

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2022/154553 A1

2022 년 7 월 21 일 (21.07.2022)

WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C23C 14/58 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/14 (2006.01)

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/000701

(22) 국제출원일:

2022 년 1 월 14 일 (14.01.2022)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0006270 2021 년 1 월 15 일 (15.01.2021) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

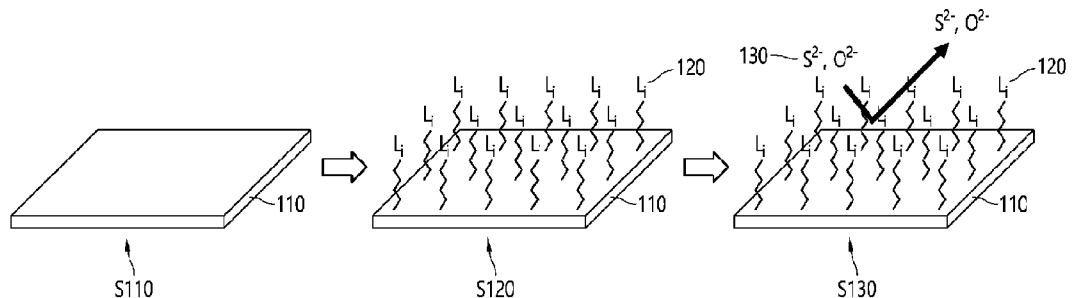
(72) 발명자: 오승주 (OH, Soong Ju); 04587 서울시 중구 청구로 64, 113동 104호, Seoul (KR). 안준혁 (AHN, Jun Hyuk); 06324 서울시 강남구 개포로 408, 501호, Seoul (KR). 이우석 (LEE, Woo Seok); 04422 서울시 용산구 이촌로71길 10, 212동 603호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김연권 (KIM, Youn Gwon); 05836 서울시 송파구 법원로 127 문정대명벨리온 15층 1501호 및 1502호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD FOR PREVENTING DISCOLORATION OF METAL FILM, AND METAL FILM OF WHICH DISCOLORATION IS PREVENTED THEREBY

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



(57) Abstract: Disclosed are a method for preventing discoloration of a metal film, and a metal film of which discoloration is prevented thereby. The present invention comprises the steps of depositing a metal film on a substrate, and treating the surface of the metal film by using an organic-inorganic composite ligand solution, wherein the surface of the metal film is modified with an organic-inorganic composite ligand by means of a coupling effect.

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



WO 2022/154553 A1

명세서

발명의 명칭: 금속막의 변색 방지 방법 및 이를 통하여 변색 방지 처리된 금속막

기술분야

- [1] 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.

배경기술

- [2] 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.
- [3] 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 추후 응용 소자의 수명을 감소시켜 경제적 또는 환경적 문제를 야기시킨다.
- [4] 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.
- [5] 이에, 은 및 금 도금의 변색방지 코팅제로서 고분자수지를 사용할 수 있으나, 코팅된 고분자수지가 쉽게 분해되어 장시간 사용이 곤란하다는 문제가 있다.
- [6] 따라서, 금속의 광학적 및 전기적 물성을 변화시키지 않는 동시에 황화 가스와 같은 물질과의 반응을 억제시키는 표면 개질 방법이 요구되고 있다.
- [7] [선행기술문헌]
- [8] [특허문헌]
- [9] 대한민국 등록특허 제2173930호, "은 변색 방지방법"
- [10] 대한민국 등록특허 제1299114호, "금속의 표면처리용 수용액 및 금속표면의 변색방지방법"
- [11] 대한민국 등록특허 제1281921호, "금속 변색 방지 방법"

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- 과제 해결 수단**
- [15] 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.
- [16] 상기 유무기 복합 리간드는 입체 장애(steric hindrance)를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단할 수 있다.
- [17] 상기 유무기 복합 리간드는 상기 금속막과의 결합 에너지를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단할 수 있다.
- [18] 상기 금속막과 상기 유무기 복합 리간드의 결합 에너지는 202.1 kJ/mol 내지 231.3 kJ/mol 일 수 있다.
- [19] 상기 외부 물질은 황화나트륨(Na_2S), 황화 가스, 암모니아 가스, 산소, 하이드록실 그룹의 용매 및 수분 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [20] 상기 금속막은 열증착법에 의해 증착될 수 있다.
- [21] 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.
- [22] 상기 유무기 복합 리간드는 MPTS((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)를 포함할 수 있다.
- [23] 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.
- [24] 상기 유무기 복합 리간드는 입체 장애(steric hindrance)를 이용하여 상기 금속막과 외부 물질과의 결합을 차단할 수 있다.
- [25] 상기 유무기 복합 리간드는 상기 금속막과의 결합 에너지를 이용하여 상기

금속막과 외부 물질과의 결합을 차단할 수 있다.

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

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

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

발명의 효과

[29] 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.

[30] 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.

[31] 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

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

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

[34] 도 3은 금속막의 변색 과정을 도시한 개략도이다.

[35] 도 4는 소듐 설��파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 1에 따른 금속막의 전기적 특성을 도시한 이미지이다.

[36] 도 5는 소듐 설��파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 2 및 3에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

[37] 도 6은 소듐 설��파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 4 및 5에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

[38] 도 7은 소듐 설��파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 6 및 7에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

[39] 도 8은 소듐 설��파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 8 내지 10에 따른 금속막의 변색 특성을 도시한 이미지이다.

[40] 도 9는 소듐 설��파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 11에 따른 금속막의 변색

특성을 도시한 이미지이다.

[41] 도 10은 비교예 1에 따른 금속막을 도시한 이미지이다.

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

[43] 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.

[44] 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.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[45] 실험예 1: 박막 제조

[46] [비교예 1]: 금속막

[47] Si 기판 위에 Ag 소스(source)를 이용한 열증착법 (thermal evaporation)을 통해, 은 금속막을 형성하였다.

[48] [비교예 2]: SCN 리간드 처리

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

[50] [비교예 3]: EDT 리간드 처리

[51] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 에탄디싸이올(Ethanedithiol, EDT)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.

[52] [비교예 4]: APTES 리간드 처리

[53] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-Aminopropyl)triethoxysilane, APTES)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.

[54] [비교예 5]: NaBH_4 리간드 처리

[55] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 소듐 보로하이드라이드(Sodium borohydride, NaBH_4)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.

[56] [비교예 6]: HMDS 리간드 처리

[57] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 헥사메틸디실라젠(Hexamethyldisilazane, HMDS)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.

