



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월25일
(11) 등록번호 10-1010829
(24) 등록일자 2011년01월18일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7021642
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년09월10일
심사청구일자 2008년09월22일
(85) 번역문제출일자 2005년11월14일
(65) 공개번호 10-2006-0061931
(43) 공개일자 2006년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2004/001669
(87) 국제공개번호 WO 2005/025882
국제공개일자 2005년03월24일
(30) 우선권주장
60/502,226 2003년09월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US3801782 A
W0199822291 A1
CA2449171 A1
전체 청구항 수 : 총 59 항

(73) 특허권자
아메리칸 다이 소스, 인코포레이티드
캐나다, 퀘벡 에이치9엑스 3티6, 베이 듀페, 555
모건 블르버드
(72) 발명자
앵구엔 마이 티
캐나다, 퀘벡 에이치9제이 3제트3, 커클랜드, 2
맥아담
로카스, 마르끄 앙드레
캐나다, 퀘벡 에이치1엑스 3에이치6, 몬트리올,
4605헨리-데스롱シャンプ스 아파트 6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서경민, 서만규

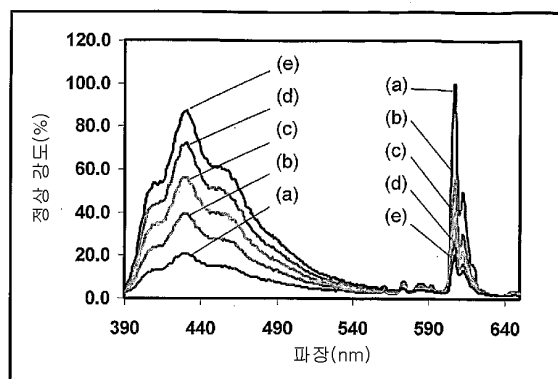
심사관 : 오현식

(54) 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법 및 제조품에서의 그의용도

(57) 요약

발광 화합물에 정보를 기록하는 방법 및 그 정보 패턴의 용도가 기술되며, 상기 방법은 a) 적어도 하나의 제1 및 제2 발광 화합물을 포함하는 발광 조성물을 제공하는 단계, 여기서 제1 발광 화합물은 주어진 파장에서 피크의 발광 방사 스펙트럼을 갖는 공여자 화합물이며, 제2 발광 화합물은 주어진 파장보다 긴 파장에서 피크의 흡광 스펙트럼을 갖는 수용자 화합물이며, 공여자 화합물의 방사 스펙트럼과 수용자 화합물의 흡광 스펙트럼이 적어도 부분적으로 겹치며; b) 상기 조성물을 기판에 결합시켜서, 상기 조성물의 적어도 일부가 광자원에 노출될 수 있게 하는 단계; 및 c) 광자원에 부분적으로 노출시킴으로서, 결합된 조성물 내의 소정의 부위에 정보를 새기는 단계를 포함하며, 상기 새김은 발광 해독 장치에 노출될 때 정보 패턴이 된다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

부르너, 피에르, 루이스

캐나다, 퀘벡 에이치8티 1와이9, 라친, 565 33가
에비뉴, 아파트208

포르탱, 장-프랑소와

캐나다, 퀘벡 에이치9에이 1알4, 피에르폰드,
14201 안셀름-라빈아파트 1

지, 환용

캐나다, 퀘벡 에이치1더블유 2에스4, 몬트리올,
8-2285 디저리

특허청구의 범위

청구항 1

발광 조성물에 정보를 기록하는 방법에 있어서,

a) 담체나 회석제에 적어도 제1 및 제2 발광 화합물을 포함하는 발광 조성물을 제공하는 단계, 여기서 제1 발광 화합물은 주어진 파장에서 피크의 발광 방사, 스펙트럼을 갖는 공여자 발광 화합물이며, 여기서 제2 발광 화합물은 주어진 파장보다 긴 파장에서 피크의 흡광 스펙트럼을 갖는 수용자 발광 화합물이며, 그리고 공여자 발광 화합물의 방사 스펙트럼이 수용자 발광 화합물의 흡광 스펙트럼과 적어도 부분적으로 겹치며;

b) 기관에 상기 조성물을 결합시켜서, 적어도 조성물의 일부를 광자원(photon source)에 노출시키는 단계; 및

c) 광자원에 대해 국부적 노출을 시켜 상기 결합된 조성물의 소정의 부위에 정보를 새기는 단계를 포함하며,

상기 새김이 발광 해독 장치에 노출될 때 정보 패턴으로 나타나는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공여자 및 수용자 발광 화합물이 공액 유기 물질, 비공액 유기 물질, 광학 브라이트너 및 유기 금속 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 3

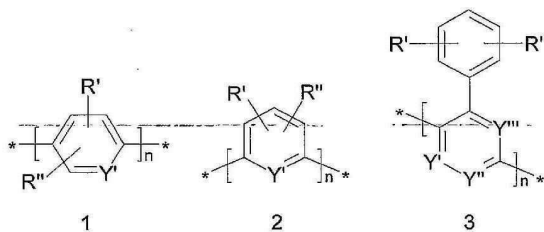
제2항에 있어서,

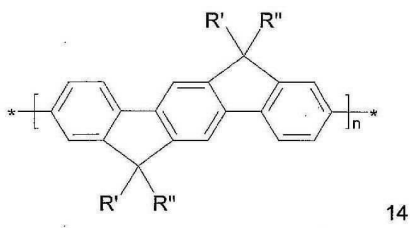
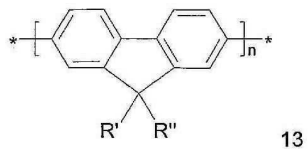
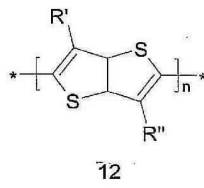
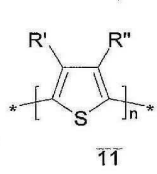
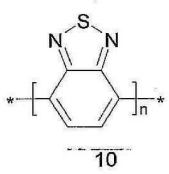
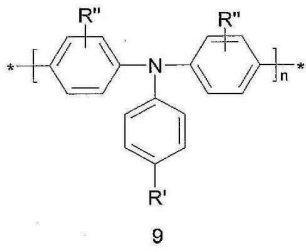
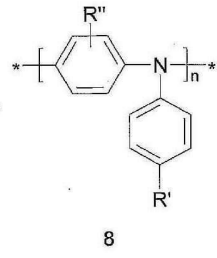
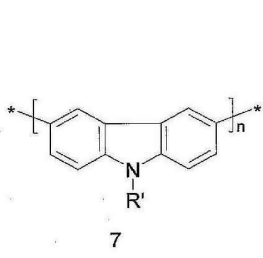
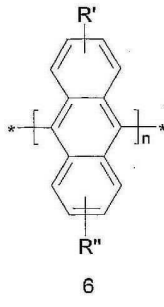
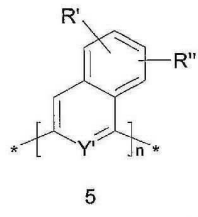
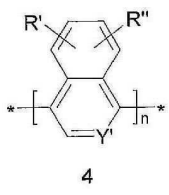
상기 공액 유기 물질이 다이머, 올리고머, 중합체, 공중합체 및 덴드리머(dendrimer)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이들은 페닐렌(phenylene), 비페닐렌(biphenylene), 나프탈렌(naphtalene), 안트라센(anthracene), 플루오렌(fluorene), 비플루오렌(bifluorene), 스피로플루오렌(spirofluorene), 페닐렌-비닐렌(phenylene-vinylene), 카르바졸(carbazole), 피렌(pyrene), 아릴아민(arylamine), 티오펜(thiophene), 비티오펜(bithiophene), 벤조(2,1'3)티아디아졸(benzo(2,1'3)thiadiazol), 펜난트롤린(phenanthroline) 및 그들의 유도체로부터 유도된 단량체 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

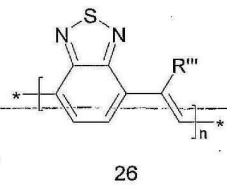
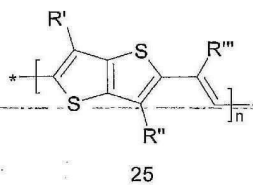
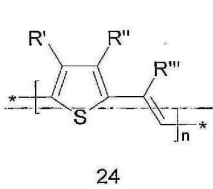
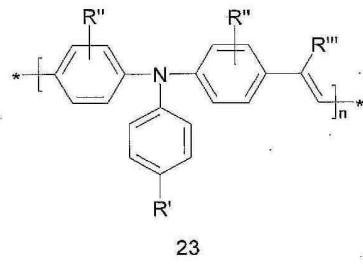
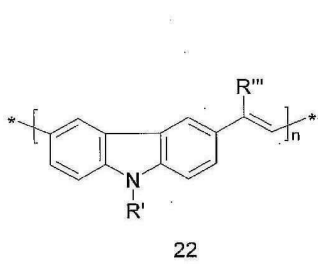
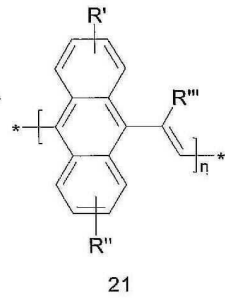
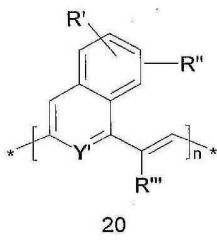
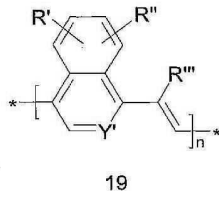
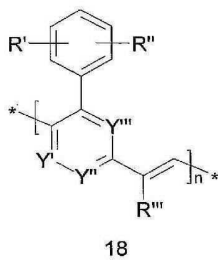
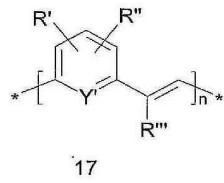
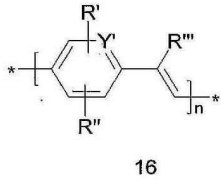
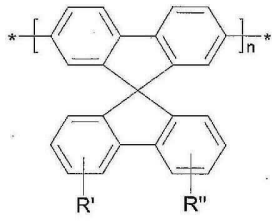
청구항 4

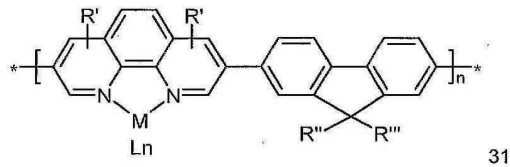
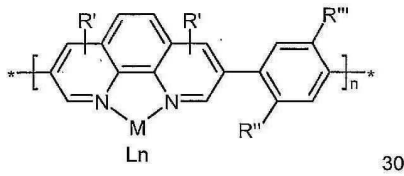
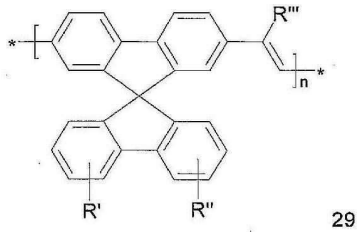
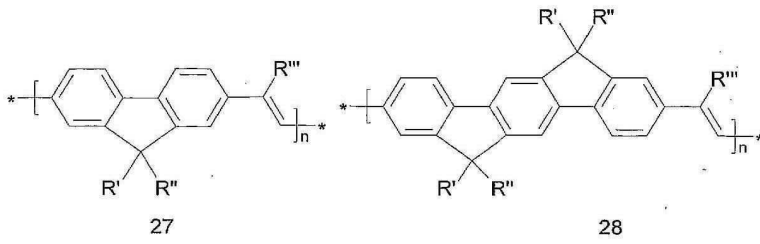
제3항에 있어서,

상기 공액 유기 물질이 다음 식으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법:









여기서 R' 및 R''은 같거나 다르며, 각각 직쇄 또는 분지 또는 환형 알킬이며 (여기서 하나 이상의 비인접 CH₂기가 -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, 또는 -CONR⁴-로 치환될 수 있다), 또는 각각 탄소 원자수 1~20의 직쇄 또는 분지 또는 환형 알콕시기이며 (여기서 하나 이상의 비인접 CH₂기는 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, 또는 -CONR⁴-기로 치환되며, 각각의 경우 하나 이상의 H 원자가 F로 치환될 수 있으며, 그렇지 않으면 CN, F, Cl 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼로 치환될 수 있는 탄소원자수 4~14의 아틸기로 치환될 수 있다);

R'''는 H 또는 CN이며;

R¹, R², R³, R⁴: 같거나 다르며 탄소수 1~20의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이거나 또는 수소이며;

Y', Y'', Y'''는 같거나 다르며 CH 또는 N이며;

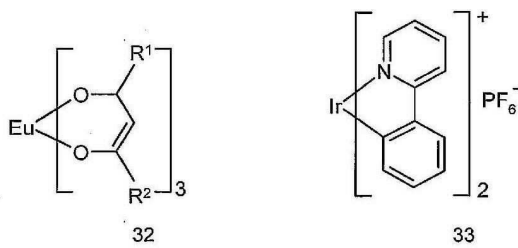
n은 2~1,000,000의 범위 내로 변하며;

