(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월03일
(11) 등록번호 10-1844836
(24) 등록일자 2018년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B42D 25/29 (2014.01) *B42D 25/382* (2014.01)
C09K 11/02 (2006.01) *C09K 11/77* (2006.01)
D21H 21/40 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2012-7018766
(22) 출원일자(국제) 2010년12월14일
심사청구일자 2015년12월07일
(85) 번역문제출일자 2012년07월17일
(65) 공개번호 10-2012-0106818
(43) 공개일자 2012년09월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/060191
(87) 국제공개번호 WO 2011/084401
국제공개일자 2011년07월14일
(30) 우선권주장
12/966,036 2010년12월13일 미국(US)
61/287,447 2009년12월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002317138 A
JP2004223975 A
US07088040 B1
US20080206486 A1

(73) 특허권자
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 테이버 로드 115
(72) 발명자
케인, 제임스
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비
래포포트, 윌리암, 로스
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비
라우, 카스텐
미국 뉴저지 07962-2245, 모리스타운, 피.오.박스 2245, 콜롬비아 로드 101, 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 특허서비스 엠/에스 에이비/2비
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 류호길

(54) 발명의 명칭 **보안 어플리케이션용의 굴절률이 일치되는 인광체 및 기질**

(57) 요 약

인광체 조성물이 제공되며, 이는 은폐 보안 특징부로서 플라스틱 기질 내로 또는 기질 상으로 포함될 수 있다. 플라스틱 기질은 투명할 수 있고, 인광체 조성물은 투명도를 유지하기 위해 플라스틱 기질의 굴절률과 효과적으로 일치하는 굴절률을 갖는다. 인광체 조성물은 적외선에서 흡수를 가지며, 따라서, 적외선 방출원으로 상기 조성물의 여기 및 검출을 가능하게 한다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

플라스틱 기질로부터 형성된 보안 물품으로서,

상기 플라스틱 기질은, 굴절률을 갖는 투명한 플라스틱 물질; 및 상기 플라스틱 물질에 포함되는 인광체 조성물을 포함하며,

상기 인광체 조성물은 적어도 하나의 활성 이온 및 불화물 함유 결정 호스트 격자 물질을 포함하고,

상기 인광체 조성물은 적외선을 흡수하는 성질을 갖고, 상기 플라스틱 물질의 굴절률의 ± 2% 값과 동일한 굴절률을 갖는,

보안 물품.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 인광체 조성물은 업-컨버터(up-converter)인 보안 물품.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 활성 이온은 희토류 원소 활성 이온 및 전이 금속 원소 활성 이온으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 보안 물품.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 적어도 하나의 활성 이온은 제1 희토류 원소 활성 이온을 포함하는 보안 물품.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1 희토류 원소 활성 이온은 이테르븀, 에르븀, 홀뮴, 툴륨, 프라세오디뮴, 디스프로슘, 네오디뮴 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 보안 물품.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 불화물 함유 결정 호스트 격자 물질은 소듐 이트륨 불화물 또는 이트륨 리튬 불화물을 포함하는 보안 물품.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 활성 이온은 제1 희토류 원소 활성 이온 및 제2 희토류 원소 활성 이온을 포함하는 보안 물품.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2 희토류 원소 활성 이온은 이테르븀, 에르븀, 홀뮴, 툴륨, 프라세오디뮴, 디스프로슘, 네오디뮴 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 보안 물품.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 제1 희토류 원소 활성 이온은 이테르븀이고, 상기 제2 희토류 원소 활성 이온은 에르븀, 홀뮴, 툴륨, 프라세오디뮴, 디스프로슘, 네오디뮴 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 보안 물품.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 불화물 함유 결정 호스트 격자 물질은 소듐 이트륨 불화물이고, 상기 제1 희토류 원소 활성 이온은 이테르븀이고, 상기 제2 희토류 원소 활성 이온은 에르븀, 홀뮴, 툴륨, 프라세오디뮴, 디스프로슘, 네오디뮴 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 보안 물품.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 불화물 함유 결정 호스트 격자 물질은 이트륨 리튬 불화물이고, 상기 제1 희토류 원소 활성 이온은 이테르븀이고, 상기 제2 희토류 원소 활성 이온은 에르븀, 홀뮴, 툴륨, 프라세오디뮴, 디스프로슘, 네오디뮴 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 보안 물품.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 플라스틱 물질의 상기 굴절률은 1.35 내지 1.65의 값을 갖는 보안 물품.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 보안 물품이 은행권인 보안 물품.

청구항 14

플라스틱 기질 내의 인광체 기초의 은폐 보안 특징부를 검출하는 방법으로서,

굴절률을 갖는 투명한 플라스틱 물질, 및 상기 플라스틱 물질에 포함되는, 적외선을 흡수하는 성질을 갖는 인광체 조성물을 포함하는 플라스틱 기질을 제공하는 단계; 및

상기 인광체 조성물을 여기시키기 위해 상기 플라스틱 기질에 적외선 방출원을 가하는 단계를 포함하되;

상기 인광체 조성물은 적어도 하나의 활성 이온 및 불화물 함유 결정 호스트 격자 물질을 포함하고, 상기 플라스틱 물질의 굴절률의 ± 2% 값과 동일한 굴절률을 갖는,

방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 적어도 하나의 활성 이온은 제1 희토류 원소 활성 이온을 포함하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 적어도 하나의 활성 이온은 제1 희토류 원소 활성 이온 및 제2 희토류 원소 활성 이온을 포함하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] [관련 출원]

[0002] 본 출원은 현재 계류 중인, 2009년 12월 17일에 출원된 미국 특허 가출원 61/287,447호의 이익을 주장한다.

