



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0103533

(43) 공개일자 2022년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 14/58 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 14/5846 (2013.01)

C23C 14/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0006270

(22) 출원일자 2021년01월15일

심사청구일자 2021년01월15일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

오승주

서울특별시 중구 청구로 64, 113동 104호(신당동, 청구 e편한세상)

안준혁

서울특별시 강남구 개포로 408, 501호 (개포동)

이우석

서울특별시 용산구 이촌로71길 10, 212동 603호(이촌동, 한가람아파트)

(74) 대리인

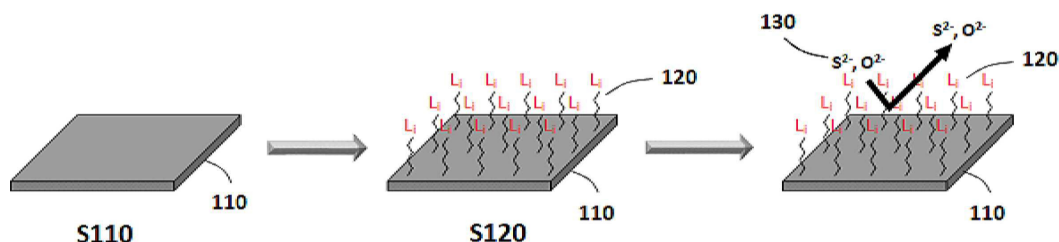
김연권

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막

(57) 요약

본 발명은 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막을 개시한다. 본 발명은 기판 상에 금속막을 증착하는 단계; 및 상기 금속막을 유무기 복합 리간드 용액을 사용하여 표면 처리하는 단계;를 포함하고, 상기 금속막은 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드로 표면 개질되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C23C 14/24 (2013.01)

C23C 2222/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104998
과제번호	2018M3D1A1059001
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	Small form-factor용 초고효율 적외선 흡수 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.01.16 ~ 2021.01.15

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 금속막을 증착하는 단계; 및

상기 금속막을 유무기 복합 리간드 용액을 사용하여 표면 처리하는 단계;

를 포함하고,

상기 금속막은 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드로 표면 개질되는 것을 특징으로 하는 금속막의 변색 방지 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유무기 복합 리간드는 입체 장애(steric hindrance)를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단하는 것을 특징으로 하는 금속막의 변색 방지 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유무기 복합 리간드는 상기 금속막과의 결합 에너지를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단하는 것을 특징으로 하는 금속막의 변색 방지 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 금속막과 상기 유무기 복합 리간드의 결합 에너지는 202.1 kJ/mol 내지 231.3 kJ/mol 인 것을 특징으로 하는 금속막의 변색 방지 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 외부 물질은 황화나트륨(Na_2S), 황화 가스, 암모니아 가스, 산소, 하이드록실 그룹의 용매 및 수분 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속막의 변색 방지 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속막은 열증착법에 의해 증착되는 것을 특징으로 하는 금속막의 변색 방지 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유무기 복합 리간드 용액은 상기 유무기 복합 리간드 및 극성 용매를 포함하고,

상기 극성 용매의 극성을 조절하여 상기 금속막과 상기 유무기 복합 리간드 사이의 결합 반응 시간을 조절하는 것을 특징으로 하는 금속막의 변색 방지 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유무기 복합 리간드는 MPTS((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속막의 변색 방지 방법.

청구항 9

기관 상에 형성되는 금속막; 및

상기 금속 표면에 형성된 유무기 복합 리간드;

를 포함하고,

상기 금속막은 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드로 표면 개질된 것을 특징으로 하는 변색 방지 처리된 금속막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유무기 복합 리간드는 입체 장애(steric hindrance)를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단하는 것을 특징으로 하는 변색 방지 처리된 금속막.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 유무기 복합 리간드는 상기 금속막과의 결합 에너지를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단하는 것을 특징으로 하는 변색 방지 처리된 금속막.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 금속막과 상기 유무기 복합 리간드의 결합 에너지는 202.1 kJ/mol 내지 231.3 kJ/mol 인 것을 특징으로 하는 변색 방지 처리된 금속막.

청구항 13

제10항 항에 있어서,

상기 외부 물질은 황화나트륨(Na_2S), 황화 가스, 암모니아 가스, 산소, 하이드록실 그룹의 용매 및 수분 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 변색 방지 처리된 금속막.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 유무기 복합 리간드는 MPTS((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)를 포함하는 것을 특징으로 하는 변색 방지 처리된 금속막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속막을 유무기 복합 리간드로 표면 처리하여 외부 물질과 결합되는 것을 차단함으로써 전기적 및 광학적 특성 변화를 방지할 수 있는 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로, 은 (Ag), 금 (Au), 또는 알루미늄 (Al)과 같은 금속은 광택도, 열전도도, 전기전도도가 우수한 성질을 가지고 있다. 그 중에서 특히 은(Ag)은 현존하는 소재 중 반사율이 가장 높은 소재로서 조명산업에서 고품질의 반사판 소재로 사용되고 있으며, 또 항균력이 뛰어나 각종 생활용품 및 건축자재의 항균소재로도 사용되기도 하고, 높은 전기전도도 특성 및 방열특성을 이용하여 전자회로의 핵심소재로 사용되기도 한다.

[0004] 그러나, 반사판 및 전극으로 사용되는 은 (Ag), 금 (Au), 또는 알루미늄 (Al)과 같은 금속은 황화 가스나 암모니아와 같은 가스에 의해 새로운 화합물을 형성하게 되어, 금속의 변색을 유도하고, 쉽게 전기적 특성을 변화시킴으로써 주후 응용 소자의 수명을 감소시켜 경제적 또는 환경적 문제를 야기시킨다.

[0005] 특히, 은(Ag)은 후처리 코팅산업에서 다른 금속에 비하여 난부착성 소재로 알려져 있고, 대기 중에 방치하면 자외선에 의해 황갈색 또는 흑갈색으로 변화하고, 대기중의 황 성분에 의해 황화은을 생성하여 황색 또는 흑색으로 변화하는 단점이 있다.

[0006] 이에, 은 및 금 도금의 변색방지 코팅제로서 고분자수지를 사용할 수 있으나, 코팅된 고분자수지가 쉽게 분해되어 장시간 사용이 곤란하다는 문제가 있다.

[0007] 따라서, 금속의 광학적 및 전기적 물성을 변화시키지 않는 동시에 황화 가스와 같은 물질과의 반응을 억제시키는 표면 개질 방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제2173930호, "은 변색 방지방법"
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제1299114호, "금속의 표면처리용 수용액 및 금속표면의 변색방지방법"
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제1281921호, "금속 변색 방지 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 실시예는 금속막을 유무기 복합 리간드로 표면 처리하여 화학적 패시베이션을 형성함으로써 금속막과 외부 물질이 결합되는 것을 차단하여 금속막의 전기적 및 광학적 특성 변화를 방지할 수 있는 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막을 제공하고자 한다.