M-Ln은 LiBr, Mg(OCOCH₃)₂, Zn(OCOCH₃)₂, Al₂(SO₄)₂, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂, PdCl₂, AgPF₆ 또는 LaCl₃으로부터 유도된 금속 복합체이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 M-Ln이 다음 식중 하나를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법:



여기서 R¹ 및 R²는 같거나 다르며, 수소, 탄소 원자수 1-20의 지방족 탄화수소 라디칼 및 방향족 탄화수소 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 공액 유기 물질이 다음 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법:

- . 4,4'-비스(9-에틸-3-카르바졸비닐렌)-1,1'-비페닐;
- . 9,10-비스(9-에틸-카르바졸)-비닐렌]-안트라센;
- . 4,4'-비스(디페닐비닐렌)-비페닐;
- . 1,4-비스(9-에틸-3-카르바졸비닐렌)-2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-벤젠;
- . 1,4-비스(9-에틸-3-카르바졸비닐렌)-2,5-디(2-에틸헥실록시)-벤젠;
- . 4,4'-비스(디페닐비닐렌)안트라센;
- . 1,4-비스(9-에틸-3-카르바조비닐렌)-9,9-디헥실플루오렌; 및
- . 1,4-비스(9-에틸-3-카르바조비닐렌)-9,9-디옥틸플루오렌.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 비공액 유기물질이 다이며, 올리고머, 중합체, 코중합체 및 덴드리머로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이들은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌, 에폭사이드, 비닐알콜, 카보네이트(carbonate), 아마이드 및 우레탄으로부터 유도된 단량체 유닛을 포함하며; 그리고 카르바졸, 피렌, 안트라센, 티오크산톤(thioxanthone), 피렐렌(pyrene) 이미드, 크산탄(xanthane), 유로퓸(europium) 복합체, 이리듐(iridium) 복합체, 알루미늄 복합체, 루테늄(ruthenium) 복합체 및 아연 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 형광 및/또는 인광 켈던트기 또는 말단기를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 광학 브라이트너가 유비텍스 OB(2,5-티오펜디일비스(5-*t*-부틸-1,3-벤조자졸))[2,5-thiophenediylbis(5-*tert*-butyl-1,3-benzoxazole)], 유비텍스 OB-C(2,5-티오펜디일비스(5-*t*-부틸-1,3-벤조자졸) 및 칼슘카보네이트의 혼합물), 유비텍스 OB-P(2,5-티오펜디일비스(5-*t*-부틸-1,3-벤조자졸) 및 디시클로헥실프탈레이(dicyclohexylphthalate)의 혼합물), 유비텍스 NFW(4,4'-비스(2-술포스티릴(sulfostyryl)비페닐 디소듐염), 유비텍스 FP(4,4'-비스(2-메톡시스티릴)-1,1'-비페닐 및 칼슘카보네이트의 혼합물), 유비텍스 FP-C(4,4'-비스(2-메톡시스티릴)-1,1'-비페닐 및 칼슘카보네이트의 혼합물), 티노팔 SFP(헥사소듐-2,2'-[비닐렌비스[3-술포네이트-4,1-페닐렌]이미노[6-(디에틸아미노)-1,3,5-트리아진-4,2-디일]이미노]비스(벤젠-1,4-디술포네이트))[hexasodium-2,2'-[vinylenebis[3-sulfonato-4,1-phenylene]imino[6-(diethylamino)-1,3,5-triazine-4,2-diyl]imino]]bis(benzene-1,4-disulphonate)], 티노팔

MSP(헥사소듐-2,2'-[비닐렌비스[3-술포네이트-4,1-페닐렌]이미노[6-모르폴리노-1,3,5-트리아진-4,2-디일]이미노]]비스(벤젠-1,4-디술포네이트))[hexasodium-2,2'-[vinylenebis[3-sulfonato-4,1-phenylen]imino[6-morpholino-1,3,5-triazine-4,2-diy]]imino]]bis(benzene-1,4-disulphonate)], 4,4'-비스(트리아진-2-일아미노)스틸벤(stilbene)-2,2'-디술포산 유도체, 모노(아졸-2-일)스틸벤, 비스(아졸-2-일)스틸벤, 벤젠 및 비페닐의 스티릴 유도체, 피라졸린(pyrazoline), 페닐환 치환체로서, 알킬, COO-알킬, 및 SO₂-알킬을 갖는 비스(벤즈아졸-2-일) 유도체, 비스(벤족사졸-2-일) 유도체, 비스(벤즈이미다졸-2-일) 유도체, 쿠마린, 카보스티릴(carbostyryl), 나프탈이미드, 알콕시나프탈이미드, 디벤조티오펜-5,5-디옥시드(dibenzothiophene-5,5-dioxide) 유도체, 피렌(pyrene) 유도체 및 피리도트리아졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 광학 브라이트너가, 트리아질기가 아닐리노(anilino); 술폰산(sulfanilic acid); 메타닐산(metanilic acid); 메틸아미노; N-메틸-N-히드록시에틸아미노; 비스(히드록시에틸아미노); 모르폴리노(morpholino); 디에틸아미노 등과 같은 치환체들로 이루어진 군으로부터 선택된 치환체로 치환된 4,4'-비스(트리아진-2-일아미노)스틸벤-2,2'-디술포산 유도체들로 이루어진 군으로부터 선택되고,

2-(스틸벤-4-일)나프토포리아졸, 2-(4-페닐스틸벤-4-일)벤족사졸, 4,4'-비스(트리아졸-2-일)스틸벤-2,2'-디술폰산, 1,4-비스(스티릴)벤젠, 4,4' 비스(스티릴)비페닐, 1,3-디페닐-2-피라졸린, 페닐환 치환체로서 알킬, COO-알킬, SO₂-알킬로 부터 선택된 치환기를 갖는 비스(벤즈아졸-2-일) 유도체; 비스(벤족사졸-2-일) 유도체, 2-(벤조푸란-2-일)벤즈이미다졸, 7-히드록시 및 7-(치환된 아미노) 쿠마린, 4-메틸-7-아미노-쿠마린 유도체, 에스큐레틴, 베타-메틸옴벨리페론, 3-페닐-7-(트리아진-2-일아미노)쿠마린, 3-페닐-7-아미노쿠마린, 3-페닐-7-(아졸-2-일)쿠마린, 및 3,7-비스(아졸일)쿠마린, 카보스티릴, 나프탈이미드, 알콕시나프탈이미드, 디벤조티오펜-5,5-디옥시드 유도체, 피렌 유도체 및 피리도트리아졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 유기 금속 복합체가 유로퓸, 아연, 이리듐, 알루미늄, 갈륨 및 테르븀 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 유기 금속 복합체가 다음 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법:

- . 트리스(벤조일아세토나토)모노(펜난트롤린)유로퓸(III) [Tris (benzoyl acetonato)mono(phenanthroline)europium (III)],
- . 트리스(디벤조일메탄)모노(펜난트롤린)유로퓸(III),
- . 트리스(디벤조일메탄)모노(5-아미노펜난트롤린)유로퓸(III),
- . 트리스(디나프토포일메탄)모노(펜난트롤린)유로퓸(III),
- . 트리스(디비페노일메탄)모노(펜난트롤린)유로퓸(III),
- . 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디메틸펜난트롤린)유로퓸(III),
- . 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디페닐펜난트롤린)유로퓸(III),
- . 비스(8-히드록시퀴놀라토)아연[Bis(8-hydroxyquinolato)zinc],
- . 비스(2-메틸-8-히드록시퀴놀라토)아연,

- . 이리듐(III)트리스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})피콜레이트[Iridium(III)tris (2-phenylpyridinato-N,C^{2'})picolate],
- . 이리듐(III)트리스(2-(4-톨릴)피리디나토-N,C^{2'})피콜리네이트[Iridium (III) tris (2-(4-tolyl)pyridinato-N,C^{2'})picolinate],
- . 이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'}),
- . 이리듐(III)비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디나토-N,C^{3'})(아세틸아세토네이트),
- . 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(III),
- . 트리스(2-메틸-8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(III),
- . 트리스(8-히드록시퀴놀라토)갈륨(III),
- . 트리스(2-메틸-8-히드록시퀴놀라토)갈륨(III), 및
- . 트리스(3-메틸-1-페닐-4-트리메틸-아세틸-5-피라졸린)테르븀(III).

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 발광 화합물이 단일 복합체 물질로 결합되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 조성물이 중합체 결합체 수지 및/또는 유기 안정화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 중합체 결합체 수지가 메트(아크릴레이트) 중합체, 우레탄 중합체, 카보네이트 중합체, 에스테르 중합체 및 아미드 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 유기 안정화제가 티투빈 292(비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트[Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacate] 및 메틸 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜 세바케이트의 혼합물), 티투빈 144(비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐메틸부틸말로네이트)[Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny1)-3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenylmethylbutylmalonate], 티투빈 123(데칸이산(Decanedioic acid), 비스(2,2,6,6-테트라메틸)-1-(옥틸록시)-4-피페리디닐)에스테르와 1,1-디메틸에틸히드رو퍼옥시드 및 옥탄의 반응 생성물), 티투빈 328(2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디테트라헨틸페놀), 티투빈 384(3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-히드록시벤젠프로판산), 티투빈 900(2-[2-히드록시-3,5-비스-(1,1-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸), 티투빈 928(2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-(1-메틸-1-페닐에틸)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀), 티투빈 1130(a-[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-히드록시페닐]-1-옥소프로필]-w-히드록시폴리(옥시-1,2-에탄-디일) 및 a-[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-히드록시페닐]-1-옥소프로필]-w-[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-히드록시페닐]-1-옥소프로필]-w-[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-히드록시페닐]-1-옥소프로필]-w-히드록시폴리(옥시-1,2-에탄-디일)), 티투빈 400(2-[4-((2-히드록시-3-도데실록시프로필)옥시)-2-히드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메

틸페닐)-1,3,5-트리아진), 어가녹스 1010(테트라키스-(메틸렌-(3,5-디-터부틸-4-히드로신남메이트)메탄))[tetrakis-(methylene-(3,5-terbutyl-4-hydrocinamate)methane)], 어가녹스 1076(옥타데실 3,5-디-(tert)-부틸-4-히드록시히드로신남메이트), 어가녹스 1035(티오디에틸렌 비스 (3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신남메이트)), 어가녹스 MD 1024(1,2-비스(3,5-t-부틸-4-히드록시히드로신남모일)히드라진)[1,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinamoyl)hydrazine], 어가녹스 B 225(어가포스 168((트리스(2,4-디-(tert)-부틸페닐)포스페이트)) 및 어가녹스 1010(테트라키스-(메틸렌-(3,5-디-터부틸-4-히드로신남메이트)메탄))의 혼합물), 어가녹스 B 900((50%의 어가포스 168((트리스(2,4-디-(tert)-부틸페닐)포스페이트)) 및 50%의 어가녹스 1076(옥타데실 3,5-디-(tert)-부틸-4-히드록시히드로신남메이트)의 혼합물), 어가녹스 B 921(66%의 어가포스 168((트리스(2,4-디-(tert)-부틸페닐)포스페이트))와 33%의 어가녹스 1076(옥타데실 3,5-디-(tert)-부틸-4-히드록시히드로신남메이트)의 혼합물), 어가코르 153(2-벤조티아졸릴티오)숙신산의 알킬암모늄 염), 어가코르 252LD(1-(벤조티아졸-2-일티오)숙신산), 어가코르 FC(1-(벤조티아졸-2-일티오)숙신산), 어가코르 1405(4-에틸모르폴린과 4-옥소-4-p-톨릴부티르산 부가생성물)[4-oxo-4-p-tolybutyric acid adduct with 4-ethylmorpholine] 및 어가코르 1930(4-메틸-g-옥소-벤젠-부탄산과 지르코늄의 복합체)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 조성물이 370~1100nm 사이의 방사 과정에서 피크의 발광 성질을 나타내는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 수용자 발광 화합물이 트리스(디벤조일메탄)모노(펜난트롤린)-유로퓸(III)(ADS051RE™)이며, 상기 공여자 발광 화합물이 유비텍스 OB(2,5-티오펜디일비스(5-t-부틸-1,3-벤조자졸))[2,5-thiophenediylbis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazole)]인 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 수용자 발광 화합물이 트리스(디벤조일메탄)모노(펜난트롤린)-유로퓸(III)(ADS051RE™)이며, 상기 공여자 발광 화합물이 폴리비닐 카르바졸인 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 수용자 발광 화합물이 트리스(디벤조일메탄)모노(펜난트롤린)-유로퓸(III)(ADS051RE™)이며, 상기 공여자 발광 화합물이 폴리[2-(6-시아노-6-메틸헵틸록시)-1,4-페닐렌](ADS120BE™)인 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 수용자 발광 화합물이 트리스(디벤조일메탄)모노(펜난트롤린)-유로퓸(III)(ADS051RE™)이며, 상기 공여자 발광 화합물이 폴리(9,9-디옥틸플루오레닐-2,7-디일)(ADS129BE™)인 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 수용자 발광 화합물이 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-페닐렌비닐렌](ADS100RE™)이며, 상기 공여자 발광 화합물이 유비텍스 OB(2,5-티오펜디일비스(5-t-부틸-1,3-벤조자졸))[2,5-thiophenediylbis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazole)]인 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기관이 플라스틱, 종이, 금속, 나무, 유리 및 세라믹으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 23

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 상기 기관 위에 층 형성으로 결합되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 층 형성이 코팅법에 의한 것임을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 25

제23항에 있어서,

상기 층 형성이 제팅법에 의한 것임을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 26

제23항에 있어서,

상기 층 형성이 스프레이법에 의한 것임을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 27

제23항에 있어서,

상기 층 형성이 필름 위에 이루어진 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

단계(c) 전 또는 후에 2차 기관에 상기 필름을 라미네이팅을 하는 추가적 단계(d)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 2차 기관이 플라스틱, 카드보드, 종이, 금속, 나무, 유리 및 세라믹으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 30

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물이 기관 내로 통합되어 결합되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 조성물이 중합체 물체 내로 통합되어 결합되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 통합방법이 상기 중합체 물체로 상기 조성물을 용융 혼합하는 방법을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 33

제31항에 있어서,

상기 통합 방법이 용매-캐스팅 방법을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 34

제31항에 있어서,

상기 통합 방법이 핫 멜트 캐스팅 방법(hot melt casting technique)을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 35

제31항에 있어서,

상기 통합 방법이 사출 방법(extrusion technique)을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 36

제31항에 있어서,

상기 통합 방법이 라미네이팅 방법을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 37

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정보가 문자 정보(written information)인 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 38

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정보가 그래픽 정보인 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 39

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광자원이 레이저 광에 의해 공급되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 40

제39항에 있어서,

상기 광자원이 20~200mJ/cm² 범위의 에너지 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록

하는 방법.

