

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁸*C09K 11/08 (2006.01)*

(45) 공고일자

2006년01월10일

(11) 등록번호

10-0540305

(24) 등록일자

2005년12월26일

(21) 출원번호

10-1999-7008062

(65) 공개번호

10-2000-0075977

(22) 출원일자

1999년09월04일

(43) 공개일자

2000년12월26일

번역문 제출일자

1999년09월04일

(86) 국제출원번호

PCT/EP1998/001258

(87) 국제공개번호

WO 1998/39392

국제출원일자

1998년03월05일

국제공개일자

1998년09월11일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 기니 비사우, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 인도네시아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장

19708959.3

1997년03월05일

독일(DE)

(73) 특허권자

리델-데 하엔 게엠베하

독일 데-30926 젤체 분스토르퍼슈트라쎄 40

(72) 발명자

비크조레크위르겐

독일 데-30823가르브젠콘라드-아데나우어-슈트라쎄16

지겔알프레드

독일 데-30926젤체뢰르헨벡1

피슈베크우베

독일 데-31553자흐젠하겐발터-캠퍼-슈트라쎄8

(74) 대리인

이병호

김영관
홍동오

심사관 : 이태영

(54) 비-녹색 안티-스토크스 발광 물질

요약

본 발명은 원소 Ln(이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 스칸듐(Sc) 및 란탄(La)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 나타낸다), 에르븀(Er) 및 이테르븀(Yb)을 포함하는 비-녹색 안티-스토크스(anti-Stokes) 발광 물질에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

비-녹색 안티-스토크스 발광물질, IR-방사선, 란탄족, 에르븀, 이테르븀

명세서

본 발명은 비-녹색 안티-스토크스(non-green anti-Stokes) 발광 물질, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

적외선(IR)으로 여기되는 경우 가시광선 범위에서 발광할 수 있는 발광 물질은 공지되어 있으며, 예를 들어, 검출용 IR 센서 카드 및 IR 레이저의 위치 조정에 사용된다. 사용되는 도판트(dopant) 및 활성 격자(lattice)의 조성에 따라, 이들 물질은 IR 방사선으로 자극되는 경우 적색, 녹색 또는 청녹색 광선을 짧게 발광한다. 이들 물질의 단점은, IR 방사선을 사용하는 경우-예를 들어, 가시광선에 의한 여기에 의해-이미 저장된 에너지만을 방출한다는 사실이다. 따라서, IR 검출을 위해 각각의 경우에 이들 물질을 하전시킬 필요가 있다. 연속적인 IR 자극 동안에, 저장된 에너지가 더욱 소모되어 극히 단시간 만에 가시광선 발광이 감소되어 결국에는 발광이 중단된다. 따라서, IR 방사선하에서의 가시광선의 연속적인 발광은 이들 IR-자극성 물질로는 불가능하다. ZnS:Cu, Co; Ca:Sm, Ce 또는 SrS:Sm, Ce를 기본으로 하는 이러한 발광 물질은, 예를 들어, 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A15, "Luminescent Materials", 1990]에 기술되어 있다.

한편, 적외선에서 가시광선으로의 상방전환 물질(infrared-to-visible up-conversion material) 또는 안티-스토크스 발광 물질은 사전 하전없이 IR 방사선을 가시광선으로 전환시키는 것으로 공지되어 있다. 이들 물질은 희토류 금속 그룹, 특히 이테르븀과 배합된 에르븀으로부터의 도판트를 함유한 활성 격자의 다중 광자 여기를 사용하여 다량의 저-에너지 적외선 광자로부터 보다 높은 에너지의 광자를 생성시켜 가시광선을 발생시킨다. 불화물을 기본으로 하는 물질로는, 예를 들어, 문헌[참조: H. Kuroda et al., J. Phys. Soc. Jpn., vol. 33, 1, pp. 125-141(1972)]에 기술된 $YF_3:Er$, Yb 가 공지되어 있다. 이러한 활성 격자의 단점은 이들이 흔히 산소를 배제한 상태에서는 제조하기가 힘들고 활성 격자의 조성에 따라 실제적인 응용, 예를 들어, 고온에서의 응용에 있어서 불안정하게 되는 경향이 있다는 것이다.

예를 들어, 화학양론적 조성 $Y_1Yb_mEr_nO_2S$ (여기서, $l + m + n = 2$ 이다)을 갖는 발광 물질이 보다 유리하다. 이러한 발광 물질, 또는 보다 일반적으로는 이테르븀 및 에르븀으로 도핑되는 일반적인 조성 Ln_2O_2S (여기서, Ln 은 원소 Y, Gd, Sc 및/또는 La이다)을 갖는 옥시설파이드는 유기 용매, 알칼리, 온수, 열 및 대기 수분에 대해 매우 안정하고 산에 의해 단지 서서히 용해된다. 화학양론적 조성 $Ln_1Yb_mE_{n-1}O_2S$ (여기서, $l + m + n = 2$, 즉 희토류 금속 대 산소 대 황의 비율은 2:2:1이다)을 갖는 활성 격자를 기본으로 하는 이러한 발광 물질은 일반적으로 희토류 금속 산화물을 알칼리 금속 카보네이트 및 황과 반응시킴으로써 제조된다. 가열시에는 알칼리 금속 폴리설파이드를 형성하는 반응이 일어나며, 이는 동일계에서 또는 최대 온도에 이른 경우에만 희토류 금속 산화물에 대해 황화 효과(sulphurating effect)를 나타내어 옥시설파이드의 형성

을 초래하게 된다. 더욱이, 단지 수용성 화합물만이 반응 혼합물에 잔류함으로써, 물을 사용한 침출 및 가열, 산 또는 알칼리를 사용한 세척 및 예를 들어, 볼 밀(ball mill)에서의 파쇄 또는 분쇄와 같은 공지된 방법을 사용하여, 후속적으로 반응 생성물을 결정 흠(defect)의 비율을 감소시키기 위해 고온으로 가열하면 앞서 정의된 화학양론적 조성을 갖는 목적하는 옥시설파이드로 전환시킬 수 있다.