[0003] [기술분야]

[0004] 본 기술은 플라스틱 물품에 대한 인광체의 포함 및 보안 특징부로서 포함된 인광체의 활용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 문서 또는 다른 물품에 보안 특징부를 포함시키는 것이 바람직한 많은 어플리케이션이 있다. 이러한 보안 특징부는 물품을 인증 또는 입증하기 위한 방식을 제공하고, 따라서 모조를 예방한다. 일부 보안 특징부는 육안에 보이지만, 다른 것은 숨겨지거나 눈에 보이지 않아서 특별한 검출 장치의 사용이 필요하다. 눈에 보이는 보안 특징부는 예를 들어, 홀로그램, 워터마크, 엠보싱된 이미지, 보안 리본 또는 포일(foil), 착색된 쓰레드(thread) 또는 섬유를 포함할 수 있다. 숨겨지거나 눈에 보이지 않는 보안 특징부는 예를 들어, 물품이 라미네이트되는 필름 제조에 사용되는 수지 또는 물품에 인쇄되는 잉크 또는 물품의 기질(substrate)에 포함될 수 있는 형광 섬유, 화학 감응성 착색제 및 형광 안료 또는 염료를 포함할 수 있다.

[0006] 보안 특징부를 포함하는 물품은 플라스틱과 같은 중합체를 포함하는 다양한 기질로 이루어진다. 예를 들어, 호주는 종이 대신에 이축으로 배향된 폴리프로필렌으로 제조된 통화(currency)를 개발하였다. 통화의 중합체 기질은 종이와 유사하게 작용하고, 통상의 프린팅 기술이 표면에 잉크를 적용하는데 사용된다. 이러한 중합체 통화에 포함될 수 있는 하나의 보안 특징부는 투명한 창(window)이며, 예를 들어, 회절격자(diffraction grating)를 활용하는 시변각장치(optically variable device)를 포함할 수 있으며, 이것은 복사기 또는 스캐너를 사용하여 통화를 모조하기 더욱 어렵게 만든다.

발명의 내용

[0007] 본 기술은 플라스틱 기질에 포함될 수 있는 인광체 기초의 보안 특징부에 관한 것이다. 특히, 본 명세서에 개시된 예는 적외선 방출원(infrared emitting source)에 의한 여기로 검출가능한 인광체 조성물을 포함하는 시각적으로 투명한 플라스틱 기질을 제공할 수 있다.

[0008] 일 측면에서, 플라스틱 물질에 포함되는 인광체 조성물 및 굴절률을 갖는 투명한 플라스틱 물질을 포함하는 플라스틱 기질이 제공된다. 인광체 조성물은 적어도 하나의 활성 이온 및 불화물 함유 결정 호스트 격자 물질을 포함한다. 인광체 조성물은 적외선에서 흡수를 갖고, 상기 플라스틱 물질의 굴절률과 효과적으로 일치하는 굴절률을 갖는다.

[0009] 다른 측면에서, 플라스틱 기질을 제공하는 단계 및 인광체 조성물을 여기시키기 위해 플라스틱 기질에 적외선 방출원을 조사하는 단계를 포함하는 플라스틱 기질에서 인광체 기초의 은폐 보안 특징부 검출 방법이 제공된다. 플라스틱 기질은 굴절률을 갖는 투명한 플라스틱 물질 및 플라스틱에 포함되는 적외선에서 흡수를 갖는 인광체 조성물을 포함한다. 인광체 조성물은 적어도 하나의 활성 이온 및 불화물 함유 결정 호스트 격자 물질을 포함하고, 플라스틱 물질의 굴절률과 효과적으로 일치하는 굴절률을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 많은 어플리케이션에서, 플라스틱 기질로 형성된 물품이 진품임을 확인할 수 있는 플라스틱 기질에 인광체 기초의 보안 특징부를 포함시키기는 것이 바람직하다. 인광체 기초의 보안 특징부는 적어도 하나의 활성 이온 및 적합한 호스트 격자 물질을 포함하는 인광체 조성물을 포함할 수 있다. 용어 활성 이온은 UV에서 IR까지의 광학 스펙트럼에서 에너지를 흡수, 방출 및/또는 전달하는 이온을 말한다. 인광체 기초의 보안 특징부는 플라스틱 기질에 포함될 수 있고, 인광체의 존재는 인광체 조성물을 여기시키는 플라스틱 기질에 조사된 적외선 방출원을 이용함으로써 검출될 수 있다. 일부 예에서, 인광체 조성물의 여기는, 육안으로 검출될 수 있으며, 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 인광체가 980 nm 레이저 포인터와 같은 레이저에 의해 적합하게 여기되는 업-컨버터(up-converter)인 경우를 포함한다. 다른 예에서, 인광체 조성물의 여기는 기계로 판독되는 특징부 일수 있으며, 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 인광체 조성물이 매우 약한 신호 혹은 가시 스펙트럼 범위가 아닌 신호를 방출하는 경우를 포함한다.

[0011] 일반적으로 플라스틱 기질은, 예를 들어, 플라스틱 물질 및 예를 들어, 본 명세서에 기술된 인광체 조성물을 포함하는 주어진 어플리케이션에 바람직한 어떠한 첨가제를 포함한다. 플라스틱 기질은 바람직한 어플리케이션에 적합한 어떠한 두께일 수 있고, 단일층 또는 다층일 수 있다. 예를 들어, 플라스틱 기질이 다층인 경우에, 예컨대, 플라스틱 기질이 라미네이트된 다층 필름인 경우에, 인광체 조성물은 필름의 단일층에 포함될 수 있다. 플라스틱 기질은 예를 들어, 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 채권 또는 은행권과 같은 가치 문서를 포함하는 다수의 보안 물품으로 형성될 수 있다. 일부 예에서, 플라스틱 기질이 가치 문서에서 사용되는 경우에, 플라스틱 기질의 두께는 예를 들어, 약 0.05 mm 내지 약 2 mm일 수 있다.

