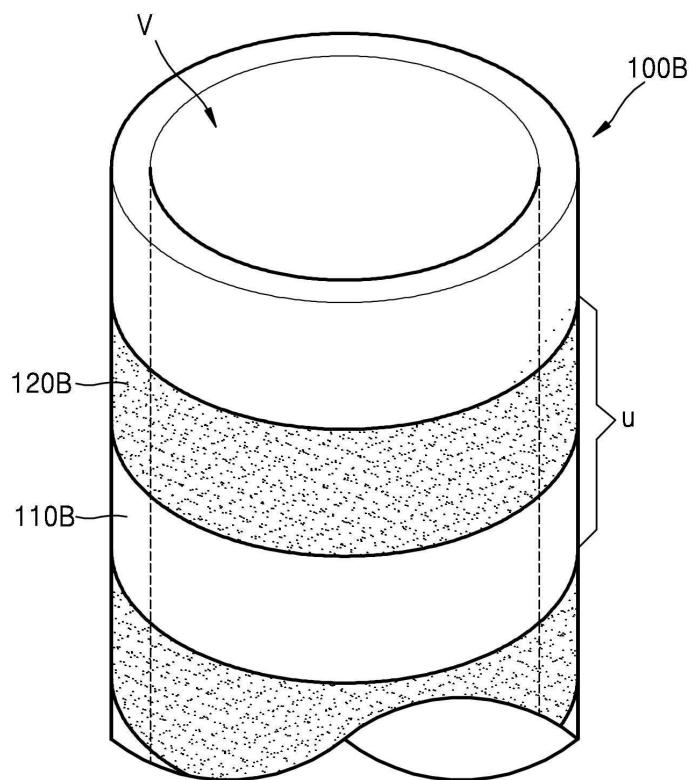
도면2



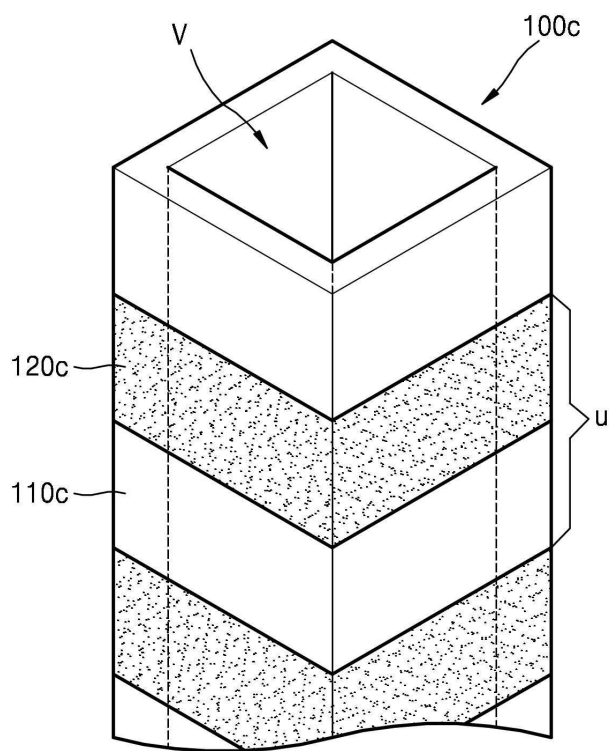
도면3



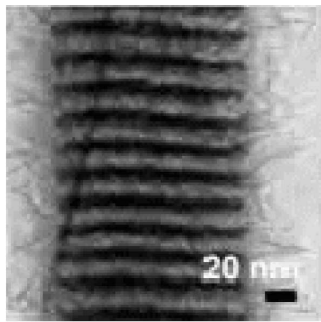
도면4



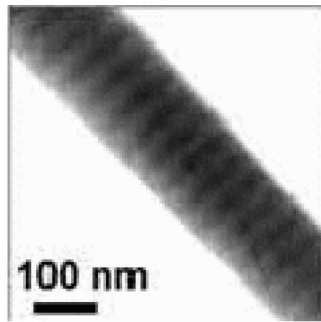
도면5



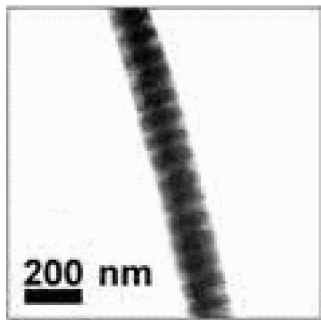
도면6