상기 옥시설파이드를 제조하는 경우, 예를 들어, 문헌[참조: 오스트리아 특허 제286 468호]에 기술된 바와 같이 모든 산화물을 옥시설파이드로 전환시키는 데 요구되는 양보다 폴리설파이드의 양이 더 많도록 폴리설파이드의 비율을 조정한다. 희토류 금속 대 탄산나트륨 대 황의 비율은, 예를 들어, 유럽 공개특허공보 제0 410 350호에 기술된 바와 같이 상기 언급된 화학양론적 조성의 옥시설파이드를 갖는 순수-상 산물이 수득되도록 하는 방법으로 조정한다. 특허 제286 468호에 따르면 화학식 $M'_{(2-x)}M''_xO_2S$ (여기서, M'는 그룹 Y, Gd 및 La로부터의 하나 이상의 원소를 나타내고, M''는 원소 번호 57 내지 64 또는 64 내지 71의 란탄족으로부터의 하나 이상의 원소를 나타내며, x는 0.2 미만 내지 0.0002 초과의 수를 나타낸다)의 발광 물질이 형성된다. 실시예를 통하여 상기 문헌은, 희토류 금속 배합물인 Y 및 Tb, Y 및 Eu, La 및 Eu, 및 Y 및 Er에 있어서, 배합물 Y 또는 La 및 Eu의 경우에는 적색으로 발광하는 발광 물질을 나타내고, Y 및 Er과 Y 및 Tb의 배합물은 녹색 발광을 나타낸다고 기술하고 있다.

유럽 공개특허공보 제530 807호는 화학식 $(Ln_{1-x-y}La_xLn'_y)_2O_2S$ (여기서, Ln은 Y, Gd, Sc 및 Lu로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고, Ln'은 Eu, Tb, Sm, Er, Tm, Dy, Ho, Nd 및 Pr로부터 선택된 하나 이상의 원소이며, x 및 y는 $0.005 \leq x \leq 0.07$ 및 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ 범위의 값을 나타낸다)의 발광 물질을 기술하고 있다. 예로서, Y, La 및 Eu(적색으로 발광하는 발광 물질), Gd, La 및 Tb(녹색으로 발광하는 발광 물질)을 포함하는 발광 물질 및 Y, La 및 Eu(적색으로 발광하는 발광 물질)을 포함하는 발광 물질이 기술되어 있다.

영국 특허공보 제2 258 659호 및 제2 258 660호는, 4 내지 50중량%의 Er 및/또는 Yb와 1 내지 50ppm의 하나 이상의 또 다른 란탄족 원소로 도핑된 이트륨 옥시설파이드를 기본으로 하는 안티-스토크스 발광 물질을 기술하고 있다. 이를 물질에 관하여 이들이 녹색 발광을 나타낸다고 언급되어 있다.

이러한 물질은 또한 독일 공개특허공보 제21 58 313호에도 기술되어 있다.

상기한 물질은 안티-스토크스성이면서 녹색 발광을 나타내거나 안티-스토크스성이 아니면서 비-녹색 발광을 나타낸다.

상기 언급된 선행 기술분야의 관점에서, 본 발명의 목적은 표준 방법을 사용하여 간단하게 제조되고 지금까지 공지된 발광과는 상이한 발광 색상을 갖는, 안티-스토크스성의 비-녹색 발광 물질을 제공하는 것이다.

놀랍게도, 이러한 관점에서 시스템 Ln-O-S-Er-Yb(여기서, Ln은 Y, Gd, Sc 또는 La이다)를 사용하여, IR 예기하에 비녹색 발광 색상을 나타내는 안티-스토크스 발광 물질을 수득할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 원소 Ln(여기서, Ln은 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 스칸듐(Sc) 및 란탄(La)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 나타낸다), 에르븀(Er) 및 이테르븀(Yb)을 포함하는 비-녹색 안티-스토크스 발광 물질에 관한 것이다.

또 다른 양태에서, 본 발명은 조성 $Ln_xYb_yEr_zO_aS_b$ (여기서, Ln은 앞서 정의한 바와 같고, $(x + y + z)$ 의 합은 2이며, $(a + b)$ 의 합은 3 이하이고 b는 1 미만이다)을 갖는 발광 물질을 제공한다.

상기 발광 물질은 바람직하게는 파장 범위가 대략 900 내지 1100nm인 IR 방사선으로 여기시킬 경우 비-녹색으로 발광하는 발광 물질이다.