[0011] 따라서, 본 발명의 실시예는 금속막의 변색이 방지되어 반사판 또는 전극으로써의 특성이 유지되어 전기적 및 광학적 특성의 지속력이 향상될 수 있는 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막을 제공하고자 한다.

[0012] 본 발명의 실시예는 금속막이 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드로 표면 개질되어 전기적 반발력 및 입체 장애를 유발하여 외부 물질이 금속막과 결합되는 것을 방지할 수 있는 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 기판 상에 금속막을 증착하는 단계; 및 상기 금속막을 유무기 복합 리간드 용액을 사용하여 표면 처리하는 단계;를 포함하고, 상기 금속막은 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드로 표면 개질된다.

[0015] 상기 유무기 복합 리간드는 입체 장애(steric hindrance)를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단할 수 있다.

[0016] 상기 유무기 복합 리간드는 상기 금속막과의 결합 에너지를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단할 수 있다.

[0017] 상기 금속막과 상기 유무기 복합 리간드의 결합 에너지는 202.1 kJ/mol 내지 231.3 kJ/mol 일 수 있다.

[0018] 상기 외부 물질은 황화나트륨(Na_2S), 황화 가스, 암모니아 가스, 산소, 하이드록실 그룹의 용매 및 수분 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 금속막은 열증착법에 의해 증착될 수 있다.

[0020] 상기 유무기 복합 리간드 용액은 상기 유무기 복합 리간드 및 극성 용매를 포함하고, 상기 극성 용매의 극성을 조절하여 상기 금속막과 상기 유무기 복합 리간드 사이의 결합 반응 시간을 조절할 수 있다.

[0021] 상기 유무기 복합 리간드는 MPTS((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)를 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막은 기판 상에 형성되는 금속막; 및 상기 금속 표면에 형성된 유무기 복합 리간드;를 포함하고, 상기 금속막은 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드로 표면 개질된다.

[0023] 상기 유무기 복합 리간드는 입체 장애(steric hindrance)를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단할 수 있다.

[0024] 상기 유무기 복합 리간드는 상기 금속막과의 결합 에너지를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단할 수 있다.

[0025] 상기 금속막과 상기 유무기 복합 리간드의 결합 에너지는 202.1 kJ/mol 내지 231.3 kJ/mol 일 수 있다.

[0026] 상기 외부 물질은 황화나트륨(Na_2S), 황화 가스, 암모니아 가스, 산소, 하이드록실 그룹의 용매 및 수분 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 유무기 복합 리간드는 MPTS((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)를 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속막을 유무기 복합 리간드로 표면 처리하여 화학적 패시베이션을 형성함으로써 금속막과 외부 물질이 결합되는 것을 차단하여 금속막의 전기적 및 광학적 특성 변화를 방지할 수 있는 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막을 제공할 수 있다.

[0030] 따라서, 본 발명의 실시예에 따르면, 금속막의 변색이 방지되어 반사판 또는 전극으로써의 특성이 유지되어 전기적 및 광학적 특성의 지속력이 향상될 수 있는 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막을 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속막이 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드로 표면 개질되어 전기적 반발력 및 입체 장애를 유발하여 외부 물질이 금속막과 결합되는 것을 방지할 수 있는 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법을 도시한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법을 통해 제조된 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막을 도시한 개략도이다.

도 3은 금속막의 변색 과정을 도시한 개략도이다.

도 4는 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 1에 따른 금속막의 전기적 특성을 도시한 이미지이다.

도 5는 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 2 및 3에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

도 6은 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 4 및 5에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

도 7은 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 6 및 7에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

도 8은 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 8 내지 10에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

도 9는 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 11에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

도 10은 비교예 1에 따른 금속막을 도시한 이미지이다.

도 11은 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 1(Na_2S)에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

도 12는 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법으로 변색 방지 처리된 금속막(리간드+ Na_2S)의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

도 13은 금속막, 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 1(Na_2S) 및 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법으로 변색 방지 처리된 금속막(리간드+ Na_2S)의 가시광 영역의 파장에 따른 박막의 반사율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0035] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0036] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0037] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0038] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0039] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발

달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

- [0040] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0041] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0042] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법을 도시한 개략도이다.
- [0045] 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 기판 상에 금속막(110)을 증착하는 단계(S110) 및 금속막(110)을 유무기 복합 리간드 용액을 사용하여 표면 처리하는 단계(S120)를 포함한다.
- [0046] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 금속막(110)을 유무기 복합 리간드(120)로 표면 처리하여 화학적 패시베이션(passivation)을 형성함으로써, 금속막(110)과 외부 물질(130)이 결합되는 것을 차단하여 금속막(110)의 전기적 및 광학적 특성 변화를 방지할 수 있다.
- [0047] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 금속막(110)의 변색이 방지되어 반사판 또는 전극으로써의 특성이 유지되어 전기적 및 광학적 특성이 장시간 지속력이 향상될 수 있다.
- [0048] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 금속막(110)의 변색 방지 방법은 기판 상에 금속막(110)을 증착하는 단계(S110)를 진행한다.
- [0049] 기판(미도시)으로 그 재질을 특별하게 한정하는 것은 아니나, 실리콘, 실리콘 산화물 웨이퍼, 유리, 석영, 플라스틱 또는 금속 호일(foil)과 같은 다양한 재질을 사용할 수 있다.
- [0050] 예를 들어, 플라스틱 기판으로는 PET(polyethylene terephthalate), PDMS (Polydimethylsiloxane), PMMA(Poly(methyl methacrylate)), PEN(polyethyleneterephthalate), PP(polypropylene), PC(polycarbonate), PI(polyamide), TAC(triacetyl cellulose) 및 PES(polyethersulfone) 중 적어도 하나를 포함하거나, 알루미늄 포일(aluminum foil) 및 스테인리스 스틸 포일(stainlesssteel foil) 중 어느 하나를 포함하는 플렉서블(flexible) 기판이 이용될 수 있다.
- [0051] 금속막(110)은 은(Ag), 금(Au), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 백금(Pt), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 리튬(Li) 및 마그네슘(Mg) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 금속막(110)은 은(Ag), 금(Au) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0052] 금속막(110)은 도금, 열증착(Thermal evaporation), 화학기상증착(CVD: Chemical Vapor Deposition), 원자층 증착(ALD: Atomic Layer Deposition), 펄스레이저증착법(PLD: Pulsed Laser Deposition), 전자빔증착(E-beam evaporation) 및 레이저분자빔증착(L-MBE: Laser Molecular Beam Epitaxy) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있다.
- [0053] 바람직하게는, 금속막(110)은 열증착법(thermal evaporation)에 의해 증착될 수 있다. 열증착법을 사용하는 경우, 기판을 챔버 내에 넣고, 금속 시료가 담긴 증발원의 온도를 높여 금속 증기를 형성함으로써, 소정 온도의 진공 상태에서 기판 상에 금속막(110)을 증착할 수 있다.

