



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월08일

(11) 등록번호 10-2337359

(24) 등록일자 2021년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/74 (2006.01) B42D 25/387 (2014.01)
C09K 11/56 (2006.01) C09K 11/58 (2006.01)
C09K 11/64 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 11/7414 (2013.01)
B42D 25/387 (2015.01)

(21) 출원번호 10-2016-7017493

(22) 출원일자(국제) 2014년12월12일

심사청구일자 2019년12월02일

(85) 번역문제출일자 2016년06월29일

(65) 공개번호 10-2016-0099590

(43) 공개일자 2016년08월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/077491

(87) 국제공개번호 WO 2015/091237

국제공개일자 2015년06월25일

(30) 우선권주장

10 2013 114 496.9 2013년12월19일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006316105 A*

KR1020010101453 A*

US07067071 B1

US09670406 B2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

분데스드록커라이 게엠베하

독일 10969 베를린 코만단텐스트라쎄 18

로이히슈토프베르크 브라이통엔 게엠베하

독일 데-98597 브라이통엔 랑게 쏜메 17

(72) 발명자

스타리크, 데트레프

독일 10117 베를린 라이프치히스트라쎄 48

패슈케, 팬프레드

독일 16352 바스도르프 안 데르 와일드만 61

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김해중

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 최준례

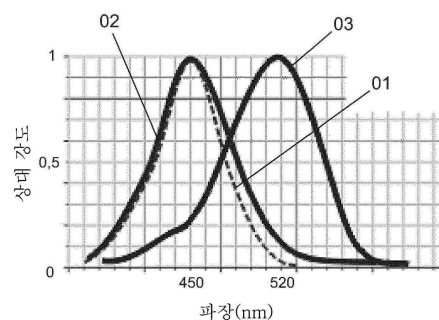
(54) 발명의 명칭 광 발광 및 전계 발광 특성을 가진 황화아연 형광체, 그 제조 방법, 및 보안 문서, 보안 특징 및 그 검출 방법

(57) 요약

본 발명은 황화아연 형광체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 보안 문서 또는 유가증권, 보안 특징 및 그 검출 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 형광체는 전계 발광 형광체로서 전기장에 의해 여기될 수 있어서, 광 스펙트럼의 청색 및/또는 녹색 범위의 전계 발광을 방출할 수 있다. 형광체는 또한 345 nm 내지 370

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



nm 파장 범위의 UV 방사선에 의해 여기될 수 있어서, 광 스펙트럼의 청색 범위의 광 발광을 방출할 수 있다. 형광체는 또한 310 nm 내지 335 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의해 여기될 수 있어서, 광 스펙트럼의 녹색 범위의 광 발광이 방출될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09K 11/565 (2013.01)

C09K 11/584 (2013.01)

C09K 11/644 (2021.01)

G07D 7/1205 (2017.05)

(72) 발명자

로스텔, 스벤

독일 99817 아이제나흐 스테이드렐스트라쎄 26

쿠엔, 야콥

독일 12209 베를린 하일드부르크하우저 스트라쎄 136

데흐셀, 안드레아스

독일 13503 베를린 안 데르 오시히트 19

쿠나스, 크리스티앙

독일 12203 베를린 마르슈너스트라쎄 18

보호, 모니카

독일 98597 브라이통엔 술스트라쎄 8

명세서

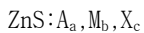
청구범위

청구항 1

황화아연 형광체로서, 상기 황화아연 형광체는 전기장에 의한 여기 시에 광 스펙트럼의 청색 및/또는 녹색 범위에서 방출하고, 345 nm 내지 370 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 여기 시에 광 스펙트럼의 청색 범위에서 방출하며, 310 nm 내지 335 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 여기 시에 광 스펙트럼의 녹색 범위에서 방출하고;

345 nm 내지 370 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 여기 시에 방출은 310 nm 내지 335 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 여기 시에 방출과는 다르고;

상기 형광체는 하기 일반 화학식을 갖는, 황화아연 형광체:



A는 비례적으로 Ag 및/또는 Au로 치환될 수 있는 Cu이고;

M은 비례적으로 Bi, Ga 및/또는 In으로 치환될 수 있는 Al이며;

X는 원소 F, Cl, Br 및 I를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 다수의 할로젠화물이고;

$$0 < (a + b + c) < 0.12;$$

$$0.0001 < a < 0.008;$$

$$0.6 \cdot a < b < 4 \cdot a \quad \text{및}$$

$$2 \cdot b < c < 4 \cdot b.$$

청구항 2

제 1 항에 있어서, Cu는 활성제를 형성하고, M 및 X는 공활성제를 형성하며, Cu에 의해 그리고 M 및 X에 의해 상기 황화아연 형광체에 2개의 상이한, 활성화 가능한 방사선 중심들이 생기는 것을 특징으로 하는 황화아연 형광체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 형광체는 분말형으로 형성되고, 2 μm 내지 20 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 황화아연 형광체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 황화아연 형광체의 제조 방법으로서,

- 적어도

ZnS;

Cu를 포함하는 화합물;

할로젠 X를 포함하는 화합물로서, X는 원소 F, Cl, Br 및 I를 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 할로젠 X를 포함하는 화합물;

Al을 포함하는 화합물;

로 이루어진 혼합물의 제조 단계;

- 800℃ 내지 1300℃의 온도로 상기 혼합물의 어닐링 단계로서, 상기 어닐링에 의해 상기 혼합물이 반응하여 황화아연 형광체를 형성하고, 상기 혼합물의 어닐링은 활성탄의 존재 하에 이루어지는, 어닐링 단계;

- 어닐링된 혼합물의 냉각 단계;
- 황화아연 형광체의 세척 및 경우에 따라 분쇄 및 스크리닝 단계를 포함하는, 황화아연 형광체의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 냉각된 황화아연 형광체는 먼저 중간 생성물을 형성하고, 후속해서

- 무기산으로 상기 중간 생성물의 분말 입자의 표면을 변형하는 단계;
- Cu로 상기 중간 생성물의 재도핑 단계;
- 재도핑된 중간 생성물의 건조 단계;
- 200℃ 내지 600℃의 온도에서 건조된 중간 생성물의 템퍼링 단계;
- 희석된 무기산으로 템퍼링된 중간 생성물의 처리 단계;
- 중간 생성물의 세척 및 건조 단계; 및
- 200℃ 내지 500℃의 온도에서 중간 생성물을 템퍼링하여 황화아연 형광체를 얻는 단계가 실시되는 것을 특징으로 하는 황화아연 형광체의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 원소 황이 추가 물질로서 제공되고, 제공된 추가 물질들과 혼합되어 혼합물을 형성하는 것을 특징으로 하는 황화아연 형광체의 제조 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 상기 혼합물의 어닐링이 공기 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 황화아연 형광체의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 황화아연 형광체를 포함하는 보안 특징.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 황화아연 형광체를 포함하는 보안 특징을 가진 보안 문서.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 황화아연 형광체를 포함하는 보안 특징을 가진 유가증권.

청구항 13

보안 문서 또는 유가증권에 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 형광체를 포함하는 보안 특징을 검출 및/또는 검증하는 방법으로서,

- a. 345 nm 내지 370 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 상기 형광체의 조사에 의해 상기 형광체를 여기하는 단계;
- b. 345 nm 내지 370 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 여기로 인해 상기 형광체로부터 방출되는, 광 스펙트럼의 청색 범위의 방사선이 수신되는지의 여부를 검사하는 단계;

c. 310 nm 내지 335 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 상기 형광체의 조사에 의해 상기 형광체를 여기하는 단계;

d. 310 nm 내지 335 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 여기로 인해 상기 형광체로부터 방출되는, 광 스펙트럼의 녹색 범위의 방사선이 수신되는지의 여부를 검사하는 단계를 포함하는, 보안 특징을 검출 및/또는 검증하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

e. 전기장에 의한 상기 형광체의 여기 단계;

f. 전기장에 의한 여기로 인해 광 스펙트럼의 청색 및/또는 녹색 범위의 방사선이 방출되는지의 여부를 검사 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 보안 특징을 검출 및/또는 검증하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 제시된 검사 단계 b., d. 및/또는 f. 중 하나에서, 검사된 방사선의 수신이 확인되면, 보안 문서가 검출 및 검증되는 것을 특징으로 하는 보안 특징을 검출 및/또는 검증하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전계 발광 형광체로서 전기장에 의해 여기될 수 있고 또한 특별한 발광 특성을 갖는 분말형 황화아연 형광체에 관한 것이다. 특히 본 발명은 종래의 후막-전계 발광 적용(AC Powder Electroluminescence, ACPEL)에서 사용된 전계 발광 형광체와는 특징적인 방식으로 구별되며 이러한 이유로 바람직하게는 보안 문서 내의 보안 특징으로서 사용될 수 있는 황화아연 전계 발광 안료에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 황화아연 형광체의 제조 방법 및 보안 특징, 보안 문서 및 상기 보안 특징의 검출 및 검증 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 분말형 황화아연 전계 발광 형광체 및 상응하는 ACPEL 적용은 오래전부터 공지되어 있다. 전계 발광성 ZnS-형광체는 대부분 구리(Cu) 및/또는 망간(Mn)으로 도핑되고, 또한, 공활성제(coactivator)로서 작용하는 다른 1가 또는 3가 이온(예컨대 원소 Cl, Br, I 및/또는 Al의 이온)이 기본 격자 내로 삽입될 수 있다. 합성된 재료들의 입자 크기는 일반적으로 μm 범위이다. 적용은 대개, 형광체 입자가 응축기 배치의 의미로 2개의 전극과 절연층 사이에 배치되며 통상 110 V 및 400 Hz의 교번 전기장의 인가 시에 가시 스펙트럼의 청색, 녹색 또는 오렌지색 범위의 광을 방출하는 소위 전계 발광 막의 형태로 이루어진다. 이러한 전계 발광 막 또는 전계 발광 램프에 대한 적용예들은 비행기 및 자동차, 건물에 또는 광고 설비의 제조를 위해 사용되는 바와 같은 디스플레이 소자, 배경 조명, 조명 소자 및 트레이서 소자이다.