본 발명에 따르는 발광 물질은, 예를 들어, 레이저, 레이저 다이오드 및 LED와 같은 IR-발광 시스템의 검출 및 위치 조정을 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 또 다른 IR-민감성 광 다이오드를 갖춘 전기적 IR 검출 시스템과 비교하여, IR-여기성 물질은 이의 사용에 있어서 단순하고 가시적이며 저렴하게 IR 방사선을 검출할 수 있다는 이점을 제공한다.

적합한 여기 공급원과 조합함으로써, 이러한 발광 물질은 제품의 보안 코딩(coding) 및 귀중품 및 보안 증서의 진품 여부를 입증하는데 사용할 수도 있다. 이와 같은 맥락에서, 위조하기가 까다롭고 또 다른 보안 특징과 조합하여 제조할 수 있는 물질 및 보안 특징을 사용하는 것이 중요하다. 의심스러울 경우 개인에 의한 간단한 검사 뿐만 아니라, 보안 수준에 따라 상응하는 보안 특징을 분석적으로 또는 독점적으로 확실하게 입증하는 것이 요망된다.

따라서, 본 발명은 본원에 기술된 발광 물질 중의 하나 이상을 포함하는 인쇄용 잉크에 관한 것이기도 하다. 이러한 인쇄용 잉크는, 예를 들어, 은행권의 제조에 사용될 수 있다.

본 발명은 추가로 물건, 예를 들면, 본 발명에 따르는 발광 물질을 각각 포함하는, 신분 카드, 여권, 운전 면허증, 취급 또는 수입 허가증, 은행권, 주식 또는 기타 유가증권, 여행 티켓, 항공 티켓 및 복권 티켓, 플라스틱 재질의 신용 카드 및 수표 보증 카드 및 여행자 및 은행 수표 등과 같은 보안 증서에 관한 것이다.

상기 기술된 응용 분야에서, 본 발명에 따르는 발광 물질은 간단하고, 신속하며, 비접촉성이고, 저렴한 검사, 기계 판독 능력, 또 다른 효과와의 조합적 성, 상이한 IR 파장에 의해 조절되는 여기능 및 상이한 IR 파장을 사용한 여기시 상이한 발광 색상에 있어서 우수한 이점을 제공한다.

또한, 본 발명에 따르는 발광 물질은 복제할 수 없는 잉크의 제조에 적합하고 다양한 인쇄방법, 예를 들어, 강철-플레이트 인쇄 및 오프셋 인쇄를 사용하여 인쇄될 수 있으며, 이것은 또 다른 보안용 잉크 또는 또 다른 보안 특징들과의 조합 가능성을 제공한다.

본 출원서에 사용되는 용어 "비-녹색"은 관측자에게 녹색으로 나타나지 않는 모든 방사선(radiation), 예를 들어, 흰색, 암적색, 명적색, 분홍, 황색, 오렌지색 및 이들 색상을 혼합함으로써 형성되는 색상을 포함한다.

이러한 경우에 본 발명에 따르는 발광 물질은 약 650 내지 약 680nm의 범위, 특히 약 660 내지 약 670nm에서 가시광선 벨광에 대한 주요 최대치를 나타내는 것이 특징이다.

이러한 경우에, 본 발명에 따르는 발광 물질은 일반적으로 발광 스펙트럼에 있어 약 530 내지 약 560nm의 범위에서의 녹색 발광 및 상기 언급된 적색 파장 범위에서의 발광 두개를 나타낸다. 그러나, 녹색 파장 범위에서 전혀 발광하지 않는 본 발명에 따르는 발광 물질을 제조하는 것도 가능하다.

일반적으로, 적색 파장 범위에서의 발광과 녹색 파장 범위에서의 발광간의 상대적인 피크 높이의 비율은 1(적색 피크 높이):약 0.001 내지 약 0.8(녹색 피크 높이), 바람직하게는 1:약 0.005 내지 약 0.6, 특히 1:0.01 내지 약 0.6이다. 그러나, 본 발명에 따르면 녹색 파장 범위에서 전혀 발광하지 않는 발광 물질을 수득하는 것도 가능하다.

앞서 정의한 바와 같이, 본 발명에 따르는 발광 물질은 활성화제로서 에르븀 및 이테르븀 뿐만 아니라 Y, Gd, Sc 및 La로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소 Ln, 바람직하게는 Y 및 Gd를 포함한다.

원소 $Ln(x + y + z)$ 의 상대적 비율의 합은 바람직하게는 2이고, $x:y:z$ 의 비율은 일반적으로 약 $1.5 < x < 1.9 : 0.08 < y < 0.3 : 0.08 < z < 0.3$ 이고, 보다 바람직하게는 약 $1.6 < x < 1.8 : 0.1 < y < 0.25 : 0.1 < z < 0.25$ 이며, 특히 $1.65 < x < 1.75 : 0.12 < y < 0.2 : 0.12 < z < 0.2$ 이다.

그러나, 본 발명의 상기 언급된 추가의 양태에 따르면 b가 1 미만인 것이 필수적인데, 바람직하게는 b값은 관계식 $0.001 \leq b \leq 0.999$, 보다 바람직하게 관계식 $0.001 \leq b \leq 0.9$, 특히 관계식 $0.01 \leq b \leq 0.7$ 을 만족시켜야 한다.

상기한 바와 같이, 본 발명은 또한 비교적 명도는 낮지만 황을 거의 함유하지 않는 상기 기술된 유형의 발광 물질을 포함한다.