청구항 41

제40항에 있어서,

상기 광자원이 50~200mJ/cm² 범위의 에너지 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 42

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광자원이 UV광에 의해 공급되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 43

제42항에 있어서,

상기 UV광이 200~900mJ/cm² 범위의 에너지 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 44

제42항에 있어서,

상기 광자원이 수은 램프에 의해 공급되는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 45

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

단계(c) 후에, 발광 해독 장치에 상기 정보를 노출시켜 상기 조성물의 정보 패턴을 판독하는 단계(e)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 46

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발광 해독 장치가 저장도 UV 방사선, CCD 카메라, 블랙 램프, 레이저 광, 및 인가된 전계로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법.

청구항 47

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 기록된 것을 특징으로 하는 보안 인쇄용 정보 패턴.

청구항 48

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 기록된 것을 특징으로 하는 레이저 마킹용 정보 패턴.

청구항 49

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 기록된 것을 특징으로 하는 위조방지용 정보 패턴.

청구항 50

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 기록된 것을 특징으로 하는 자동 인식용 정보 패턴.

청구항 51

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 기록된 것을 특징으로 하는 제조품 내의 정보 패턴.

청구항 52

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 기록된 것을 특징으로 하는 화학 센서용 정보 패턴.

청구항 53

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 기록된 것을 특징으로 하는 생체감응 센서용 정보 패턴.

청구항 54

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 기록된 것을 특징으로 하는 디스플레이 장치용 정보 패턴.

청구항 55

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항의 방법에 따라 기록된 정보 패턴을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조품.

청구항 56

제55항에 있어서,
상기 제조품이 신용카드류 제품인 것을 특징으로 하는 제조품.

청구항 57

제55항에 있어서,
상기 제조품이 포장용 테어 테이프인 것을 특징으로 하는 제조품.

청구항 58

제55항에 있어서,
상기 제조품이 연성 발광 디스플레이 장치인 것을 특징으로 하는 제조품.

청구항 59

제55항에 있어서,
상기 제조품이 경성 발광 디스플레이 장치인 것을 특징으로 하는 제조품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 발광조성물(luminescent composition)에 정보를 기록하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 따라 얻어진 정보 함유 조성물의 가능한 용도에 관한 것이다. 본 발명은 보안 인쇄(security printing), 레이저 마킹, 위조방지(anti-countefeiting), 자동 인식(automatic identification), 화학 센서, 생체감응센서, 레이저 영상화 및 표시 장치분야에서 응용하기에 유리하다.

배경기술

[0002] 보안 인쇄, 레이저 마킹, 위조방지, 자동 인식 및 디지털 영상화 분야에서 단일 및 다색 발광 영상(luminescent image)을 제공하기 위하여 선행기술에서 몇 가지 연구가 이루어졌다. 예를 들면, 미국 특허 제5,755,860 호 및 제5,837,042호는 위조방지 분야에서 잉크젯 인쇄공정의 사용을 개시하였다. 이 인쇄공정은 발광 영상을 제공하기 위하여 형광 색소를 포함하는 보이지 않는 잉크(invisible ink) 조성물을 사용한다.

[0003] 미국 특허 출원 제 2002/0079249 호는 원격 식별(remote identification)용 다중 스펙트럼 상(multi-spectra image)을 채용하고 물체를 분류하는 방법 및 장치를 개시하고 있다. 상기 발광 조성물은 형광 염료 또는 안료를

포함하며, 이는 별도의 인쇄 및 열-밀봉 공정에 의해 기관 위로 부착된다.

- [0004] PCT 출원 공개 제 WO 02/04223 호는 발광 화합물을 포함하는 플라스틱 조성물의 사출 성형을 개시하고 있는데, 상기 조성물은 레이저 방사에 노출될 때 영구히 비발광체(non-luminescence)로 변한다. 그러한 조성물은 다중 형광색 변화를 나타내지 않으며 정보나 마킹을 암호화하기 위해서는 높은 방사 에너지가 필요하다.
- [0005] 예를 들면, 얻기 어려운 것으로 알려진 순 적색 방사(pure red emission)를 얻기 위하여, 공액 청색 방사 중합체(conjugated blue emitting polymer)와 희토류 금속 복합체(rare-earth metal complexes) 사이에서의 형광 공명 에너지 전이(Fluorescent resonance energy transfer: FRET)에 대한 연구가 또한 이루어 졌다¹. 중합체 필름의 정확한 위치로 그러한 에너지가 전이되도록 조절함으로써, 단일층 방사 장치(single-layer emitting device)에 패턴화된 적색-청색-녹색(Red-Blue-Green: RBG) 방사를 유도할 수 있게 될 것이다².
- [0006] 그러나, 선행기술은 대기 조건하에서 광자원(photon source)에 단순히 노출시켜 형광 조성물에 정보를 기록하는 방법을 개시하지는 않았다.
- [0007] 그러므로 대기 조건하에서 광자원에 단순히 노출시켜 발광 조성물에 정보를 기록하는 그러한 방법이 여전히 필요하다.
- [0008] 본 발명은 상기 또는 기타 다른 필요를 충족시키기 위한 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0009] 본 발명은 보안 인쇄, 위조 방지, 자동 인식, 화학적 센서, 생체감응 센서, 레이저 마킹, 레이저 영상화 및 표시 장치 분야에서 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명은 또한 다른 기관, 장치 또는 제조품에 그러한 정보 함유 조성물을 사용하는 가능한 용도에 관한 것이다.
- [0011] 더욱 구체적으로는 본 발명은 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법에 관한 것으로, 다음 공정을 포함한다:
- [0012] a) 적당한 담체나 희석제에 적어도 하나의 제1 및 제2 발광 화합물을 포함하는 발광 조성물을 제공하는 단계, 여기서 제1 발광 화합물은 주어진 파장에서 피크의 발광 방사 스펙트럼(peak luminescent emission spectrum)을 갖는 공여자(donor) 화합물이며; 여기서 제2 발광 화합물은 주어진 파장보다 긴 파장에서 피크의 흡광 스펙트럼(peak absorption spectrum)을 갖는 수용자(acceptor) 화합물이며, 그리고 적어도 부분적으로 공여자 화합물의 방사 스펙트럼은 수용자 화합물의 흡광 스펙트럼과 겹친다;
- [0013] b) 기관에 조성물을 결합시켜서, 적어도 조성물의 일부를 광자원(photon source)에 노출되게 하는 단계; 및
- [0014] c) 광자원에 국부적 노출을 시켜 결합된 조성물 내의 소정의 부위에 정보를 새기는 단계,
- [0015] 상기 새김은 발광 해독 장치(luminescence deciphering device)에 노출될 때 정보 패턴으로 나타난다.
- [0016] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 따라 얻어진 정보 패턴의 보안 인쇄, 위조 방지, 자동 인식, 화학적 센서, 생체감응 센서, 레이저 마킹, 레이저 영상화 또는 표시 장치에 대한 용도에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 얻어진 정보 패턴의 제조품에서의 용도에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 따라 얻어진 정보 패턴을 포함하는 제조품에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명의 다른 목적 및 이용 범위는 이후 상세하지만 비제한적인 설명에 의해 명백해질 것이다. 그러나 본 발명의 바람직한 실시예를 나타내면서 다음 도면을 참조하여 기술된 상세한 설명은 단지 설명을 위해 기재된 것이며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당해 기술분야에 속하는 자가 여러 가지 변형 및 변경을 가할 수 있다.
- [0020] 일반적인 용어로, 본 발명은 보안 인쇄, 위조방지, 자동인식, 화학 센서, 생체감응 센서, 레이저 마킹, 레이저 영상 및 표시 장치와 같은 분야에서 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 사용된 발광 조성물은 광자원으로 선택적으로 영상화되어 발광 파장보다 더 짧은 파장을 갖는 방사선에 노출될 때 형광 및/또는 인광 방사를 통해 단일 또는 다색 발광 영상을 제공할 수 있다. 본 발명은 그러한 조성물이 다른

기관, 또는 제조장치 또는 제조품에 사용될 수 있는 가능한 용도에 관한 것이다.

[0021] 여기 사용된 것처럼, 용어 "발광"은 저강도(low intensity) UV 방사선(광발광: photoluminescence) 및 인가된 전류(전계발광(electroluminescence))와 같은 광파(light wave)에 노출됨에 따라 광을 방사할 수 있는 물질 또는 조성물을 말한다. 용어 "발광"은 또한 형광 및 인광을 포함한다.

[0022] 유기 물질을 나타낼 때, 여기서, 용어 "공액"은 단일 및 이중 결합을 교대로 포함하는 물질을 의미한다.

[0023] 여기에 사용될 때, 용어 "형광 공명 에너지 전이"(FRET)는 공여자 발광 화합물(D)이 공여자-수용자 쌍 사이의 상호 작용 쌍극자 인력(through-space dipole-dipole interaction)을 통해 인접 수용자 분자(A)로 비방사적으로 전달되는 과정을 말한다. FRET는 공여자 방사 스펙트럼과 수용자의 흡광 스펙트럼이 상당량 겹칠 때 발생한다. 이것으로 공여자 발광이 부분적으로 또는 완전히 감소하게 된다.

[0024] 발광 조성물에 정보를 기록하는 방법:

[0025] 일반적 용어로, 본 발명의 방법은 다음 기본 단계를 포함한다:

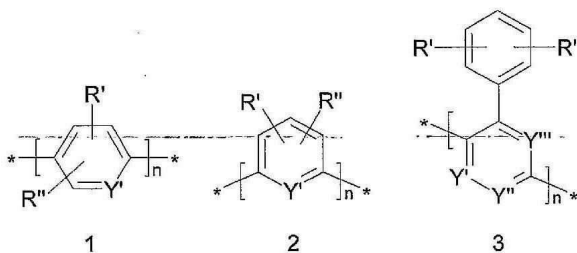
- [0026] a) 적당한 담체나 회석체에 적어도 두 개의 발광 화합물을 포함하는 발광 조성물을 제조하는 단계;
 - [0027] b) 기관에 상기 발광 조성물을 결합하여, 조성물의 적어도 일부가 광자원에 노출될 수 있게 하는 단계; 및
 - [0028] c) 광자원에 국부적 노출을 시켜 결합된 조성물 내의 소정의 부위에 정보를 새기는 단계;
- [0029] 상기 새김은 발광 해독 장치에 노출될 때 정보 패턴으로 나타난다.

[0030] 발광 조성물

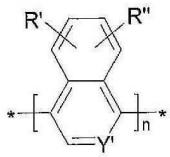
[0031] 본 발명의 방법에 사용된 발광 조성물은 적어도 하나의 제1 및 제2 화합물을 포함하며, 여기서 제1 발광 화합물은 주어진 파장에서 피크의 발광 방사 스펙트럼을 갖는 공여자 화합물이며, 제2 발광 화합물은 주어진 파장보다 긴 파장에서 피크의 흡광 스펙트럼을 갖는 수용자 화합물이며, 그리고 공여자 화합물의 방사 스펙트럼이 수용자 화합물의 흡광 스펙트럼과 적어도 부분적으로 겹친다. 게다가, 스펙트럼이 전부 또는 부분적으로 겹치는 것은 광자원으로 정보를 기록하는 속도를 더욱 빠르게 하는 것을 발견하였다. 또한 스펙트럼의 그러한 전부 또는 부분적 겹침이 기록된 정보 패턴을 해석할 때 다색 발광 영상을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0032] 더욱 상세하게는, 본 발명에서 사용된 조성물에 포함된 발광 화합물은 유기 물질 및 유기 금속 복합체를 포함한다. 본 발명의 유기 물질은 공액 또는 비공액 백본(backbone)을 포함할 수 있으며 370 및 1100nm 사이의 방사선에 노출될 때 피크의 발광 성질을 나타낼 수 있다.