[0012] 일부 어플리케이션에서, 플라스틱 기질 또는 적어도 그의 일부는 투명하거나 시각적으로 투명한(clear) 플라스틱 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 플라스틱 기질은 완전히 투명할 수 있거나, 투명한 구역 또는 창을 포함할 수 있다. 플라스틱 기질의 어떠한 부분이 투명하거나 시각적으로 투명(clear)한 경우에, 사람은 플라스틱 기질을 통하여 볼 수 있고, 플라스틱 기질이 상당한 불투명함, 흐림 또는 빛 산란을 보이지 않는 것을 의미하며, 본 명세서에 개시된 인광체 조성물의 굴절률은 플라스틱 기질의 투명한 플라스틱 물질의 굴절률과 효과적으로 일치될 수 있어서, 플라스틱 기질은 동일한, 또는 실질적으로 동일한, 투명성 또는 시각적인 투명도의 수준을 바람직하게 유지한다. 인광체 조성물이 다층 플라스틱 기질의 한 층에 포함될 경우에, 인광체 조성물의

굴절률은 상기 한 층의 플라스틱 물질의 굴절률과 효과적으로 일치될 수 있다.

[0013] 본 기술의 인광체 조성물은 당해 업계에 알려진 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 이런 방법은 예를 들어, 직접 합성, 침전(precipitation)을 포함하고, 또한 후공정을 수반하는 다단계 공정을 포함할 수 있다.

[0014] 인광체 조성물의 굴절률과 플라스틱 물질의 굴절률의 효과적인 일치는, 인광체 조성물을 함유하는 플라스틱 기질과, 두께와 조성은 동일하지만 인광체 조성물을 함유하지 않는 플라스틱 기질의, 투명도 수준 사이에서 육안에 상당한 차이점이 없을 때, 달성될 수 있다. 예를 들어, 일부 어플리케이션에 대해, 인광체 조성물의 굴절률과 플라스틱 물질의 굴절률 사이의 효과적인 일치는, 인광체 조성물의 굴절률의 값이 플라스틱 물질의 굴절률 값의 약 2% 이내일 때 얻어질 수 있으며, 이는 인광체 조성물의 굴절률의 값이 플라스틱 물질의 굴절률 ± 2% 값과 동일하다는 것을 의미한다. 다른 어플리케이션에서, 인광체 조성물의 굴절률과 플라스틱 물질의 굴절률 사이의 효과적인 일치는, 인광체 조성물의 굴절률의 값이 플라스틱 물질의 굴절률의 값의 약 1% 이내, 약 0.5% 이내, 약 0.25% 이내, 약 0.2% 이내 또는 약 0.2% 미만 이내일 때 얻어질 수 있다.

[0015] 인광체 조성물의 굴절률과 플라스틱 물질의 굴절률의 효과적인 일치는, 예를 들어, 플라스틱 기질의 형성시 플라스틱 물질에 첨가되는 인광체 조성물의 양 및 플라스틱 물질의 두께와 같은 요인에 의해 달라질 수 있다. 예를 들어, 인광체 조성물의 굴절률과 플라스틱 물질의 굴절률 사이의 주어진 차이의 시각적인 효과는 플라스틱 물질의 두께에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 플라스틱 물질이 얇은 어플리케이션에서는, 플라스틱 물질에서 다른 시각적인 효과가 중요하지 않기 때문에, 인광체 조성물의 굴절률과 플라스틱 물질의 굴절률의 더 큰 차이가 허용될 수 있다. 그러나, 플라스틱 물질의 두께가 증가함에 따라, 굴절률 차로 인한 시각적인 효과가 증가하는 경향이 있고, 따라서 인광체 조성물의 굴절률과 플라스틱 물질의 굴절률의 차이가 감소하는 것이 바람직하다. 유사하게, 플라스틱 물질에 포함되는 인광체 조성물의 양이 증가함에 따라, 인광체 조성물의 굴절률과 플라스틱 물질의 굴절률의 차이가 감소되는 바람직하다.

[0016] 물질의 굴절률은 진공에서 빛의 속도 대 물질에서 빛의 속도의 비이다. 일부 예에서, 인광체 조성물의 굴절률과 플라스틱 물질의 굴절률의 효과적인 일치는 약 400 nm 내지 약 700 nm 사이의 스펙트럼의 가시적인 부분에서 일어날 수 있다. 일반적으로, 적외선에서와 같은, 상기 범위 밖에서 물질의 굴절률 불-일치는 육안에 보이지 않고, 따라서, 적외선 카메라와 같은 실험용 기구를 사용하여 측정될 수 있지만, 물질의 시각적인 투명도에 영향을 주지 않는다. 굴절률 일치의 질은 어플리케이션에서 바람직한 수준의 투명도, 어플리케이션에서 요구되는 인광체의 양 및 기질 물질의 두께의 함수이다. 시각적인 투명도 수준을 결정하기 위한 비교는 동일한 두께의 인광체 조성물이 존재하는 물질 및 인광체 조성물이 존재하지 물질을 육안으로 관찰하여 행하여질 수 있다.

[0017] 어떠한 적합한 플라스틱 물질이 예를 들어 투명한 플라스틱을 포함하는 본 기술의 보안 특징부 제조에서 활용될 수 있다. 투명한 플라스틱은 시각적으로 투명할 수 있고, 실질적으로 색상이 없는 것으로 나타내어질 수 있으며, 따라서 가시 스펙트럼(visible spectrum)에서 실질적인 흡수를 가지지 않는다. 상업적으로 구입가능한 많은 투명한 플라스틱은 약 1.35 내지 약 1.65의 범위의 굴절률을 갖는다. 예를 들어, 일반적으로, 보통 PMMA로 칭하여지는, 폴리(메틸 메타크릴레이트)는 약 1.485 내지 약 1.49의 굴절률을 갖는다. 하기 표 1은 추가 예로서 일부 추가 물질의 굴절률을 제공한다.

