



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월11일
(11) 등록번호 10-1341150
(24) 등록일자 2013년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/00 (2006.01) H01F 1/20 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) C09D 11/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0139862
(22) 출원일자 2011년12월22일
심사청구일자 2011년12월22일
(65) 공개번호 10-2013-0072444
(43) 공개일자 2013년07월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110098611 A
KR1020110098610 A
JP2003055573 A
KR100829302 B1

(73) 특허권자
한국조폐공사
대전광역시 유성구 과학로 80-67 (가정동)
(72) 발명자
최원균
경기도 성남시 분당구 미금로 63, 신한아파트
304-606 (구미동, 무지개마을)
김수동
대전광역시 유성구 봉산로 39, 송강마을 204-1312
(송강동)
(74) 대리인
김종관, 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 22 항

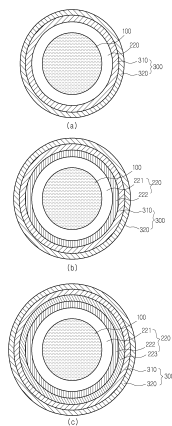
심사관 : 이한욱

(54) 발명의 명칭 고반사 보호막을 갖는 자성입자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고반사 보호막을 갖는 자성입자와 그 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 자성체 코어와, 자성체 코어의 외각에 형성되는 셸과, 셸 외각에 형성되는 고반사 보호막을 구비하되, 상기 고반사 보호막은 저굴절률막과 고굴절률막을 포함하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자와 이를 제조하는 방법에 관한 것으로, 이는 높은 명도를 가지며, 잉크화 공정시 연육과정에서 충전제와의 마찰 및, 롤 사이의 압력에 의한 셸막의 손상을 방지하는 장점이 있으며, 이는 컬러 잉크, 일반 도료, 자동차용 분체 안료, 화장품용 안료, 촉매 도료에 사용될 수 있으며, 특히, 유가 증서의 보안용 잉크로 사용되어, 기존 자성안료가 표현하지 못하는 영역의 색을 표현하는 동시에 내구성을 가지는 장점이 있다.

대표도 - 도7



특허청구의 범위

청구항 1

자성체 코어;

상기 자성체 코어의 외각에 형성되는 셸;

상기 셸 외각에 형성되며, 상기 셸을 보호하고 반사율의 저하를 방지하는 반사 보호막;을 구비하며,
상기 반사 보호막은 단층 또는 다층인 것을 특징으로 하는 고반사 보호막 을 갖는 자성입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 셸은 단층 또는 다층이며, 단층은 금속 물질을 포함하고 다층은 금속 또는 유전체 물질을 포함하는 것 을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

다층인 상기 셸은 유전체 물질로 되는 제1셸 및 금속으로 되는 제2셸을 포함하는 것을 특징으로 하는 고반 사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 유전체 물질은 이산화티탄, 이산화규소, 알루미늄, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 불화마그네슘, 산화아연 및 황화아연으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 금속은 구리, 니켈, 금, 백금, 은, 알루미늄 및 크롬에서 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 고반사 보 호막을 갖는 자성입자.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 단층의 반사 보호막은 박막의 두께가 $(0.42 \times N) \pm 0.17$ (N은 정수) 과장 광학두께인 것을 특징으로 하는 고 반사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 단층의 반사 보호막은 이산화티탄, 이산화규소, 알루미늄, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 불화마그네슘, 산화아 연 및 황화아연으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입 자.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 다층의 반사 보호막은 상기 셸 외각에 저 굴절률막이 형성되고, 상기 저 굴절률막의 외각에 고 굴절률막이 형성되는 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 다층의 반사 보호막은 상기 저굴절률막과 상기 저굴절률막의 외각에 형성된 고굴절률막이 반복되어 형성되는 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 저 굴절률막은 이산화규소, 불화마그네슘, 폴리스티렌, PMMA, 폴리스티렌-co-부타디엔, 오산화바나듐, 산화카드뮴, 폴리이소부틸렌, 폴리에틸렌으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 고 굴절률막은 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화크로뮴으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 저 굴절률막의 두께는 0.15~0.35 파장 광학두께인 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 고 굴절률막의 두께는 0.15~0.35 파장 광학두께인 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자.