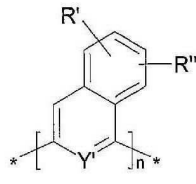
[0033] 본 발명의 바람직한 공액 유기 물질은 다이머, 올리고머, 중합체, 공중합체 및 덴드리머(dendrimer)이며, 이는 페닐렌(phenylene), 비페닐렌(biphenylene), 나프탈렌(naphtalene), 안트라센(anthracene), 플루오렌(fluorene), 비플루오렌(bifluorene), 스피로플루오렌(spirofluorene), 페닐렌-비닐렌(phenylene-vinylene), 카르바졸(carbazole), 피렌(pyrene), 아릴아민(arylamine), 티오펜(thiophene), 비티오펜(bithiophene), 벤조(2,1',3)티아디아졸(benzo(2,1',3)thiadiazol), 펜난트롤린(phenanthroline) 및 그들의 유도체로부터 유도된 단량체 단위를 포함한다. 본 발명의 바람직한 공액 물질의 기본 구조는 다음과 같다:



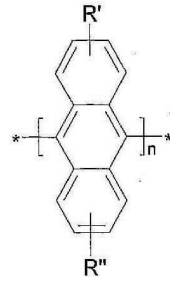
[0034]



4

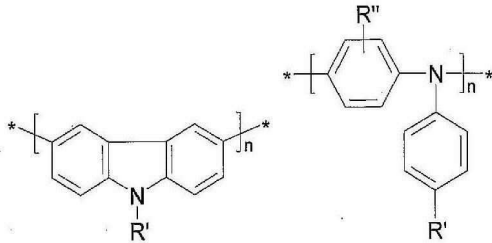


5

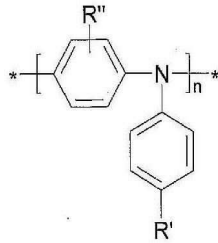


6

[0035]

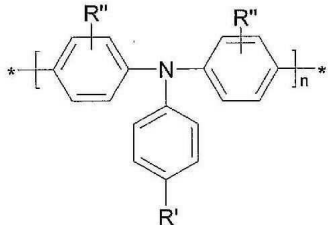


7



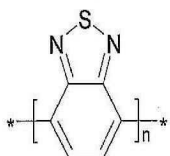
8

[0036]

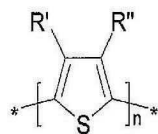


9

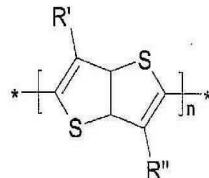
[0037]



10

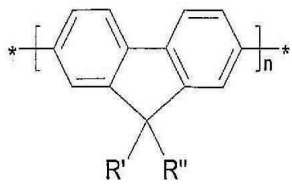


11



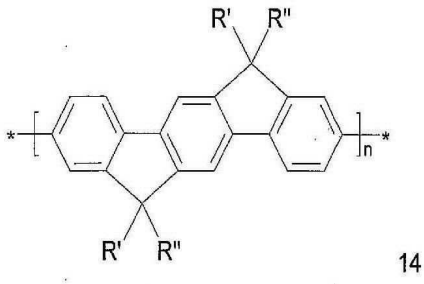
12

[0038]

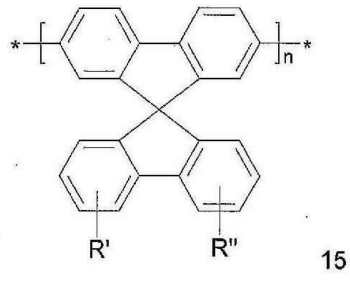


13

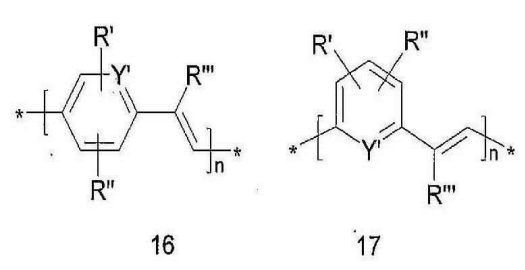
[0039]



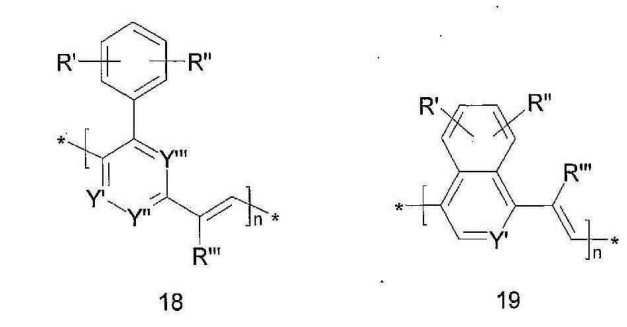
[0040]



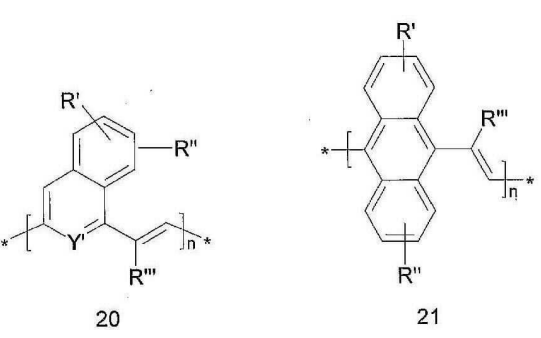
[0041]



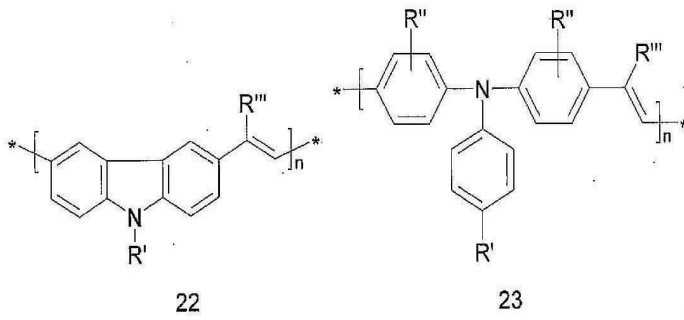
[0042]



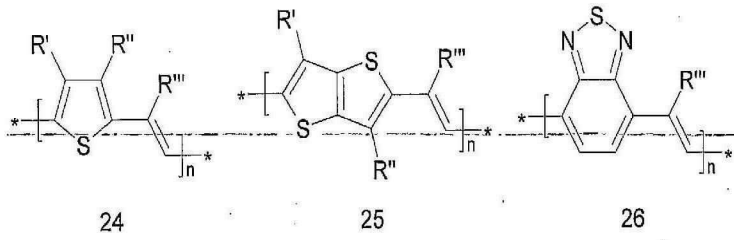
[0043]



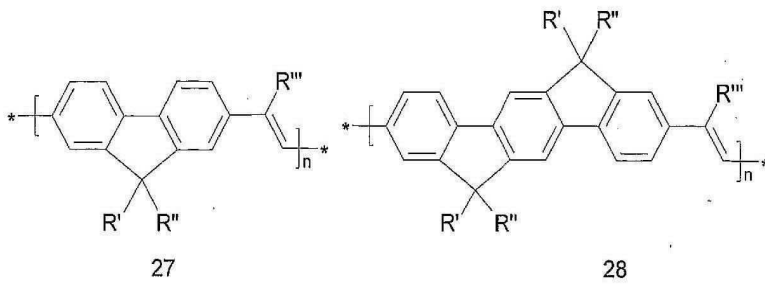
[0044]



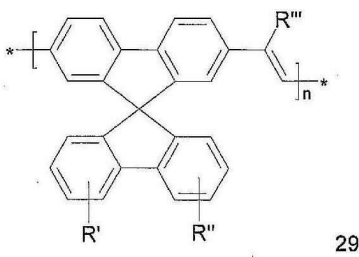
[0045]



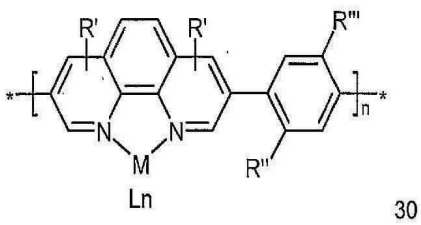
[0046]



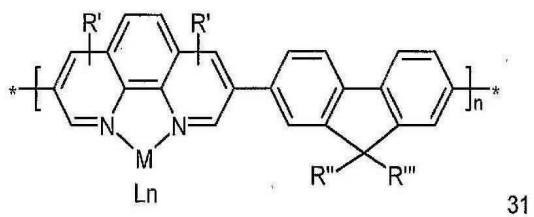
[0047]



[0048]



[0049]



[0050]

[0051] 여기서:

[0052] . R' 및 R"은 같거나 다르며, 각각 직쇄 또는 분지 또는 환형 알킬이며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂기가 임의적으로 -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, 또는 -CONR⁴- 로 치환되며; 또는 탄소 원자 수 1~20의 직쇄 또는 분지 또는 환형 알콕시기이며 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂기는 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, 또는 -CONR⁴-기로 치환되며, 각각의 경우 하나 이상의 H 원자가 F로 치환되거나 그렇지 않으면 CN, F, Cl 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼로 임의적으로 치환된 탄소 원자수 4~14의 아릴기이다;

[0053] R'"은 H 또는 CN이며;

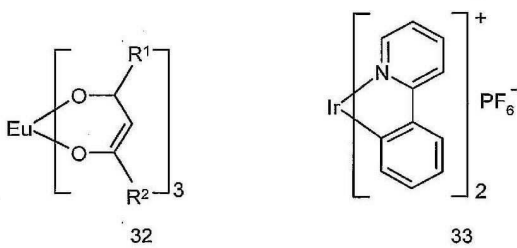
[0054] R¹, R², R³, R⁴: 같거나 다르며 탄소수 1~20의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이거나 그렇지 않으면 수소이며;

[0055] Y', Y'', Y'''는 같거나 다르며 CH 또는 N이며;

[0056] n은 2~1,000,000의 범위로 변하며;

[0057] M Ln은 LiBr, Mg(OCOCH₃)₂, Zn(OCOCH₃)₂, Al₂(SO₄)₂, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂, PdCl₂, AgPF₆ 또는 LaCl₃으로부터 유도되는 금속 복합체이다.

[0058] 더욱 바람직한 M Ln은 다음 구조식중 하나를 갖는다:



[0059]

[0060] 여기서 R¹ 및 R²는 상기 정의한 바와 같다.

[0061] 본 발명의 바람직한 공액 유기 물질은 다음과 같다:

[0062] . 4,4'-비스(9-에틸-3-카르바졸비닐렌)-1,1'-비페닐[4,4'-bis(9-ethyl-3-carbazolevinylene)-1,1'-biphenyl];

[0063] . 9,10-비스[(9-에틸-카르바조일)-비닐렌일]-안트라센[9,10-bis[(9-ethyl-3-carbazoyl)-vinylenyl]-anthracene];

[0064] . 4,4'-비스(디페닐비닐렌일)-비페닐[4,4'-bis(diphenylvinylenyl)-biphenyl];

[0065] . 1,4-비스(9-에틸-3-카르바졸비닐렌)-2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-벤젠[1,4-bis(9-ethyl-3-carbazolevinylene)-2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-benzene];

[0066] . 1,4-비스(9-에틸-3-카르바졸비닐렌)-2,5-디(2-에틸헥실록시)-벤젠;

[0067] . 4,4'-비스(디페닐비닐렌일)안트라센;

[0068] . 1,4-비스(9-에틸-3-카르바조비닐렌)-9,9-디헥실플루오렌; 및

[0069] . 1,4-비스(9-에틸-3-카르바조비닐렌)-9,9-디옥틸플루오렌.

[0070] 본 발명의 바람직한 비공액 유기 화합물은 다이머, 올리고머, 중합체, 공중합체 및 덴드리머이며, 이들은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌, 에폭시드(epoxide), 비닐알콜, 카보네이트(carbonate), 아미드 및 우레탄으로부터 유도된 단량체 유닛트를 포함한다. 이들은 형광 및/또는 인광 측쇄기(pendant group) 또는 말단기를 포

함하여야만 한다. 바람직한 형광 및/또는 인광 측쇄기는 카르바졸, 피렌(pyrene), 안트라센, 티오크산톤(thioxanthone), 피렐렌(pyrelene) 이미드, 크산탄(xanthane), 유로퓸(europium) 복합체, 이리듐(iridium) 복합체, 알루미늄 복합체, 루테늄(ruthenium) 복합체 및 아연 복합체이다.

[0071] 본 발명에 기술된 발광 화합물은 또한 광학 브라이트너(brightener)로서 알려진 유기분자들일 수 있다. 본 발명의 바람직한 광학 브라이트너는 370~1100nm 사이에서 강한 형광 또는 인광을 나타내며, 시바 스페셜티 케미칼사(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상업적으로 이용가능한 것으로 유비텍스(Uvitex) OB, 유비텍스 OB-C, 유비텍스 OB-P, 유비텍스 NFW, 유비텍스 FP, 유비텍스 FP-C, 티노팔(Tinopal) SFP 및 티노팔 MSP가 있다.