- [0054] 소스는 금, 은 또는 알루미늄과 같은 소스를 사용할 수 있다.
- [0055] 이 때, 챔버 내의 온도, 압력 또는 시료(즉 금속)의 공급 속도를 조절하여 증착 속도를 조절함으로써 금속막(110)의 두께를 조절할 수 있다. 금속막(110)의 두께는 50nm 내지 200nm일 수 있다.
- [0056] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 용액 방법이 아닌 열증착법을 이용하여 기판 상에 금속막(110)을 직접 증착함으로써 간단한 공정으로 금속막(110)을 형성할 수 있다.
- [0057] 금속막(110)은 수십 내지 수백 마이크로미터 두께로 형성될 수 있다.
- [0058] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 금속막(110)을 유무기 복합 리간드 용액을 사용하여 표면 처리하는 단계(S120)를 진행한다.
- [0059] 유무기 복합 리간드 용액은 유무기 복합 리간드(120) 및 극성 용매를 포함할 수 있다.
- [0060] 유무기 복합 리간드 용액 속에 존재하는 유무기 복합 리간드(120)는 싸이올 기(thiol group)를 포함하는 작용기 및 외부 물질(130)의 접근을 차단하기 위한 탄소 사슬(carbon chain; backbone)을 포함할 수 있다. 탄소 사슬은 3개 이상의 탄소를 포함할 수 있고, 외부 물질(130)과의 화학적 반응을 억제시키기 위해 가장자리에 메틸기(methyl기)를 포함할 수 있다.
- [0061] 바람직하게는, 유무기 복합 리간드(120)는 MPTS((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)를 포함할 수 있다.
- [0062] 또한, 유무기 복합 리간드 용액을 제조하기 위해서는 유무기 복합 리간드(120; 용질)를 극성 용매에 분산시키며, 극성 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로필알콜(IPA), 아세톤, 이소프로필알콜(IPA), n-부탄올, γ -부틸올락톤, N-메틸피롤리돈(NMP), 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘(DMI), 다이메틸포름아마이드(DMF) 및 물(H_2O) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0063] 유무기 복합 리간드 용액의 농도는 1v/v% 내지 5v/v% 일 수 있다.
- [0064] 만약, 유무기 복합 리간드 용액의 농도가 1v/v% 미만이면 표면 개질에 필요한 유무기 복합 리간드(120)의 밀도 또는 양이 부족하여 산화 및 황화 반응을 통해 금속막(110)이 변색되는 것을 방지하지 못하고, 전기 전도도를 유지할 수 없는 문제가 있다.
- [0065] 또한, 유무기 복합 리간드 용액의 농도가 5v/v%를 초과하면 너무 많은 양의 유무기 복합 리간드(120) 물질이 금속과 결합하게 됨에 따라 금속막(110)과 기판 사이의 커플링 에너지가 크게 감소하게 되고, 이러한 결합 에너지 저하는 기판과 금속막(110)의 사이의 거리를 멀어지게 하여 외부 자극에 의해 금속막(110)이 쉽게 분리되는 문제가 있다.
- [0066] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 금속막(110)의 물성을 변화시키지 않는 다른 배위 결합을 갖는 황 성분의 유무기 복합 리간드를 인위적으로 금속막(110)에 결합시킴으로써, 예기치 못한 화학 반응을 억제하여 응용 소자의 높은 지속력 및 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0067] 일반적으로, 은(Ag)과 같은 금속 물질의 경우, (100), (111) 면 등에서 결합력이 높기 때문에 표면 처리 시, 유무기 복합 리간드(120)는 해당 면((100), (111) 면 등)에는 잘 달라붙게 되어 원치 않는 황 및 산소와 같은 외부 물질(130)의 결합으로부터 금속막(110)을 보호할 수 있다.
- [0068] 하지만, 상대적으로 유무기 복합 리간드(120)와 결합이 약한 패싯(facet)은 유무기 복합 리간드(120)가 쉽게 떨어져 나감에 따라 다른 외부 물질(130)과의 결합을 통해 특성 및 물성이 변화될 수 있다.
- [0069] 따라서, 금속막(110)이 외부 물질(130)과 M_2S 와 같은 화합물(compound)을 형성하지 않는 동시에 높은 유무기 복합 리간드(120) 결합을 할 수 있는 싸이올 기(thiol group)의 리간드를 사용함으로써 외부 물질(130)과의 접촉(expose) 및 예기치 않은 화합물(compound)의 형성을 방지할 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 유무기 복합 리간드(110)의 종류에 따라 화학적 안정성이 조절될 수 있다.
- [0071] 보다 구체적으로, 화학적 안정성을 결정하는 요인으로서는 금속막(110)과 유무기 복합 리간드(120)가 결합하여 외부 물질(130)과의 접촉에도 불구하고 새로운 혼합물 및 화합물을 형성시키지 못하게 하는 작용기 관점(결합 에너지 관점) 및 작용기와는 크게 상관없이 외부 물질(130)의 접근을 방지하는 입체 장애적 관점이 있을 수 있다.
- [0072] 작용기 관점의 경우, 싸이올 기(thiol group)와 같이 금속과 높은 결합 에너지를 갖는 작용기를 포함하는 유무

기 복합 리간드(120)는 산소 및 수분과 같은 외부 물질(130)이 접근하여도 결합 에너지가 더 높기 때문에 금속막(110)과 외부 물질(130)이 결합되어 산화막 등을 형성하는 것을 방지할 수 있다.