청구항 14

자성체 코어 외각에 단층 또는 다층인 셸을 형성하는 단계; 및

상기 셸 외각에 단층 또는 다층인 반사 보호막을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 반사 보호막은 상기 셸을 보호하고 반사율의 저하를 방지하는 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 다층인 셸을 형성하는 단계는, 유전체 물질을 포함하는 제1셸층을 형성하는 단계 및 상기 제1셸층 외각에 금속을 포함하는 제2셸층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 다층의 반사 보호막을 형성하는 단계는 상기 제2셸층 외각에 저 굴절률막을 형성하는 단계 및 상기 저 굴절률막 외각에 고 굴절률막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 제1셸층을 형성하는 데 있어서 유전체 물질은 이산화티탄, 이산화규소, 알루미늄, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 불화마그네슘, 산화아연 및 황화아연으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 제조방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 제2셀층을 형성하는 데 있어서 금속은 구리, 니켈, 금, 백금, 은, 알루미늄 및 크롬에서 하나 이상 선택된 것인 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 제조방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 저 굴절률막은 이산화규소, 불화마그네슘, 폴리스티렌, PMMA, 폴리스티렌-co-부타디엔, 오산화바나듐, 산화카드뮴, 폴리이소부틸렌, 폴리에틸렌으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 제조방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 고 굴절률막은 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화크로뮴으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 제조방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 저 굴절률막의 두께는 0.15~0.35 파장 광학두께인 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 제조방법.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

상기 고 굴절률막의 두께는 0.15~0.35 파장 광학두께인 것을 특징으로 하는 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 제조방법.

청구항 22

제 1 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 따른 자성입자를 함유하는 유가증서의 보안용 잉크.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고반사 보호막을 갖는 자성입자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 자성체 코어의 외각에 형성된 셀층의 외각에 고반사 보호막을 형성함으로써, 물성을 향상시킨 고반사 보호막을 갖는 자성입자 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 자성 분말체의 주요 응용분야로는 자속을 제공하는 것이 주 목적인 영구자석, 외부 자장의 변화에 따른 자성체의 특성 변화를 관측하여 외부의 물리량 변화를 유추해내는 각종 자기센서, 그리고 하드 디스크와 같은 정보를 저장하는 저장장치 등을 들 수 있으며, 위조방지 분야에서는 자성체의 특성 변화를 관측하는 용도로 제품에 포함되는 것이 일반적이다. 하지만 일반적인 자성 분말체는 짙은 회색 또는 짙은 갈색의 색상을 가지므로 밝은 색상이 요구되는 응용분야에 그 활용이 제한적이며, 자기 특성만으로는 위조방지 효과가 부족하다는 단점이 존재한다. 따라서 이를 해결하기 위해 코어-셀 기술을 활용한 밝은 색상의 자성체가 개발되고 있다. 이를 통해 자성 입자에 선명한 색상 및 명도가 높은 담색의 특징을 부여하여 컬러 잉크, 일반 도료, 자동차용 분체 안료, 화장품용 안료, 촉매 도료, 위조방지용 잉크 등 여러 가지 목적으로 사용된다.

[0003] 따라서 이러한 다양한 용도로 사용되는 특성화된 다양한 색상을 갖는 자성재료에 대한 시장의 요구가 있어 왔으며, 그 중 자성재료의 어두운 색상을 은폐시키는 기술들에 관해서 다양한 연구들이 진행되고 있다.

[0004] 자성재료의 어두운 색상을 은폐시키는 종래 기술로, 백색 분말체 및 그 제조방법(한국 공개특허공보 10-2006-

0028393)은 산화티탄막과 은막을 사용하여 밝은 자성체를 제조하는 방법을 제공하고 있다.

[0005] 그러나, 상기와 같이 제조하는 경우에는 잉크화 하는 공정에서 은막에 스크래치가 발생하여 담색도가 현저히 저하되는 문제점이 발생한다. 이러한 스크래치 현상은 은막의 고유물성인 연성에 기인한 것이다. 담색자성체가 컬러 잉크, 일반 도료, 자동차용 분체 안료, 화장품용 안료, 촉매 도료, 위조방지용 잉크에 사용되기 위해서는 반드시 연육 즉 분산공정을 거쳐야 한다. 따라서 기존의 구조로는 담색저하가 필연적으로 발생하기 때문에 제품 적용이 불가능하다. 도 1은 기존 담색자성체의 잉크화 공정시 발생하는 은막의 손상을 나타내는 사진으로, 도 1(a)는 잉크화 공정 이전의 담색 자성체를 나타내고, 도 1(b)는 잉크화 공정시 연육과정에서 충전제와의 마찰 및 롤 사이의 압력에 의하여 은막이 손상된 것을 나타낸 사진이다. 이와 같이 담색 자성체의 은막이 손상되는 경우에는 반사율이 떨어져서 담색 효과가 저하된다는 문제점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 담색자성체의 최외각에 보호막을 형성하는 방안이 제시되었다.