- [58] [비교예 7]: N_2H_2 리간드 처리
- [59] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 디아진(Diazene, N_2H_2)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [60] [비교예 8]: PMMA 리간드 처리
- [61] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 폴리(메틸메타크릴레이트)(Poly(methyl methacrylate), PMMA)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [62] [비교예 9]: PVP 리간드 처리
- [63] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [64] [비교예 10]: PVDF 리간드 처리
- [65] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 폴리비닐리딘 플로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [66] [비교예 11]: AlO_x 리간드 처리
- [67] 싸이오시안산염(Thiocyanate, SCN) 대신 알루미늄 산화물(Aluminum oxide, AlO_x)을 사용한 것을 제외하면 [비교예 2]와 동일하게 제조되었다.
- [68] [실시예 1]: MPTS 리간드 처리
- [69] 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.
- [70] 실험예 2: 황화 용액(Na_2S) 처리
- [71] 비교예 1 내지 11 또는 실시예 1에 의해 제조된 박막을 황화 용액(Na_2S)에서 10분 이상 담지한 다음, 광학적 및 전기적 특성을 측정하였다.
- [72] 도 3은 금속막의 변색 과정을 도시한 개략도이고, 도 4는 소듐 설파이드(Na_2S) 처리에 의한 비교예 1에 따른 금속막의 전기적 특성을 도시한 이미지이다.
- [73] 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.
- [74] 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(M_xO_y)과 같은 화합물이 형성되어 쉽게 변성될 수 있다.
- [75] 따라서, 도 4에서와 같이, 금속막이 외부 물질인 소듐 설파이드(Na_2S)에 노출되면 금속막의 저항이 증가되어 전기적 특성 및 광학적 특성이 열화되는 문제가 있다.
- [76] 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.

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

[78] [표 1]

[79]

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

[80] 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.

[81] 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.

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

[83] 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.

[84] 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.

[85] 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+Na₂S)은 소듐 설파이드(Na₂S) 처리되기 전의 금속막(비교예1)과 거의 차이를 나타내지 않는 것(약 1% 이내)을 알 수 있다.

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

[87] [표 2]

[88]

전기적 물성	Na ₂ S 처리 전 저항 (Ω)	Na ₂ S 처리 후 저항 (Ω)
금속막 + Na ₂ S	1.88	3.25
MPTS + Na ₂ S	1.92	1.94

[89] 표 2를 참조하면, 소듐 설파이드(Na₂S) 처리에 의한 비교예 1(Na₂S)의 금속막은 저항이 약 1.7배 증가되어 전기전도도가 감소되나, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법으로 변색 방지 처리된 금속막(MPTS+Na₂S)은 소듐 설파이드(Na₂S) 처리가 진행되어도 거의 저항이 거의 변화되지 않는 것(약 1% 이내)을 알 수 있다.

[90] 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 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[92] 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.

[93] 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.

[94] 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.

- [95] 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.
- [96] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 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.
- [97] 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.
- [98] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 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.
- [99] 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.
- [100] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법을 도시한 개략도이다.
- [101] 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.
- [102] 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.
- [103] 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.

- [104] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 금속막(110)의 변색 방지 방법은 기판 상에 금속막(110)을 증착하는 단계(S110)를 진행한다.
- [105] 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.
- [106] 예를 들어, 플라스틱 기판으로는 PET(polyethylene terephthalate), PDMS (Polydimethylsiloxane), PMMA(Poly(methyl methacrylate)), PEN(polyethylenenaphthalate), PP(polypropylene), PC(polycarbonate), PI(polyamide), TAC(tri acetyl 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.
- [107] 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.
- [108] 금속막(110)은 도금, 열증착(Thermal evaporation), 화학기상증착(CVD: Chemiacal Vapor Deposition), 원자층증착(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.
- [109] 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.
- [110] 소스는 금, 은 또는 알루미늄과 같은 소스를 사용할 수 있다.
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] 금속막(110)은 수십 내지 수백 마이크로미터 두께로 형성될 수 있다.
- [114] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 금속막(110)을 유무기 복합 리간드 용액을 사용하여 표면 처리하는 단계(S120)를 진행한다.
- [115] 유무기 복합 리간드 용액은 유무기 복합 리간드(120) 및 극성 용매를 포함할 수 있다.

- [116] 유무기 복합 리간드 용액 속에 존재하는 유무기 복합 리간드(120)는 싸이올기(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.
- [117] 바람직하게는, 유무기 복합 리간드(120)는 MPTS((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)를 포함할 수 있다.
- [118] 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-이미다졸리디논(DMI), 다이메틸포름아마이드(DMF) 및 물(H₂O) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [119] 유무기 복합 리간드 용액의 농도는 1v/v% 내지 5v/v% 일 수 있다.
- [120] 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.
- [121] 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.
- [122] 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.
- [123] 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.
- [124] 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.
- [125] 따라서, 금속막(110)이 외부 물질(130)과 M2S와 같은 화합물(compound)을 형성하지 않는 동시에 높은 유무기 복합 리간드(120) 결합을 할 수 있는 싸이올기(thiol group)의 리간드를 사용함으로써 외부 물질(130)과의 접촉(expose) 및 예기치 않은 화합물(compound)의 형성을 방지할 수 있다.
- [126] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 유무기 복합

리간드(110)의 종류에 따라 화학적 안정성이 조절될 수 있다.

- [127] 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.
- [128] 작용기 관점의 경우, 싸이올 기(thiol group)와 같이 금속과 높은 결합 에너지를 갖는 작용기를 포함하는 유무기 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.
- [129] 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.
- [130] 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.
- [131] 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.
- [132] 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.
- [133] 그러나, 물(H₂O)과 같이 극성이 매우 큰 용매는 특정 물질에 접근하는데 있어 제약이 발생할 수 있으므로 반드시 극성이 높다고 표면 개질에 적합하다고 할 수는 없다.
- [134] 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.
- [135] 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.
- [136] 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.

- [137] 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.
- [138] 침지법은 금속막(110)이 형성된 기판을 유무기 복합 리간드 용액에 침지(dipping)시켜 진행될 수 있고, 침지 시간은 1분 내지 10분 일 수 있다.
- [139] 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
- [140] 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.
- [141] 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.
- [142] 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 금속막(110)이 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드(120)로 표면 개질될 수 있다.
- [143] 금속막(110)에 결합되는 유무기 복합 리간드(120)의 결합은 화학적 결합을 통한 화합물 형성 결합과는 상이하다.
- [144] 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 받개(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.
- [145] 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.
- [146] 유무기 복합 리간드(120)는 전기적 반발력을 이용하여 금속막(110)과 외부 물질(130)과의 결합을 차단할 수 있다.
- [147] 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.