- [0073] 입체 장애적 관점의 경우, 황화가스는 금속과의 결합력이 높아 금속과 결합하여 변색 및 전기 전도도의 저하를 야기할 수 있기 때문에, 이를 방지하기 위해 외부 물질(130)의 접근 자체를 차단함으로써 외부 물질(130)과의 반응을 억제시킬 수 있다. 이때, 입체 장애는 탄소 사슬(carbon chain)에서 탄소(carbon)의 수가 3개 이상일 때 이웃한 원자 및 분자간 발생하는 반발력을 이용할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 극성 용매의 극성을 조절하여 금속막(110)과 유무기 복합 리간드(120) 사이의 결합 반응 시간을 조절할 수 있다.
- [0075] 보다 구체적으로, 유무기 복합 리간드(120)는 극성 용매의 극성에 따라 "치환 정도"인 치환도가 달라질 수 있다. 치환도는 유무기 복합 리간드(120) 용질을 용해시켜 금속에 접근하도록 도움을 주거나, 용매가 극성 용매에 직접 산화/환원 반응과 같은 화학적 반응을 통해 표면 개질이 되도록 환경을 만들어줄 수 있다.
- [0076] 이 때, 극성 용매의 극성이 클수록 유무기 복합 리간드(120)의 표면 개질 정도가 좋으며, 극성 용매의 극성이 작을수록 표면 개질에 대한 능력이 좋지 않기 때문에, 금속막(110)과 유무기 복합 리간드(120) 사이의 결합 반응 시간이 조절될 수 있다.
- [0077] 그러나, 물(H_2O)과 같이 극성이 매우 큰 용매는 특정 물질에 접근하는데 있어 제약이 발생할 수 있으므로 반드시 극성이 높다고 표면 개질에 적합하다고 할 수는 없다.
- [0078] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 극성 용매의 극성을 조절하여 극성 용매와의 접촉 최소화 또는 보다 정밀한 표면 개질도 조절할 수 있다.
- [0079] 예를 들어, A라는 유무기 복합 리간드(120)를 M이라는 금속막에 처리할 때, 금속 M은 특정 용매 B와 접촉됨에 따라 쉽게 산화되어 부식 및 변성이 발생한다면, 이를 최소화하기 위해 B가 아닌 다른 용매를 사용하거나, B의 접촉 시간을 감소시켜 금속막(110)의 변성을 최소화할 수 있다.
- [0080] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 극성 용매의 종류에 따라 화학적 안정성이 조절될 수 있고, 각 극성 용매에 따라 화학적 반응성이 달라지기 때문에 금속막(110)에 부착되는 유무기 복합 리간드(120)의 개수, 밀도 및 시간 중 적어도 어느 하나가 조절될 수 있다.
- [0081] 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법의 표면처리는 스핀코팅(spin coating), 침지법, 스프레이 코팅(spray coating), 마이크로 그라비아 코팅(Microgravure coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 플렉소 코팅(Flexo coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating) 및 립 코팅(lip coating) 중 어느 하나의 방법으로 진행될 수 있고, 바람직하게는 스핀 코팅 또는 침지법으로 진행될 수 있다.
- [0082] 침지법은 금속막(110)이 형성된 기판을 유무기 복합 리간드 용액에 침지(dipping)시켜 진행될 수 있고, 침지 시간은 1분 내지 10분 일 수 있다.
- [0083] 침지 시간이 1분 미만이면 표면개질이 충분히 일어나지 않는 문제가 있고, 침지 시간이 10분을 초과하면 유무기 복합 리간드(120)와 금속막(110)의 결합이 매우 증가되기 때문에 기판과 금속막(110) 사이의 결합력이 감소되어 박막으로서의 기능이 손실되는 문제가 있다.
- [0084] 스핀 코팅은 유무기 복합 리간드 용액을 일정량 떨어뜨리고 금속막(110)이 형성된 기판을 고속으로 회전시켜서 유무기 복합 리간드 용액에 가해지는 원심력으로 코팅하는 방법으로, 분당회전속도(rpm)에 따라 유무기 복합 리간드 용액의 코팅 두께를 조절할 수 있고, 대면적 코팅에 매우 유리하다.
- [0085] 바람직하게는, 금속막(110)은 금속막(110)의 크기가 작다면 침지법으로 표면 처리될 수 있고, 금속막(110)의 크기가 크다면 스핀 코팅을 이용하여 표면 처리될 수 있다.
- [0086] 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 금속막(110)이 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드(120)로 표면 개질될 수 있다.
- [0087] 금속막(110)에 결합되는 유무기 복합 리간드(120)의 결합은 화학적 결합을 통한 화합물 형성 결합과는 상이하다.
- [0088] 예를 들어, 금속 결합 또는 이온 결합 등의 결합은 새로운 상의 형성을 통해 안정화가 되는 방향으로 결합이 진행되지만, 유무기 복합 리간드(120) 결합의 경우, 부분적 전하(partially charge) 및 전자 주개(donor) 혹은 받

개(acceptor)로서 역할을 달리한 각각의 물질(금속막(110)의 구성성분 또는/및 유무기 복합 리간드(120)의 구성 성분)이 전자를 채워주거나 채워짐으로써, 분자 오비탈(molecular orbital)(MO theory)이 안정화되어 결합될 수 있다.