표 1

[0018]

물질	굴절률
셀룰로오즈 아세테이트	1.46 - 1.50
에틸 셀룰로오즈	1.47
아크릴	1.49
폴리프로필렌(개질되지 않음)	1.49
폴리부틸렌	1.50

폴리에틸렌(저밀도)	1.51
나일론(PA) 타입 Ⅱ	1.52
폴리에틸렌(중밀도)	1.52
스티렌 부타디엔 열가소성	1.52 - 1.55
PVC(경성)	1.52 - 1.55

[0019] 그러나, 산화물, 가넷(garnet), 산황화물 또는 황화물과 같은 인광체 호스트 격자 물질을 사용하는 인광체 조성물은 1.7 이상 또는 1.75 이상 또는 심지어 2 이상의 굴절률을 갖는 경향이 있다. 인광체 조성물이 플라스틱에 포함될 때, 플라스틱의 굴절률과 인광체 조성물의 굴절률의 차이로, 광산란(optical scattering) 또는 빛산란(light scattering)이 야기된다. 예를 들어, PMMA의 투명도는, 산화물 기초의 인광체 조성물이 첨가되는 경우에, 감소하고, 시각적인 차이는 PMMA 자체와 산화물 기초의 인광체 조성물을 함유하는 PMMA 사이에서 육안으로 검출될 수 있다. 상당한 굴절률 차이 및 다량의 인광체인 경우에, 상기 물질은 인광체를 단지 적은 (중량)퍼센트로 갖더라도 시각적으로 불투명할 수 있다. 그에 반해서, 인광체 조성물이 약 1.48의 굴절률을 갖는 PMMA로 첨가되는 경우에는, 광 산란의 양은 상당히 감소될 수 있고, PMMA의 시각적인 투명도는 유지될 수 있다.

[0020] 본 명세서에 개시된 인광체 조성물은 1.7 이하의 굴절률을 가지며, 약 1.35 내지 약 1.65의 굴절률을 가질 수 있다. 따라서, 이러한 인광체 조성물은 다양한 플라스틱 물질에 대하여 굴절률이 일치될 수 있고, 플라스틱 물질 내에 또는 플라스틱 물질 상에 포함되어, 투명하거나 시각적으로 투명한 플라스틱 기질을 제조할 수 있다. 인광체 조성물은 어떠한 적합한 양으로 플라스틱 물질에 첨가될 수 있고, 완제품의 구조적 완전성 또는 플라스틱 물질의 가공성에 허용 불가능한 악영향을 주지 않는 양이 바람직하다. 일부 예에서, 플라스틱 물질에 포함될 때, 인광체 조성물은 전체 조성물의 약 0.1 중량% 내지 전체 조성물의 약 5 중량%의 양으로 플라스틱 물질에 첨가될 수 있으며, 여기서 전체 조성물도 플라스틱 물질, 인광체 조성물 및 플라스틱 기질 형성에 사용되는 어떠한 다른 첨가제를 포함한다. 다른 예에서, 예를 들어, 플라스틱 물질이 나일론인 경우에, 인광체 조성물은 전체 조성물의 최고 약 30 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

[0021] 또한, 인광체 조성물이 실질적으로 아무 색깔도 가지지 않고, 따라서 가시 스펙트럼에서 실질적으로 흡수를 갖지 않는 것이 바람직하다. 가시 스펙트럼에서 실질적인 흡수가 없는 인광체 조성물에서 인광체는 가시 스펙트럼 레이저 또는 발광 다이오드(LED)로부터의 복사(radiation)에 의한 여기로 검출될 수가 없다. 그러나, 플라스틱 물질은 가시 스펙트럼에서 투명할 뿐만 아니라, 적외선에서 투명할 수 있다. 따라서, 플라스틱 기질에 포함된 인광체는, 적외선 레이저 또는 적외선 방출 LED에 의한 인광체의 여기에 의한 적외선에서 흡수 밴드 또는 라인을 가지면, 검출될 수 있다. 인광체의 여기가 IR에서 일어나고, 방출이 보다 짧은 파장에서 일어나는 경우인 예에서, 업-컨버전 모드에서, 인광체로부터 방출은 가시광선 내지 근적외선에서 일 수 있다. 일반적으로, 이러한 종류의 물질의 여기는 인광체 조성물에 따라, 1500 nm 내지 1600 nm 범위뿐만 아니라, 900 nm 내지 1000 nm 스펙트럼 범위에서 일어난다. 또한, 방출된 파장이 여기 파장보다 긴 경우인 예에서, 인광체로부터의 방출은 다운 컨버전(down conversion)으로부터 일 수 있다.

[0022] 많은 적합한 인광체 조성물이 자연적으로 등방성이며, 파장 함수로서 단일 굴절률만을 나타낸다. 또한, 복굴절(birefringence)을 나타내는 더욱 복잡한 결정 구조의 인광체 조성물이 있다. 복굴절의 예에서, 하나 보다 많은 굴절률 값이 단일 파장에서 얻어질 수 있고, 이는 일반적으로 결정학축(crystallographic axes)을 따라 최대화된다. 복굴절을 나타내는 물질의 이용은, 완전한 굴절률 일치가 더 이상 가능하지 않기 때문에, 광산란의 양이 증가 될 개연성이 있다. 그러나, 복굴절 값이 낮다면, 근접한 일치(close match)는 얻을 수 있고, 다양한 보안 특징부 어플리케이션 용으로 충분할 것이다. 인광체 조성물이 복굴절일 때, 최적의 굴절률 일치는 다수의 굴절률의 평균에 기초하여 유도될 수 있다.