- [148] 또한, 유무기 복합 리간드(120)는 입체 장애(steric hindrance)를 이용하여 금속막(110)과 외부 물질(130)과의 결합을 차단할 수 있다.
- [149] 입체 장애는 유무기 복합 리간드(120)가 물리적으로 외부 물질(130)이 금속막(110) 접근하기 힘들게 하여 결합을 차단시킬 수 있다.
- [150] 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.
- [151] 유무기 복합 리간드(120)는 전기적 반발력 또는 입체 장애를 발생시키거나, 전기적 반발력 및 입체 장애를 모두 발생시킬 수 있다.
- [152] 외부 물질(130)은 황화나트륨(Na_2S), 황화 가스, 암모니아 가스, 산소, 하이드록실 그룹의 용매 및 수분 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [153] 유무기 복합 리간드(120)는 금속막(110)과의 결합 에너지를 이용하여 금속막(110)과 외부 물질(130)과의 결합을 차단할 수 있다.
- [154] 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.
- [155] 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.
- [156] 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.
- [157] 금속막(110)과 유무기 복합 리간드(120)의 결합 에너지는 202.1 kJ/mol 내지 231.3 kJ/mol 일 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.

- [158] 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
- [159] 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.
- [160] 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.
- [161] 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.
- [162] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 용액 공정을 통해 상온 및 대기압(~ 25°C 및 1 atm)에서 금속막(110)을 표면 개질시킬 수 있어, 폴리머 기반의 기관 상에 형성된 금속막(110)에도 활용이 가능하다.
- [163] 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.
- [164] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법은 공정 비용을 감소시키는 동시에 높은 기관 활용성을 가질 수 있다.
- [165] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 금속막의 변색 방지 방법을 통해 제조된 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막을 도시한 개략도이다.
- [166] 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.
- [167] 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막은 기관 상에 형성되는 금속막(110) 및 금속막 표면에 형성된 유무기 복합 리간드(120)를 포함한다.
- [168] 이때, 유무기 복합 리간드(120)는 금속막(110) 상에 화합물을 형성하지 않고, 커플링 효과에 의해 결합될 수 있다.
- [169] 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.

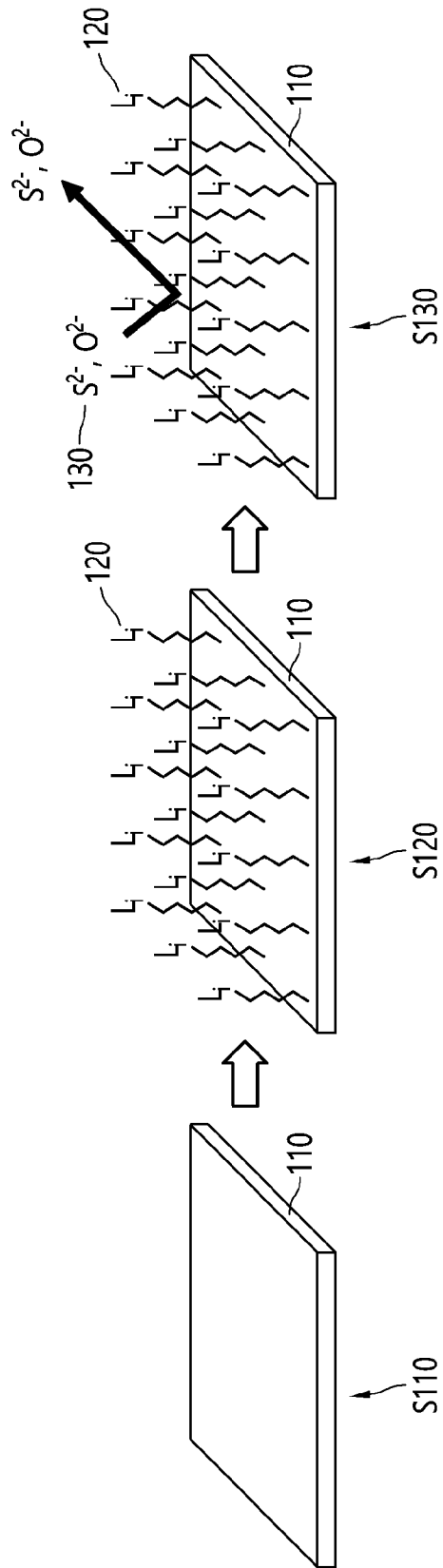
- [170] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막은 유무기 복합 리간드(120)로 표면 처리됨으로써 금속막(110) 표면에 화학적 패시베이션(passivation)이 형성되어 입체장애 및 결합 에너지에 의해 금속막(110)과 외부 물질(130)이 결합되는 것을 차단하여 금속막(110)의 전기적 및 광학적 특성 변화를 방지할 수 있다.
- [171] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 변색 방지 처리된 금속막은 유무기 복합 리간드(120)에 의해 물질의 안정성 및 응용 소자로서의 지속성이 증가되어 활용성을 효과적으로 증대시킬 수 있다.