[0072] 다른 유용한 광학 브라이트너로는 커크-오토머 백과사전(Kirk-Othmer Encyclopedia)의 화학 기술, 4, "형광 브라이트너", pp. 213-225(1978)에서 찾을 수 있으며, 4,4'-비스(트리아진-2-일아미노)스틸벤-2,2'-디술폰산 유도체(4,4'-bis(triazin-2-ylamino)stilbene-2,2'-disulfonic acid derivatives)와 같은 스틸벤(stilbene) 유도체를 포함하며 여기서 트리아질기는 아미노, 술폰산(sulfonic acid), 메타닐산(methanilic acid), 메틸아미노, N-메틸-N-히드록시에틸아미노, 비스(히드록시에틸아미노), 모르폴리노(morpholino), 디에틸아미노 등과 같은 치환체들을 포함하여, 적당한 유도체로 치환되며; 2-(스틸벤-4-일)나프토티리아졸[2-(stilben-4-yl)naphthotriazole] 및 2-(4-페닐스틸벤-4-일)벤조자졸[2-(4-phenylstilben-4-yl)benzoxazole]과 같은 모노(아졸-2-일)스틸벤; 4,4'-비스(트리아졸-2-일)스틸벤-2,2'-디술폰산과 같은 비스(아졸-2-일)스틸벤; 1,4-비스(스티릴)벤젠[1,4-bis(styryl)benzene] 및 4,4'비스(스티릴)비페닐과 같은 벤젠 및 비페닐의 스티릴 유도체; 페닐환 치환체로서 알킬, COO-알킬, 및 SO₂-알킬(SO₂.sub.2-alkyl)을 갖는 비스(벤즈아졸-2-일) 유도체; 비스(벤조자졸-2-일) 유도체; 2-(벤조푸란-2-일)벤즈이미다졸과 같은 비스(벤즈이미다졸-2-일) 유도체; 7-히드록시 및 7-(치환된 아미노) 쿠마린(coumarin), 4-메틸-7-아미노-쿠마린 유도체, 에스큐레틴(esculetin), 베타-메틸움벨리페론(beta-methylumbelliferone), 3-페닐-7-(트리아진-2-일아미노)쿠마린, 3-페닐-7-아미노쿠마린, 3-페닐-7-(아졸-2-일)쿠마린, 및 3,7-비스(아졸)쿠마린; 카보스티릴(carbostyryl), 나프탈이미드, 알콕시나프탈이미드, 디벤조티오펜-5,5-디옥시드 유도체, 피렌 유도체 및 피리도트리아졸(pyridotriazole)과 같은 쿠마린을 포함한다.

[0073] 본 발명에 기술된 발광 물질은 또한 유기 금속 복합체일 수 있다. 본 발명의 바람직한 유기 금속 복합체는 유로퓸, 아연, 이리듐, 알루미늄, 갈륨 및 테르븀(terbium)으로부터 유도된다.

[0074] 그러한 물질의 예로는 다음과 같다:

[0075] . 트리스(벤조일아세톤나토)모노(펜난트롤린)유로퓸(III) [Tris (benzoyl acetonato)mono(phenanthroline)europium (III)],

[0076] . 트리스(디벤조일메탄)모노(펜난트롤린)유로퓸(III),

[0077] . 트리스(디벤조일메탄)모노(5-아미노펜난트롤린)유로퓸(III),

[0078] . 트리스(디나프토포일메탄(dinaphthoylmethane))모노(펜난트롤린)유로퓸(III),

[0079] . 트리스(디비페노일메탄(dibiphenoylmethane))모노(펜난트롤린)유로퓸(III),

[0080] . 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디메틸펜난트롤린)유로퓸(III),

[0081] . 트리스(디벤조일메탄)모노(4,7-디페닐펜난트롤린)유로퓸(III),

[0082] . 비스(8-히드록시퀴놀라토)아연[Bis(8-hydroxyquinolato)zinc],

[0083] . 비스(2-메틸-8-히드록시퀴놀라토)아연,

[0084] . 이리듐(III)트리스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})피콜레이트[Iridium(III)tris

[0085] (2-phenylpyridinato-N,C^{2'})picolate],

[0086] . 이리듐(III)트리스(2-(4-톨릴)피리디나토-N,C^{2'})피콜리네이트[Iridium(III) tris (2-(4-tolyl)pyridinato-N,C^{2'})picolinate],

- [0087] . 이리듐(III)비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'}),
- [0088] . 이리듐(III)비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디나토-N,C3') (아세틸아세토네이트),
- [0089] . 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(III),
- [0090] . 트리스(2-메틸-8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(III),
- [0091] . 트리스(8-히드록시퀴놀라토)갈륨(III),
- [0092] . 트리스(2-메틸-8-히드록시퀴놀라토)갈륨(III),
- [0093] . 트리스(3-메틸-1-페닐-4-트리메틸-아세틸-5-피라졸린)테르븀(III)

- [0094] 적어도 두 개의 발광 화합물들은 또한 실시예 11 및 12에서 처럼 단일 복합체 물질로 결합될 수 있다.
- [0095] 본 발명에 사용된 발광 조성물들은 또한 잘 알려진 첨가제, 적당한 담체 또는 희석제를 포함할 수 있으며, 이들 중 비제한적 예로는 점도 조정제(viscosity modifier), 가소제(plasticizer), 점착부여제(tackifier), 안정화제(stabilizer), 수지 및 결합제(binder)들이 포함될 수 있다.
- [0096] 선택적으로, 중합체 결합제 수지는 본 발명의 발광 조성물로 통합되어 필름 성형 성질(film forming properties)을 개선할 수 있다. 바람직한 중합체 결합제 수지는 메트(아크릴레이트)중합체, 우레탄 중합체, 카보네이트 중합체, 에스테르 중합체, 아미드 중합체 및 다른 가공 플라스틱이며, 이들은 반드시 370~1100nm 사이의 발광 방사를 나타낼 필요는 없다.
- [0097] 선택적으로 유기 안정화제는 본 발명의 발광 조성물에 혼합되어 열적 및 광적 성질을 개선할 수 있다. 바람직한 유기 안정화제는 티투빈(Tinuvin) 292, 티누빈 144, 티누빈 123, 티누빈 328, 티누빈 384, 티누빈 900, 티누빈 928, 티누빈 1130, 티누빈 400, 어가녹스(Irganox) 1010, 어가녹스 1076, 어가녹스 1035, 어가녹스 MD 1024, 어가녹스 B 225, 어가녹스 B 900, 어가녹스 B 921, 어가녹스 LM 91, 어가코르(Irgacor) 153, 어가코르 252LD, 어가코르 FC, 어가코르 1405 및 어가코르 1930과 같이 시바사로부터 상업적으로 이용할 수 있다. 이들 상기 유기 안정화제의 화학명은 뉴욕 10591-9005, 테리타운, 화이트 플레인 로드 540, 시바 스페셜티 케미칼스사의 "상업 판매 및 산업 코팅용 첨가제, 제형제(formulator) 가이드" ["Additives for Trade Sales and Industrial Coatings, Formulators Guide"]에서 찾을 수 있다.
- [0098] 바람직하게는 본 발명에서 사용된 발광 조성물은 400~1100nm 사이의 방사 파장에서 강한 발광 성질을 나타낸다.

- [0099] 발광조성물과 기판의 결합
- [0100] 정보를 새기기 위하여 광자원에 노출시키기 전에, 본 발명의 방법에 사용된 발광 조성물은 조성물의 적어도 일부가 광자원에 노출되도록, 기판에 결합된다.
- [0101] 여러 가지 가능한 기판의 예로는 플라스틱, 종이, 금속 필름, 나무, 유리 및 세라믹 표면, 연성 디스플레이(flexible display)와 같은 장치 또는 기타 다른 제조품들이 있다.
- [0102] 예를 들면 종래의 코팅법, 스프레이법 및 제팅(jetting)법으로 결합시킬 수 있다.
- [0103] 용융 혼합(melt mixing)법, 용매 캐스팅(solvent casting)법, 핫 멜트 캐스팅(hot melt casting)법, 사출(extrusion)법 및 라미네이팅법을 사용하여 어떠한 중합체 제품에도 결합시킬 수도 있다. 이 경우에 중합체 결합제 수지가 필요하지 않을 수 있다.
- [0104] 필름 위로 조성물 층을 형성하는 방법으로 결합시킬 때, 광자원에 노출 전 또는 후에, 예를 들면 이차 기판 위로 라미네이팅하는 단계를 추가할 수도 있다. 그러한 이차 기판으로는 플라스틱, 카드보드, 종이, 금속 필름, 유리, 세라믹 표면 또는 다른 기타 제조품이 있다.

- [0105] 정보 기록
- [0106] 레이저광, UV LED(발광 다이오드) 또는 UV 방사선(예를 들면 수은광)과 같은 광자원에 상기 조성물을 노출시킴

으로서 발광 조성물에 그래픽 또는 문자 정보(written information) 패턴을 기록할 수 있다.

- [0107] 상술한 것처럼, 본 발명의 방법에 사용된 발광 조성물은 적어도 하나의 제1 및 제2 발광 화합물을 포함하며, 여기서 제1 발광 화합물은 주어진 파장에서 피크의 발광 방사 스펙트럼을 갖는 공여자 화합물이며, 여기서 제2 발광 화합물은 주어진 파장보다 긴 파장에서 피크의 흡광 스펙트럼을 갖는 수용자 화합물이며, 공여자 화합물의 방사 스펙트럼은 적어도 부분적으로 수용자 화합물의 흡광 스펙트럼과 겹쳐진다.
- [0108] 본 발명의 방법은 일차적으로 두 개의 발광화합물, 수용자 A 및 공여자 D 사이의 FRET의 일반적인 원리를 기초로 한다. FRET는 그러한 A 및 D 혼합물이 UV광에 제공될 때 일어난다. 예를 들면: 화합물 D는 A의 피크 흡광 스펙트럼보다 더 짧은 파장에서 피크의 발광 방사 스펙트럼을 갖고 D의 방사 에너지는 A에 의해 흡수된다. 상기 에너지 전이는 A가 그의 적당한 파장(조성물의 주어진 색채에 대응하는 파장)에서 더 밝은 형광을 방사할 수 있게 한다.
- [0109] 놀랍게도, 영상화 에너지 밀도(imaging energy density)를 증가시키면서 노출시키면, 상술한 것처럼 상기 조성물 내의 두 개의 발광 물질 A 및 D의 행동은, UV광 하에서 관찰할 때처럼, 다양하다. 또한, 영상화 에너지 밀도가 증가할 때, UV광 하에서 관찰된 A의 매우 밝은 색은 점차적으로 D의 색채쪽으로 감소한다. 사실상 FRET 효과는 발광 물질 A의 파괴에 의해 점차적으로 "대치"되어, A가 D로부터 더 이상 에너지를 받지 못하도록 막는다. 상기 현상은 D의 발광이 회복되는 결과가 된다(연속적인 UV 방사선 하에서 조성물에 다른 색채를 부가함).
- [0110] 본 발명에 따른 방법에서 두 개의 "접침" 발광 물질의 상승 성질(synergistic properties)은 영상 효율을 증가시키게 된다.
- [0111] 여러 가지 색채, 색채 변화, 및 색채 강도를 얻기 위하여 몇 가지 파라미터들을 변화시킬 수 있다고 이해할 수 있다. 광자원의 강도 뿐만 아니라, 상기 조성물 내의 발광 물질의 성질, 수, 및 농도가 또한 얻어진 영상화된 조성물 내에서 매우 중요한 역할을 한다.
- [0112] 본 발명의 방법에 사용된 광자원의 바람직한 강도 또는 에너지 밀도는 레이저 광에 대하여 20~200 mJ/cm², 바람직하게는 50~200mJ/cm²이며, UV광에 대해서는 200~900mJ/cm²이다.
- [0113] 정보를 새기기 위하여 광자원에 노출하면, 상기 조성물의 형광 및 인광은 그들의 흡광 특성을 크게 변화시키지 않고도 강도 또는 방사 파장이 변한다. 그러므로, 기록된 정보 패턴은 대기광에서 실질적으로 비가시적으로 남아있으며 추가적인 암호해독 단계가 정보 패턴을 가시화한다는 것을 또한 알았다. 기록된 정보 패턴은 또한 예를 들면 블랙 램프, 저강도의 UV 방사선, 레이저 광, CCD 카메라 또는 인가된 전기장하에 노출될 때 분명히 식별할 수 있게 된다.
- [0114] 암호해독 단계 동안, 상기 정보 패턴은 완전한 색채 스펙트럼을 규정하는, 적색, 녹색 및 청색으로 방사하거나 또는 무색이 될 수도 있다. 상기 색채 변화(적색에서 청색으로, 또는 예를 들면 주어진 색채에서 무색으로)는 조성물의 비노출부 및 노출부 사이를 구별할 수 있게 하며, 기록된 정보 패턴의 범위를 정할 수 있게 한다.
- [0115] 일반적인 법칙으로서, 광자원에 노출하지 않거나 노출전에 발광 암호해독 장치를 사용하여 나타난 색채는 수용자 화합물 A의 것이며, 광자원에 노출된 후에 나타난 색채는 공여자 화합물 D의 것이다.
- [0116] 또한, 본 발명의 방법에 사용된 상기 조성물은 다색 변화가 가능한 두 개 이상의 발광 화합물을 포함할 수 있다.
- [0117] 본 발명의 방법에 따라 얻어진 정보 패턴의 암호 해독을 위해 사용된 에너지 밀도는 통상 1mJ/cm² 미만이다.
- [0118] 본 발명의 방법에 의해 얻어진 정보 함유 조성물은 많은 용도로 사용가능하다. 이에 제한하지는 않지만 그러한 용도로서 예를 들면 보안 인쇄, 위조 방지, 자동 인식, 화학적 센서, 생체감응 센서, 레이저 마킹, 레이저 영상화 및 디스플레이 장치들이 있다.
- [0119] 한정되지는 않지만 크레딧 카드와 같은 제품, 포장용 테이프 테이프(tear tape), 및 유연하거나 단단한 완전한 색채의 디스플레이와 같은 많은 제조품들은 본 발명의 방법에 따라 얻어진 정보 패턴을 포함할 수 있다.
- [0120] 본 발명은 이후 바람직한 실시예를 따라 기술되지만, 첨부된 청구범위 내에 정의된 발명의 기술적 사상의 범위를 벗어나지 않고 변형이 가능하다.