[0003] 공지된 전계 발광 막의 제조를 위해 사용되는 황화아연 형광체 입자들은 막의 수명을 연장하기 위해 대개 얇은 수증기 차단층을 포함한다. 마이크로 캡슐화라고도 하는 이런 코팅은 예컨대 화학 증착과 같은 방법에 의해 이루어질 수 있다. 개별 형광체 입자를 완전히 둘러싸는 층들은 예컨대 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 (US 5 156 885 A, US 5 220 243 A 참고)로, 원소 Al, B, Si, Ti의 옥시나이트라이드(WO 00/022064 A1 참고)로 또는 AlN (EP 0 938 826 B1 참고)로 이루어질 수 있다.

[0004] 마이크로 캡슐화된 또는 캡슐화되지 않은, 분말형 ZnS-EL 안료가 보안 문서 및 유가증권, 예컨대 은행권, 여권, 신분 증명서, 운전 면허증 등에 보안 특징으로서 사용되는 것도 공지되어 있다(EP 0 964 791 B1 참고). 이 경우 위조 방지의 목적으로 사용되는 황화아연 전계 발광 형광체(EP 1 151 057 B1 참고)는 대개 통상의 인쇄 기술(예컨대 그라비아 인쇄 방법, 오프셋 인쇄 방법 또는 실크 스크린 인쇄 방법)에 의해, 종이, 플라스틱, 적층된 플라스틱 또는 다른 적합한 재료로 이루어질 수 있는 각각의 보안 문서의 매트릭스 상에 또는 내에 배치되며, 이 경우 종래의 응축기 구성이 시도되지 않거나 실시되지 않는다. 진실성 검증을 위해, 이러한 도포된 전계 발광 형광체는 바람직하게는 전기장과 접촉 없이 여기되고, 보안 문서의 매트릭스 내에 전계 발광 안료의 특정한 그리고 독특한 배치로 인해, 결과하는 발광 신호의 확실한 고정적인 그리고 바람직하게는 고속 검출을 보장하기 위해 일반적으로 비교적 고주파의 고전압 장이 필요하다(EP 1 059 619 B1, EP 1 149 364 B1 및 DE 10 2008 047

636 A1 참고).

- [0005] 전계 발광의 여기를 위해 인가되는 교번 전기장의, 전계 발광 형광체에 작용하는 국부적인 전계 강도의 상승은 EL-안료에 추가해서 그리고 EL-안료 바로 근처에 소위 전기장 변위 요소가 보안 문서 및/또는 유가 증권의 상응하는 보안 마킹 내에 배치됨으로써 달성될 수 있다(EP 1 631 461 B1, EP 1 748 903 B1 참고). 상기 전기장 변위 요소들은 높은 유전 상수를 가진 절연된, 전기 전도성 안료이다. 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및/또는 은(Ag)으로 이루어진 금속 입자, 또는 특정한, 투명한, 광학 가변 다층 이펙트 안료가 사용된다.
- [0006] 전술한 방식의 전계 발광 보안 특징은 매우 높은 보안 레벨을 갖고, 함께 소위 레벨 3 특징의 카테고리에 할당된다. 상응하는 보안 문서의 진실성 증명은 특징의 작용에 대한 특별한 지식을 요구하고, 사용되는 검출 기술에 대한 매우 큰 비용 및 매우 큰 요구 조건을 수반한다.
- [0007] EP 1 748 903 B1에 기술된 바와 같이, 여기 전기장의 국부적인 강도 및 그에 따라 특징의 전계 발광의 신호 강도를 높이기 위해 EL-형광체에 추가해서 전기 전도성의, 광학 가변 이펙트 안료 형태의 소위 전기장 변위 요소들이 사용되면, 상기 특징은 레벨 3 특성과 더불어 상응하는 레벨 1 특성도 가질 수 있다. 상이한 조명각도 및 관찰 각도 하에서 관찰자에게 감지 가능한 색 변화에 있는, 상기 안료의 광학적 효과는 진실성 검증 시에 추가의 특징으로서 사용될 수 있다.
- [0008] 상이한 활성제 이온으로 도핑된 ZnS 형광체는 전자기 방사선(예컨대 UV 빔 또는 X선 빔) 또는 전자빔에 의해 발광을 위해 여기될 수 있다. 종래의 컬러 수상관에 대한 형광체로서 또는 발광 안료로서 적용은 오랜 전통을 갖는다. 그러나 효율적인 광 발광, 음극선 발광 또는 X선 발광을 위해 최적화된 황화아연 형광체는 일반적으로 전계 발광을 나타내지 않거나 또는 적어도 사용 가능한 전계 발광을 나타내지 않는다. 동일한 것이 반대의 의미로 적용된다: 종래의 기술적인 적용에서 그리고 보안 문서 및 유가증권에서 사용된 EL-안료들은 전자기 방사선에 의해 그리고 전자 빔에 의해 일반적으로 발광을 위해 여기 될 수 없거나 또는 매우 약하게만 여기 될 수 있고, 이는 상이한 발광 형태의 기본적으로 상이한 발광 메커니즘에 및 높은 전계 발광 수율을 달성하기 위해 특별하게 선택된 EL-안료의 구성에 그리고 특별한 제조 기술에 기인한다(Shionoya, S.; Yen, W. M.: "Phosphor Handbook", CRC Press, 1999, 581-621 페이지 참고).
- [0009] 황화아연 전계 발광 형광체의 제조는 기본적으로 고체 화학 다단계 공정을 기초로 이루어진다. 선행 기술, 특히 EP 1 151 057 B1에는 이를 위해 하기의 차례로 설명되는 단계들이 개시되어 있다:
- [0010] 1. 분말형 출발 물질의 강력한 혼합
- [0011] 2. 900°C 내지 1,300°C의 온도 범위에서 고온 어닐링 공정
- [0012] 3. 어닐링된 재료를 H₂O로 및/또는 선택적으로 희석된 무기산으로 세척, 어닐링된 재료 입자의 습식 분쇄
- [0013] 4. 특정량의 CuSO₄를 재첨가함으로써 중간 생성물의 재도핑
- [0014] 5. 500°C 내지 900°C의 온도에서 건조된 재료의 열처리
- [0015] 6. 표면 증착된 Cu₂S의 제거를 위해, 템퍼링 후에 얻어진 생성물을 H₂O, 무기산, 예컨대 HCl 또는 HNO₃로, 또는 KCN의 존재 하에 세척
- [0016] 7. 300°C 내지 500°C에서 건조된 형광체 분말의 재템퍼링.
- [0017] 활성화된 그리고 코도핑된 형광체 기본 격자의 형성을 위해 결정적인 고온 공정은 환원 분위기에서 실시된다. 즉, 질소와 수소로 이루어진 가스 혼합물의 존재 하에 어닐링이 이루어지고, 이 경우 수소량은 전형적으로 10%까지 일 수 있다.
- [0018] 보안 문서, 예컨대 은행권, 여권, 신분 증명서, 운전 면허증에 레벨 3 상태를 가진 매우 혁신적인 보안 특징의 적용시, 단점은 각각의 보안 특징의 존재가 이를 위해 필요한 실험실 장비 또는 필요한 센서 시스템이 없거나 또는 그것의 사용이 합당하지 않은 많은 비용을 의미하는 경우 확실하게 검출될 수 없다는 것이다. 이는 특히 전계 발광 보안 특징에도 적용될 수 있다. 상기 보안 특징의 사용에 대한 다른 장애물은, 특히 예컨대 환경 규정 또는 보안 규정이 고주파 고전압 교번 전기장에 의해 진실성 검증을 위해 필요한 EL-안료의 여기를 실시하는 것을 허용하지 않는다는 것이다. 전술한 제약들은, 예컨대 진실성 증명이 주변 분류 시스템에서 또는 개인 현금 인출 또는 현금 입금을 위한 은행 자동화기에서 실시되어야 하는 경우, 은행권 내의 전계 발광 특징의 검증에도 적용된다. 이러한 경우, 전계 발광 특징이 레벨 3 보안 특징의 작용 원리를 포기하지 않으면서 진실성 검