본 발명의 추가의 양태에서, 본 발명은, 하나 이상의 추가의 란탄족 원소를 각각의 경우, 희토류 금속 산화물의 합계량을 기준으로 하여, 약 1ppm 내지 약 0.1중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 50ppm, 특히 약 2 내지 약 20ppm 포함하는, 앞서 정의한 바와 같은 발광 물질에 관한 것이다. 언급할 수 있는 추가의 란탄족 원소의 예는 Eu, Tb, Tm, Dy, Nd, Ce, Sm, Pr, Ho 및 Sm을 포함한다.

추가로, 본 발명은

원소 La, Y, Gd 및 Sc 중의 하나 이상의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물,

원소 Yb의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물,

원소 Er의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물 및

알칼리 금속 폴리설파이드, 알칼리 토금속 설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물을 함유하는 혼합물[여기서, 존재하는 설파이드, 폴리설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물의 양은 조성 $\text{Ln}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z\text{O}_a\text{S}_b$ (여기서, $x + y + z$ 는 2이고, a 는 2이며, b 는 1이다)의 화학양론적 옥시설파이드를 생성하기에 충분치 않은 양이다]을 소결시키는 단계(I)를 포함하는, 앞서 정의한 바와 같은 발광 물질의 제조방법에 관한 것이며, 또한,

원소 La, Y, Gd 및 Sc 중의 하나 이상의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물,

원소 Yb의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물,

원소 Er의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물 및

알칼리 금속 폴리설파이드, 알칼리 토금속 설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물을 함유하는 혼합물[여기서, 존재하는 설파이드, 폴리설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물의 양은 조성 $\text{Ln}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z\text{O}_a\text{S}_b$ (여기서, $x + y + z$ 는 2이고, a 는 2이며, b 는 1이다)의 화학양론적 옥시설파이드를 생성하기에 충분치 않은 양이다]을 소결시키는 단계(I)를 포함하는 방법에 의해 수득될 수 있는, 원소 Ln(여기서, Ln은 Y, Gd, Sc 및 La로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 나타낸다), Er 및 Yb를 포함하는 비-녹색 안티-스토크스 발광 물질에 관한 것이다.

바람직하게는, 앞서 정의한 방법의 범위에서, 알칼리 금속 폴리설파이드 또는 알칼리 토금속 설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물이 소결 동안에 동일계에서 형성된다.

상기 언급된 방법을 수행하는 경우, 존재하는 설파이드 및/또는 폴리설파이드의 양은 화학양론적 옥시설파이드[여기서, $x + y + z$ 는 2이고, $a + b$ 는 3($a=2, b=1$)이며, x, y, z, a 및 b 는 앞서 정의한 바와 같다]를 생성하기에 충분하지 않은 양인 것이 필수적이다.

이러한 경우에, 본 발명에 따르는 방법의 범위에서, 한편으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 설파이드는 본 발명에 따르는 발광 물질에 존재하는 희토류 금속의 산화물과 함께 사용될 수 있거나, 이들은 황 원소와 함께, 예를 들어, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 또는 BaCO_3 와 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 카보네이트간의 반응에 의해 소결 동안에 동일계에서 알칼리 금속 폴리설파이드 또는 알칼리 토금속 설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물의 형태로 형성될 수 있다.

이러한 경우에, 사용되는 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 카보네이트의 총량과 황의 총량간의 비율(w/w)은 일반적으로 1:<0.6, 바람직하게는 1: 약 0.05 내지 약 0.5, 보다 바람직하게는 1: 약 0.1 내지 약 0.4이다.

본 발명에 따르는 제조방법의 추가의 변수는 그 자체로 공지되어 있으며, 예를 들어, 영국 특허공보 제2 258 659호 및 제2 258 660호 뿐만 아니라 독일 공개특허공보 제21 58 313호에 기술되어 있다. 본 발명에 따르는 방법 및 당해 방법의 범위에서 바람직하게 사용되는 공정 조건의 몇 가지 상세한 사항은 하기에 추가로 설명된다.

본 발명에 따르는 발광 물질을 제조하기 위해 사용되는 출발 화합물은 주로 산화물, 바람직하게는 이트륨 산화물, 이테르븀 산화물 및 에르븀 산화물이다. 더욱이, 앞서 정의한 바와 같이, 상기 정의된 희토류 금속의 또 다른 분해성 화합물을 사용하는 것이 가능하며, 이들 화합물로 희토류 금속 산화물을 전부 또는 일부 대체하는 것도 가능하다. 이러한 관점에서, 특히 상기 언급된 희토류 금속의 설페이트 및 옥살레이트가 언급될 수 있다.

실질적인 소결 전에, 출발 화합물을 임의로 물 및/또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물 및/또는 황과 함께 서로 혼합하거나 분쇄하며, 이경우에 미분쇄가 바람직하다. 미분쇄를 물의 존재하에 수행하는 경우, 이러한 방식으로 수득되는 슬러리 또는 희토류 금속 화합물을 여과하여 수득된 희토류 금속 화합물을 건조시킨 다음 스크린한다.

알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 화합물로서, 황 원소 및/또는 희토류 금속 설페이트의 존재하에 소결시 (폴리)설파이드를 형성할 수 있는 상기 유형의 모든 화합물을 원칙적으로 사용할 수 있다. 상기 경우에 사용되는 바람직한 성분은 탄산나트륨이고, 이것은 황 원소와 함께 명백하게 나트륨 폴리설파이드를 형성할 수 있으며, 이후에 나트륨 폴리설파이드는 사용되는 희토류 금속 화합물, 바람직하게는 산화물과 반응하여 본 발명에 따르는 발광 물질을 형성한다.