- [0089] 즉, 금속막(110)에 결합되는 유무기 복합 리간드(120)의 결합은 새로운 화합물(염)을 형성하지 않고, 각각의 물질(금속막(110)의 구성성분 또는/및 유무기 복합 리간드(120)의 구성 성분)이 공존하는 동시에 안정화를 유도하는 방향의 커플링 효과에 의해 결합될 수 있다.
- [0090] 유무기 복합 리간드(120)는 전기적 반발력을 이용하여 금속막(110)과 외부 물질(130)과의 결합을 차단할 수 있다.
- [0091] 전기적 반발력은 유무기 복합 리간드(120)가 갖고 있는 전하(charge)(혹은 부분 전하(partial charge)) 등으로 인해 외부 물질(130)과 전기적 반발력이 발생하여 외부 물질(130)이 금속막(110)으로 접근하기 힘들게 하여 결합을 차단시킬 수 있다.
- [0092] 또한, 유무기 복합 리간드(120)는 입체 장애(steric hindrance)를 이용하여 금속막(110)과 외부 물질(130)과의 결합을 차단할 수 있다.
- [0093] 입체 장애는 유무기 복합 리간드(120)가 물리적으로 외부 물질(130)이 금속막(110) 접근하기 힘들게 하여 결합을 차단시킬 수 있다.
- [0094] 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 유무기 복합 리간드 용액을 이용하여 금속막(110)을 표면 처리함으로써, 금속막(110)의 표면에 유무기 복합 리간드가 입체 구조물을 형성하고, 이러한 유무기 복합 리간드(120)가 외부 물질(130)과 전기적 반발력을 발생시키거나, 입체장애(steric hindrance)가 발생시켜 금속막(110)에 외부 물질(130)이 결합되는 것을 차단하여 변색을 방지할 수 있다.
- [0095] 유무기 복합 리간드(120)는 전기적 반발력 또는 입체 장애를 발생시키거나, 전기적 반발력 및 입체 장애를 모두 발생시킬 수 있다.
- [0096] 외부 물질(130)은 황화나트륨(Na_2S), 황화 가스, 암모니아 가스, 산소, 하이드록실 그룹의 용매 및 수분 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0097] 유무기 복합 리간드(120)는 금속막(110)과의 결합 에너지를 이용하여 금속막(110)과 외부 물질(130)과의 결합을 차단할 수 있다.
- [0098] 예를 들어, 싸이올 기(Thiol group, $-\text{SH}$) 및 아민 기(Amine group, $-\text{NH}_2$)는 금속과 높은 결합 에너지를 갖고, 싸이올 기는 아민 기 보다 금속과 더 높은 결합 에너지를 가질 수 있다($\text{M-Amine} < \text{M-thiol}$). 또한, 싸이올 기와 금속의 결합 에너지(M-Amine)는 황 또는 산소와 금속의 결합 에너지(M-S , M-O)의 결합 에너지보다 크다.
- [0099] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법에서 사용되는 유무기 복합 리간드는 싸이올기를 포함하고 있으므로, 금속막(110)과 유무기 복합 리간드(120)의 결합 에너지는 금속막(110)과 외부 물질(130)의 결합 에너지보다 크기 때문에 외부 물질(130)이 금속막(110)과 결합되지 못하므로, 금속막(110)이 변색되지 않아 전기적 및 광학적 특성이 변화되지 않는다.
- [0100] 즉, 표면 개질을 통해 안정화된 금속막(110)은 이보다 더 높은 결합 에너지를 갖는 물질과의 결합을 통해 낮아지는 깁스 에너지(Gibbs' energy) 또는 포텐셜 에너지(potential energy)가 아닌 이상 다른 물질과의 반응이 거의 발생하지 않기 때문에, 외부 물질(130)이 금속막(110)과 결합되지 못하므로, 금속막(110)의 전기적 및 광학적 특성이 변화되지 않는다.
- [0101] 금속막(110)과 유무기 복합 리간드(120)의 결합 에너지는 202.1 kJ/mol 내지 231.3 kJ/mol일 수 있고, 결합 에너지가 202.1 kJ/mol 미만이면 결합 에너지가 낮아 패시베이션 효과를 나타내지 못하는 문제가 있고, 231.3 kJ/mol 를 초과하면 결합 에너지가 매우 높아 기판과 금속막(110) 사이의 결합력을 약화시켜 금속막(110)이 분리되는 문제가 있다.
- [0102] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 유무기 복합 리간드의 높은 결합 에너지뿐만 아니라 높은 입체 장애를 이용하여 외부 물질(130)과의 접촉을 감소시켜 새로운 화합물 형성 없이 금속막(110)의 전기적 및 광학적 물성의 변화를 방지할 수 있다
- [0103] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 금속막(110)을 유무기 복합 리간드 용액을

사용하여 표면 처리하는 단계(S120)를 진행한 다음, 유무기 복합 리간드 용액으로 표면 처리된 금속막(110)을 건조시키는 단계(S130)을 진행할 수 있다.

- [0104] 유무기 복합 리간드 용액으로 표면 처리된 금속막(110)을 건조시키는 단계(S130)는 상온 및 대기압 하에서, 금속막(110)에 표면 처리된 유무기 복합 리간드 용액을 말리거나, 질소건으로 남은 극성 용매를 순간적으로 날려 건조시킬 수 있다.
- [0105] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 표면 처리 단계(S120) 및 건조 단계(S130)이 1 분 내지 2 분의 단시간에 진행될 수 있어, 공정 시간을 단축시킬 수 있다.
- [0106] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 용액 공정을 통해 상온 및 대기압(~ 25℃ 및 1 atm)에서 금속막(110)을 표면 개질시킬 수 있어, 폴리머 기반의 기판 상에 형성된 금속막(110)에도 활용이 가능하다.
- [0107] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 용액 공정으로 금속막(110)의 표면을 개질시키기 때문에, 금속막(110)의 크기에 상관없이 대면적으로 표면 개질시킬 수 있다.
- [0108] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 공정 비용을 감소시키는 동시에 높은 기판 활용성을 가질 수 있다.
- [0110] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법을 통해 제조된 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막을 도시한 개략도이다.
- [0111] 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막은 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법을 통해 제조되는 것으로, 동일한 구성 요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0112] 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막은 기판 상에 형성되는 금속막(110) 및 금속막 표면에 형성된 유무기 복합 리간드(120)를 포함한다.
- [0113] 이때, 유무기 복합 리간드(120)는 금속막(110) 상에 화합물을 형성하지 않고, 커플링 효과에 의해 결합될 수 있다.
- [0114] 따라서, 전극 및 반사판으로 주로 이용되는 금속 물질의 경우, 황과 같은 물질과 반응하여 새로운 화합물을 표면에서 발생시키면서 전기적 및 광학적 특성 등이 쉽게 변화되어 초기 성능이 변질되거나 저하되는 문제가 있으나, 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막은 인위적으로 다른 배위 결합을 갖는 황 성분의 리간드를 금속막(110)에 표면 처리함으로써, 예기치 못한 화학 반응을 억제시킬 수 있다.
- [0115] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막은 유무기 복합 리간드(120)로 표면 처리됨으로써 금속막(110) 표면에 화학적 패시베이션(passivation)이 형성되어 입체장애 및 결합 에너지에 의해 금속막(110)과 외부 물질(130)이 결합되는 것을 차단하여 금속막(110)의 전기적 및 광학적 특성 변화를 방지할 수 있다.
- [0116] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막은 유무기 복합 리간드(120)에 의해 물질의 안정성 및 응용 소자로서의 지속성이 증가되어 활용성을 효과적으로 증대시킬 수 있다.
- [0118] 실험예1: 박막 제조
- [0119] [비교예 1]: 금속막
- [0120] Si 기판 위에 Ag 소스(source)를 이용한 열증착법 (thermal evaporation)을 통해, 은 금속막을 형성하였다.
- [0122] [비교예 2]: SCN 리간드 처리
- [0123] 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올과 같은 극성 용매 20 mL에 싸이오시아나염(Thiocyanate, SCN) 용액을 5 v/v% (1 mL)의 농도로 분산시켜 싸이오시아나염(Thiocyanate, SCN) 리간드 용액을 제조하였다. 제조한 싸이오시아나염(Thiocyanate, SCN) 리간드 용액에 금속막을 용액 속에 직접 담가 약 1분간 상온 및 대기압에서 표면처리 하였다. 이후 질소건을 이용하여 남은 용액을 털어내주어 건조시켰다.