증을 위해서도 사용될 수 있는, 레벨 3 특성과는 무관한 추가의 특성을 갖는 것이 매우 유용할 것이다. 바람직하게는 상기 대안적 방법에서 특징의 진실성 증명이 비교적 간단하게 취급 가능한 검출 수단을 사용해서 가능해야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 과제는 상기 목표 설정을 기초로, 전계 발광 특성을 갖지만 또한 보안 특징으로서 평가 가능한 적어도 하나의 추가 특성을 갖는 황화아연 전계 발광 형광체를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은 상응하는 제조 방법 및 상기 형광체에 기초한 보안 특징, 상기 보안 특징을 가진 보안 문서 및 상응하는 보안 문서 내의 보안 특징의 추가의 독점적인 특성을 검출하는 방법을 제공해야 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기 과제는 청구항 제 1 항에 따른 황화아연 형광체에 의해 해결된다. 상기 과제는 또한 독립 청구항 제 4 항에 따른 황화아연 형광체의 제조 방법에 의해 그리고 독립 청구항 제 9 항에 따른, 상기 방법에 의해 제조 가능한 형광체에 의해 해결된다. 또한, 상기 과제는 독립 청구항 제 10 항에 따른 보안 특징에 의해, 독립 청구항 제 11 항에 따른 보안 문서 또는 유가 증권에 의해 그리고 독립 청구항 제 12 항에 따른 보안 문서 내의 보안 특징의 검출 방법에 의해 해결된다.

[0021] 본 발명에 따른, 바람직하게는 분말형 황화아연 형광체는 그 특정 전계 발광에 추가해서 강력한, 그에 따라 종래의 센서에 의해 검출 가능한 광 발광을 나타내며, 상기 광 발광은 UV-여기 조건의 변경 시에 특성적 색 변화를 특징으로 한다.

[0022] 특히 본 발명에 따른 황화아연 형광체는 특성적 청색 및/또는 녹색 전계 발광 및 345 nm 내지 370 nm의 파장 범위에서 여기 시에 청색 방출을 나타내는 한편, 이와 반대로 310 nm 내지 335 nm 파장 범위의 더 짧은 파장의 UV 방사선에 의한 여기 시에 녹색 광을 방출한다. 즉, 상기 형광체는 청색 또는 녹색 광 발광을 방출한다. 전계 발광과 무관한, UV-여기 가능한 광 발광의 상기 색 변화는 보안 특징에 본 발명에 따른 형광체의 사용시 추가의 진실성 기준으로서 사용될 수 있다. 전술한 독점성 및 발광 특성의 복잡성은 하기에 제시되는 특별한 형광체 조성에 결부된다.

[0023] 본 발명에 따른 황화아연 형광체는 하기 일반 화학식을 갖는다:

[0024] $\text{ZnS:A}_a, \text{M}_b, \text{X}_c$

[0025] $0 < (a + b + c) < 0.12$;

[0026] $0.0001 < a < 0.008$;

[0027] $0.6 \cdot a < b < 4 \cdot a$ 및

[0028] $2 \cdot b < c < 4 \cdot b$.

[0029] A는 비례적으로 Ag 및/또는 Au로 치환될 수 있는 Cu이다. 어떤 경우에도 형광체는 기본적으로 Cu를 활성제로서 포함한다. 바람직하게는 A는 배타적으로 Cu이다.

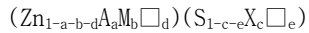
[0030] M은 원소 Bi, Ga 및 In을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 다수의 금속으로 비례적으로 치환될 수 있는 Al이다. Al 및 경우에 따라 Bi, Ga 및/또는 In은 3가의 양이온 M^{3+} 으로서 나타난다. 어떤 경우에도 형광체는 기본적으로 Al을 포함한다. 바람직하게는 M은 배타적으로 Al이다.

[0031] X는 1가의 음이온 X^- 로서 나타나며 원소 F, Cl, Br 및 I를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 다수의 할로겐화물이다.

[0032] 이온들 M^{3+} 및 X^- 은 공활성제로서 작용한다.

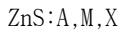
[0033] A, M 및 X의 이온들이 삽입된 정확한 격자 위치들은 결정될 수 없다. 과학적 문헌에서도 유사한 형광체에서 치환 위치에 대한 통일된 견해가 없다. 본 발명에 따른 형광체의 일반 화학식에 대한 순수하게 식으로 나타낸 대

안적 표기법은 다음과 같다:



[0035] 상기 식에서, \Box 는 결함 및/또는 중간 격자 위치이고, 변수 d 및 e는 각각 결함 및/또는 중간 격자 위치의 몫이다.

[0036] 본 발명에 따른 형광체의 일반 화학식의 대안적인 간단한 표기법은 다음과 같다:



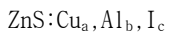
[0038] 상기 간단한 표기법에서는 인덱스 a, b 및 c가 표시되어 있지 않다.

[0039] 본 발명에 따른 형광체의 특별한 특성은 형광체가 활성제로서 작용하는 구리(Cu)와 더불어 공활성제로서 작용하는 3가의 양이온 M^{3+} 및 동시에 마찬가지로 공활성제로서 작용하는 1가의 음이온 X^- 을 항상 포함한다는 것이다. 황화아연 기본 격자 내에 구리와 2개의 상이한 종류의 공활성제들이 동시에 존재하는 것은 적어도 항상 2개의 상이한, 활성화 가능한 방사선 중심들이 생기기 위한 전체 조건이며, 상기 중심들은 본 발명에 따른 전계 발광 형광체의 놀랍게 발견된 특별한 발광 특성에 대한 원인으로 볼 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 형광체는, 그 상기 특성에 영향을 주지 않으며 방출 강도를 상당히 떨어뜨리지 않는다면, 미량의 추가 원소들을 포함할 수 있다.

[0041] 실험 결과, 알칼리 원소들 또는 알칼리토 원소들이 그 할로겐화물의 형태로 혼합물에 첨가되었다면, 강력한 세척에도 최종 생성물에서는 상기 알칼리 원소들 또는 알칼리토 원소들이 개별적으로 분석에 의해 검출될 수 있는 것으로 나타났다. 지금까지는 상기 원소들이 기본 격자 내로 삽입되는지의 여부 또는 상기 원소들이 비-세척 가능한 내포물로서 형광체 내에 존재하는지의 여부는 명확히 설명될 수 없었다. 그러나 이들의 존재가 본 발명에 따른 형광체의 특성 변화를 야기하지 않는다. 따라서, 알칼리 이온 또는 알칼리토 이온의 존재 또는 부재가 본 발명을 능가하는 특징을 형성하지 않는다.

[0042] 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 형광체는 하기 조성을 갖는다:



[0044] 이 실시예에서, $A = Cu$; $M = Al$ 및 $X = I$.

[0045] 본 발명에 따른 형광체는 바람직하게 분말형으로 형성된다. 이 경우, 평균 입자 크기는 바람직하게 2 μm 내지 50 μm 이고; 특히 바람직하게 2 μm 내지 20 μm 이다.

[0046] 본 발명의 다른 대상은 황화아연 형광체, 특히 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 제조 방법이다.

[0047] 효율적인 전계 발광에 추가해서 광 발광 및 UV-여기 가능한 광 발광의 확실히 검출 가능한 색 변화를 갖는, 황화아연 EL-형광체의 본 발명에 따른 합성은 특별한 조건을 요구한다. 이는 현재 지식 수준에 따라 특히, ZnS-매트릭스 내의 적어도 2개의 상이한, 활성화 가능한 방사선 중심의 표명 및 효과가 특별한 본 발명에 따른 형광체 조성에 의해서뿐만 아니라 예비 팩터에 의해서도 강력히 영향을 받는 것으로 설명될 수 있다.

[0048] 방법은 먼저 출발 화합물의 제공 단계를 포함한다. 반응 혼합물의 주성분은 황화아연(ZnS)이고, 상기 기본 물질에 경우에 따라 추가로 특정량의 황(S)이 첨가될 수 있다. 바람직하게는 원소 황이 추가의 출발 물질로서 사용되고, 경우에 따라 추가의 물질들과 혼합되어 혼합물을 형성한다.

[0049] 구리(Cu)를 포함하는 화합물도 출발 물질로서 제공된다. 활성제로서 황화아연 전계 발광 형광체의 본 발명에 따른 합성을 위해 필요한 구리(Cu)는 일반적으로 황산구리($CuSO_4$)로서 출발 물질의 혼합물 내로 도입된다. 따라서, 구리를 포함하는 화합물은 바람직하게 황산구리이다. 추가로, Ag를 포함하는 화합물 및/또는 Au를 포함하는 화합물도 사용될 수 있다. Ag를 포함하는 화합물은 바람직하게 $AgNO_3$ 이다. Au를 포함하는 화합물은 바람직하게 $Na_3[AuCl_4]$ 이다.