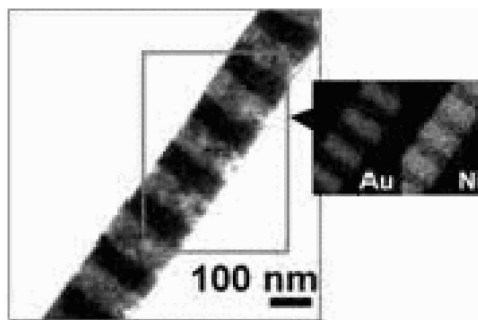
실시 예1



실시 예2

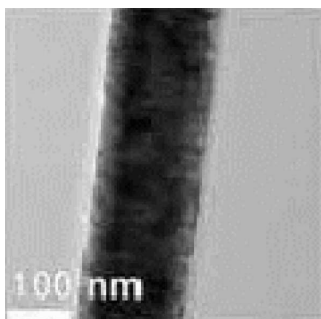


실시 예3

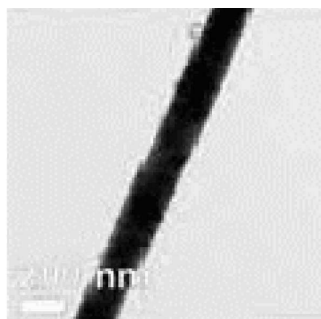


실시 예4

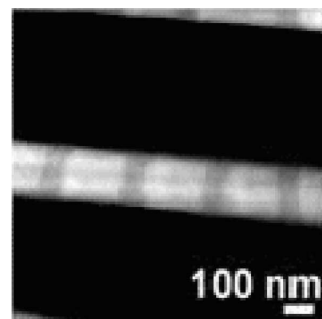
도면7



비교 예1

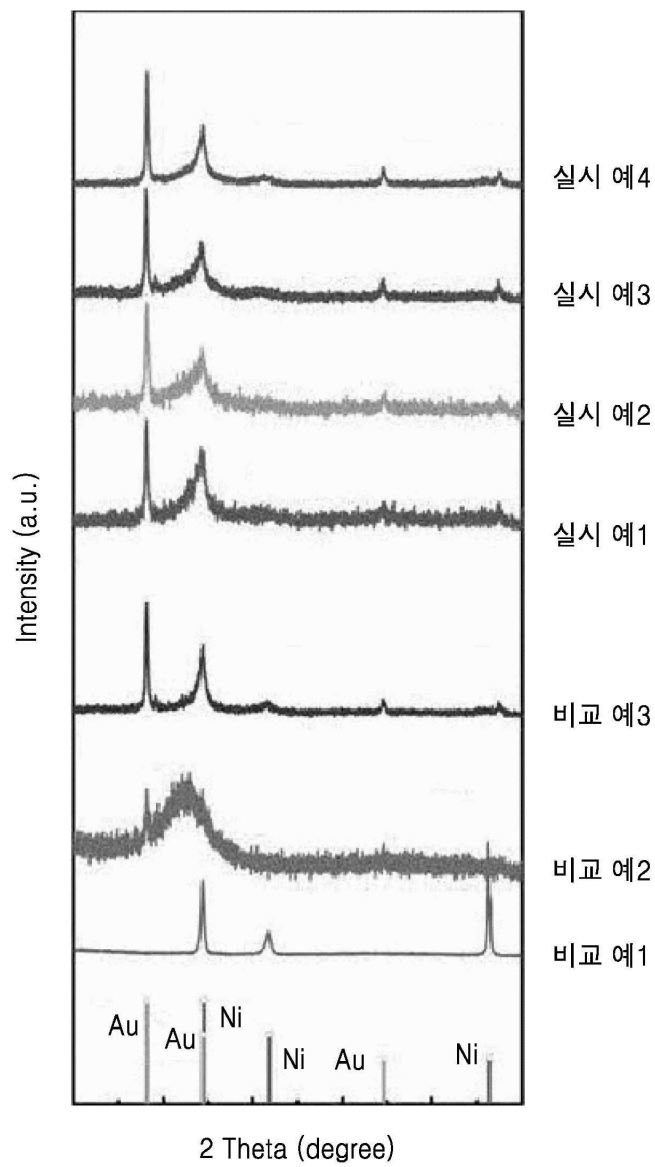