청구범위

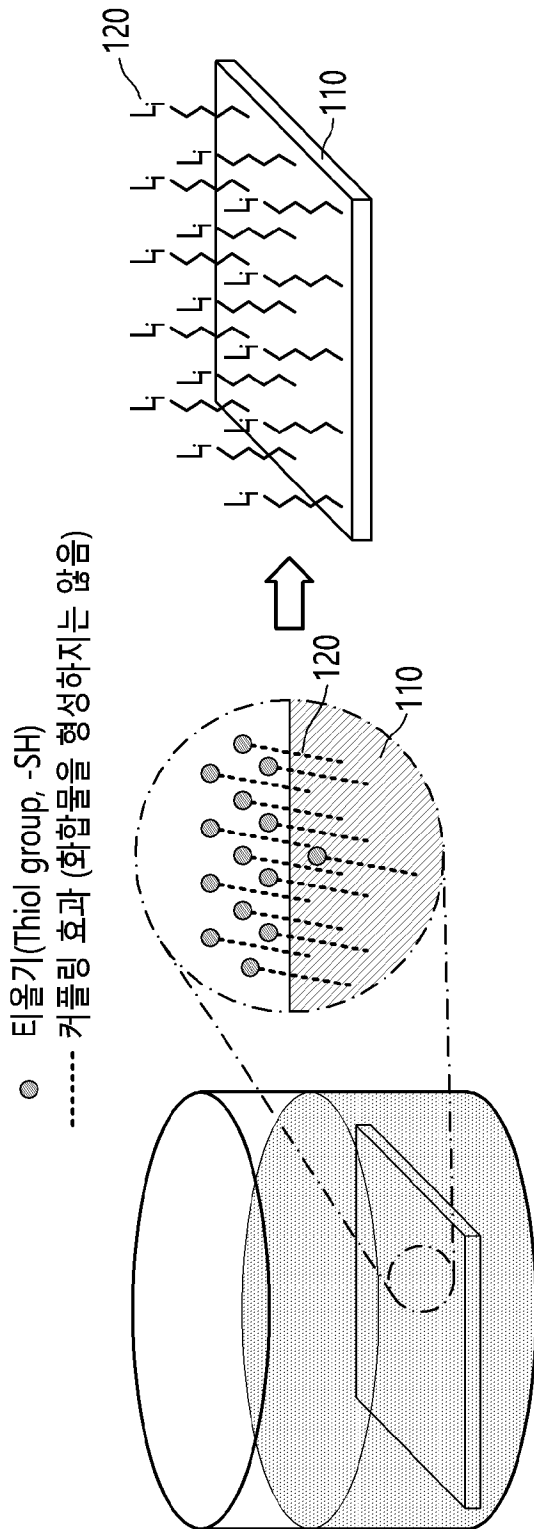
- [청구항 1] 기관 상에 금속막을 증착하는 단계; 및
상기 금속막을 유무기 복합 리간드 용액을 사용하여 표면 처리하는 단계;
를 포함하고,
상기 금속막은 커플링 효과에 의해 유무기 복합 리간드로 표면 개질되는
것을 특징으로 하는 금속막의 변색 방지 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 유무기 복합 리간드는 입체 장애(steric hindrance)를 이용하여 상기
금속막과 외부 물질과의 결합을 차단하는 것을 특징으로 하는 금속막의
변색 방지 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 유무기 복합 리간드는 상기 금속막과의 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] 제10항에 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.

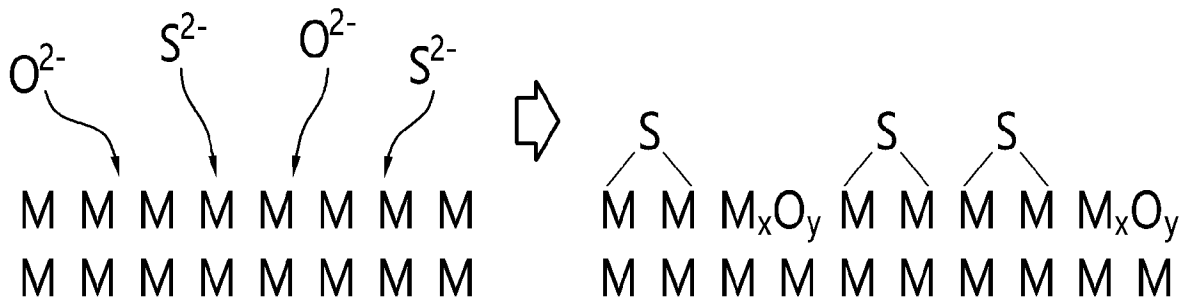
[도 1]



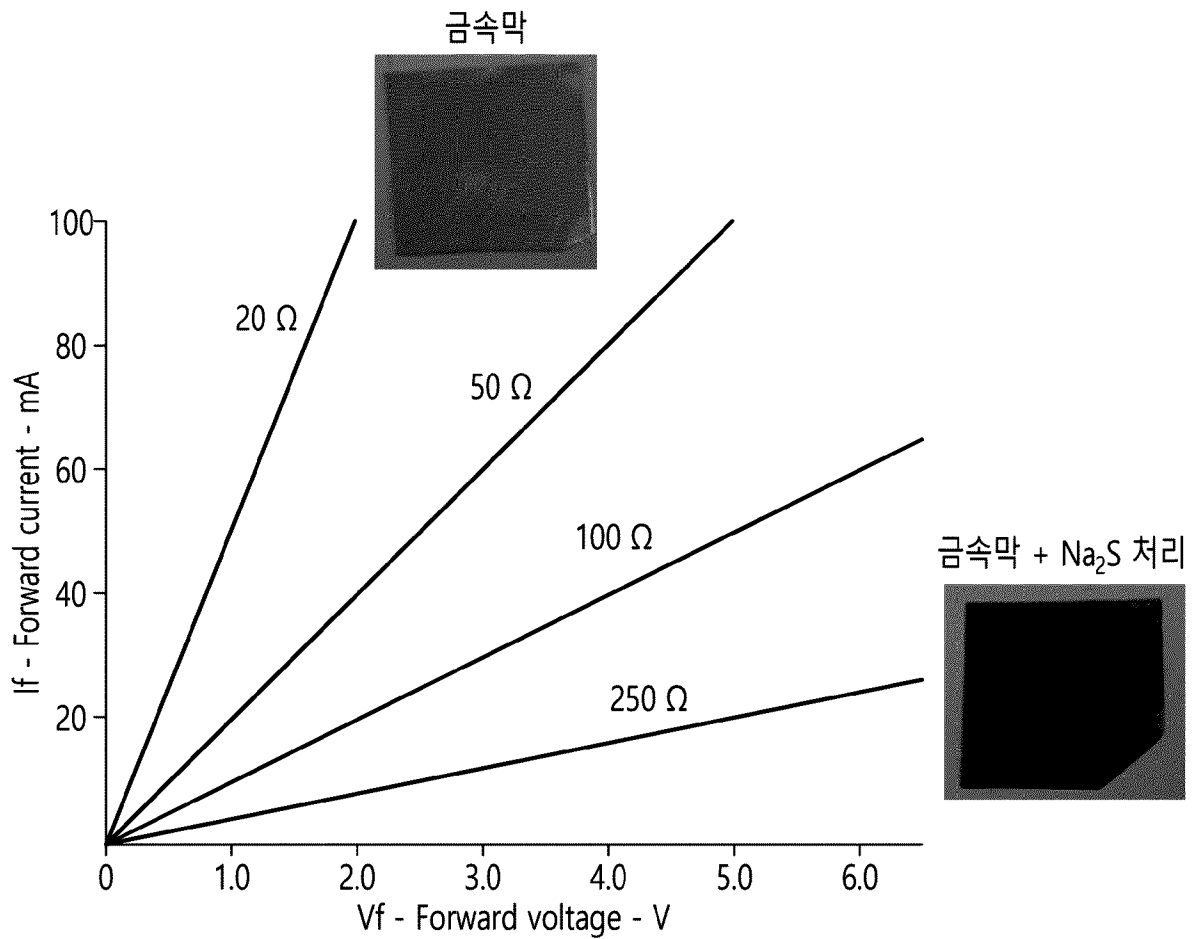
[도2]