실시예

실시예 1

[0133]

[0134]

1g의 트리스(디벤조일메탄)모노(헨난트롤릴)유로폼(III)(ADS051RE, 아메리칸 다이 소스사)를 20g의 폴리(메틸메타크릴레이트)(분자량 120,000, 시그마 알드리히사)를 포함하는 200ml 톨루엔 용액에 해리시켰다. 상기 용액을 전선이 권취된 막대(wire-wound bar)를 사용하여 마일라 필름(Mylar film) 위에 도포하였다. 열풍기(hot air gun)로 건조한 후에 균일한 무색의 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)로 여기될 때, 상기 필름은 밝은 적색을 방사하고 발광 스펙트럼은 612nm 에서 형광 피크를 나타낸다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도에서 트리플 Nd-YAG레이저(355nm, 스펙트라 피직스사)를 사용하여 영상화되었다. 가시적인 색 변화는 육안으로 관찰되지 않았다. 그러나 해독 UV광(deciphering ultraviolet light, 즉 370nm)에 노출될 때, 영상 지역의 발광 색채는 영상화 레이저 투여량의 증가에 따라 점차적으로 적색에서 무색으로 변한다. 도 1은 다른 영상화 레이저 함량을 갖는 영상 지역의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

[0135]

본 실시예는 도포막 내 발광 화합물로서의 유로폼 복합체의 형광 피크가 190 mJ/cm²의 레이저 광에 노출될 때 40%까지 강도가 감소한다는 것을 나타낸다.

실시예 2

[0136]

[0137]

500mg의 유비텍스 OB(시바 스페셜티 케미칼스사)를 20g의 폴리(메틸메타크릴레이트)(분자량 120,000, 시그마 알드리히사)를 포함하는 200ml 톨루엔 용액에 해리시켰다. 상기 용액을 전선이 권취된 막대(wire-wound bar)를 사용하여 마일라 필름 위에 도포하였다. 열풍기(hot air gun)로 건조한 후에 균일한 무색의 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)로 여기될 때, 상기 필름은 밝은 청색 광을 방사하고 발광 스펙트럼은 430nm 에서 형광 피크를 나타낸다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도로 트리플 Nd-YAG레이저(355nm, 스펙트라 피직스사)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 해독 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 영상 지역의 발광 색채는 도 2에 도시된 바와 같이 190mJ/cm²으로 레이저 영상화된 후에조차 거의 변화되지 않았다.

[0138]

본 실시예는 도포막 내 발광 화합물로서의 유비텍스 OB의 형광 피크가 190 mJ/cm²로 레이저 광에 노출될 때 형광 강도의 단지 소량의 %만을 상실한다는 것을 나타낸다.

실시예 3

[0139]

[0140]

500mg의 트리스(디벤조일메탄)모노(헨난트롤린)-유로폼(III)(ADS051RE, 아메리칸 다이 소스, 인크사) 및 600mg의 유비텍스 OB(시바 스페셜티 케미칼스사)를 20g의 폴리(메틸메타크릴레이트)(분자량 120,000, 시그마 알드리히사)를 포함하는 200ml 톨루엔 용액에 해리시켰다. 상기 용액을 전선이 권취된 막대(wire-wound bar)를 사용하여 마일라 필름 위에 도포하였다. 열풍기로 건조한 후에 균일한 무색의 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)로 여기될 때, 상기 필름은 밝은 청색 적색 광을 방사하고 발광 스펙트럼은 430nm와 612nm 에서 두 개의 방사 피크를 나타낸다. 전자의 발광 방사 피크는 유비텍스 OB의 형광 특성인 반면, 후자는 ADS051RE의 형광 피크이다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도의 트리플 Nd-YAG레이저(355nm, 스펙트라 피직스사)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 해독 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 영상 지역의 발광 색채는 레이저 영상화 에너지 밀도의 증가에 따라 적색에서 청색로 점차적으로 변한다. 도 3은 다른 영상화 에너지 밀도를 갖는 영상 지역의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 4는 필름에 사용된 레이저 영상화 밀도를 증가시킴에 따라 430nm와 612nm에서의 발광 피크의 강도가 변화하는 것을 각각 나타낸다.

[0141]

일차적으로, 본 실시예는 청색 방사 공여자(유비텍스 OB)로부터 적색 방사 수용자(유로폼 복합체)로의 에너지 전이(또는 FRET)를 나타내었다. 또한, 어떠한 레이저의 노출이 없으면(a), 유로폼과 유비텍스 OB의 형광 피크는 100% 및 20%의 강도를 각각 갖으며, 이것은 유비텍스 OB에 의해 방사된 에너지가 유로폼에 의해 흡수되어 더 밝은 적색 칼라를 방사할 수 있게 한다는 것을 의미한다.

[0142]

두 번째로는 놀랍게도, 유비텍스와 유로폼 복합체 사이의 결합을 나타낸 본 실시예는 영상화 레이저 함량을 증가시키면서 노출시킬 때 유로폼 복합체 형광 피크의 강도가 급격히 감소하는 것을 나타낸다. 또한, 유로폼 복합체가 도포막에 단독으로 있을 때 단지 40% 감소하는 것과 비교하면, 유로폼 복합체의 형광 강도가

190.0mJ/cm²로 레이저 광에 노출될 때 80%의 감소를 보이는 반면, 유비텍스 형광 피크 강도는 거의 그의 최고점까지 회복한다. 유로폼 복합체의 급속한 감소는 유비텍스로부터 더 이상 에너지를 흡수할 수 없다는 것을 나타낸다. 그러므로 레이저 영상화 밀도가 증가됨에 따라 유비텍스의 청색 형광이 다시 나타나고 밝아진다.

[0143] 세번째로는 본 실시예에는 영상화 레이저 함량을 변화시킴에 따라 적색과 청색 형광 색채의 변화를 용이하게 조절할 수 있다는 것을 나타낸다. 도 4에서 도시된 바와 같이, 유비텍스 OB와 유로폼의 특정 결합으로 인한 적색과 청색 사이의 "변동(shift)" 점은 약 70.0mJ/cm²이다.

[0144] **실시예 4**

[0145] 300mg의 트리스(디벤조일메탄)모노(펜난트롤린)-유로폼(III)(ADS051RE, 아메리칸 다이 소스, 인크사) 및 700mg의 폴리비닐카르바졸(분자량 28,000, 시그마 알드리히사)를 200ml 톨루엔 용액에 해리시켰다. 상기 용액을 전선이 권취된 막대(wire-wound bar)를 사용하여 마일라 필름 위에 도포하였다. 열풍기로 건조한 후에 균일한 무색의 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)로 여기될 때, 상기 필름은 밝은 적색 광을 방사하고 발광 스펙트럼은 단지 612nm 에서 하나의 발광 피크를 나타내며 이는 ASD051RE의 형광 피크이다. 이것은 폴리비닐카르바졸의 형광 피크가 완전히 ADS051RE에 의해 소멸되었음을 나타낸다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도로 트리플 Nd-YAG레이저(355nm, 스펙트라 피직스사)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 해독 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 영상 지역의 발광 색채는 레이저 영상화 에너지 밀도의 증가에 따라 적색에서 무색으로 점차적으로 변한다. 도 5는 다른 영상화 레이저 함량의 영상 지역의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 6은 레이저 영상화 에너지 밀도를 사용하여 612nm에서의 발광 강도의 변화를 나타낸다.

[0146] 실시예 1에서 얻어진 결과와 비교하면, 발광 구성물에 폴리비닐 카르바졸이 존재하면 레이저 영상화 속도가 매우 증가한다. 또한, 유로폼 단독 사용은 레이저 영상화 에너지 밀도가 190mJ/cm²일 때, 그의 형광 피크의 강도가 40% 감소한 반면에, 폴리비닐 카르바졸이 존재할 때는 단지 50 mJ/cm²에서와 같은 수준에 도달한다.

[0147] **실시예 5**

[0148] 300mg의 트리스(디벤조일메탄)모노(펜난트롤린)-유로폼(III)(ADS051RE, 아메리칸 다이 소스, 인크사) 및 700mg의 폴리[2-(6-시아노-6-메틸헵틸록시)-1,4-페닐렌](ADS120BE, 아메리칸 다이 소스, 인크사)를 200ml 톨루엔 용액에 해리시켰다. 상기 용액을 전선이 권취된 막대를 사용하여 마일라 필름 위에 도포하였다. 열풍기로 건조한 후에 균일한 무색의 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)로 여기될 때, 상기 필름은 밝은 적색 광을 방사하고 발광 스펙트럼은 단지 612nm 에서 하나의 발광 피크를 나타내며, 이것은 ADS051RE의 형광 피크이다. 이것은 ADS120BE의 형광 피크가 완전히 ADS051RE에 의해 소멸되었음을 나타낸다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도로 트리플 Nd-YAG레이저(355nm, 스펙트라 피직스사: Spectra Physics)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 해독 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 필름의 발광 색채는 영상화 레이저 에너지 밀도의 증가에 따라 적색에서 무색으로 점차적으로 변한다. 도 7은 다른 영상화 레이저 함량을 갖는 영상 지역의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

[0149] 본 실시예에는 약 400nm에서 형광을 방사하는 폴리[2-(6-시아노-6-메틸헵틸록시)-1,4-페닐렌]과 같은 공액 중합체가 FRET 과정에 참여하고 레이저 영상화 속도를 증가시킨다는 점에서 실시예 3과 유사하다.

[0150] **실시예 6**

[0151] 900mg의 트리스(디벤조일메탄)모노(펜난트롤린)-유로폼(III)(ADS051RE, 아메리칸 다이 소스, 인크사) 및 100mg의 폴리(9,9-디옥실플루오레닐-2,7-디일)(ADS129BE, 아메리칸 다이 소스, 인크)를 200ml 톨루엔 용액에 해리시켰다. 상기 용액을 전선이 권취된 막대를 사용하여 마일라 필름 위에 도포하였다. 열풍기로 건조한 후에 균일한 밝은 노란색의 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)로 여기될 때, 상기 필름은 밝은 핑크색 광을 방사하고 발광 스펙트럼은 세 개의 발광 피크를 나타낸다. 440nm와 465nm에서의 두 개의 피크는 각각 ADS129BE의 형광 피크들이며, 612nm에서의 피크는 ADS051RE의 형광 피크이다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도로 트리플 Nd-YAG레

이저(355nm)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 해독 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 상기 필름의 발광 색채는 영상화 레이저 에너지 밀도의 증가에 따라 연핑크색(pinkish)에서 무색로 점차적으로 변한다. 도 8은 다른 영상화 레이저 함량을 갖는 영상 지역의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

[0152] 본 실시예는 유로폼 복합체를 갖는 조성물내에 존재하는 또 다른 공액 중합체가 레이저 영상화 단계를 가속하는 것을 돕는다는 것을 나타낸다. 사실상, 유로폼 피크는 단지 76mJ/cm²에서 약 65% 강도에 도달한다.

[0153] **실시예 7**

[0154] 500mg의 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-페닐렌 비닐렌](ADS100RE, 아메리칸 다이 소스, 인크사)를 100ml 톨루엔 용액에 해리시켰다. 상기 용액을 유리 슬라이드 위에 도포하였다. 열풍기로 건조한 후에 균일한 오렌지색 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)로 여기될 때, 상기 필름은 밝은 오렌지색 광을 방사하고 발광 스펙트럼은 570nm에서 하나의 발광 피크를 나타낸다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도로 트리플 Nd-YAG 레이저(355nm)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 해독 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 영상화된 지역에서의 발광 색채는 레이저 에너지 밀도의 증가에 따라 무색으로 된다. 도 9는 다른 영상화 레이저 함량을 갖는 영상 지역의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

[0155] 실시예 1과 유사하게, 본 실시예는 용액 내 발광 화합물로서 페닐렌 비닐렌 중합체의 형광 피크가 190.0mJ/cm²에서 레이저 광에 노출될 때 60%까지 감소하는 것을 나타낸다.