하기의 성분을 임의 성분 또는 부가적인 반응 성분으로서 사용할 수 있다: 기타의 나트륨 화합물(예: 수산화나트륨, 산화나트륨, 아세트산나트륨, 황화나트륨, 아황산나트륨 또는 이들의 혼합물) 또는 기타의 알칼리 금속(예: 칼륨 또는 리튬) 또는 알칼리 토금속(예: 마그네슘, 바륨 또는 칼슘)의 수산화물, 산화물, 아세테이트, 설파이드 또는 설파이트. 상기 언급된 화합물은 또한 이들 중의 2개 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다.

또한, 불화물(예: 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 플루오라이드)을 상기 혼합물에 추가로 첨가할 수 있으며, 이어서 소결시키면, 이러한 불화물의 존재하에 소결되는 발광 물질이 보다 밝고 따라서 보다 강한 강도의 가시광선을 방출한다는 실험 결과가 나타났다.

특히, 수득되는 발광 물질의 입자 크기를 조절하기 위한 추가의 첨가제로서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 포스페이트, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 보레이트 또는 반응 조건하에서 상응하는 포스페이트 또는 보레이트를 형성하는 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물을 첨가할 수 있다. 실시예 25 내지 28에서 보여지는 바와 같이, 이들 첨가제와 소결 온도 및 소결 공정의 지속시간도 수득되는 발광 물질의 평균 입자 크기에 영향을 미친다.

이러한 경우에, 본 발명에 따르는 발광 물질의 평균 입자 크기가 약 $50\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 이하, 특히 $10\mu\text{m}$ 이하이고, 평균 입자 크기의 하한치가 일반적으로 $0.2\mu\text{m}$, 바람직하게는 $1.0\mu\text{m}$ 로 되도록 주의해야 한다.

수득되는 발광 입자의 형태에 대해서는 제한이 없으며, 즉 이들은 침상형, 혈소판형, 이중 피라미드형, 8면체형, 4면체형, 프리즘형 및 구형 입자형일 수 있고, 이중에서 구형 입자형, 이중 피라미드형 및 8면체형이 바람직하다.

소결 시간에 관하여, 소결 시간이 본 발명에 따라 사용되는 혼합물로부터 안티-스토크스 물질을 형성하기에 충분한 시간이라면 원칙적으로 제한이 없다. 반응 시간은 일반적으로 10분 내지 약 10시간, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 6시간, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 4시간이다.

소결 온도는 물론 사용되는 혼합물의 반응 온도 이상의 온도이다. 이것은 일반적으로 약 800 내지 약 1500°C이고, 바람직하게는 약 900 내지 약 1300°C이며, 특히 약 1000 내지 약 1200°C이다.

이미 언급한 바 있는 화합물 이외에, 본 발명에 따르는 발광 물질은 특히 인쇄용 잉크의 성분으로서 사용될 수 있다. 이러한 용도를 위해, 본 발명에 따르는 발광 물질의 평균 입자 크기는 $30\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$ 이다.

따라서, 본 발명은 또한 앞서 정의된 발광 물질을 포함하는 인쇄용 잉크에 관한 것이다. 본 발명에 따르는 인쇄용 잉크는 통상적인 성분, 예를 들어, 염료 또는 비히클을 추가로 포함한다. 예를 들어, 인쇄용 잉크는 증량제, 왁스, 발광 물질 및 추가의 첨가제(예: 광택제, 균전제 및 산화방지제) 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물을 수지성 성분, 예를 들어, 상기 언급된 비히클, 및 용매(예: 탄화수소 또는 액상 매질)와 함께 충분히 혼합한 다음 분산시킴으로써 혼합시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 물질을 사용하기 위해 바람직하게는 기재에 대한 광범위한 도포가 필요하다. 이러한 도포는 예를 들어, 전기영동법 또는 포토리소그래피법에 의한 도포 또는 결합제 또는 하도제로서의 도포와 같은 다양한 도포방법을 사용하여 수행할 수 있지만, 바람직하게는 다양한 인쇄 기술(예: 스크린 인쇄, 평면 인쇄, 강철-플레이트 인쇄 또는 오프셋 인쇄)에 의해 수행할 수 있다.

본 발명에 따르는 물건, 특히 보안 증서는 IR 방사선에 노출시켜 가시광선 범위에서 발광되는 광선을 관찰함으로써 진품 여부를 확인할 수 있다. 이러한 경우, 근적외선 범위에서 발광하는 가스 레이저, 레이저 다이오드 또는 IR-발광 다이오드와 같은 통상적인 조사 장치가 사용될 수 있다. 이 경우에 특히 약 900 내지 약 1100nm 뿐만 아니라 약 1500 내지 약 1600nm의 파장 범위의 IR 방사선이 여기를 위해 바람직하다.

따라서, 본 발명은 또한 물건을 IR 방사선에 노출시킨 다음 가시 범위에서 발광되는 광선을 관찰함을 포함하여, 앞서 정의한 바와 같은 물건의 진품 여부를 확인하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 하기 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 3에 따르는 발광 물질의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 2는 실시예 10에 따르는 발광 물질의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 3은 실시예 12에 따르는 발광 물질의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 4는 실시예 19(비교)에 따르는 발광 물질의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸다.