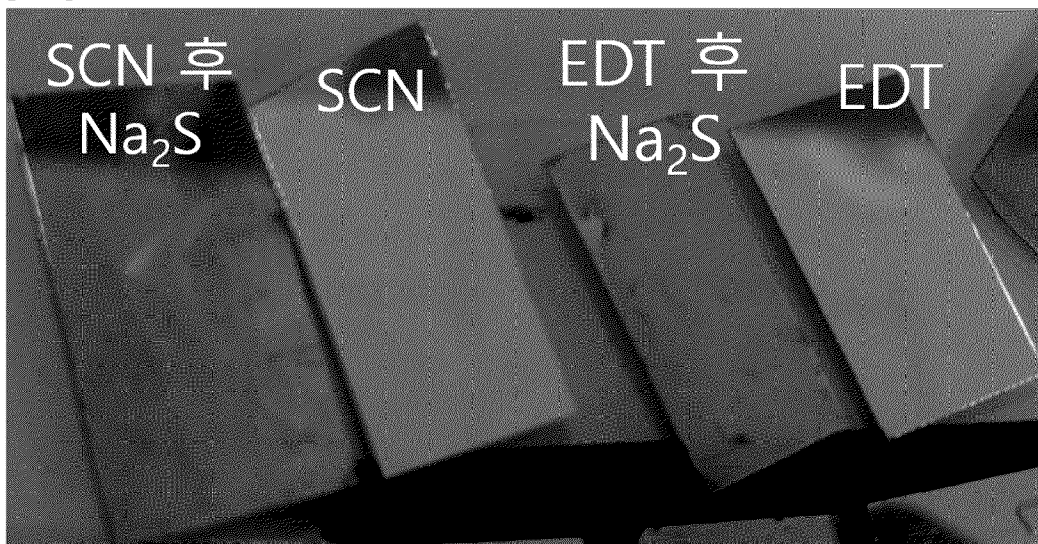
[도3]



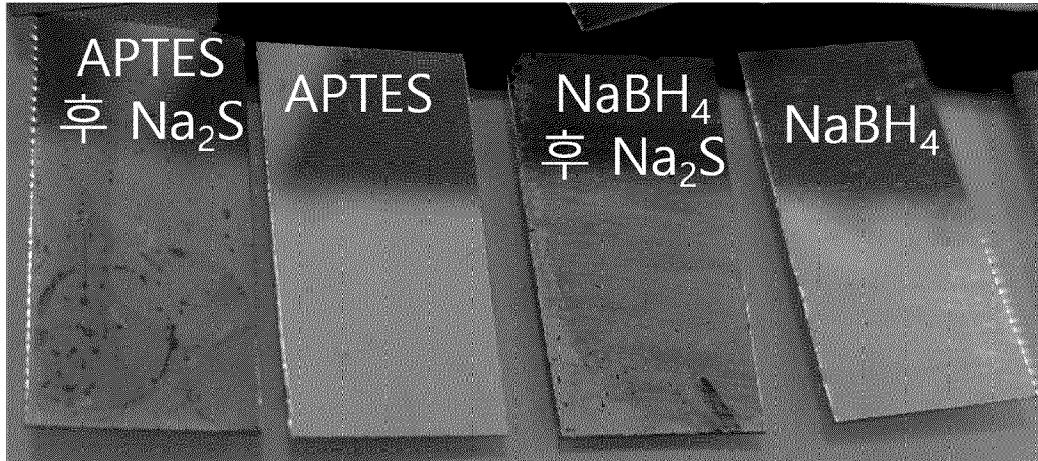
[도4]



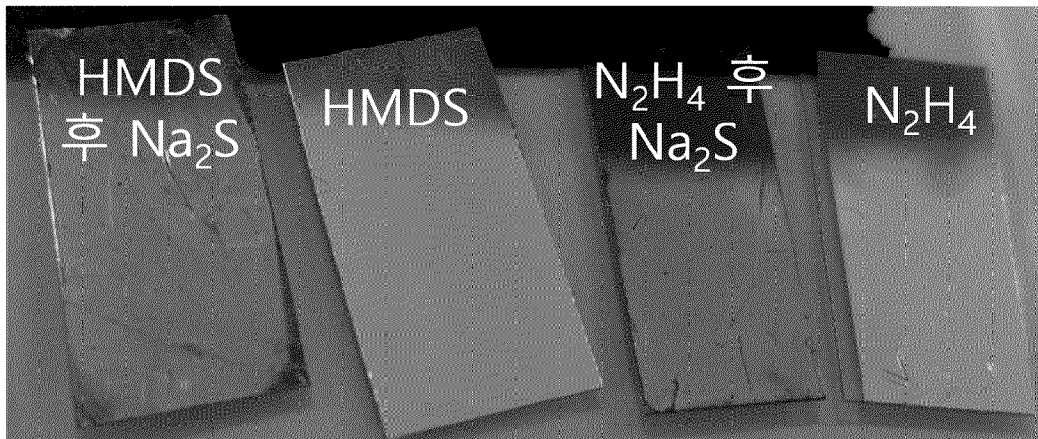
[도5]