[0050] 또한, Al을 포함하는 화합물이 제공된다. 추가로, Bi를 포함하는 화합물, Ga를 포함하는 화합물 및/또는 In을 포함하는 화합물이 다른 출발 재료로서 제공될 수도 있다. 알루미늄(Al)을 포함하는 화합물은 예컨대 산화알루미늄(Al_2O_3)이거나 또는 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 황산 알루미늄($Al_2(SO_4)_3$) 또는 질산 알루미늄($Al(NO_3)_3$)과 같

은 상응하는 전구체이거나 또는 황화알루미늄(Al_2S_3)이거나 및 할로겐알루미늄(AlX_3 , $X = F, Cl, Br, I$)이거나 또는 질화알루미늄(AlN)일 수 있다. 이는 추가로 사용될 수 있는, Bi를 포함하는 화합물, Ga를 포함하는 화합물 및 In을 포함하는 화합물에도 상응하게 적용된다.

[0051] 또한, 할로겐화물 X를 포함하는 화합물이 제공된다. X는 원소 F, Cl, Br 및 I를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이다. X는 바람직하게 I이다. 요오드(I)는 일반적으로 나타내지는 다른 할로겐화물과 같이, 대개 상응하는 알칼리 화합물(예컨대 LiI, NaI, KI), 알칼리토 화합물(예컨대 MgI_2 , CaI_2 , BaI_2) 또는 암모늄 화합물(NH_4I)의 형태로 또는 비스무트요오드화물(BiI_3)로서도 사용된다. 요오드(I)를 포함하는 화합물은 바람직하게 LiI, NaI, KI, MgI_2 , CaI_2 , BaI_2 , NH_4I 및/또는 BiI_3 이다. 이는 $X = F$, $X = Cl$ 및 $X = Br$ 에도 상응하게 적용된다.

[0052] 상기 Al, Bi, Ga 또는 In을 포함하는 화합물 및 할로겐화물 X를 포함하는 화합물은 동일할 수 있고, 예컨대 할로겐알루미늄(AlX_3) 또는 할로겐비스무트(BiX_3)일 수 있다.

[0053] 방법을 실시하기 위해 출발 물질로서 제공되는 화합물들 중 몇몇은 후속하는 열처리 시에 용융체로서도 작용할 수 있다.

[0054] 제공된 화합물들은 경우에 따라 분쇄된다. 분말 형태로 존재하는 화합물은 먼저 서로 혼합되어 혼합물을 형성한다.

[0055] 혼합물은 800℃ 내지 1200℃의 온도에서, 경우에 따라 1300℃까지의 온도에서 어닐링됨으로써, 혼합물 내에 있는 출발 물질들이 반응하여 황화아연 형광체를 형성한다. 본 발명에 따라 상기 혼합물의 어닐링은 활성탄의 존재하에 이루어지고, 상기 활성탄의 존재는 본 발명에 따른 형광체의 제조를 위해 필요한 국부적 어닐링 분위기의 조절 시에 중요한 역할을 한다. 고온 어닐링 공정은 바람직하게는 단지 약한 환원 조건(최대 6%의 수소량을 가진 N_2/H_2 분위기에서 어닐링) 하에서 이루어지지만, 약한 산화 조건(정체 공기에서 어닐링) 하에서도 이루어진다. 선행 기술에 따르면, 고온 어닐링 공정은 대개 환원 분위기에서, 즉 질소와 수소로 이루어진 가스 혼합물의 존재 하에 실시되고, 이 경우 수소량은 전형적으로 10%까지 일 수 있다. 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 활성탄의 존재에 의해 국부적 어닐링 분위기의 미세 조절이 가능하다는 것이 중요하다.

[0056] 혼합물의 어닐링은 바람직하게는 1% 내지 6% 수소를 가진 질소 N_2 및 수소 H_2 로 이루어진 약한 환원 분위기에서 이루어진다. 약한 환원 분위기는 특히 바람직하게 5% 수소 및 95% 질소로 이루어진다; 대안으로서 바람직하게 1.5% 수소 및 98.5% 질소로 이루어진다.

[0057] 대안적 바람직한 실시예에서, 어닐링은 정체 공기 하에 이루어진다.

[0058] 혼합물은 어닐링 공정 동안 바람직하게는 어닐링 포트 내에, 예컨대 용융 석영 보울 내에 또는 산화알루미늄 서틀 내에 있다. 개별 어닐링 포트에서 국부적인 어닐링 분위기의 미세 조절은, 커버링된 어닐링 포트 내부에 그리고 압축된 혼합물의 상부에 활성탄이 배치되도록, 예컨대 활성탄으로 채워진 더 작은 흑연 포트에 의해 실시된다. 이로 인해, 활성탄의 존재가 실현되고, 그럼으로써 어닐링 분위기가 제어될 수 있고 용융체 첨가물 및/또는 공활성제 첨가물의 조기 승화가 방지될 수 있다.

[0059] 활성탄의 질량은 바람직하게 황화아연 질량의 0.0001 내지 0.1, 특히 바람직하게는 0.0005 내지 0.05이다. 활성탄은 바람직하게 압축된 혼합물 상부에 배치된 흑연 보울 내에 배치된다.

[0060] 혼합물의 어닐링은 바람직하게 적어도 2 시간 동안 지속된다. 어닐링은 바람직하게는 850℃ 내지 1,200℃의 온도에서 이루어진다.

[0061] 그 다음에, 형광체가 냉각된다. 그리고 나서, 형광체는 일 실시예에 따라 분쇄되고, 세척되며, 건조되고 스크리닝(screening)된다. 상기 간단한 경우, 형광체는 추가의 필요한 방법 단계 없이 제공된다.

[0062] 놀랍게도, 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 특별한 특성을 형성하기 위해, 고온 어닐링 후에 주어지는, 추가의 구리를 가진 어닐링 재료의 재도핑을 생략하는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명에 따른 형광체의 소정 발광 특성은 전계 발광 특성을 독점적으로 또는 주로 갖는 황화아연 형광체에서 선행 기술에 따라 필요한 재도핑 단계 없이, 현저히 줄어든 공정 비용으로 이루어질 수 있다. 어닐링 재료의 가공은 보호 방식의 미립화 습식 분쇄 및 다수의 세척 공정의 실시에 의해 간단히 이루어질 수 있다. 따라서, 이 실시예에서는, 회석된 무기산에 의한 처리, Cu를 가진 중간 생성물의 습식 도핑, 및 회석된 산에 의한 재처리 및 재템퍼링이 이루어지지

않는다.