실시예

실시예 1 내지 19

먼저, 시스템 Y-O-S-Er-Yb에서, 조성 $Y_x Yb_y Er_z O_2 S_b$ (여기서, $x + y + z = 2$ 이고, $b < 1$ 이다)의 발광 물질에 대한 제조 조건을 조사한다. 상기 목적을 위해, Y_2O_3 , Yb_2O_3 및 Er_2O_3 의 혼합물을 표 1에 제시된 양으로 표 1에 언급된 비율의 탄산나트륨 및 황과 혼합 건조시키며, 이 경우에 탄산나트륨 대 희토류 금속 산화물 전체의 비율은 1.50:1 내지 0.5:1로 다양하고 황 대 희토류 금속 산화물 전체의 비율은 1.275:1 내지 0.1:1이다. 상기 혼합물을 산화알루미늄 도가니에 넣고 3시간 동안 1100°C에서 어닐링시킨다. 실온으로 냉각시킨 후에, 어닐링된 산물을 도가니에서 꺼내어 물에서 진탕시키고 온수, 묽은 염산 및 수산화나트륨 용액으로 반복 세척한다.

이어서, 수득된 혼탁액을 볼 밀에서 분쇄시켜 응집을 없애고, 여과하여 고체를 물로부터 분리하여 10시간 동안 120°C에서 건조시킨다.

결과는 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시예 번호	Na_2CO_3 의 비율[g]	황의 비율[g]	$Y_2O_3 + Yb_2O_3 + Er_2O_3$ [g]
1	127.5	10	71g Y_2O_3 + 14g Yb_2O_3 + 15g Er_2O_3
2	127.5	20	실시예 1 참조
3	127.5	30	실시예 1 참조
4	127.5	40	실시예 1 참조
5	80	20	실시예 1 참조
6	80	30	실시예 1 참조
7	140	20	실시예 1 참조
8	140	40	실시예 1 참조
9	150	30	실시예 1 참조
10	127.5	50	실시예 1 참조
11	110	40	실시예 1 참조
12	127.5	60	실시예 1 참조
13	80	40	실시예 1 참조
14	50	30	실시예 1 참조
15*	127.5	70	
16*	50	50	
17*	70	50	

18*	50	30	
19*	127.5	127.5	실시예 1 참조

"*"로서 표시된 실시예는 비교 실시예이다

실시예 1 내지 9에 따르는 발광 물질, 즉 모든 산화물을 완전히 옥시설파이드로 전환시키기에 충분하지 않은 조건하에 있는 발광 물질은 IR 방사선으로 여기시킬때 진한 적색 발광 색상을 나타내는 연분홍 색상의 분말이다.

도 1은 실시예 3에 따르는 발광 물질의 여기 및 발광 스펙트럼을 보여준다.

실시예 10 및 11은, 실시예 1 내지 9와 비교하여 높은 비율의 황 또는 낮은 비율의 탄산나트륨으로 시작하지만 모든 산화물을 완전히 옥시설파이드로 전환시키기에는 충분하지 않은 반응 조건하에서, IR 방사선으로 여기시킬때 오렌지 색상의 발광을 나타내는 연분홍 색상의 분말을 제공한다. 도 2는 실시예 10에 따르는 물질의 여기 및 발광 스펙트럼을 보여준다.

보다 높은 황 비율 또는 보다 낮은 탄산나트륨 비율이 사용되는 실시예 12 내지 14는 IR 방사선으로 여기시 황색 발광을 나타내는 연분홍 색상의 분말을 제공한다. 도 3은 실시예 12에 따르는 발광 물질의 여기 및 발광 스펙트럼을 보여준다.

비교 목적을 위해, 실시예 15 내지 19에 따르는 발광 물질을, 표 1에 언급된 탄산나트륨 및 황의 양을 변화시키는 것을 제외하고는 동일한 제조 조건하에서 비교 실시예로서 제조한다. 이들 실시예는 IR 방사선으로 여기시킬때 녹색 발광을 나타내는 연분홍 색상의 분말을 제공한다. 본 발명에 따르는 발광 물질과의 차이를 설명하기 위해, 도 4는 화학양론적 조성을 갖는 옥시설파이드인, 실시예 19에 따르는 발광 물질의 여기 및 발광 스펙트럼을 보여준다.

실시예 20 내지 24

이들 실시예의 범위에서, 실시예 1 내지 19와 동일한 반응 조건하에서 표 2에 기재된 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물을 반응 성분으로서, 탄산나트륨 대신에, 사용한다.

모든 실시예에서, IR 방사선으로 여기시킬때 적색 발광을 나타내는 연분홍 색상의 분말이 수득된다.