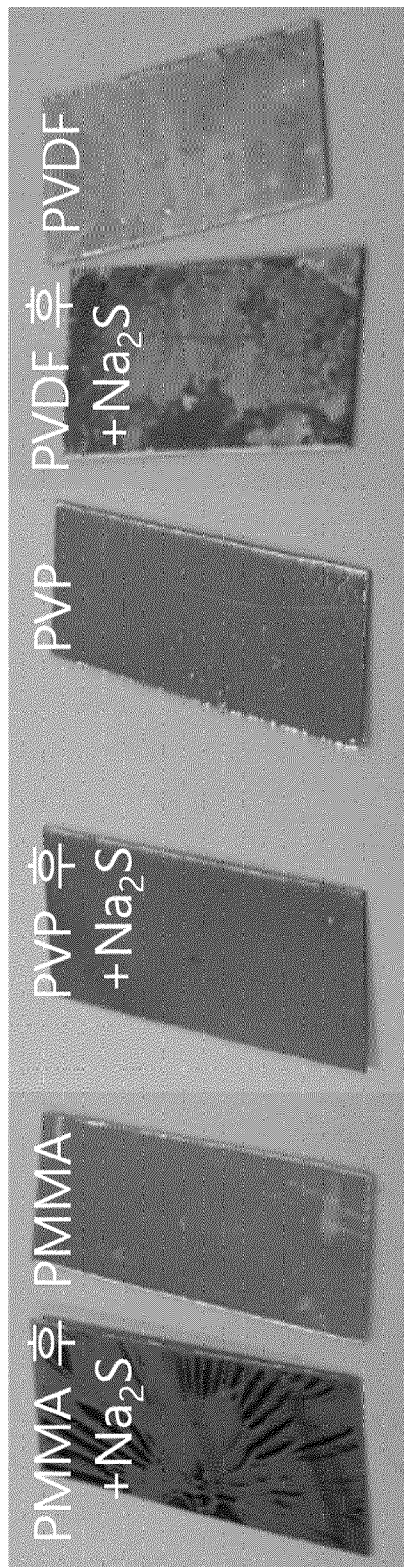
[도6]



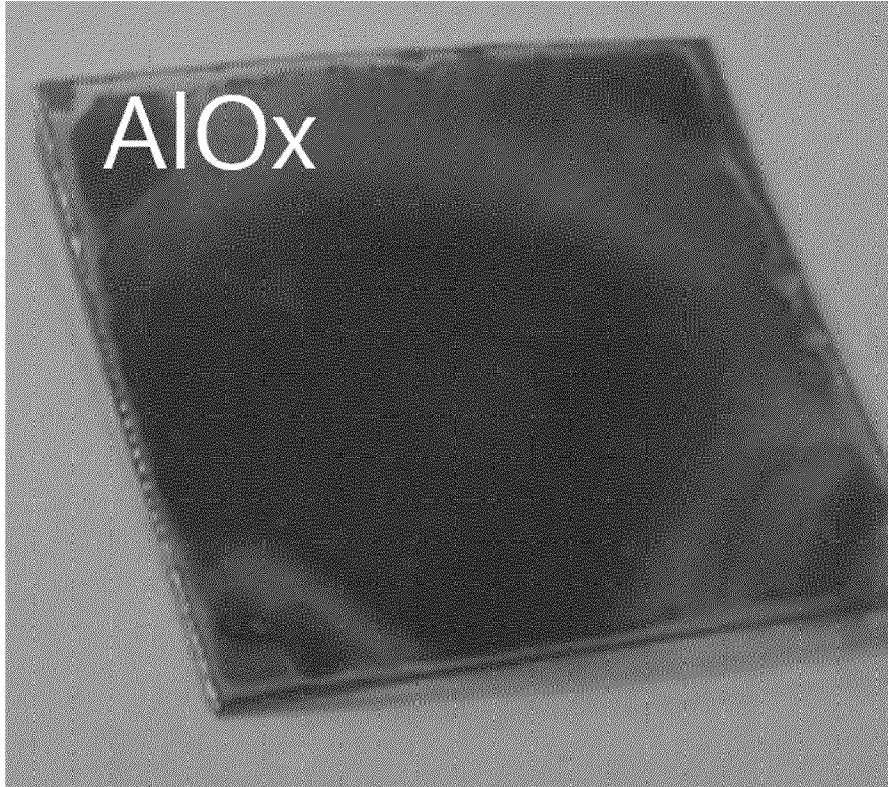
[도7]



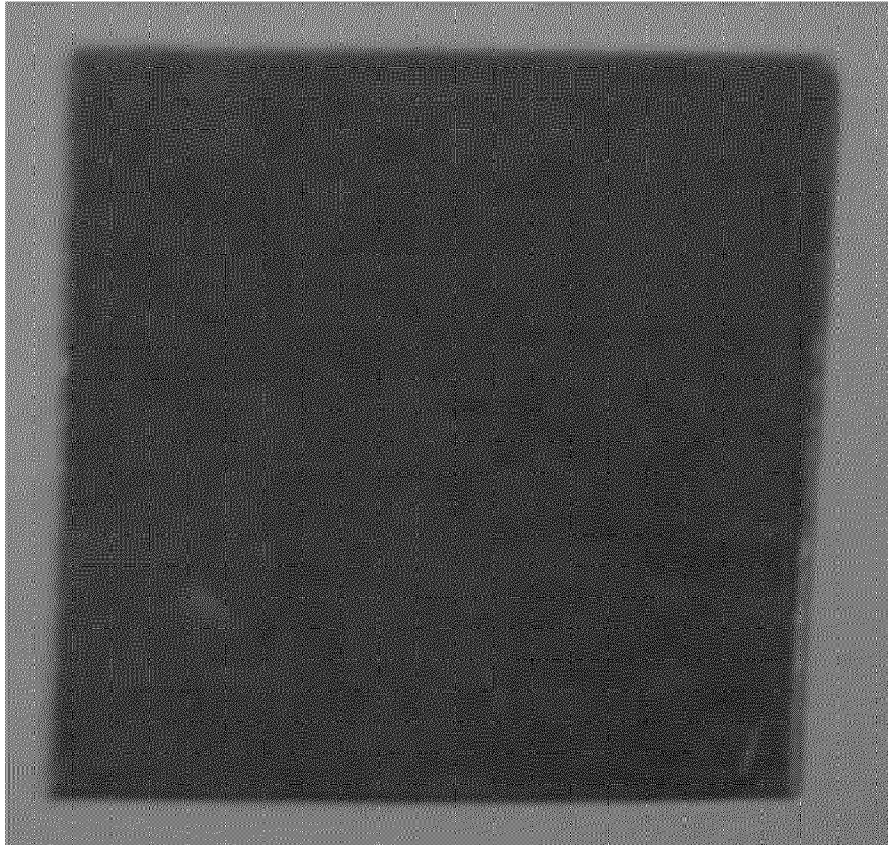
[도8]