[0006] 또한, 은막의 스크래치를 해결하기 위해 보호막을 생성하는 경우에 은막의 스크래치 문제는 상당부분 개선 가능하나, 그 보호막의 굴절률과 두께에 따라 담색이 급속히 저하되는 문제가 발생한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 잉크화 하는 과정에서 은막의 손상을 방지하기 위함이다. 즉, 잉크화 공정시 연육과정에서 발생하는 충전제와의 마찰에 의한 손상 및 롤 사이의 압력에 의한 손상 등을 방지하고, 고반사 보호막을 형성함으로써 저반사 보호막을 형성하였을 경우에 발생할 수 있는 담색 효과 저하에 대한 문제점을 개선하고자 하기 위함이다. 즉, 담색자성체의 최외각 층에 특정 두께의 박막 구조를 갖는 고반사 보호막을 형성하여 담색 효과 저하에 대한 문제점을 개선하고자 하기 위함이다.

[0008]

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 자성입자는 자성체 코어, 상기 자성체 코어의 외각에 형성되는 셸, 상기 셸 외각에 형성되는 고반사 보호막을 구비하며, 상기 고반사 보호막은 단층 또는 다층인 것을 특징으로 한다. 상기 셸은 단층 또는 다층이며, 단층은 금속 물질을 포함하고 다층은 금속 또는 유전체 물질을 포함하는 것을 특징으로 하고, 다층인 상기 셸은 유전체 물질로 되는 제1셸 및 금속으로 되는 제2셸을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 유전체 물질은 이산화티탄, 이산화규소, 알루미늄, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 불화마그네슘, 산화아연 및 황화아연으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 금속은 구리, 니켈, 금, 백금, 은, 알루미늄 및 크롬에서 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하고, 상기 단층의 고반사 보호막은 박막의 두께가 $(0.42 \times N) \pm 0.17$ (N은 정수) 파장 광학두께인 것을 특징으로 하며, 이산화티탄, 이산화규소, 알루미늄, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 불화마그네슘, 산화아연 및 황화아연으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 다층의 고반사 보호막은 상기 셸 외각에 저 굴절률막이 형성되고, 상기 저 굴절률막의 외각에 고 굴절률막이 형성되는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 저 굴절률막은 이산화규소, 불화마그네슘, 폴리스티렌, PMMA, 폴리스티렌-co-부타디엔, 오산화바나듐, 산화카드뮴, 폴리이소부틸렌, 폴리에틸렌으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 하고, 상기 고 굴절률막은 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화크로뮴으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 것을 특징으로 한다. 더욱이, 상기 저 굴절률막의 두께는 0.15~0.35 파장 광학두께인 것을 특징으로 하고, 상기 고 굴절률막의 두께는 0.15~0.35 파장 광학두께인 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명인 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 제조방법은 자성체 코어 외각에 단층 또는 다층인 셸을 형성하는 단계; 및, 상기 셸 외각에 단층 또는 다층인 고반사 보호막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 다층인 셸을 형성하는 단계는, 유전체 물질을 포함하는 제1셸층을 형성하는 단계 및 상기 제1셸층 외각에 금속을 포함하는 제2셸층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 다층의 고반사 보호막을 형성하는 단계는 상기 제2셸층 외각에 저 굴절률막을 형성하는 단계 및 상기 저 굴절률막 외각에 고 굴절률막을 형성하는 단계를 포함한다.

[0011]