[표 2]

실시예 번호	알칼리 금속 화합물[g]	황의 비율[g]	$Y_2O_3+Yb_2O_3+Er_2O_3[g]$
20	96g NaOH	40	표 1 참조
21	75g Na ₂ O	40	표 1 참조
22	197g 아세트산 나트륨	40	표 1 참조
23	89g Li ₂ CO ₃	40	표 1 참조
24	166g K ₂ CO ₃	40	표 1 참조

실시예 25 내지 28

하기의 실시예는 하나 이상의 첨가제 뿐만 아니라 반응 온도 및 반응 시간이 수득된 발광 물질의 평균 입자 크기에 미치는 효과를 보여주며, 이것은 평균 입자 크기가, 첨가제의 유형 및 양과 공정 조건, 특히 소결 온도 및 시간에 따라 상당히 영향 받을 수 있다는 것을 즉, 증감될 수 있음을 나타낸다. 표 3에 나타낸 다양한 반응 변수를 제외하고는, 이들 실시예를 상기 논의된 실시예 3과 유사한 방식으로 수행한다. 모든 실시예는 IR 방사선으로 여기시킬때 적색 발광 색상을 나타내는 연분홍 색상의 분말이다.

표 3에 나타낸 평균 입자 크기는 레이저 분석을 통해 측정하였다.

실시예 번호	반응 온도[°C]	반응 시간[h]	첨가제	평균 입자 크기[μm]
25	950	1	-	2
26	1300	4	-	11
27	1100	4	Na ₂ CO ₃ 대신 Li ₂ CO ₃	17
28	1300	4	Na ₂ CO ₃ 대신 Li ₂ CO ₃	38

(57) 청구의 범위

청구항 1.

이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 스칸듐(Sc) 및 란탄(La)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 나타내는 Ln, 에르븀(Er) 및 이테르븀(Yb) 원소를 포함하는 비-녹색 앤티-스토크스(non-green anti-Stokes) 발광 물질에 있어서, 상기 원소들이 Ln_xYb_yEr_zO_aS_b의 조성[여기서, (x + y + z)의 합은 2이고, (a + b)의 합은 3 이하인데, a가 2 이상이고, b가 관계식 0.001≤b≤0.999를 만족시킨다]을 갖는 것을 특징으로 하는 발광 물질.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제1항에 있어서, 1ppm 내지 0.1중량%의 하나 이상의 추가의 란탄족 원소를 추가로 포함하는 발광 물질.

청구항 5.

원소 La, Y, Gd 및 Sc 중의 하나 이상의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물,

원소 Yb의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물,

원소 Er의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물 및

알칼리 금속 폴리설파이드, 알칼리 토금속 설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물[여기서, 존재하는 설파이드, 폴리설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물의 양은 Ln_xYb_yEr_zO_aS_b(여기서, x + y + z는 2이고 a는 2이며 b는 1이다)의 조성을 갖는 화학양론적 옥시설파이드를 생성하기에 충분치 않은 양이다]을 함유하는 혼합물을 소결시키는 단계(I)를 포함하는, 제1항에 따르는 발광 물질의 제조방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 알칼리 금속 폴리설파이드, 알칼리 토금속 설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물이 소결 동안에 동일계에서 형성되는 방법.

청구항 7.

원소 La, Y, Gd 및 Sc 중의 하나 이상의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물,

원소 Yb의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물,

원소 Er의 산화물, 소결 조건하에서 분해될 수 있는 이의 화합물 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물 및

알칼리 금속 폴리설파이드, 알칼리 토금속 설파이드 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물[여기서, 존재하는 설파이드, 폴리설파이드 또는 이의 2개 이상의 혼합물의 양은 $Ln_xYb_yEr_zO_aS_b$ (여기서, $x + y + z$ 는 2이고, a는 2이며, b는 1이다)의 조성을 갖는 화학양론적 옥시설파이드를 생성하기에 충분치 않은 양이다]을 함유하는 혼합물을 소결시키는 단계(I)를 포함하는 방법에 의해 수득되는, 원소 Ln(여기서, Ln은 Y, Gd, Sc 및 La로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 나타낸다), Er 및 Yb를 포함하는 비-녹색 안티-스토크스 발광 물질.

청구항 8.

제1항 또는 제7항에 따르는 발광 물질 또는 제5항 또는 제6항에 따르는 방법을 사용하여 제조되는 발광 물질 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물을 포함하는 인쇄용 잉크.

청구항 9.

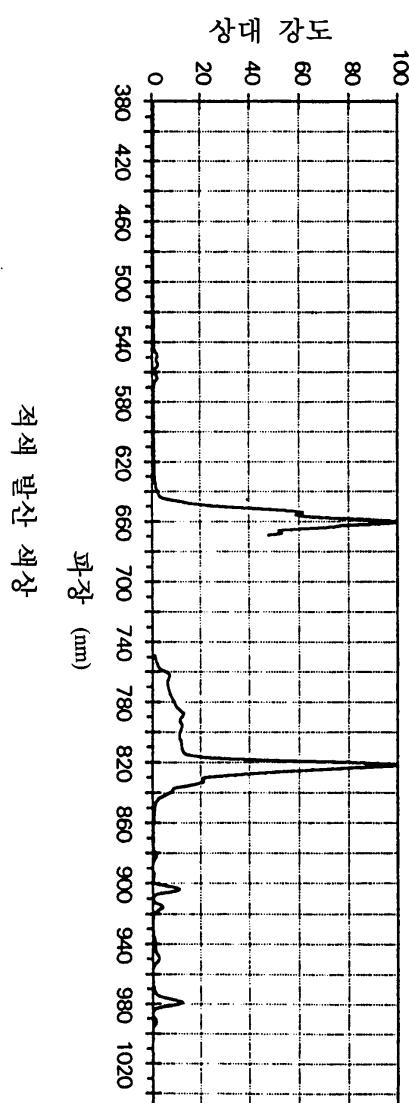
제1항 또는 제7항에 따르는 발광 물질 또는 제5항 또는 제6항에 따르는 방법을 사용하여 제조되는 발광 물질 또는 이들 중의 2개 이상의 혼합물을 포함하는 물건.