[0023] 본 기술의 인광체 조성물에 적합한 인광체 호스트 격자 물질은 불화물을 함유하는 인광체 호스트 격자 물질을 포함한다. 또한, 인광체 호스트 격자 물질은 결정질일 수 있고, 바람직하게는, 실질적으로 색상이 없다. 불화물을 함유하는 인광체 호스트 격자 물질은 전술된 인광체 호스트의 다른 종류보다 낮은 굴절률을 가질 수 있다.

예를 들어, 불화물을 함유하는 인광체 호스트 격자 물질은 예를 들어, 불화물 또는 옥시플루오라이드를 포함할 수 있다. 다양한 플라스틱 물질에 굴절률이 일치되도록 사용될 수 있는 많은 불화물을 함유하는 인광체 호스트 격자 물질이 있다. 불화 수소산은 많은 불화물 기초의 인광체 조성물의 제조에 종종 활용되고, 심각한 안전성 문제는 대규모의 제조 도중에 일어날 수 있다. 일부 예에서, 안전성 우려는 불화물을 함유하는 인광체 호스트 격자 물질로 소듐 이트륨 불화물($NaYF_4$)을 이용하여 감소될 수 있다. 적합한 불화물을 함유하는 인광체 호스트 격자 물질의 다른 예는 이트륨 리튬 불화물($YLiF_4$)이다. 아래의 표 2는 불화물을 함유하는 호스트 격자 물질의 일부 예에 관한 추가 정보를 제공한다.

표 2

[0024]

물질	굴절률(가시~500 nm)
이트륨 리튬 불화물($YLiF_4$)	1.457 - 1.4796
란타늄 불화물(LaF_3)	1.601
칼슘 불화물(CaF_2)	1.44
바륨 불화물(BaF_2)	1.48
스트론튬 불화물(SrF_2)	1.4358
소듐 이트륨 불화물($NaYF_4$)	1.48

[0025] 본 기술의 인광체 조성물은 적어도 하나의 희토류 원소 활성 이온 또는 전이 금속 활성 이온을 포함할 수 있다. 인광체를 함유하는 조성물에 사용되는 희토류 원소 활성 이온 또는 전이 금속 활성 이온은 업-컨버터될 수 있거나, 활성 이온에 따라, 예컨대, 약 900 nm 내지 약 1000 nm, 또는 또한 약 1500 nm 내지 약 1600 nm와 같은 보다 긴 적외선 파장에서 여기될 수 있다. 약 900 nm 내지 약 1000 nm의 범위에서 여기될 때, 업-컨버터인 희토류 원소 활성 이온 또는 전이 금속 활성 이온은 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 에르븀, 홀뮴 및 이테르븀을 포함한다. 전형적으로, 이러한 활성 이온은 예컨대, 쉽게 이용가능한 980 nm 다이오드 레이저로 980 nm에서 여기될 수 있고, 이들은 보다 높은 에너지의 가시 광자(photon)를 발생시키기 위해 다수의 980 nm 광자를 흡수하여 가시 스펙트럼에서 방출한다. 예를 들어, 희토류 원소 활성 이온 또는 전이 금속 활성 이온이 녹색 업-컨버터에서 사용되면, 플라스틱 필름 또는 플라크(plaque)를 통과하는 빛나는 980 nm 레이저는 플라스틱 물질 내의 활성 이온이 상기 레이저의 경로를 따라 녹색에서 방출되도록 한다.

[0026] 본 기술의 인광체 조성물의 일부 예는 희토류 원소 활성 이온을 포함한다. 이러한 인광체 조성물은 적어도 제1 희토류 원소 활성 이온을 포함할 수 있고, 제2 희토류 원소 활성 이온을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 희토류 원소 활성 이온은 이테르븀, 에르븀, 홀뮴, 툴륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 유사하게, 예를 들어, 제2 희토류 원소 활성 이온은 이테르븀, 에르븀, 홀뮴, 툴륨, 프라세오디뮴, 디스프로슘, 네오디뮴 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0027] 일부 예에서, 이테르븀(Yb)은 적합한 희토류 원소 활성 이온일 수 있고, 예를 들어, 최대 약 20 원자 퍼센트(at.%)와 같은 어떠한 적합한 양으로 인광체 조성물에 존재할 수 있으며, 여기서 이테르븀의 원자 퍼센트는 인광체 내의 모든 희토류 이온에 대한 이테르븀 원자의 퍼센트이다. 일부 예에서, 최대 98% Yb는 흡수 상황에서 사용될 수 있다. 이테르븀(Yb) 방출할 수 있는 활성 이온지만, 또한, 다수의 광자 공정을 통하여 보다 높은 주파수에서 방출할 수 있는 제2 희토류 원소 활성 이온으로 비복사적으로 에너지를 효과적으로 전달한다. 따라서, 일부 예에서, 인광체 조성물은 제1 희토류 원소 활성 이온 및 제2 희토류 원소 활성 이온을 포함한다. 일 예에서, 제1 희토류 원소 활성 이온은 이테르븀이고, 제2 희토류 원소 활성 이온은 에르븀, 홀뮴, 툴륨, 프라세오디뮴 또는 네오디뮴이다. 인광체 조성물이 이테르븀 및 제2 희토류 원소 활성 이온을 포함하는 경우인 예에서, 플라스틱 기질에서 인광체 조성물의 여기 시에 관측되는 가시적인 방출은 보다 높은 상태로부터의 제2 희토류 원소 활성 이온의 특징적인 방출일 수 있다. 에르븀 및 홀뮴과 같은 일부 희토류 원소는 매우 약한 경향을 보이지만, 가시 스펙트럼에서 혹은 가시 스펙트럼의 적외선 가장자리 근처에서 흡수를 나타낸다. 가시 스펙트럼에서의 흡수를 나타내는 이러한 희토류 원소 활성 이온의 인광체 조성물의 가시적인 투명도에 대한 효과

는 인광체 조성물 내에 포함되는 희토류 원소 활성 이온의 양에 따라 조절될 수 있다. 일부 예에서, 인광체 조성물은 제2 희토류 원소 활성 이온을 최대 약 8.0 원자 퍼센트로 포함할 수 있다.