- [0125] [비교예 3]: EDT 리간드 처리
- [0126] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 에탄디싸이올(Ethanedithiol, EDT)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [0128] [비교예 4]: APTES 리간드 처리
- [0129] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-Aminopropyl)triethoxysilane, APTES)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [0131] [비교예 5]: NaBH₄ 리간드 처리
- [0132] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 소듐 보로하이드라이드(Sodium borohydride, NaBH₄)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [0134] [비교예 6]: HMDS 리간드 처리
- [0135] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 헥사메틸디실라젠(Hexamethyldisilazane, HMDS)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [0137] [비교예 7]: N₂H₂ 리간드 처리
- [0138] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 디아진(Diazene, N₂H₂)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [0140] [비교예 8]: PMMA 리간드 처리
- [0141] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 폴리(메틸메타크릴레이트)(Poly(methyl methacrylate), PMMA)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [0143] [비교예 9]: PVP 리간드 처리
- [0144] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [0146] [비교예 10]: PVDF 리간드 처리
- [0147] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [0149] [비교예 11]: AlO_x 리간드 처리
- [0150] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 알루미늄 산화물(Aluminum oxide, AlO_x)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.

[0152] [실시예 1]: MPTS 리간드 처리

[0153] 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올과 같은 극성 용매 20 mL에 MPTS 용액을 5 v/v% (1 mL)의 농도로 분산시켜 MPTS 리간드 용액을 제조하였다. 제조한 MPTS 리간드 용액에 금속막을 용액 속에 직접 담가 약 1분간 상온 및 대기압에서 표면처리 하였다. 이후 질소건을 이용하여 남은 용액을 털어내주어 건조시켰다.

[0155] 실험예 2: 황화 용액(Na_2S) 처리

[0156] 비교예 1 내지 11 또는 실시예 1에 의해 제조된 박막을 황화 용액(Na_2S)에서 10분 이상 담지한 다음, 광학적 및 전기적 특성을 측정하였다.

[0158] 도 3은 금속막의 변색 과정을 도시한 개략도이고, 도 4는 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 1에 따른 금속막의 전기적 특성을 도시한 이미지이다.

[0159] 도 3을 참조하면, 은(Ag), 금(Au) 또는 알루미늄(Al)과 같은 전도성 금속이 얇게 박막으로 형성된 금속막은 전극뿐만 아니라 반사판으로도 사용될 수 있으나, 금속막(M)은 황화 물질이나 산화에 취약한 특성을 갖고 있다.

[0160] 따라서, 금속막(M)이 소재 공정 및 대기 중의 가스인 외부 물질(O^{2-} , S^{2-})에 노출되게 되면, 금속막(M)과 외부 물질이 반응하여 금속 황화물(M_2S) 또는 금속 산화물(MxOy)과 같은 화합물이 형성되어 쉽게 변성될 수 있다.

[0161] 따라서, 도 4에서와 같이, 금속막이 외부 물질인 소듐 설파이드(Na_2S)에 노출되면 금속막의 저항이 증가되어 전기적 특성 및 광학적 특성이 열화되는 문제가 있다.

[0163] 도 5는 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 2 및 3에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이고, 도 6은 비교예 4 및 5에 따른 금속막, 도 7은 비교예 6 및 7에 따른 금속막, 도 8은 비교예 8 내지 10에 따른 금속막, 도 9는 비교예 11에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

[0164] 표 1은 비교예 2 내지 7에 따른 금속막의 전기적 특성을 도시한 표이다.

[0165] [표 1]

전기적 물성						
저항 (Ω)	비교예 2 (SCN)	비교예 3 (EDT)	비교예 4 (APTES)	비교예 5 (NaBH_4)	비교예 6 (HMDS)	비교예 7 (N_2H_4)
Na_2S 처리 전	1.87	1.84	1.88	1.84	1.77	2.01
Na_2S 처리 후	1.97	1.87	1.82	2.06	1.78	1.88

[0166]

[0167] 도 5 내지 9 및 표 1을 참조하면, 비교예 2 내지 7에 사용된 리간드 물질은 금속막의 전기적 특성(전기 전도도)을 변화시키는 것을 알 수 있다.

[0168] 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법에 사용되는 유무기 복합 리간드인 MPTS와 같은 작용기인 싸이올기(-SH)를 포함하는 APTES 및 EDT의 경우, 전기적 특성은 크게 변화되지는 않으나, 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의해 금속막이 변색되어 광학적 특성이 변화되는 것을 알 수 있다.

[0169] 또한, 비교예 8 내지 10에 사용되는 PMMA, PVP 및 PVDF와 같은 고분자 물질(유기 물질) 및 비교예 11에 사용되는 AlOx 와 같은 무기 물질도 소듐 설파이드(Na_2S)로부터 금속막을 보호하지 못해 전기적 및 광학적 특성이 변화되는 것을 알 수 있다.

[0171] 도 10은 비교예 1에 따른 금속막을 도시한 이미지이고, 도 11은 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 1(Na_2S)에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이며, 도 12는 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법으로 변색 방지 처리된 금속막(리간드+ Na_2S)의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

[0172] 도 13은 금속막, 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 1(금속막+ Na_2S) 및 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법으로 변색 방지 처리된 금속막(MPTS+ Na_2S)의 가시광 영역의 파장에 따른 박막의 반사율을 도시한 그래프이다.

[0173] 도 10 내지 도 12를 참조하면, 표면처리 없이 황화 물질에 담가 소듐 설파이드(Na_2S) 처리를 진행한 비교예 1(Na_2S)에 따른 금속막은 변색이 발생하여 반사율이 30% 이상 저하됨으로써 광학적 특성이 열화되나, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법으로 변색 방지 처리된 금속막(MPTS+ Na_2S)은 소듐 설파이드(Na_2S) 처리되기 전의 금속막(비교예1)과 거의 차이를 나타내지 않는 것(약 1% 이내)을 알 수 있다.

[0174] 또한, 표 2는 비교예 2 내지 7에 따른 금속막의 전기적 특성을 도시한 표이다.

[0175] [표 2]

전기적 물성	Na_2S 처리 전 저항(Ω)	Na_2S 처리 후 저항(Ω)
금속막+ Na_2S	1.88	3.25
MPTS+ Na_2S	1.92	1.94

[0176]

[0177] 표 2를 참조하면, 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 1(Na_2S)의 금속막은 저항이 약 1.7배 증가되어 전기 전도도가 감소되나, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법으로 변색 방지 처리된 금속막(MPTS+ Na_2S)은 소듐 설파이드(Na_2S) 처리가 진행되어도 거의 저항이 거의 변화되지 않는 것(약 1% 이내)을 알 수 있다.