청구항 10.

물건을 IR 방사선에 노출시킨 다음 발광되는 광선을 관찰함을 포함하여, 제9항에 따르는 물건의 진품 여부를 확인하는 방법.

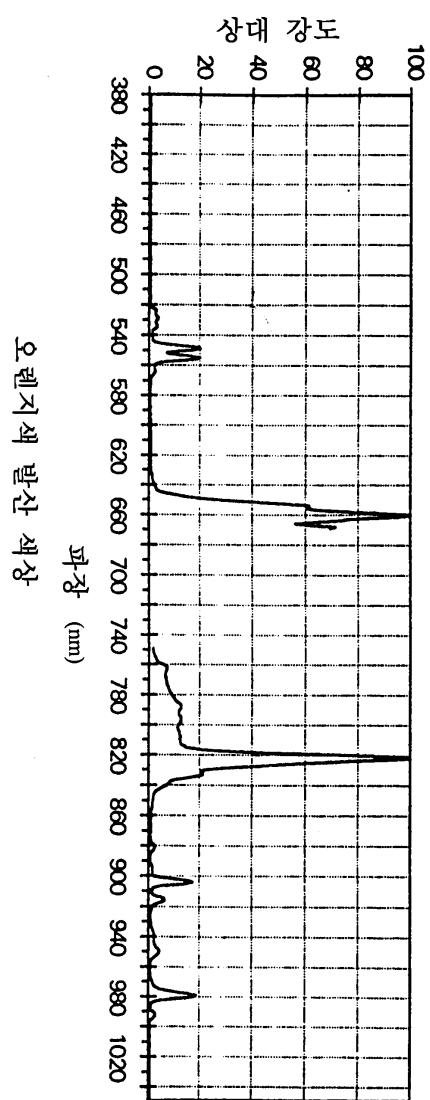
도면

도면1



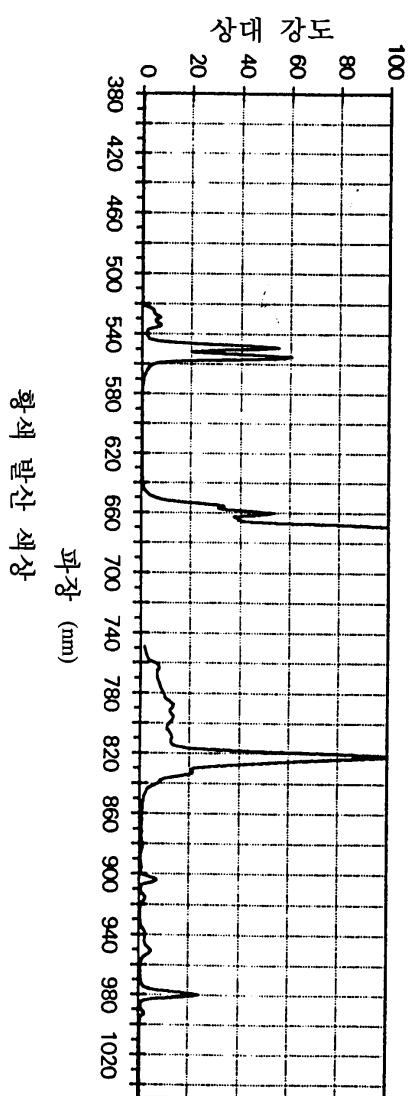
적색 발산 색상

도면2

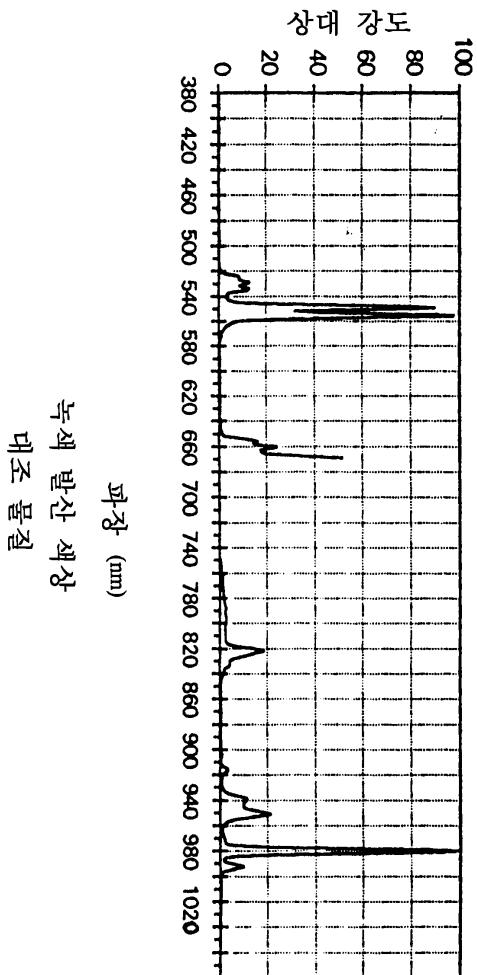


오렌지색 발산 색상

도면3



도면4



파장 (mm)
•녹색 발산 죄상
대조 물질