[0028] **실시예 1**

[0029] 인광체 호스트로서 육방정상(hexagonal phase) 소듐 이트륨 불화물을 함유하고 다음의 배합을 갖는 인광체 조성물이 제조되었다: $Na(Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02})F_4$, $Na(Y_{0.798}Yb_{0.20}Ho_{0.002})F4$, $Na(Y_{0.799}Yb_{0.20}Tm_{0.001})$, 및 $Na(Y_{0.793}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$. 인광체 조성물 각각이 PMMA와 굴절률이 우수하게 일치됨을 발견하였다. 이러한 물질이 PMMA와 굴절률이 우수하게 일치하고, 플라스틱 공정 온도가 인광체 제조 온도의 보다 낮은 수백 섭씨이므로, 이러한 인광체 조성물을 PMMA 또는 유사한 굴절률을 갖는 다른 플라스틱 물질로부터 제작되는 물품에 보안 특징부로 포함시키는 것은 인광체 효율을 거의 손실시키지 않고 수행될 수 있다.

[0030] 투명한 면을 갖는 플라스틱 플라크는 1 mm 증가 단계에서, 1 mm에서 5 mm 두께 범위의 다양한 두께를 갖는 샘플을 제공하도록 마스터배치(masterbatch)로부터 몰드되었다. 인광체 조성물은 0.5 중량%의 양으로 플라스틱에 포함되었다. 또한, 비교목적으로 동일한 두께를 갖는 플라스틱 플라크가 인광체 조성물이 없는 PMMA로 몰드되었다. 인광체 조성물을 포함하는 플라크는 인광체 조성물을 포함하지 않는 플라크와 외형이 매우 유사하였다. 두 가지 종류의 플라크는 시각적으로 투명하게 보였으며, 인광체를 함유하는 플라크에 의해 빛이 상당히 더 산란되는 것으로 보이지 않았다. 인광체 조성물을 포함하는 플라크는 가시 방출 업-컨버전 공정으로 인하여 물질을 통한 980 nm 레이저 빔의 경로를 녹색선으로 나타내었다.

[0031] $NaYF_4$:Er:Yb 인광체 조성물의 추가 시험은, 인광체 조성물의 적외선 흡수 특성 및 바람직한 시각 투명도는 여전히 유지되지만, 굴절률은 인광체 조성물에서 원소의 농도를 변경함으로써 달라질 수 있음을 나타내었다. 따라서, NaYF4:Er:Yb 인광체 조성물의 굴절률은 특정한 어플리케이션에 사용되는 플라스틱의 굴절률과 일치되도록 바람직하게 변경될 수 있다.

[0032] **실시예 2**

[0033] 인광체 호스트로서 소듐 이트륨 불화물을 이용하는 인광체 조성물 및 PMMA를 함유하는 0.125" 두께의 플라크가 제조되었다. 인광체 조성물은 $Na(Y_{0.7993}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$의 배합을 갖는다. 플라크는 무색의 이테르븀 함량뿐만 아니라 매우 낮은 네오디뮴 이온 농도로 인하여, 눈에 띄는 색상을 나타내지 않았다. 20 원자 퍼센트(at.%) 이테르븀 및 0.7 원자 퍼센트(at.%) 네오디뮴을 포함하는 인광체 조성물은 PMMA와 굴절률이 우수하게 일치하였으며, 매우 낮은 광 산란 손실이 관찰되었다. 인광체 조성물은 네오디뮴과 이테르븀 사이의 에너지 전달을 이용함으로써 PMMA 내에 기계 판독가능한 특징부로서 역활을 하였다. 플라크는 약 760 nm 네오디뮴 흡수 라인으로 760 nm 적외선 LED에 의해 여기되었다. 검출된 IR 방출은 1020 nm(1.02 미크론)이였으며, 이는 상기 호스트 물질에서 특징적인 이테르븀 방출이다. 1020 nm에서의 방출은 실리콘 검출기의 검출 범위 내라는 것이 주목된다. 실리콘 검출기는 매우 고품질이고, 약 1000 nm에 이르는 높은 시각적 감도를 나타내며, 낮은 전자 노이즈를 나타내는 경향이 있고 상대적으로 저렴하므로, 바람직할 수 있다.

[0034] **실시예 3**

[0035] 인광체 호스트로서 육방정상 소듐 이트륨 불화물을 함유하고 다음의 조성을 갖는 인광체 조성물이 제조되었다: $Na(Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02})F_4$, $Na(Y_{0.798}Yb_{0.20}Ho_{0.002})F_4$, $Na(Yb_{0.799}Yb_{0.20}Tm_{0.001})F_4$ 및 $Na(Y_{0.793}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$. 인광체 조성물 각각이 폴리프로필렌과 굴절률이 우수하게 일치됨을 발견하였다. 이러한 물질이 폴리프로필렌과 굴절률이 우수하게 일치하고, 플라스틱 공정 온도가 인광체 제조 온도보다 낮은 수백 섭씨온도 이므로, 이러한 인광체 조성물은 폴리프로필렌 또는 유사한 굴절률을 갖는 다른 플라스틱 물질로부터 제작되는 물품 내의 보안 특징부로서 포함시키는 것은 인광체 효율을 거의 손실시키지 않고 수행될 수 있다.