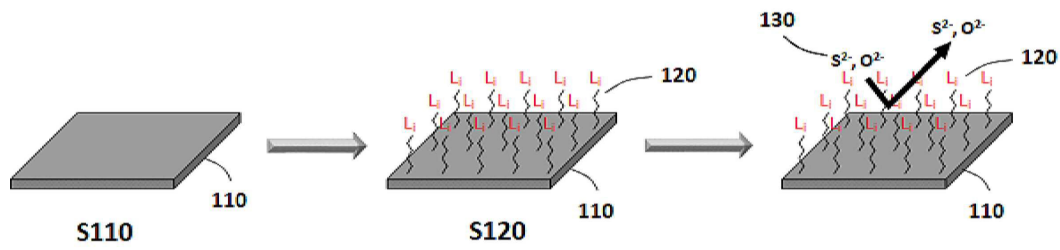
[0179] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

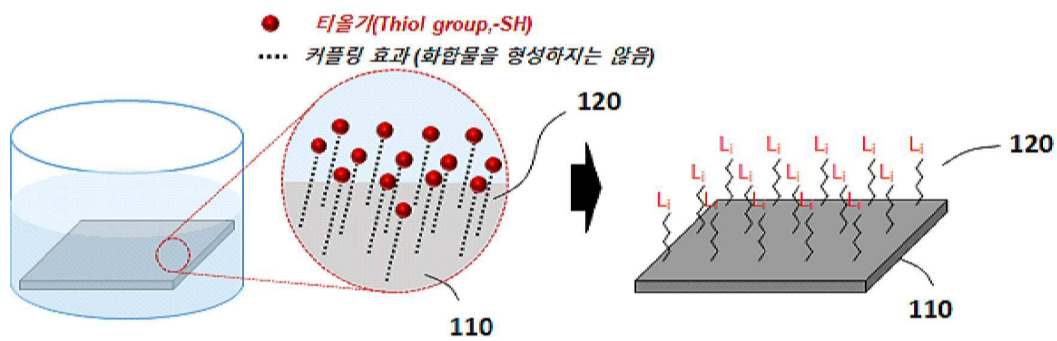
[0181] 110: 금속막
120: 유무기 복합 리간드
130: 외부 물질