- [0063] 본 발명에 따른 방법의 변형된 실시예에서, 고온 어닐링 공정 후에 얻어지는 형광체는 먼저 중간 생성물을 형성한다. 상기 중간 생성물은 다른 단계 전에 냉각되고 H₂O로 세척된다. 또한, 중간 생성물의 미립화는 세라믹 볼을 사용해서 그리고 분쇄 보조제, 예컨대 콜린베이스(Cholinbase), 피로인산염 용액 또는 규산칼륨의 첨가에 이루어진다. 끝으로, 희석된 무기산에 의한 처리가 이루어짐으로써, 특히 중간 생성물의 분말 입자의 표면이 변형될 수 있다. 무기산은 바람직하게는 염산에 의해 형성된다. 이 실시예에서, Cu에 의한 중간 생성물의 재도핑이 이루어짐으로써, 제조될 형광체가 형성된다. 재도핑은 Cu를 포함하는 화합물, 예컨대 CuSO₄ 형태의 Cu가 중간 생성물에 공급됨으로써 이루어진다.
- [0064] 재도핑된 형광체는 바람직하게 200℃ 내지 600℃, 특히 바람직하게는 300℃ 내지 500℃의 온도에서 템퍼링된다. 템퍼링은 바람직하게는 적어도 1 시간 동안 지속된다.
- [0065] 재도핑된 형광체는 다른 변형된 실시예의 중간 생성물로서 간주될 수 있고, 템퍼링된 후에 이 경우 희석된 무기산으로 처리된다. 희석된 산은 바람직하게 희석된 질산으로 형성된다. 희석된 산으로 처리 후에, 상기 중간 생성물은 다시 세척되고, 건조되며 템퍼링된다. 재템퍼링은 바람직하게 200℃ 내지 500℃의 온도에서 이루어지고, 냉각 후에 변형된 황화아연 형광체를 야기한다.
- [0066] 예비 상태의 조절은 황화아연 형광체의 본 발명에 따른 제조를 위해 중요하다. 여기에 개시된 제조 단계들로부터, 경우에 따라 최적화된 합성 조건이 전계 발광 형광체의 특성적 형광체 특성의 복잡성에도 그리고 예비 팩터의 상이한 영향에도 경험적으로 쉽게 찾아질 수 있다. 경우에 따라 이를 위해 실험실 조건 하에서 실시될 몇몇 실험이 필요하다. 또한, 이와 관련해서, 형광체의 본 발명에 따른 합성이 공지된 다른 방법 단계들로 보완되는 것이 결정될 수 있다.
- [0067] 제조될 형광체에 대한 적합한 제조 조건을 찾기 위한 분석 결과, 상기 전계 발광 형광체의 바람직한 특성들은 고온 어닐링 공정을 위해 800℃ 내지 1,300℃ 범위에서 선택된 온도와는 무관하게 조절될 수 있는 것으로 나타났다. 즉, 상기 특성들은 ZnS-매트릭스의 다수의 입방체 결정구조 및/또는 6각형 결정구조와 무관하게 형성된다. 문헌 정보에 따르면 ZnS는 1020℃ 미만에서 입방체 결정 시스템으로만 결정화되는 한편, 더 높은 온도에서는 육각형, 또는 냉각 체제의 조건에 따라 육각형 및 입방체 결정들 또는 미결정들로 이루어진 혼합물이 얻어진다.
- [0068] 진술한 방식으로 제조된 형광체는 일반적으로 약 2 μm 내지 약 20 μm의 평균 입자 크기를 가진 양호하게 미립화된 입자들을 포함한다. 입자 크기 분포는 예비 조건에 의해 제어될 수 있으며 조절될 수 있다. 본 발명에 따른 전계 발광 형광체의 평균 입자 크기들은 예시적으로 언급된 범위로 제한되지 않는다.
- [0069] 본 발명에 따른 형광체는 바람직하게는 본 발명에 따른 그 제조 방법 및 진술한 형광체 조성을 특징으로 한다.
- [0070] 본 발명의 다른 대상은 본 발명에 따른 방법에 의해 제조 가능한 황화아연 형광체에 의해 형성된다. 이 황화아연 형광체는 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시예에 의해 제조될 수 있다. 이 황화아연 형광체는 특히 본 발명에 따른 형광체의 상기 특징들을 갖는다. 바람직하게는 상기 황화아연 형광체는, Cu가 활성제를 형성하고 M 및 X가 공활성제를 형성하며, Cu에 의해 그리고 M 및 X에 의해 상기 황화아연 형광체 내에 2개의 상이한, 활성화 가능한 방사선 중심들이 생기는, 상기 특징을 갖는다.
- [0071] 본 발명에 따른 보안 특징은 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 하나 이상의 실시예를 포함한다.
- [0072] 본 발명에 따른 보안 문서 및/또는 유가증권은 예컨대 은행권이거나 또는 여권, 신분 증명서, 운전 면허증이거나 또는 우표일 수 있다. 보안 문서 및/또는 유가증권은 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 하나 이상의 실시예를 포함하는 보안 특징을 포함한다. 보안 특징은 다양한 방식으로 보안 문서 상에 또는 내에 제공될 수 있다. 바람직하게는 보안 특징은 적합한 인쇄 기술, 예컨대 그라비어 인쇄 방법, 오프셋 인쇄 방법 또는 실크스크린 인쇄 방법에 의해 보안 문서 내에 및/또는 상에 도포된다.
- [0073] 본 발명에 따른 보안 문서 또는 유가증권에는 바람직한 방식으로 본 발명에 따른 황화아연 형광체와 더불어 추가로 전기장 변위 요소들이 배치된다. 전기장 변위 요소들은 전기 전도성이며, 보안 문서 내에서 전기 절연된다. 전기장 변위 요소들은 높은 유전 상수를 갖는다. 전기장 변위 요소들은 바람직하게는 황화아연 형광체 입자들 바로 근처에 배치된다. 전기장 변위 요소들은 바람직하게는 금속 입자들, 예컨대 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및/또는 은(Ag) 또는 투명한, 광학 가변 다층 이펙트 안료로 이루어진다. 전기장 변위 요소들은 황화

아연 형광체에 작용하는, 전기장의 국부적 전계 강도를 높이기 위해 사용된다.

- [0074] 본 발명의 다른 대상은 보안 문서 또는 유가증권 내에 형광체를 포함하는 보안 특징을 검출 및/또는 검증하는 방법이다. 바람직하게는 상기 방법은 각각의 보안 문서 내의 본 발명에 따른 형광체 또는 상기 형광체로 형성된 보안 특징을 검출 및/또는 검증하기 위해 사용된다.
- [0075] 상기 방법의 단계에서, 전기장에 의한 형광체의 여기가 이루어진다. 따라서, 형광체는 전계 발광 형광체로서 여기된다. 전기장에 의한 여기로 인해 형광체로부터 방출되는, 광 스펙트럼의 청색 및/또는 녹색 범위의 전계 발광이 수신될 수 있는지의 여부가 검사된다. 바람직하게는, 수신 가능한 발광 신호의 확실한 고정적 및 바람직하게는 고속 검출을 가능하게 하기 위해, 형광체에 대해 정렬된 고주파 고전압 장에 의해 여기가 이루어진다.
- [0076] 본 발명에 따른 방법의 다른 단계에서, 345 nm 내지 370 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 형광체의 조사에 의해 형광체의 여기가 이루어진다. 따라서, 345 nm 내지 370 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 여기로 인해 형광체로부터 방출되는, 광 스펙트럼의 청색 범위의 광 발광이 수신될 수 있는지의 여부가 검사된다.
- [0077] 다른 단계에서, 310 nm 내지 335 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 형광체의 조사에 의해 형광체의 여기가 이루어진다. 따라서, 310 nm 내지 335 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 여기로 인해 형광체로부터 방출되는, 광 스펙트럼의 녹색 범위의 광 발광이 수신될 수 있는지의 여부가 검사된다.
- [0078] 상기 방법에 의해 본 발명에 따른 형광체 또는 상응하는 보안 특징이 높은 검사 안전성(레벨 3보다 향상된)으로 검사되어야 하면, 총 3개의 방출이 검사되고 검증된다. 특히, 본 발명에 따른 형광체의 전계 발광에 추가해서 전계 발광과 무관한, 단파장 또는 장파장 UV 방사선으로 여기된 광 발광의 색 변화가 검출될 수 있는지의 여부가 검사된다. 설명된 여기 및 검출은 동시에, 연속해서 또는 서로 교번적으로 이루어질 수 있다.
- [0079] 변형 실시예에서, 전계 발광의 레벨 3 특징의 여기가 생략되고, UV-여기 파장의 변동 시에 나타나는 광 발광 방출의 색 변이에 기초하는 레벨 2 특징만이 검출된다. 이 경우에도 여기 및 검출은 시간적으로 및 공간적으로 분리되어 이루어지거나 또는 동시에 하나의 컴팩트한 장치에서 이루어질 수 있다.
- [0080] 광 스펙트럼의 청색 및/또는 녹색 범위의 전계 발광, 광 스펙트럼의 청색 범위의 광 발광 및 광 스펙트럼의 녹색 범위의 광 발광이 수신되었으면, 보안 문서가 바람직하게 검출 및/또는 검증된다. 이는 또한 광 스펙트럼의 청색 범위의 광 발광이 345 nm 내지 370 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 형광체의 여기 동안에만 수신되었고, 광 스펙트럼의 녹색 범위의 광 발광이 310 nm 내지 335 nm 파장 범위의 UV 방사선에 의한 형광체의 여기 동안에만 수신되었다는 것을 전제로 한다.
- [0081] 본 발명의 다른 세부 사항들 및 장점들은 하기에서 실시예 및 도면을 참고로 설명된다.

도면의 간단한 설명

- [0082] 도 1은 본 발명에 따른 형광체의 제 1 일반적인 실시예의 방출 스펙트럼.
 도 2는 본 발명에 따른 형광체의 제 2 일반적인 실시예의 방출 스펙트럼.
 도 3은 본 발명에 따른 형광체의 제 1 바람직한 실시예의 방출 스펙트럼.
 도 4는 본 발명에 따른 형광체의 제 2 바람직한 실시예의 방출 스펙트럼.
 도 5는 본 발명에 따른 형광체의 제 3 바람직한 실시예의 방출 스펙트럼.
 도 6은 본 발명에 따른 형광체의 제 4 바람직한 실시예의 방출 스펙트럼.
 도 7은 본 발명에 따른 형광체의 제 5 바람직한 실시예의 방출 스펙트럼.
 도 8은 본 발명에 따른 형광체의 제 6 바람직한 실시예의 방출 스펙트럼.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0083] 도 1에는 여기서 선택된 형광체 조성의 경우 그리고 본 발명에 따른 형광체의 제 1 일반적인 실시예의 전계 발광(01)에 대해 그리고 365 nm에서 여기된 광 발광(02)에 대해 적용된 제조 조건의 경우 거의 동일한 방출 스펙트럼이 방출되는 것이 나타난다. 형광체는 EL-여기 및 UV-A 여기의 경우 약 450 nm의 최대 파장(λ_{\max})을 가진 청색 스펙트럼 범위에서 광대역으로 방출한다. 이에 반해 형광체가 313 nm의 여기 파장에서 UV-B 범위로 여기되면, 약 520 nm의 최대치를 가진, 훨씬 장파장으로 이동된 광대역의 녹색 방출(03)이 나타난다. 광 발광(02,

03)은 최대 파장의 간격에 기초할 때 약 70 nm인 큰 색 변이(color shift)를 나타낸다.