[0156] **실시예 8**

[0157] 500mg의 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-페닐렌 비닐렌](ADS100RE, 아메리칸 다이 소스, 인크사)과 1g의 유비텍스 OB를 100ml 톨루엔 용액에 해리시켰다. 상기 용액을 유리 슬라이드 위에 도포하였다. 열풍기로 건조한 후에 균일한 오렌지색 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)로 여기될 때, 상기 필름은 밝은 오렌지색 광을 방사하고 발광 스펙트럼은 570nm에서 하나의 발광 피크를 나타낸다. 이것은 유비텍스 OB의 형광이 완전히 ADS100RE에 의해 소멸되었다는 것을 나타낸다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도로 트리플 Nd-YAG 레이저(355nm)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 해독 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 영상화된 지역에서의 발광 색채는 레이저 에너지 밀도의 증가에 따라 무색으로 된다. 도 10은 다른 영상화 레이저 에너지 밀도에서의 영상화된 지역의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 11은 영상화 레이저 에너지 밀도를 가지고 570nm에서의 발광 강도의 변화를 나타낸다.

[0158] 실시예 7에서 얻어진 결과와 비교하면, 발광 조성물에 유비텍스 OB가 존재하면 레이저 영상화 속도는 매우 증가한다. 사실상, 페닐렌 비닐렌 중합체 단독은 영상화 레이저 밀도가 190mJ/cm²일 때 형광 피크의 60% 강도가 감소한 반면에, 유비텍스 OB가 존재할 때 단지 50mJ/cm²에서와 같은 수준에 도달한다(도 11 참조).

[0159] **실시예 9**

[0160] 5mg의 유비텍스 OB(시바 스페셜티티 케미칼스사), 100mg의 트리스(디벤조일메탄)모노(웬난트롤린)유로폼(III)(ADS051RE, 아메리칸 다이 소스, 인크) 및 50.0g의 폴리메틸메타크릴레이트(분자량 120,000, 시크마 알드리히사)를 질소 대기하에서 140에서 용융혼합시켰다. 1.0mm 두께의 균일한 시트로 상기 혼합물을 주물(casting) 하였으며, 이는 실온으로 냉각된 후 투명하고 무색이 되었다. UV광(즉, 370nm)으로 여기될 때, 상기 필름은 밝은 적색 광을 방사하고 발광 스펙트럼은 430nm와 612nm에서 두 개의 방사 피크를 나타낸다. 전자의 발광 방사 피크는 유비텍스 OB의 형광 특성이며, 후자의 것은 ADS051RE의 형광 피크이다. 상기 필름은 200mJ/cm²의 에너지 밀도에서 트리플 Nd-YAG 레이저(355nm)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 UV광을 해독하기 위해 노출될 때(즉, 370nm), 영상화된 지역에서의 발광 색채는 레이저 에너지 밀도의 증가에 따라 적색에서 청색로 변한다.

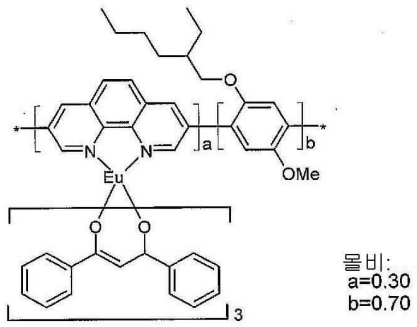
[0161] 본 실시예의 해석은 레이저 영상화에 따라 UV광 하에서 적색으로부터 청색으로 감지할 수 있는 색채 변화를 일으키도록 하는 것으로, 유비텍스 OB와 유로퓸 복합체를 다른 비율로 갖는 실시예 3의 것과 유사하다. 고가의 유로퓸 복합체는 그러므로 소량이라도 본 발명에 따른 레이저 영상화에서 효율 개선을 위해 필요하다. 게다가, 얻기 어려운 것으로 선행기술에서 알려진 그러한 적색-청색 색 변화는 완전색 디스플레이(full-color display)와 같은 응용분야에서 본 발명의 또 다른 장점이 된다.

[0162] **실시예 10**

[0163] 본 실시예의 조건은 고강도 광자원을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 같다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도, 즉 200, 500 및 900mJ/cm²에서 2000W 수은 램프(365nm)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 해당 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 영상화된 지역에서의 발광 색채는 레이저 에너지 밀도의 증가에 따라 적색에서 청색으로 점차 변한다. 도 12는 다른 영상화 에너지 밀도를 갖는 영상 지역의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

[0164] **실시예 11**

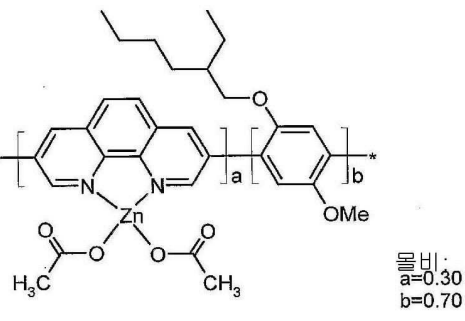
[0165] 다음 구조를 갖는 500mg의 금속 복합체 중합체(ADS500RE, 아메리칸 다이 소스, 인크)를:



[0166] 100ml 톨루엔에 해리시켰다. 상기 용액을 유리 슬라이드 위에 도포하였다. 열풍기로 건조후 균일한 무색 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)으로 여기할 때, 상기 필름은 밝은 적색 광을 방사하고 상기 발광 스펙트럼은 612nm에서 단지 하나의 발광 피크를 나타낸다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도에서 트리플 Nd-YAG 레이저(355nm)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 해당 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 영상화된 지역에서의 발광 색채는 영상화 레이저 함량이 0에서 190mJ/cm²으로 증가할 때 436nm에서 최대 방사값을 갖는 청색이 되었다.

[0168] **실시예 12**

[0169] 다음 구조를 갖는 500mg의 금속 복합체 중합체(ADS510GE, 아메리칸 다이 소스, 인크)를:



[0170]

[0171] 100ml 톨루엔에 해리시켰다. 상기 용액을 유리 슬라이드 위에 도포하였다. 열풍기로 건조후 균일한 무색 필름을 얻었다. UV광(즉, 370nm)으로 여기할 때, 상기 필름은 밝은 녹색 광을 방사하고 상기 발광 스펙트럼은 538nm에서 단지 하나의 발광 피크를 나타낸다. 상기 필름은 다른 에너지 밀도에서 트리플 Nd-YAG 레이저(355nm)를 사용하여 영상화되었다. 육안으로 관찰시 가시적 색채 변화는 없었다. 그러나 해독 UV광에 노출될 때(즉, 370nm), 영상화된 지역에서의 발광 색채는 영상화 레이저 함량이 0에서 190mJ/cm²으로 증가할 때 436nm에서 최대 방사값을 갖는 청색이 되었다.

[0172] **실시예 13**

[0173] 10g의 실시예 3의 발광 조성물을 내셔널 스타치 앤드 케미칼 컴퍼니(National Starch and Chemical Company: Dual-Tak 80-1174, New Jersey, USA)의 점착 용액 100g에 해리시켰다. 상기 점착 용액은 이후 전선 권취된 막대를 사용하여 폴리프로필렌 필름 위에 도포하였다. 상기 점착 코팅된 발광 필름은 공기 가열기(hot air blower)를 사용하여 70℃에서 건조시킨 후 얇은 조각(약 5mm 폭)으로 절단하였다. 상기 발광 조각을 담배 팩, 향수 상자, CD/DVD 팩 및 기타 제품과 같은 포장 목적의 테어 테이프로 사용하였다. 상기 정보를 150mJ/cm²의 에너지 밀도로 365nm에서 방사하는 트리플 YAG 레이저(스펙트라 피직스사)를 사용하여 발광 조각에 디지털로 기록하였다. 발광 조각으로부터 기록된 적색 및 청색 영상이 블랙 램프에 노출시 분명히 나타났다.

[0174] **실시예 14**

[0175] 실시예 3의 용액을 권선 막대를 사용하여 마이어 필름 위에 도포하였다. 열풍기를 사용하여 건조한 후 균일한 무색 필름을 얻었다. 이후 상기 필름을 GBC DocuSeal 125를 사용하여 카드(플라스틱 또는 카드보드)위에 라미네이팅하여 신용카드와 같은 문서를 얻었다. 상기 정보를 150mJ/cm²의 에너지 밀도를 가지고 365nm에서 방사하는 트리플 YAG 레이저(스펙트라 피직스사)를 사용하여 발광 카드 위에 디지털로 기록하였다(상기 필름의 디지털 영상화는 또한 라미네이팅 전에 이루어질 수 있다). 상기 적색 및 청색 영상들은 블랙 램프에 노출될 때 카드 위에 분명히 가시화되었다.

[0176] **실시예 15**

[0177] 발광 다이오드는 다음 구성으로 제조되었다: (ITO/PEDOT:PSS/방사층/CaMg/Al). (PEDOT:PSS)의 1.3% 물 분산액을 3000rpm 속도로 스핀코팅하는 방법으로 ITO-코팅된 유리기관 위에 80nm 두께로 폴리(스티렌술포네이트)/폴리(2,3-디히드로티에노(3,4-b)-1,4-디옥신)[poly(styrenesulfonate)/poly(2,3-dihydrothieno(3,4-b)1,4-dioxin)](PEDOT:PSS, 알드리히) 필름을 부착시키고 100℃의 열기류 하에서 건조시켰다. 0.95% 폴리[2-(6-시아노-6-메틸헵틸록시)-1,4-페닐렌](ADS120BE, 아메리칸 다이 소스, 인크사) 및 0.05% 트리스(디벤조일메탄)모노(헨난트롤린)유로퓸(III)(ADS051RE, 아메리칸 다이 소스, 인크사)를 포함하는 톨루엔 용액을 3000rpm 속도로 스핀코팅하는 방법으로 상기 PEDOT:PSS 층 상부에 110nm 두께의 방사층(emissive layer)을 부착시키고 100℃의 열기류 하에서 건조시켰다.

[0178] 1x10⁻⁸ torr에서 음영처리(shadow mask)를 통한 증착으로 방사층 위에 낮은 일함수 전극(work function electrode)을 부착하였다. 이후 발광 다이오드의 절반을 에너지 밀도 200mJ/cm²로 365nm에서 방사하는 트리플 YAG 레이저를 사용하여 ITO 측면을 통해 노출시켰다. 노출된 발광 다이오드는 20V의 바이어스 전압을 사용하는 것으로 켜졌다. 상기 노출된 지역은 청색광을 방사하는 반면, 노출되지 않은 지역은 지역광을 방사한다.

[0179] **참고문헌:**

[0180] 1. McGehee, M.D., Bergstedt, T., Zhang, C., Saab, A. P., O'Regan M.B., Bazan, G.C., Srdanov, V.I., Heeger, A.J. *Narrow Bandwidth Luminescence from Blends with Energy Transfer from Semiconducting Conjugated Polymers to Europium Complexes*, *Advanced Materials* **1999**, 11(16).

[0181] 2. Trattinig, G., Pogantsch, A., Langer, G., Kern, W., Zojer E. *Polymer-based red, green, and blue emitting devices fabricated by reductive photopatterning*, *Applied Physics Letters* **2002**, 81(22).

산업상 이용 가능성

[0182] 본 발명은 발광조성물(luminescent composition)에 정보를 기록하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 따라 얻어진 정보 함유 조성물의 가능한 용도에 관한 것이다. 본 발명은 보안 인쇄(security printing), 레이저 마킹, 위조방지(anti-countefeiting), 자동 인식(automatic identification), 화학 센서, 생체감응센서, 레이저 영상화 및 표시 장치분야에서 응용하기에 유리하다.

도면의 간단한 설명

[0121] 도 1은 실시예 1의 트리스(디벤조일메탄)모노(phenanthroline)유로퓸(III) 및 폴리(메틸메타크릴레이트)[tris(dibenzoylmethane)mono(phenanthroline)europium(III)] 및 폴리(메틸메타크릴레이트)[poly(methylmethacrylate)]를 포함하는 발광 조성물의 발광 스펙트럼을 나타내며, 상기 조성물은 폴리에스테르 필름 상에 도포되었고 (a) 0mJ/cm², (b) 95.0mJ/cm², (c) 142.5 mJ/cm², 및 (d) 190.0mJ/cm²의 트리플 Nd:YAG 레이저로 영상화되었다;

[0122] 도 2는 실시예 2의 유비텍스(UVITEX) OB 및 폴리(메틸메타크릴레이트)를 포함하는 발광 조성물의 발광 스펙트럼을 나타내며, 상기 조성물은 폴리에스테르 필름 위에 도포되고 0mJ/cm² 및 (b)190.0mJ/cm²의 트리플 Nd:YAG 레이저로 영상화되었다;

[0123] 도 3은 실시예 3의 트리스(디벤조일메탄)모노(phenanthroline)유로퓸(III), 유비텍스 OB 및 폴리(메틸메타크릴레이트)를 포함하는 발광 조성물의 발광 스펙트럼을 나타내며, 상기 조성물은 폴리에스테르 필름 위에 도포되고 (a) 0mJ/cm², (b) 57.0 mJ/cm², (c) 95.0mJ/cm², (d)142.5mJ/cm², 및 (e)190.0mJ/cm²의 트리플 Nd:YAG 레이저로 영상화되었다;

[0124] 도 4는 실시예 3의 조성물 중 (a) 612nm에서의 트리스(디벤조일메탄)모노(phenanthroline)유로퓸(III) 및 (b) 432nm에서의 유비텍스(UVITEX) OB의 발광 피크의 강도 변화를 나타낸다.