비교 예2

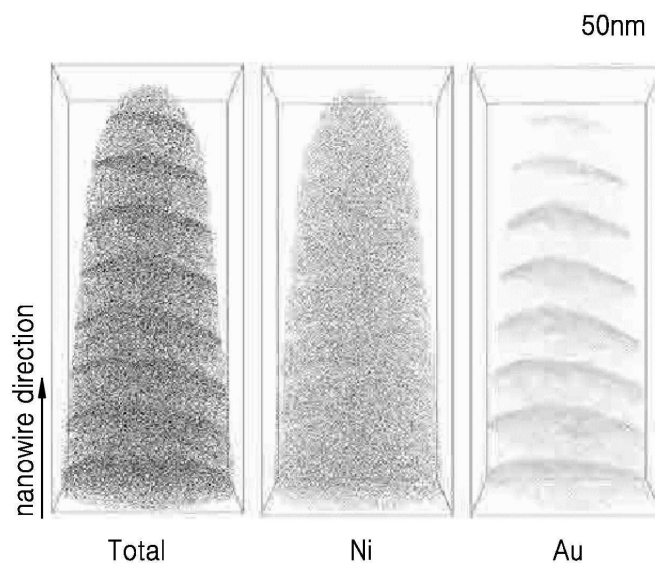


비교 예3

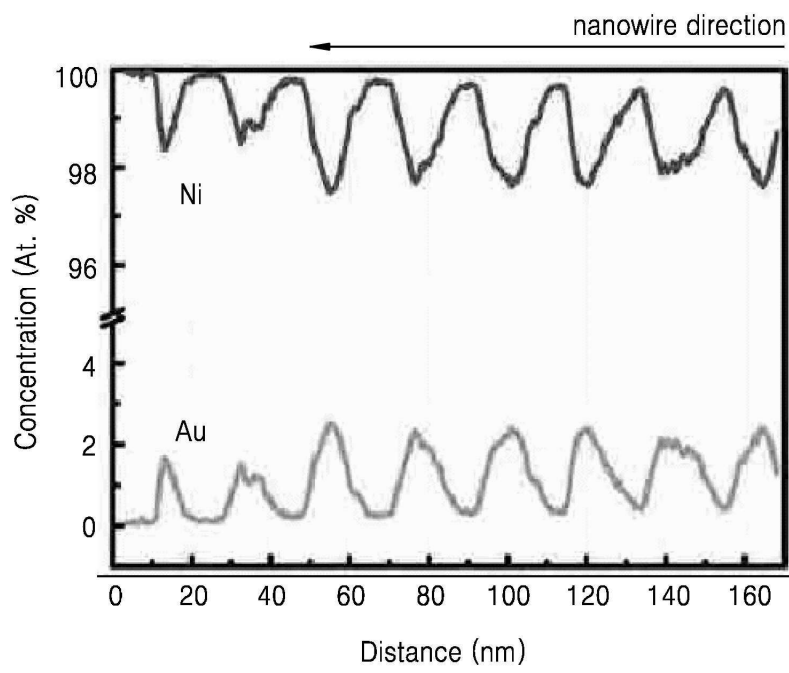
도면8



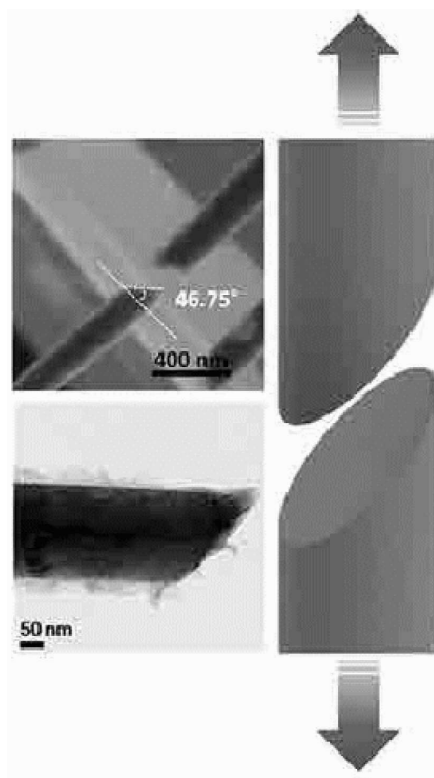
도면9a



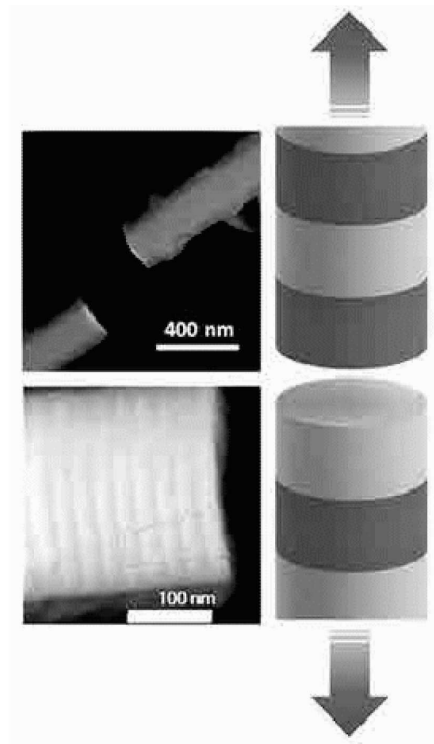
도면9b



도면10a



도면10b



도면11