[0084] 도 2에는 본 발명에 따른 형광체의 다른 예시적인 일반적인 실시예에 대한 상응하는 방출 스펙트럼(11, 12, 13)이 도시되어 있다. 이 경우에도, 본 발명에 따른 전계 발광 형광체의 UV-A 여기된 광 발광(12)과 UV-B 여기된 광 발광(13) 사이의 명백한 색 변이가 검출되며, 상기 색 변이에 대해 전술한 기준이 적용되면, 약 50 nm의 값이 주어진다. 또한, 본 발명에 따른 형광체의 여기서 선택된 실시예에서, 전계 발광에 대한 방출 스펙트럼(11)과 365 nm 여기 시에 방출 스펙트럼(12) 사이에도 더 큰 파장으로 스펙트럼 이동이 나타나는 것을 알 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 황화아연 전계 발광 형광체는 선행 기술에 공지된 전계 발광 EL-안료와 마찬가지로 그리고 바람직하게는 상기 안료 대신에 위조 방지의 목적으로 보안 특징으로서 보안 문서 및 유가증권, 예컨대 은행권, 여권, 신분 증명서, 운전 면허증, 신분증, 접근 통제 증명서, 건강 보험증, 우표, 은행 카드, 신용 카드, 스마트 카드, 티켓 또는 라벨에 사용될 수 있다. 형광체는 이를 위해 통상의 인쇄 기술, 예컨대 플렉소 인쇄 방법, 오프셋 인쇄 방법, 그라비아 인쇄 방법 또는 실크 스크린 인쇄 방법에 의해 각각의 보안 문서를 위해 사용되는 재료의 매트릭스 상에 또는 내에 도포된다. 그 전계 발광을 강도를 높이기 위해, 본 발명에 따른 EL-형광체가 전술한 전기장 변위 요소들과 혼합될 수 있다. 적용할 인쇄 방법의 선택은 특히 본 발명에 따른 전계 발광 형광체의 설정된 입자 크기 분포와 첨가된 전기장 변위 요소들에 따른다.

[0086] 본 발명에 따른 형광체에 기초한 보안 특징의 레벨-3-특성의 식별은 고주파 고전압 교번 장으로 형광체 입자의 여기에 의해 이루어진다.

[0087] 본 발명에 따른 형광체 및 그것에 기초한 본 발명에 따른 보안 특징의 중요한 장점은 그들이 특별한 전계 발광 특성과 더불어 레벨-2-상태를 가진 적어도 하나의 다른 독점적인 형광체 특성을 가지며, 상기 독점적인 형광체 특성은 전계 발광 현상에 대해 추가로 또는 대안으로서 상응하는 보안 문서 또는 유가증권의 진실성 검증을 위해 사용될 수 있다는 것이다. 이는 UV-여기 조건의 변동 시에 본 발명에 따른 형광체의 광 발광의 설명된 특성적 색 변화에 관련된다.

[0088] 본 발명에 따른 형광체, 본 발명에 따른 보안 특징 또는 상응하는 보안 문서 및 유가증권의 바람직한 실시예에서와 같이, 여기 전기장의 국부적 강도 및 그에 따라 결과하는 전계 발광의 신호 강도를 높이기 위해 EL-형광체에 추가해서 전기 전도성, 광학 가변 이펙트 안료 형태의 소위 전기장 변위 요소들이 사용되면, 상기 특징은 레벨 3 상태 및 레벨 2 상태와 더불어 상응하는 레벨 1 특성을 가질 수 있다. 상이한 조명 각도 및 관찰 각도 하에서 관찰자에게 감지 가능한 색 변화에 있는, 상기 안료의 광학 효과는 진실성 검증 시에 추가 특징으로서 사용될 수 있다.

[0089] 본 발명에 따른 형광체의 전술한 특수성은 상이한 보안 레벨에 할당될 모든 부류의 진실성 특성을 가진 발광 보안 특징의 생성을 가능하게 한다. 이로 인해, 상응하는 특징의 독점성 및 비용 최적화된 진실성 증명에 대한 가능성이 높아질 수 있다.

[0090] 본 발명에 따른 형광체에 대해 특성적인, 가시 스펙트럼 범위에서 UV-A 빔 또는 UV-B 빔에 의한 여기 시에 나타나는 방출의 명백한 이동은 쉽고 확실하게 검출될 수 있다. 이를 위해, 당업자는 분광학의 기존 지식을 이용한다.

[0091] 상이한 파장 범위의 UV-방사선에 의해, 예컨대 고정적으로 또는 펄스 식으로 작동될 수 있는 적합한 UV-LED를 이용해서, 또는 UV-방출 형광등을 사용해서, 바람직하게는 CCFL-타입의 상응하는 램프를 사용해서 본 발명에 따른 형광체의 여기가 실시될 수 있다. 상이한 여기 조건에서 나타나는 발광 방사선의 검출은 예컨대 적합한 카메라에 의해, 경우에 따라 광학 색 필터와 조합될 수 있는 포토 다이오드에 의해, 또는 CCD-라인 또는 적합한 분광계에 의해 이루어질 수 있다.

[0092] 본 발명에 따른 형광체의 본 발명에 따른 합성은 하기에서 실시예를 참고로 설명된다.

[0093] 실시예 1:

[0094] 1,742.6 g ZnS, 2,394.8 g CuSO₄*5H₂O, 4,352 g BiI₃, 2,614 g AlF₃ 및 52.275 g S를 강력히 혼합한다. 이를 위해 V-믹서, 텀블링 믹서 또는 둥근 바닥형 포트 믹서와 같은 공지된 모든 형태의 믹서가 적합하다. 상기 혼합물로 용융 석영 보울을 채우고, 1.74 g 활성탄이 배치된 흑연 보울로 덮는다; 어닐링 보울을 용융 석영 커버로 밀폐한다. 챔버로 내에서 5% H₂/95% N₂ 분위기 하에서 1,000℃로 3시간 내에 반응이 나타난다. 고온 수로 여러 번 세척하고 세라믹 볼을 사용한 미립화 후에 그리고 분쇄 보조제 콜린베이스(Cholinbase)의 첨가 하에, 상

기 재료를 수 시간 동안 32% 염산으로 처리한다. 재세척된 형광체를 형광체 kg 당 0.1 g Cu로 재도핑하고, 2시간 동안 건조 후에 약 500℃로 템퍼링한다. 끝으로, 1:10 희석된 질산으로 처리, 물로 재세척, 건조, 300℃에서 템퍼링 및 최종 스크리닝(screening)이 이루어진다. 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 결과하는 실시예는 통상의 측정 방법에 의해 검출 가능한 화학식 $\text{ZnS}:\text{Cu}_{0.00069}\text{Al}_{0.00174}\text{Bi}_{0.00041}\text{I}_{0.00124}\text{F}_{0.00522}$ 을 갖는다. 도 3은 본 발명에 따른 형광체의 상기 실시예의 방출 스펙트럼, 즉 전계 발광의 방출 스펙트럼(21), UV-A 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(22) 및 UV-B 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(23)을 도시한다.

[0095] 실시예 2:

[0096] 11,592 g ZnS, 33.526 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4.032 g BiI_3 , 36.596 g AlF_3 및 365.925 g S를 실시예 1에서와 같이 강력히 혼합한다. 상기 혼합물의 1/6로 각각 용융 석영 보울을 채우고, 형광체 킬로그램 당 12 g 활성탄을 포함하는 흑연 보울로 덮는다; 어닐링 보울을 용융 석영 커버로 밀폐한다. 푸셔 타입 로 내에서 5% $\text{H}_2/95\% \text{N}_2$ 분위기 하에서 850℃ 내지 1,000℃로 3시간 내에 반응이 나타난다. 고온 수로 여러 번 세척하고 세라믹 볼을 사용한 미립화 후에 그리고 분쇄 보조제로서 규산칼륨의 첨가 하에, 상기 재료를 수 시간 동안 32% 염산으로 처리한다. 재세척된 형광체를 형광체 kg 당 0.15 g Cu로 재도핑하고, 2시간 동안 건조 후에 약 500℃로 템퍼링한다. 끝으로, 1:10 희석된 질산으로 처리, 물로 재세척, 건조, 300℃에서 템퍼링 및 최종 스크리닝이 이루어진다. 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 결과하는 실시예는 통상의 측정 방법에 의해 검출 가능한 화학식 $\text{ZnS}:\text{Cu}_{0.00128}\text{Al}_{0.00366}\text{Bi}_{0.000058}\text{I}_{0.00017}\text{F}_{0.01099}$ 을 갖는다. 도 4는 본 발명에 따른 형광체의 상기 실시예의 방출 스펙트럼, 즉 전계 발광의 방출 스펙트럼(31), UV-A 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(32) 및 UV-B 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(33)을 도시한다.