[0125] 도 5는 실시예 4의 트리스(디벤조일메탄)모노(phenanthroline)유로퓸(III) 및 폴리비닐 카르바졸을 포함하는 발광 조성물의 발광 스펙트럼을 나타내며, 상기 조성물은 폴리에스테르 필름 위에 도포되었고 (a) 0mJ/cm², (b) 19.0 mJ/cm², (c) 47.5mJ/cm², (d)95.0mJ/cm², (e)142.5mJ/cm², 및 (f) 190.0 mJ/cm²의 트리플 Nd:YAG 레이저로 영상화되었다;

[0126] 도 6은 (a)실시예 1의 트리스(디벤조일메탄)모노(phenanthroline)유로퓸(III)을 포함하는 발광 조성물 및 (b) 실시예 4의 트리스(디벤조일메탄)모노(phenanthroline)유로퓸(III) 및 폴리비닐카르바졸을 포함하는 발광 조성물의 612nm에서의 발광 피크의 강도 변화를 나타낸다;

[0127] 도 7은 실시예 5의 트리스(디벤조일메탄)모노(phenanthroline)유로퓸(III) 및 폴리[2-(6-시아노-6-메틸헵틸록시)-1,4-페닐렌]을 포함하는 발광 조성물의 발광 스펙트럼을 나타내며, 상기 조성물은 폴리에스테르 필름 위에 도포되었고 (a) 0mJ/cm², (b) 28.5 mJ/cm², (c) 142.5mJ/cm² 및 (d)190.0mJ/cm²의 트리플 Nd:YAG 레이저로 영상화되었다;

[0128] 도 8은 실시예 6의 트리스(디벤조일메탄)모노(phenanthroline)유로퓸(III) 및 폴리(9,9-디옥실플루오레닐-2,7-디일)을 포함하는 발광 조성물의 발광 스펙트럼을 나타내며, 상기 조성물은 폴리에스테르 필름 위에 도포되었고 (a) 0mJ/cm², (b) 9.5 mJ/cm², (c) 76.0mJ/cm², 및 (d)190.0mJ/cm²의 트리플 Nd:YAG 레이저로 영상화되었다;

[0129] 도 9은 실시예 7의 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-페닐렌비닐렌]을 포함하는 발광 조성물의 발광 스펙트럼을 나타내며, 상기 조성물은 폴리에스테르 필름 위에 도포되었고 (a) 0mJ/cm², (b) 28.5 mJ/cm², (c) 142.5mJ/cm², 및 (d)190.0mJ/cm²의 트리플 Nd:YAG 레이저로 영상화되었다;

[0130] 도 10은 실시예 8의 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-페닐렌비닐렌] 및 유비텍스 OB를 포함하는 발광 조성물의 발광 스펙트럼을 나타내며, 상기 조성물은 폴리에스테르 필름 위에 도포되었고 (a) 0mJ/cm², (b) 28.5 mJ/cm², (c) 142.5mJ/cm², 및 (d)190.0mJ/cm²의 트리플 Nd:YAG 레이저로 영상화되었다;

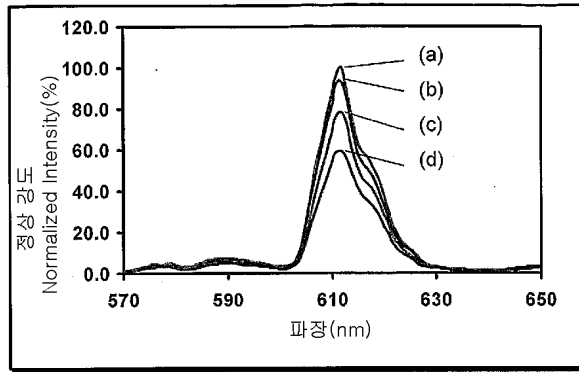
[0131] 도 11은 (a) 실시예 7의 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-페닐렌비닐렌]을 포함하는 발광 조성물 및 (b) 실시예 8의 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-페닐렌비닐렌] 및 유비텍스(UVITEX) OB를 포함하는 발광 조성물의 570nm에서의 발광 피크의 강도 변화를 나타낸다;

[0132]

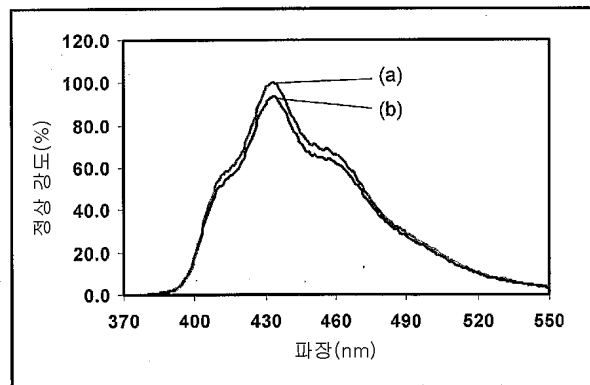
도 12은 실시예 10의 트리스(디벤조일메탄)모노(헨난트롤린)유로퓸(III), 유비텍스 0B 및 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 포함하는 발광 조성물의 발광 스펙트럼을 나타내며, 상기 조성물은 폴리에스테르 필름 위에 도포되었고 (a) 0mJ/cm², (b) 500 mJ/cm², (c) 700mJ/cm² 및 (d)900mJ/cm²의 2000와트 수은램프(2000 Watt Mercury lamp)로 영상화되었다.

도면

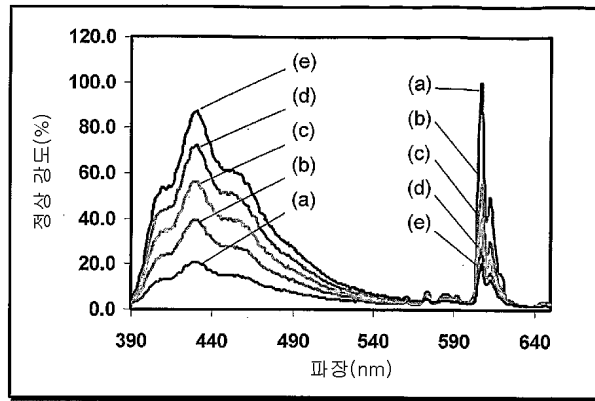
도면1



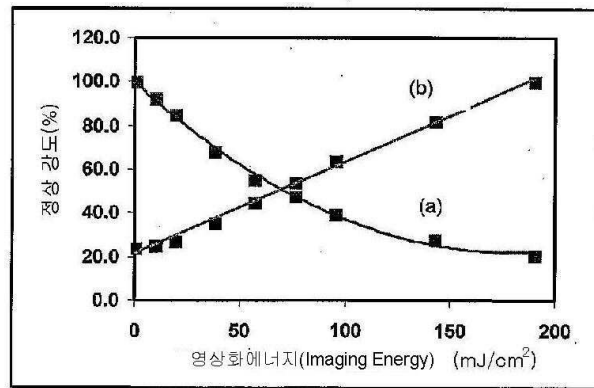
도면2



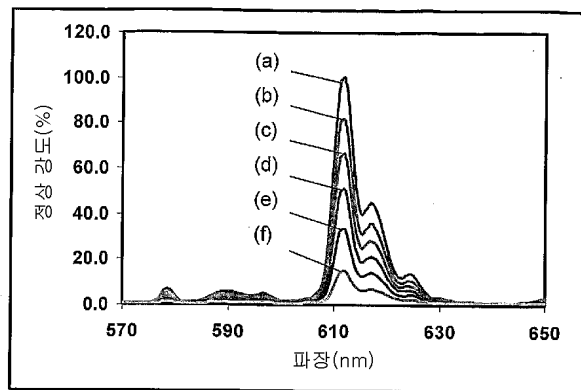
도면3



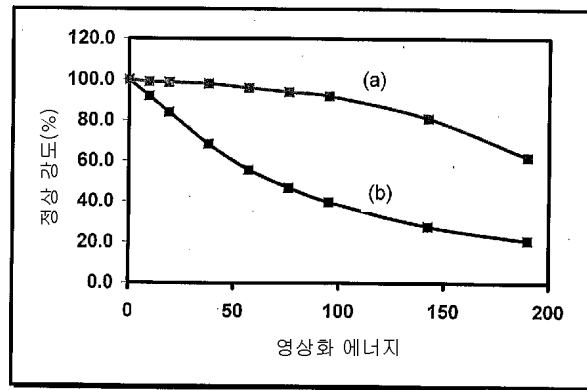
도면4



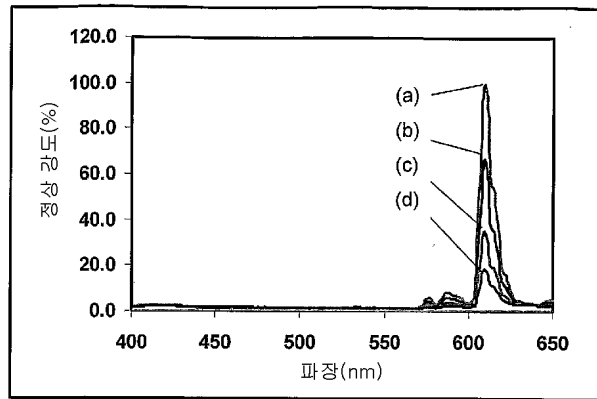
도면5



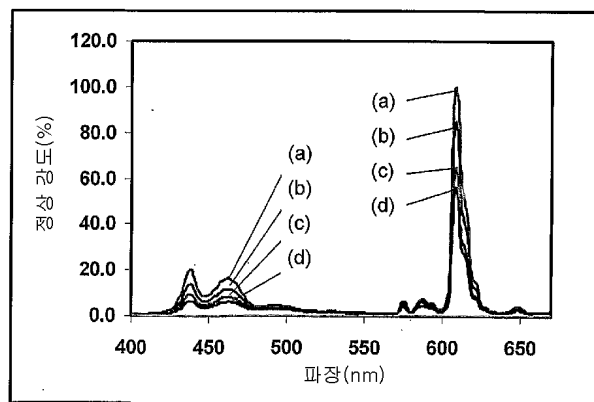
도면6



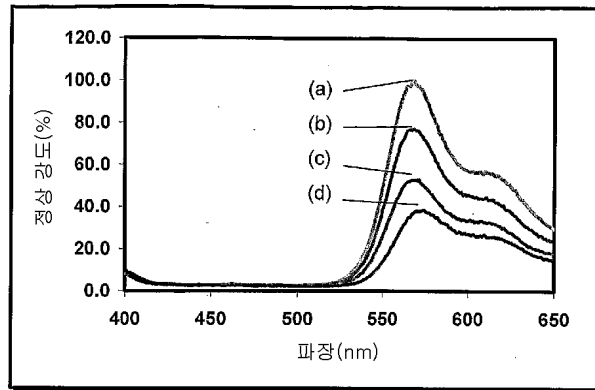
도면7



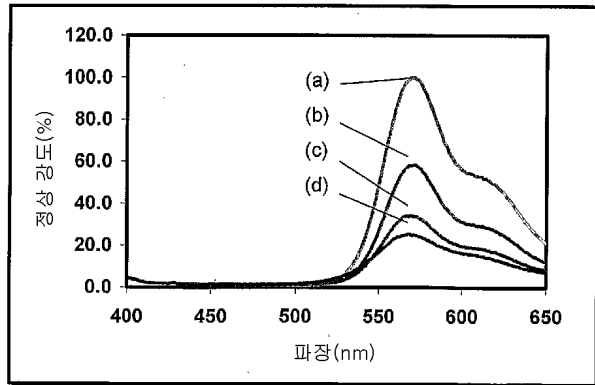
도면8



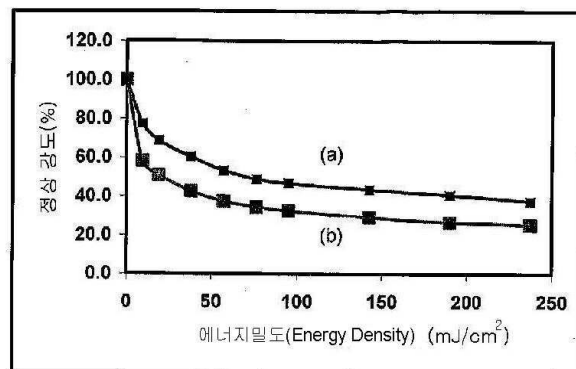
도면9



도면10



도면11



도면12