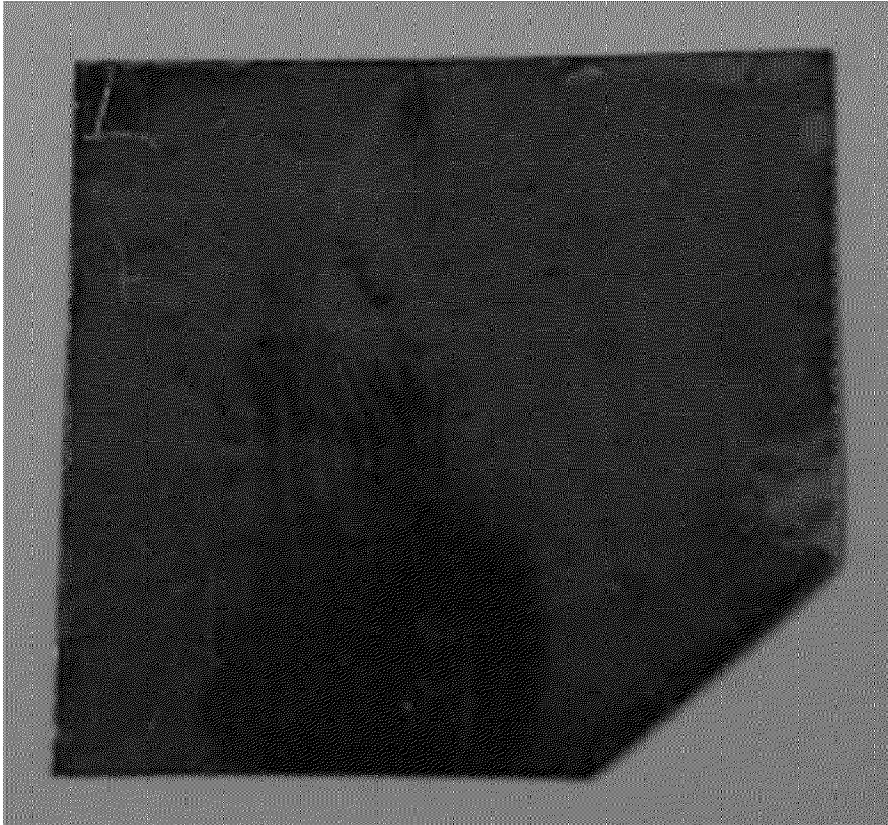
[도9]



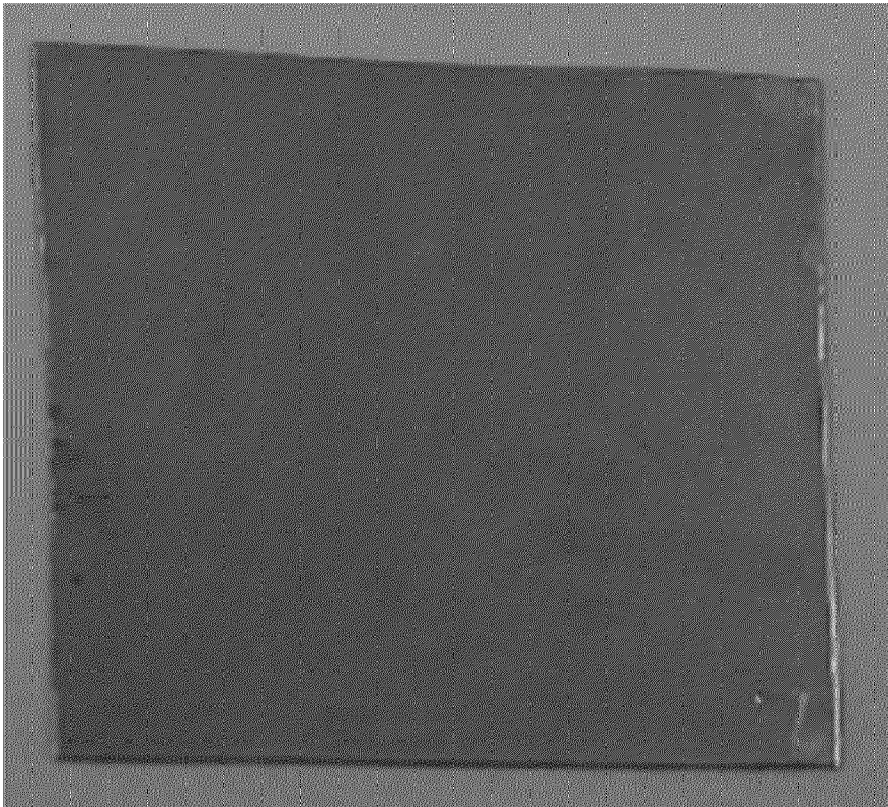
[도10]



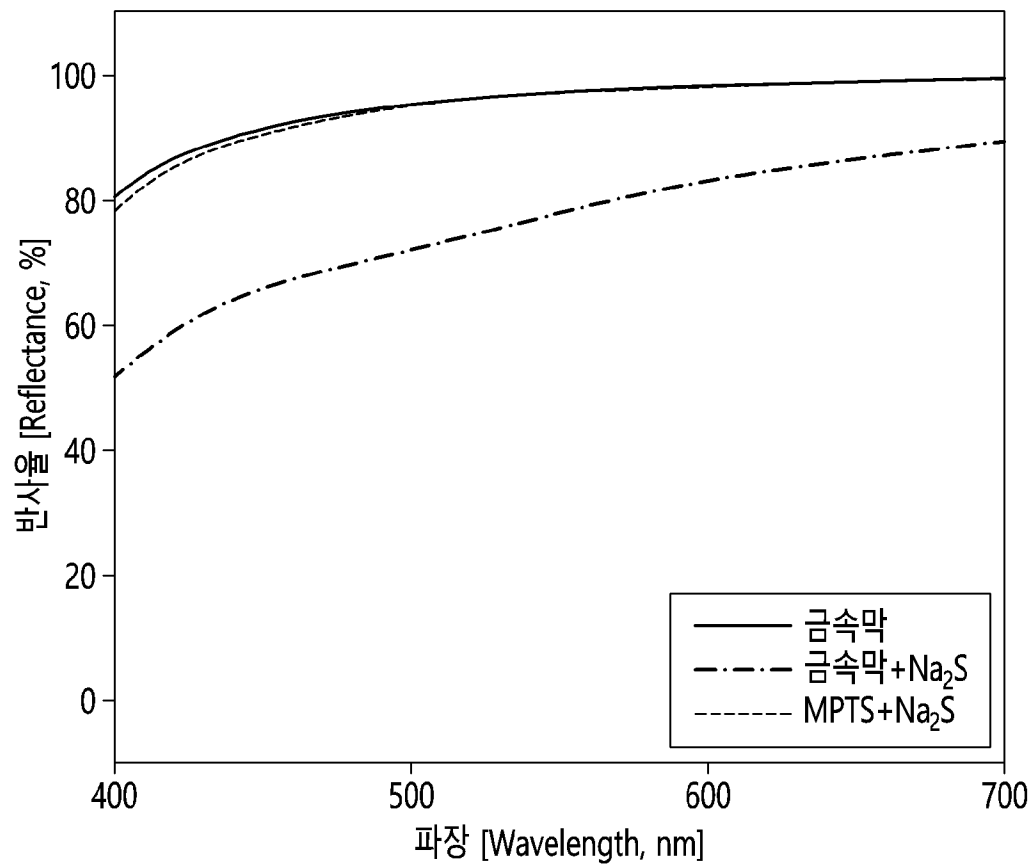
[도11]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/000701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C 14/58(2006.01)i; C23C 14/14(2006.01)i; C23C 14/24(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C 14/58(2006.01); C08K 5/07(2006.01); C09D 4/00(2006.01); C09D 5/00(2006.01); C23C 18/16(2006.01); C23C 18/31(2006.01); C23C 18/52(2006.01); C23F 11/00(2006.01); C25D 3/54(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 금속(metal), 변색(tarnish), 방지(prevention), 코팅(coating), MPTS(3-mercaptopropyltrimethoxysilane)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	VINESH et al. Sol-Gel Coating with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as Precursor for Corrosion Protection of Aluminium Metal. Journal of Materials Science & Technology. Volume 30, Issue 8, August 2014, Pages 1-7. See pages 1-2; and figure 2.	1-3,7-11,14 4-6,12-13
Y	KR 10-1759696 B1 (FEEL STONE CO., LTD.) 19 July 2017 (2017-07-19) See paragraphs [0005]-[0028]; and claim 1.	4-6,12-13
A	KR 10-2014-0061556 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 21 May 2014 (2014-05-21) See claims 1-2.	1-14
A	KR 10-2012-0064484 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 19 June 2012 (2012-06-19) See claims 1-2.	1-14
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 April 2022		Date of mailing of the international search report 13 April 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/000701**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0129801 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 20 November 2019 (2019-11-20) See claim 1.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/000701