[0036] 여러가지 두께 및 투명한 면을 갖는 플라스틱 플라크가 마스터 배치로부터 몰드되었다. 또한, 비교 목적으로 플라스틱 플라크가 인광체 조성물이 없는 폴리프로필렌으로 몰드되었다. 인광체 조성물을 포함하는 플라크는 인광체 조성물을 포함하지 않는 플라크와 외형이 매우 유사하였다. 두 가지 종류의 플라크는 시각적으로 투명하게 보이고, 인광체를 함유하는 플라크에 의해 빛이 상당히 더 산란되는것으로 보이지 않았다. 인광체 조성물을 포함하는 플라크는 가시적인 방출 업-컨버전 공정으로 인하여 물질을 통한 980 nm 레이저 빔의 경로를 녹색선으로 나타낸다.

[0037] **실시예 4**

[0038] 인광체 호스트로서 소듐 이트륨 불화물을 이용하는 인광체 조성물 및 폴리프로필렌을 함유하는 두께 0.125" 인치의 플라크가 제조되었다. 인광체 조성물은 $Na(Y_{0.7993}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$ 배합을 갖는다. 플라크는 무색의 이테르븀 함량뿐만 아니라 매우 낮은 네오디뮴 이온 농도로 인하여, 눈에 띄는 색상을 나타내지 않았다. 20 원자 퍼센트(at.%) 이테르븀 및 0.7 원자 퍼센트(at.%) 네오디뮴을 함유하는 인광체 조성물은 폴리프로필렌과 굴절률이 우수하게 일치하였으며, 매우 낮은 광 산란 손실이 관측되었다. 인광체 조성물은 네오디뮴과 이테르븀 사이에 에너지 전달을 이용함으로써 폴리프로필렌 내에 기계 판독가능한 특징부로서 역활을 한다. 플라크는 대략 760 nm 네오디뮴 흡수 라인으로 760 nm 적외선 LED에 의해 여기되었다. 검출된 IR 방출은 1020 nm(1.02 미크론)이었으며, 이는 상기 호스트 물질에서 특징적인 이테르븀 방출이다.

[0039] **실시예 5**

[0040] 인광체 호스트로서 육방정상 소듐 이트륨 불화물을 함유하고 다음의 배합을 갖는 인광체 조성물이 제조되었다: $Na(Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02})F_4$, $Na(Y_{0.798}Yb_{0.20}Ho_{0.002})F_4$, $Na(Yb_{0.799}Yb_{0.20}Tm_{0.001})F_4$ 및 $Na(Y_{0.793}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$. 인광체 조성물 각각이 아크릴과 굴절률이 우수하게 일치됨을 발견하였다. 이러한 물질이 아크릴과 굴절률이 우수하게 일치하고, 플라스틱 공정 온도가 인광체 제조 온도 미만의 수백 섭씨온도이므로, 이러한 인광체 조성물은 아크릴 또는 유사한 굴절률을 갖는 다른 플라스틱 물질로부터 제작되는 물품 내의 보안 특징부로서 포함시키는 것은 인광체 효율을 거의 손실시키지 않고 수행될 수 있다.

[0041] 여러가지 두께 및 투명한 면을 갖는 플라스틱 플라크가 마스터 배치로부터 몰드되었다. 또한, 비교 목적으로 플라스틱 플라크가 인광체 조성물이 없는 아크릴로 몰드된다. 인광체 조성물을 포함하는 플라크는 인광체 조성물을 포함하지 않는 플라크와 외형이 매우 유사하다. 두 가지 종류의 플라크는 시각적으로 투명하게 보였으며, 인광체를 함유하는 플라크에 의해 빛이 상당히 더 산란되는 것으로 보이지 않았다. 인광체 조성물을 포함하는 플라크는 가시적인 방출 업-컨버전 공정으로 인하여, 상기 물질을 통한 980 nm 레이저 빔의 경로를 녹색선으로 나타낸다.

[0042] **실시예 6**

[0043] 인광체 호스트로서 소듐 이트륨 불화물을 이용하는 인광체 조성물 및 약 1.49의 굴절률을 갖는 아크릴을 함유하는 0.125" 인치 두께의 플라크가 제조되었다. 인광체 조성물은 $Na(Y_{0.7993}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$ 배합을 가졌다. 플라크는 무색의 이테르븀 함량뿐만 아니라 매우 낮은 네오디뮴 이온 농도 때문에, 눈에 띄는 색상을 나타내지 않았다. 20 원자 퍼센트(at.%) 이테르븀 및 0.7 원자 퍼센트(at.%) 네오디뮴을 함유하는 인광체 조성물은 아크릴과 굴절률이 우수하게 일치하였으며, 매우 낮은 광 산란 손실이 관찰되었다. 인광체 조성물은 네오디뮴과 이테르븀 사이의 에너지 전달을 이용함으로써 아크릴 내에서 기계 판독가능한 특징부로서 역활을 한다. 플라크는 대략 760 nm 네오디뮴 흡수 라인으로 760 nm 적외선 LED에 의해 여기되었다. 검출된 IR 방출은 1020 nm(1.02 미크론)이었으며, 이는 상기 호스트 물질에서 특징적인 이테르븀 방출이다.