[0012] 본 발명에 따른 자성입자는 유가증서의 보안용 잉크로 함유될 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 자성입자는 보호막을 형성하여, 잉크화 하는 과정에서 은막의 손상을 방지하고, 고반사 광학구조를 가짐으로써, 자성체의 담색 저하 방지의 효과가 있다. 또한, 보호막을 형성하여, 자성입자를 보호해줌으로써, 자성입자의 내마모성, 내화학적 및 내광성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 기존 담색자성체의 잉크화 공정시 발생하는 은막의 손상을 나타내는 사진이며,
 도 2는 담색 자성체와 단층의 저반사 보호막이 형성된 담색 자성체의 반사율을 비교한 그래프이며,
 도 3은 단층 박막의 두께에 따른 반사율을 나타낸 그래프이고,
 도 4는 박막 다층 구조를 갖는 보호막의 TEM 사진을 나타내고,
 도 5는 보호막이 없는 담색 자성체, 저반사 보호막을 갖는 담색자성체 및 다층의 고반사 보호막을 갖는 담색자성체의 반사율의 이론적인 계산결과를 나타낸 그래프이고,
 도 6은 본 발명에 따른 자성입자의 일 예를 도시한 단면도이며,
 도 7은 본 발명에 따른 자성입자의 다른 예를 도시한 단면도이며,
 도 8은 본 발명에 따른 자성입자의 또 다른 예를 도시한 단면도이며,
 도 9는 본 발명에 따른 자성입자의 또 다른 예를 도시한 단면도이며,
 도 10은 본 발명에 따른 자성입자의 또 다른 예를 도시한 단면도이며,
 도 11은 본 발명에 따른 자성입자의 제조방법을 도시한 도면이며,
 도 12는 잉크 연육 전후의 555 nm 에서의 반사율을 나타내는 그래프이며,
 도 13은 내화학적실험 전후의 555 nm 에서의 반사율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 고반사 보호막을 갖는 자성 입자 및 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0016] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0017] 첨부된 도면에서는 자성입자가 구형인 경우로 도시되었으나, 자성입자의 형태는 구형으로 한정되는 것은 아니며 판상형인 경우도 포함함은 물론이다.

[0018] 도 2는 담색 자성체와 저반사 보호막이 형성된 담색 자성체의 반사율을 비교한 그래프이다. 도 2를 참조하면, 보호막이 없는 경우와 비교할 때, TiO₂ 또는 SiO₂ 등의 저반사 보호막을 갖는 담색자성체의 경우에는 반사율이 떨어진다는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 저반사 보호막이 형성되는 경우에는 은막의 손상을 방지하고, 내구성이 개선되는 효과가 있는 반면에, 은막의 반사율은 떨어진다는 문제점이 발생하여, 고반사 보호막을 단층 또는 다층으로 형성하였다. 고반사 보호막은 얇은 박막이 간섭층 구조를 형성하여 은막의 반사율의 저하를 방지할 수

있다. 도 3은 단층 박막의 두께에 따른 반사율을 나타낸 그래프이다. 도 3을 참조하면, 단층 박막일 경우 1/4 파장 광학 두께보다 약간 작은 두께에서 반사율이 급격히 감소하며, 1/2 파장 광학 두께보다 약간 작은 두께에서 반사율이 은과 거의 같은 반사율이거나 약간 높은 반사율을 얻는 것을 알 수 있다. 즉, 0.3~0.6 파장 광학 두께인 경우에 고반사 보호막의 기능을 할 수 있다. 이를 수식적으로 표현하면, 단층 박막의 경우에는 $(0.42 \times N) \pm 0.17$ (N은 정수) 파장 광학두께일 경우에 고반사 보호막을 형성하는데, 현실적으로 N이 2이상이면 너무 두꺼운 물리적 두께를 가져야 되므로, 실용성이 매우 떨어지는바, 단층 보호막의 경우에는, 상기와 같이 N=1 인 경우에 대략 0.3~0.6 파장 광학두께인 경우가 고반사 보호막을 형성한다.

[0019] 도 4는 박막 다층 구조를 갖는 보호막의 TEM 사진이고, 도 5는 보호막이 없는 담색 자성체, 저반사 보호막을 갖는 담색자성체 및 다층의 고반사 보호막을 갖는 담색자성체의 반사율의 이론적인 계산결과를 나타낸 그래프이다. 도 5를 참조하면, 다층의 고반사 보호막을 갖는 자성입자의 반사율은 이론적으로 보호막이 없는 담색자성체 및 저반사 보호막을 갖는 담색자성체와 비교할 때, 더 우수하다는 것을 알 수 있다. 하지만, 실제로는 박막의 불균일성, 자성체가 평면이 아닌 점 등의 이유로 다층의 고반사 보호막을 갖는 담색자성체라 하더라도 보호막이 없는 담색 자성체에 비해서 반사율은 다소 낮아질 수 있다. 하지만, 보호막이 다층의 고반사 박막 구조를 가짐으로써, 보호막이 저반사 구조인 경우와 비교하는 경우에는 반사율이 월등히 향상될 뿐만 아니라, 보호막이 없는 경우와 비교하였을 경우에는 내구성, 내화학적 및 내광성이 향상된다.

[0020] 도 6은 본 발명에 따른 자성입자를 도시한 일 예로, 도 6에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 자성입자는 자성체 코어(100)와 자성체 코어의 외각에 형성되는 셸(200)을 포함하고, 셸(200) 외각에 형성되는 고반사 보호막(300)을 포함하며, 상기 고반사 보호막(300)은 단층 또는 다층으로 형성될 수 있다.