도면

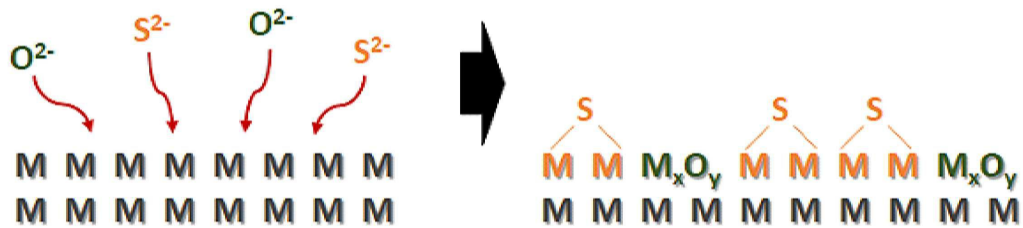
도면1



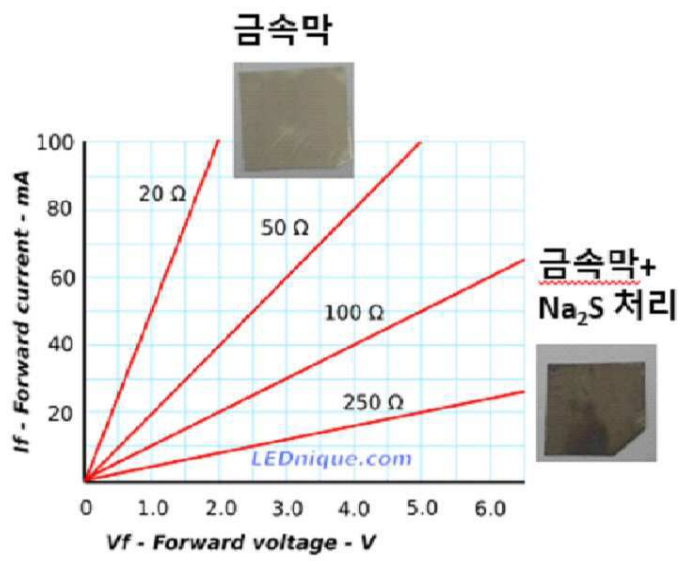
도면2



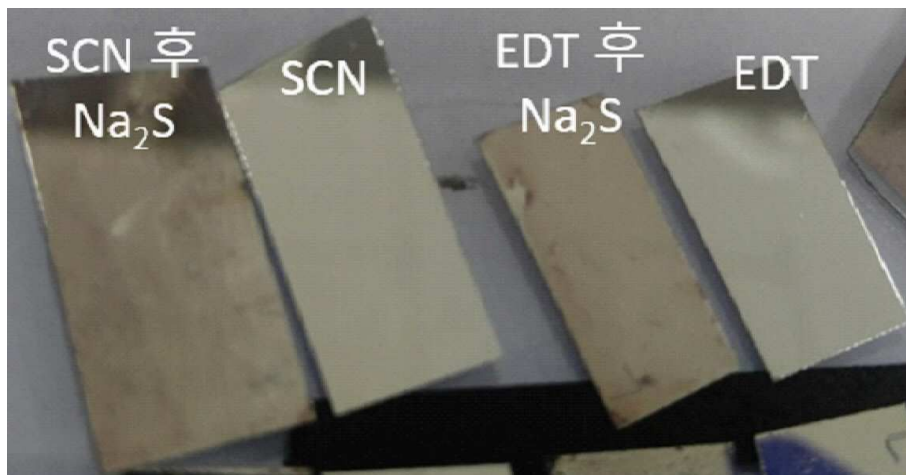
도면3



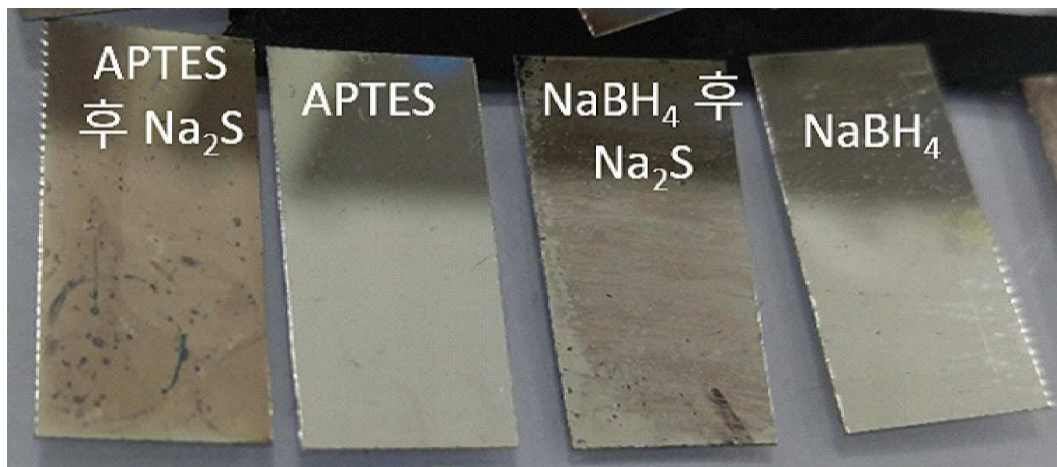
도면4



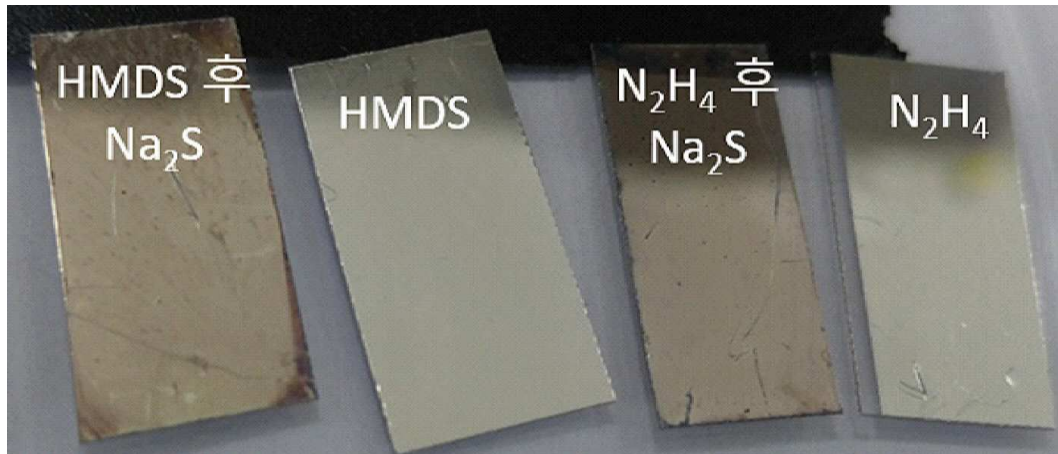
도면5



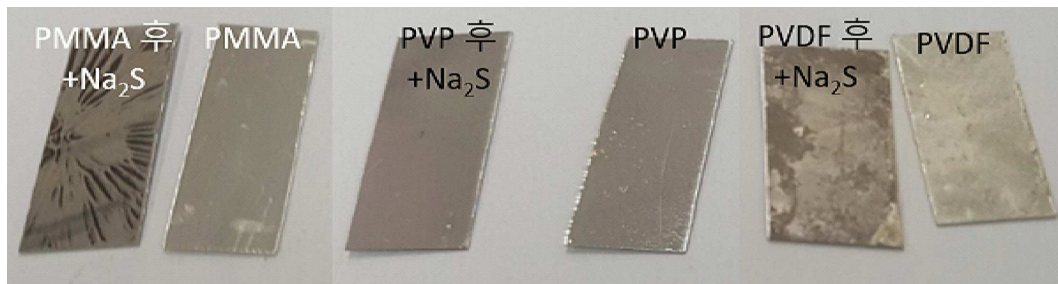
도면6



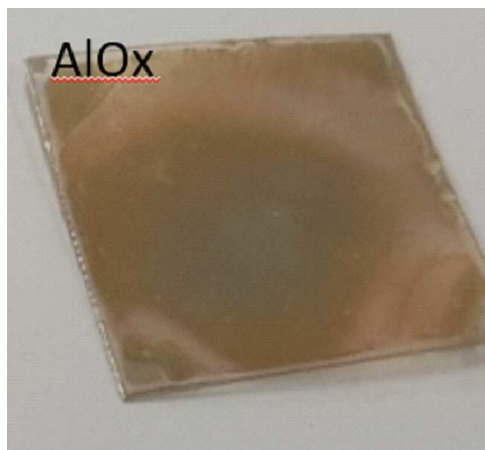
도면7



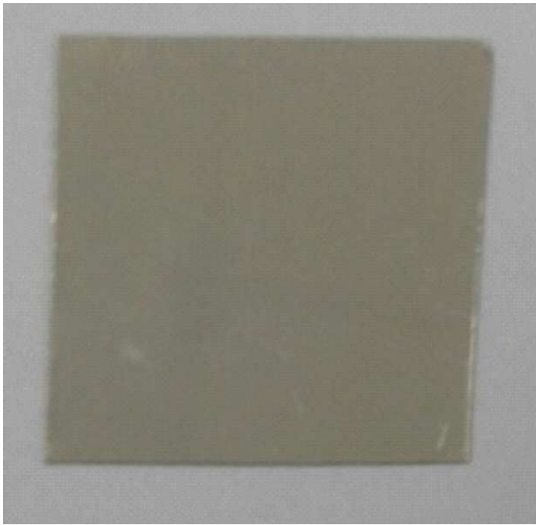
도면8



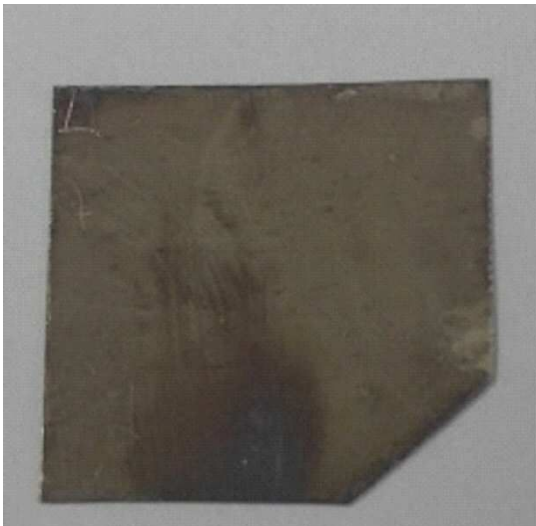
도면9



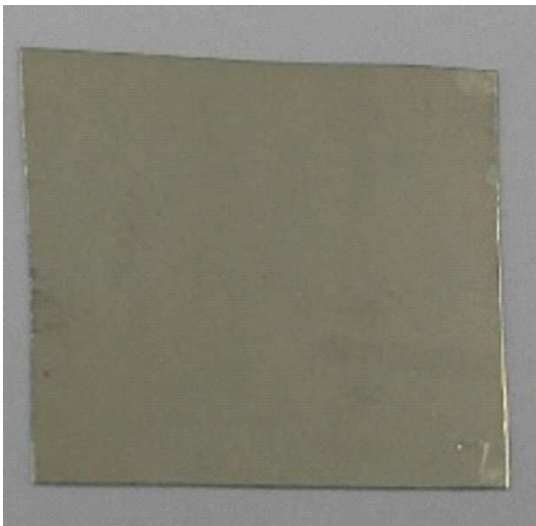
도면10



도면11



도면12



도면13