[0044] **실시예 7**

[0045] 인광체 호스트로서 육방정상 소듐 이트륨 불화물을 함유하고 다음의 배합을 갖는 인광체 조성물이 제조되었다:

$Na(Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02})F_4$, $Na(Y_{0.798}Yb_{0.20}Ho_{0.002})F_4$, $Na(Yb_{0.799}Yb_{0.20}Tm_{0.001})F_4$ 및 $Na(Y_{0.793}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$. 인광체 조성물 각각이 약 1.49의 굴절률을 갖는 아크릴과 굴절률이 우수하게 일치됨을 발견하였다. 이러한 물질이 아크릴과 굴절률이 우수하게 일치하고, 플라스틱 공정 온도가 인광체 제조 온도보다 낮은 수백 섭씨온도이므로, 이러한 인광체 조성물은, 아크릴 또는 유사한 굴절률을 갖는 다른 플라스틱 물질로 제작되는 물품 내의 보안 특징부로서 포함시키는 것은 인광체 효율을 거의 손실시키지 않고 수행될 수 있다.

[0046] **실시예 8**

[0047] 인광체 호스트로서 육방정상 소듐 이트륨 불화물을 함유하고 하기 배합을 갖는 인광체 조성물이 제조되었다: $Na(Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02})F_4$, $Na(Y_{0.798}Yb_{0.20}Ho_{0.002})F_4$, $Na(Yb_{0.799}Yb_{0.20}Tm_{0.001})F_4$ 및 $Na(Y_{0.793}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$. 인광체 조성물 각각이 저밀도 폴리에틸렌과 굴절률이 우수하게 일치됨을 발견하였다. 이러한 물질이 저밀도 폴리에틸렌과 굴절률이 우수하게 일치하고, 플라스틱 공정 온도가 인광체 제조 온도보다 낮은 수백 섭씨온도이므로, 이러한 인광체 조성물은 저밀도 폴리에틸렌 또는 유사한 굴절률을 갖는 다른 플라스틱 물질로 제작되는 물품 내의 보안 특징부로서 포함시키는 것은 인광체 효율을 거의 손실시키지 않고 수행될 수 있다.

[0048] 여러 가지 두께를 갖는 플라스틱 플라크가 마스터 배치로부터 몰드되었다. 저밀도 폴리에틸렌이 탁하거나 흐린 물질인 경향이 있다는 것을 주목해야하며, 따라서, 저밀도 폴리에틸렌은 예를 들어, 최고 약 1 mil의 두께를 갖는 라미네이트된 필름에서 하나의 층으로서 포함되는 박막 필름과 같은 어플리케이션에서 사용되는 것이 바람직하다. 또한, 비교 목적으로 플라스틱 플라크가 인광체 조성물이 없는 저밀도 폴리에틸렌으로 몰드되었다. 인광체 조성물을 포함하는 플라크는 인광체 조성물을 포함하지 않는 플라크와 외형이 매우 유사하였다. 인광체를 함유하는 플라크에 의해 빛이 상당히 더 산란되는 것으로 시각적으로 보이지 않았다. 인광체 조성물을 포함하는 플라크는 가시적인 방출 업-컨버전 공정으로 인하여 상기 물질을 통한 980 nm 레이저 빔의 경로를 녹색선으로 나타낸다.

[0049] **실시예 9**

[0050] 인광체 호스트로서 소듐 이트륨 불화물을 이용하는 인광체 조성물 및 약 1.51 굴절률을 갖는 저밀도 폴리에틸렌을 함유하는 플라크가 제조되었다. 인광체 조성물은 $Na(Y_{0.7993}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$ 배합을 갖는다. 플라크는 무색의 이테르븀 함량뿐만 아니라 매우 낮은 네오디뮴 이온 농도 때문에, 눈에 뛰는 색상을 나타내지 않았다. 20 원자 퍼센트(at.%) 이테르븀 및 0.7 원자 퍼센트(at.%) 네오디뮴을 함유하는 인광체 조성물은 저밀도 폴리프로필렌과 굴절률이 우수하게 일치하였다. 인광체 조성물은 네오디뮴과 이테르븀 사이에 에너지 전달을 이용함으로써 저밀도 폴리에틸렌 내에 기계 판독가능한 특징부로서 역활을 한다. 플라크는 대략 760 nm 네오디뮴 흡수 라인으로 760 nm 적외선 LED에 의해 여기되었다. 검출된 IR 방출은 1020 nm(1.02 미크론)이었으며, 이는 상기 호스트 물질에서 특징적인 이테르븀 방출이다.

[0051] **실시예 10**

[0052] 인광체 호스트로서 육방정상 소듐 이트륨 불화물을 함유하고 다음의 배합을 갖는 인광체 조성물이 제조되었다: $Na(Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02})F_4$, $Na(Y_{0.798}Yb_{0.20}Ho_{0.002})F_4$, $Na(Yb_{0.799}Yb_{0.20}Tm_{0.001})F_4$ 및 $Na(Y_{0.793}Yb_{0.20}Nd_{0.007})F_4$. 인광체 조성물 각각이 약 1.51의 굴절률을 갖는 저밀도 폴리에틸렌과 굴절률이 우수하게 일치하였다. 이러한 물질이 저밀도 폴리에틸렌과 굴절률이 우수하게 일치하고, 플라스틱 공정 온도가 인광체 제조 온도의 보다 낮은 수백 섭씨온도이므로, 이러한 인광체 조성물은 저밀도 폴리에틸렌으로부터 제작되는 물품 내의 보안 특징부로서 포함시키는 것은 인광체 효율을 거의 손실시키지 않고 수행될 수 있다.

[0053] 전술한 바로부터, 특정 실시예가 예시적인 목적으로 본 명세서에서 기술되었지만 본 개시 내용의 기술적 사상 또는 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변형이 이루어질 수 있는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 전술한 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용은 한정하는 것이 아니라 예시적인 것이며, 모든 균등물을 포함하는 하기의 특

허청구범위는 청구된 주제를 특별히 지적하고 명확하게 청구하는 의도로 이해될 것이다.