[0097] 실시예 3:

[0098] 11,592 g ZnS, 33.526 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4.269 g BiI_3 , 6.2 g AlCl_3 , 69.552 g MgAl_2O_4 , 10 g BaI_2 , 30 g NaI , 30 g NH_4Br 및 365.925 g S를 실시예 1에서와 같이 강력히 혼합하며, 이 경우 습기의 광범위한 배제에 주의해야 한다. 상기 혼합물의 1/6로 각각 용융 석영 보울을 채우고, 형광체 킬로그램 당 12 g 활성탄을 포함하는 흑연 보울로 덮는다; 어닐링 보울을 용융 석영 커버로 밀폐한다. 푸셔 타입 로 내에서 1.5% $\text{H}_2/98.5\% \text{N}_2$ 분위기 하에서 850℃ 내지 1,100℃로 3시간 내에 반응이 나타난다. 고온 수로 여러 번 세척하고 세라믹 볼을 사용한 미립화 후에 그리고 분쇄 보조제로서 피로인산염 용액의 첨가 하에, 상기 재료를 수 시간 동안 32% 염산으로 처리한다. 재세척된 형광체를 형광체 kg 당 0.1 g Cu로 재도핑하고, 2시간 동안 건조 후에 약 500℃로 템퍼링한다. 끝으로, 1:10 희석된 질산으로 처리, 물로 재세척, 건조, 300℃에서 템퍼링 및 최종 스크리닝이 이루어진다. 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 결과하는 실시예는 통상의 측정 방법에 의해 검출 가능한 화학식 $\text{ZnS}:\text{Cu}_{0.00127}\text{Al}_{0.0086}\text{Bi}_{0.00006}\text{I}_{0.00229}\text{Cl}_{0.00177}\text{Br}_{0.00257}$ 을 갖는다. 도 5는 본 발명에 따른 형광체의 상기 실시예의 방출 스펙트럼, 즉 전계 발광의 방출 스펙트럼(41), UV-A 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(42) 및 UV-B 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(43)을 도시한다.

[0099] 실시예 4:

[0100] 3,325.13 g ZnS, 9.1456 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 6.62 g AgNO_3 , 8.704 g InBr_3 , 10.455 g AlF_3 및 104.55 g S를 실시예 1에서와 같이 강력히 혼합한다. 상기 혼합물의 1/2로 각각 용융 석영 보울을 채운다; 상기 혼합물에 대해 형광체 킬로그램 당 18 g 활성탄을 포함하는 산화 알루미늄 용기를 제공한다. 어닐링 보울을 용융 석영 커버로 밀폐한다. 푸셔 타입 로 내에서 1.5% $\text{H}_2/98.5\% \text{N}_2$ 분위기 하에서 1,150℃로 3시간 내에 반응이 나타난다. 고온 수로 여러 번 세척하고 세라믹 볼을 사용한 미립화 후에 그리고 분쇄 보조제로서 피로인산염 용액의 첨가 하에, 상기 재료를 수 시간 동안 32% 염산으로 처리한다. 재세척된 형광체를 형광체 kg 당 0.1 g Cu로 재도핑하고, 2시간 동안 건조 후에 약 500℃로 템퍼링한다. 끝으로, 1:10 희석된 질산으로 처리, 물로 재세척, 건조, 300℃에서 템퍼링 및 최종 스크리닝이 이루어진다. 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 결과하는 실시예는 통상의 측정 방법에 의해 검출 가능한 화학식 $\text{ZnS}:\text{Cu}_{0.00122}\text{Ag}_{0.00144}\text{Al}_{0.00364}\text{In}_{0.00072}\text{Br}_{0.00216}\text{F}_{0.0109}$ 을 갖는다. 도 6는 본 발명에 따른 형광체의 상기 실시예의 방출 스펙트럼, 즉 전계 발광의 방출 스펙트럼(51), UV-A 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(52) 및 UV-B 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(53)을 도시한다.

[0101] 실시예 5:

[0102] 3,325.13 g ZnS, 9.1456 g CuSO₄*5H₂O, 8.704 g BiI₃, 10.455 g AlF₃ 및 104.55 g S를 실시예 1에서와 같이 강력히 혼합한다. 상기 혼합물로 용융 석영 보울을 채우고, 형광체 킬로그램 당 22 g 활성탄을 포함하는 흑연 보울로 덮는다; 어닐링 보울을 용융 석영 커버로 밀폐한다. 푸셔 타입 로 내에서 공기 하에서 1,000℃ 내지 1,100℃로 3시간 내에 반응이 나타난다. 고온 수로 여러 번 세척하고 세라믹 볼을 사용한 미립화 후에 그리고 분쇄 보조제 콜린베이스(Cholinbase)의 첨가 하에, 재세척한다. 건조 후에 최종 스크리닝이 이루어진다. Cu의 재도핑은 이루어지지 않는다. 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 결과하는 실시예는 통상의 측정 방법에 의해 검출 가능한 화학식 ZnS:Cu_{0.00122}Al_{0.003649}Bi_{0.00043}I_{0.00129}F_{0.0109}을 갖는다. 도 7은 본 발명에 따른 형광체의 상기 실시예의 방출 스펙트럼, 즉 전계 발광의 방출 스펙트럼(61), UV-A 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(62) 및 UV-B 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(63)을 도시한다.

[0103] 실시예 6:

[0104] 3,325.13 g ZnS, 8.5 g CuSO₄*5H₂O, 2.1 g Na₃[AuCl₄], 6.225 g NaBr, 8.704 g BaI₂, 1.98 g GaF₃, 8.55 g AlF₃ 및 104.55 g S를 실시예 1에서와 같이 강력히 혼합한다. 상기 혼합물로 용융 석영 보울을 채우고, 흑연 보울로 덮는다; 어닐링 보울을 용융 석영 커버로 밀폐한다. 푸셔 타입 로 내에서 5% H₂/95% N₂ 분위기 하에서 1,000℃로 3시간 내에 반응이 나타난다. 고온 수로 여러 번 세척하고 세라믹 볼을 사용한 미립화 후에 그리고 분쇄 보조제 콜린베이스(Cholinbase)의 첨가 하에, 상기 재료를 수시간 동안 32% 염산으로 처리한다. 재세척된 형광체를 형광체 kg 당 0.1 g Cu로 재도핑하고 2시간 동안 건조 후에 약 500℃로 템퍼링한다. 끝으로, 1:10 희석된 질산으로 처리, 물로 재세척, 건조, 300℃에서 템퍼링 및 최종 스크리닝이 이루어진다. 본 발명에 따른 황화아연 형광체의 결과하는 실시예는 통상의 측정 방법에 의해 검출 가능한 화학식 ZnS:Cu_{0.001151}Au_{0.000151}Al_{0.00298}Ga_{0.000458}I_{0.0013}F_{0.00895}Br_{0.00177}을 갖는다. 도 8은 본 발명에 따른 형광체의 상기 실시예의 방출 스펙트럼, 즉 전계 발광의 방출 스펙트럼(71), UV-A 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(72) 및 UV-B 여기된 광 발광의 방출 스펙트럼(73)을 도시한다.

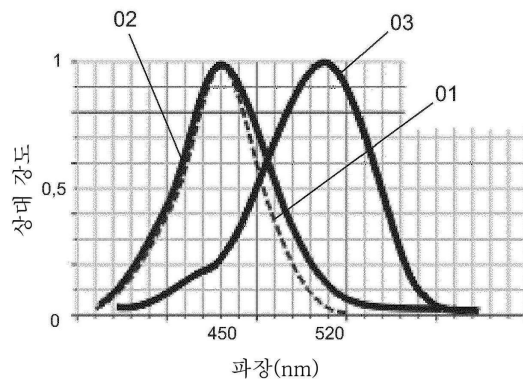
부호의 설명

- [0105]
- 01 - 전계 발광의 방출 스펙트럼
 - 02 - UV-A 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 03 - UV-B 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 11 - 전계 발광의 방출 스펙트럼
 - 12 - UV-A 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 13 - UV-B 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 21 - 전계 발광의 방출 스펙트럼
 - 22 - UV-A 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 23 - UV-B 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 31 - 전계 발광의 방출 스펙트럼
 - 32 - UV-A 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 33 - UV-B 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 41 - 전계 발광의 방출 스펙트럼
 - 42 - UV-A 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 43 - UV-B 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 51 - 전계 발광의 방출 스펙트럼
 - 52 - UV-A 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
 - 53 - UV-B 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼