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1759696	B1	19 July 2017	None			
KR	10-2014-0061556	A	21 May 2014	CN	102906309	A	30 January 2013
				CN	102906309	B	14 January 2015
				CN	104060274	A	24 September 2014
				EP	2562293	A1	27 February 2013
				EP	2562293	A4	01 July 2015
				JP	2015-079991	A	23 April 2015
				JP	5948240	B2	06 July 2016
				JP	5948402	B2	06 July 2016
				KR	10-1452173	B1	22 October 2014
				KR	10-2013-0006490	A	16 January 2013
				SG	184923	A1	29 November 2012
				TW	201141926	A	01 December 2011
				TW	I605080	B	11 November 2017
				US	2013-0032853	A1	07 February 2013
				WO	2011-132419	A1	27 October 2011
KR	10-2012-0064484	A	19 June 2012	KR	10-1194541	B1	26 October 2012
KR	10-2019-0129801	A	20 November 2019	CN	103361682	A	23 October 2013
				CN	103361682	B	04 May 2016
				EP	2634292	A1	04 September 2013
				EP	2634292	B1	02 October 2019
				JP	2013-181248	A	12 September 2013
				JP	6108870	B2	05 April 2017
				KR	10-2013-0099879	A	06 September 2013
				KR	10-2173930	B1	05 November 2020
				TW	201343980	A	01 November 2013
				TW	I477661	B	21 March 2015
				US	2013-0224515	A1	29 August 2013
				US	9145616	B2	29 September 2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C23C 14/58(2006.01)i; C23C 14/14(2006.01)i; C23C 14/24(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C23C 14/58(2006.01); C08K 5/07(2006.01); C09D 4/00(2006.01); C09D 5/00(2006.01); C23C 18/16(2006.01); C23C 18/31(2006.01); C23C 18/52(2006.01); C23F 11/00(2006.01); C25D 3/54(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 금속(metal), 변색(tarnish), 방지(prevention), 코팅(coating), MPTS(3-mercaptopropyltrimethoxysilane)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	Vinesh 등. Sol-Gel Coating with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as Precursor for Corrosion Protection of Aluminium Metal. Journal of Materials Science & Technology. Volume 30, Issue 8, August 2014, Pages 1-7 페이지 1-2; 및 도면 2	1-3,7-11,14 4-6,12-13
Y	KR 10-1759696 B1 ((주)필스톤) 2017.07.19 단락 [0005]-[0028]; 및 청구항 1	4-6,12-13
A	KR 10-2014-0061556 A (니폰 가야꾸 가부시끼가이샤) 2014.05.21 청구항 1-2	1-14
A	KR 10-2012-0064484 A (삼성전기주식회사) 2012.06.19 청구항 1-2	1-14
A	KR 10-2019-0129801 A (롭 엔드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨) 2019.11.20 청구항 1	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년04월13일(13.04.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년04월13일(13.04.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이연수 전화번호 +82-42-481-8539

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1759696 B1	2017/07/19	없음	
KR 10-2014-0061556 A	2014/05/21	CN 102906309 A	2013/01/30
		CN 102906309 B	2015/01/14
		CN 104060274 A	2014/09/24
		EP 2562293 A1	2013/02/27
		EP 2562293 A4	2015/07/01
		JP 2015-079991 A	2015/04/23
		JP 5948240 B2	2016/07/06
		JP 5948402 B2	2016/07/06
		KR 10-1452173 B1	2014/10/22
		KR 10-2013-0006490 A	2013/01/16
		SG 184923 A1	2012/11/29
		TW 201141926 A	2011/12/01
		TW I605080 B	2017/11/11
		US 2013-0032853 A1	2013/02/07
		WO 2011-132419 A1	2011/10/27
KR 10-2012-0064484 A	2012/06/19	KR 10-1194541 B1	2012/10/26
KR 10-2019-0129801 A	2019/11/20	CN 103361682 A	2013/10/23
		CN 103361682 B	2016/05/04
		EP 2634292 A1	2013/09/04
		EP 2634292 B1	2019/10/02
		JP 2013-181248 A	2013/09/12
		JP 6108870 B2	2017/04/05
		KR 10-2013-0099879 A	2013/09/06
		KR 10-2173930 B1	2020/11/05
		TW 201343980 A	2013/11/01
		TW I477661 B	2015/03/21
		US 2013-0224515 A1	2013/08/29
		US 9145616 B2	2015/09/29