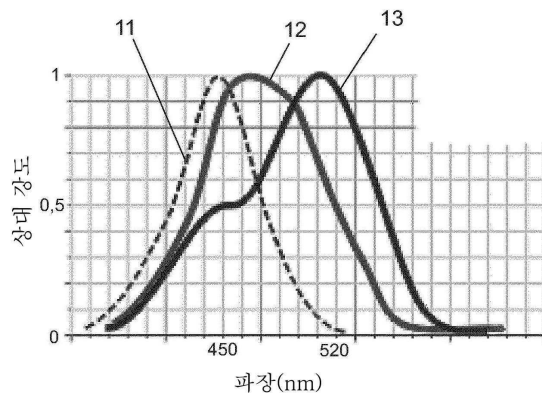
- 61 - 전계 발광의 방출 스펙트럼
- 62 - UV-A 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
- 63 - UV-B 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
- 71 - 전계 발광의 방출 스펙트럼
- 72 - UV-A 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼
- 73 - UV-B 여기 시에 광 발광의 방출 스펙트럼

도면

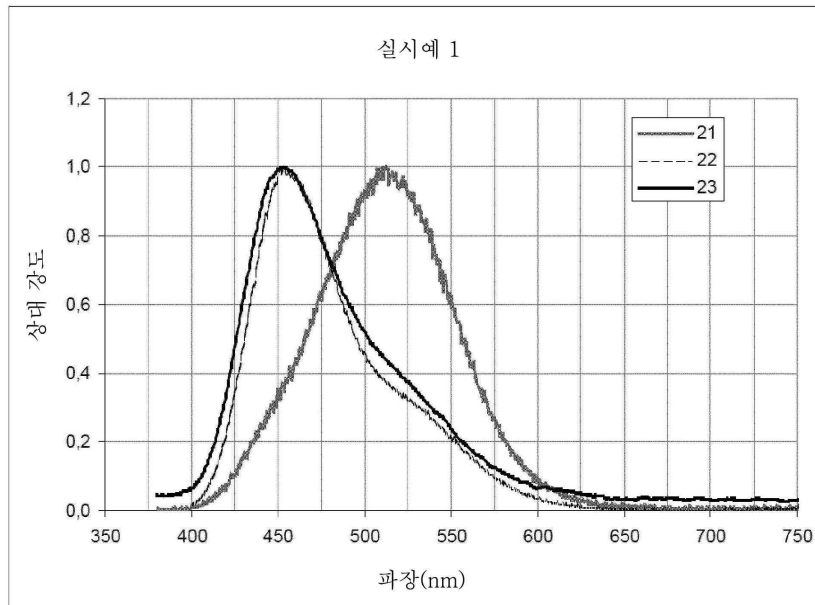
도면1



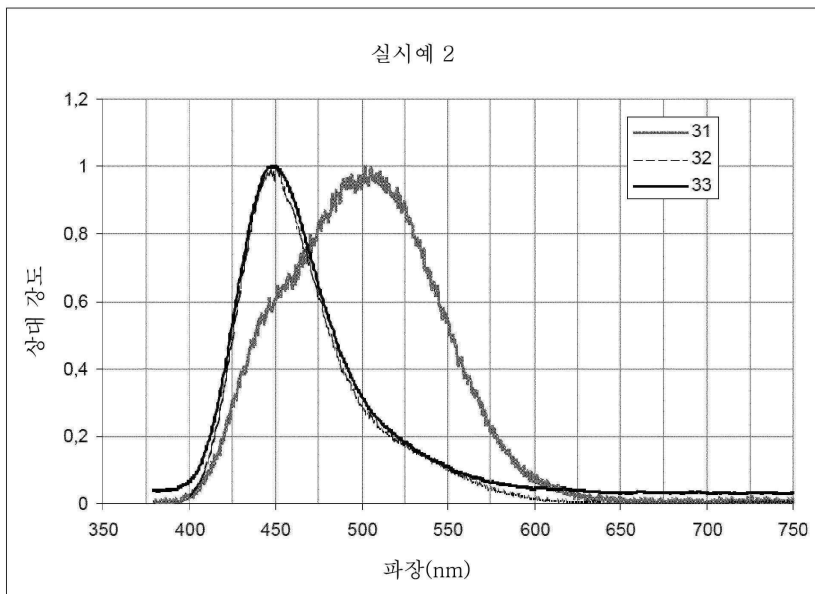
도면2



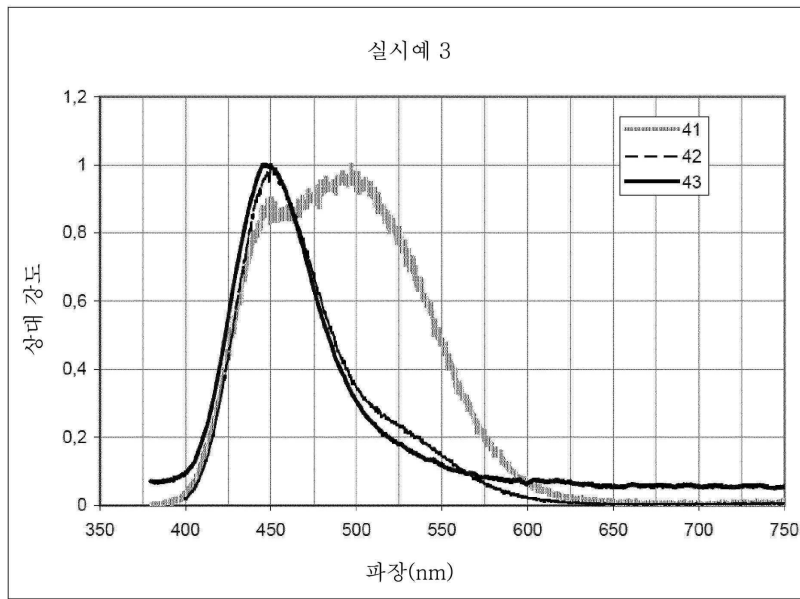
도면3



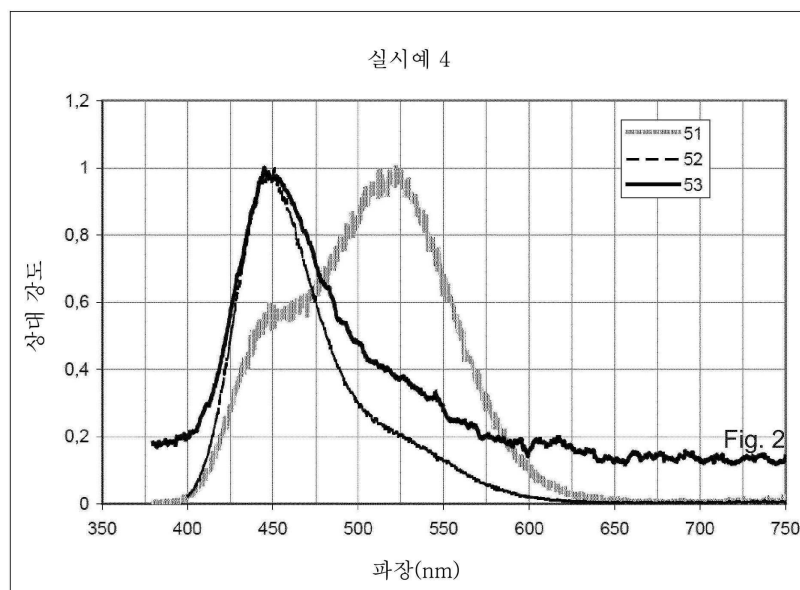
도면4



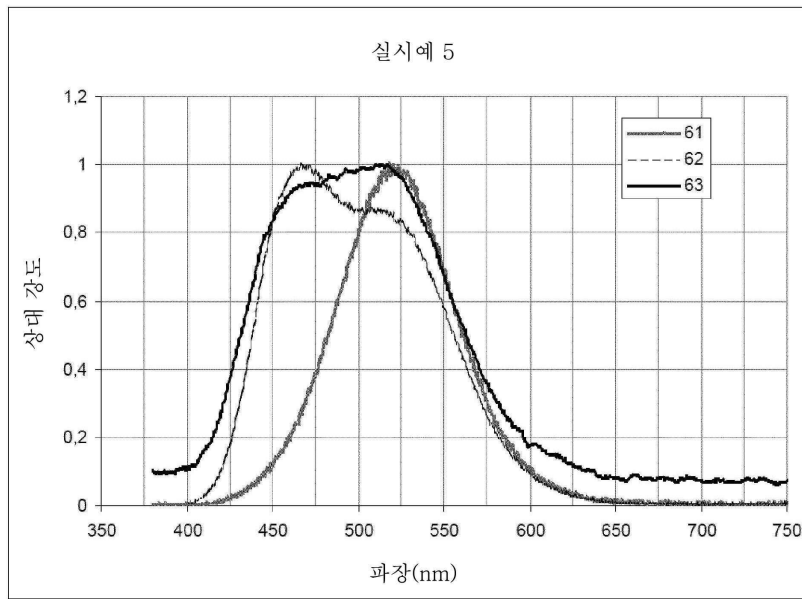
도면5



도면6



도면7



도면8