[0021] 자성체 코어(100)는 본 발명에 따른 자성입자에 자기적 특성을 부여한다.

[0022] 한편 셸(200)은 금속 또는 유전체를 포함하는 것으로, 이는 단층 또는 다층일 수 있고 서로 같거나 다른 재료로 될 수 있다.

[0023] 그 일예로, 도 7에는 셸이 금속 재료로 되는 경우를 도시하였고, 도 8에는 셸이 유전체 재료 및 금속재료로 되는 경우를 도시하였다.

[0024] 도 7에서 금속 재료로 되는 셸(220)은 단일층이거나(도 7의 a, 220), 이층이거나(도 7의 b, 221, 222) 또는 3층(도 7의 c, 221, 222 및 223)일 수 있고 그 이상일 수도 있다.

[0025] 도 7을 기반으로, 셸(200)이 금속재료로 되는 셸(220)인 경우, 본 발명에 따른 자성입자(I)에 대해 상술한다.

[0026] 도 7에 도시한 바와 같이, 상기 자성입자(I)는 금속재료로 되는 셸(220); 자성체 코어(100); 및 금속재료로 되는 셸(220)의 구막의 외각에 형성되는 고반사 보호막(300)을 구비하며, 상기 고반사 보호막(300)은 단층 또는 다층인 것을 포함한다.

[0027] 본 발명에 따른 자성입자(I)는 자성체 코어(100)가 위치하여 자성입자(I)에 자성 특성을 부여한다.

[0028] 상세하게, 상기 자성입자(I)의 자성체 코어(100)는 강자성체 입자이며, 상기 자성체 코어(100)는 철; 니켈; 코발트; 산화철; 산화니켈; 산화코발트; 및 철, 니켈 및 코발트에서 둘 이상 선택된 원소를 포함하는 다성분계물질;로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택된 것이 바람직하다.

[0029] 상기 자성체 코어(100)는 자성입자(I)가 활용되는 분야를 고려하여 그 크기를 조절할 수 있다. 보안용 잉크에 자성입자(I)가 함유되는 경우, 상기 자성체 코어(100)의 크기는 0.4 내지 40 μ m인 것이 바람직하고, 판상 모양이 반사율 향상 측면에서 바람직하다.

[0030] 상기 금속재료로 되는 셸(220)은 자성입자(I)의 명도를 증가시킨다. 상기 금속재료로 되는 셸(220)에 포함되는 금속재료로는 구리, 니켈, 금, 백금, 은, 알루미늄 및 크롬에서 하나 이상 선택된 물질인 것이 바람직하며, 구리, 니켈, 은, 및 크롬에서 하나 이상 선택된 물질인 것이 보다 바람직하다.

[0031] 이때, 상기 금속재료로 되는 셸(220)은 단일한 금속의 구막으로 이루어진 단일막일 수 있으며, 서로 다른 금속의 막들이 적층된 다층막일 수 있다.

[0032] 상세하게, 상기 금속재료로 되는 셸(220)의 구막이 단일막인 경우, 상기 단일막은 구리, 니켈, 은, 및 크롬에서 하나 이상 선택된 물질인 것이 바람직하며, 상기 금속재료로 되는 셸(210)의 두께는 자성입자(I)의 명도를 증가

시키는 측면에서 10 내지 500nm인 것이 바람직하다.

[0033] 상세하게, 상기 금속재료로 되는 셸(220)의 구막은 서로 다른 금속인 둘 이상의 금속 막이 적층된 적층막을 포함하며, 도 7(b) 내지 도 7(c)에 도시한 바와 같이, 제1 금속막(221) 및 제2 금속막(222)이 적층된 적층막이거나, 도 6(c)에 도시한 바와 같이 제1 금속막(221), 제2 금속막(222), 및 제3 금속막(223)이 적층된 적층막을 포함한다.

[0034] 상기 제1 금속막(221) 내지 제3 금속막(223)의 금속은 서로 상이하게 구리, 니켈, 금, 백금, 은, 알루미늄 및 크롬에서 하나 이상 선택된 물질인 것이 바람직하다.

[0035] 상기 고반사 보호막(300)은 금속재료로 되는 셸(220)을 보호하며, 빛의 간섭 효과로 인하여 반사율의 저하를 방지한다. 특히 보호막(300)을 형성함으로써, 잉크화 공정시 연육과정에서의 충전제와의 마찰 및 롤 사이의 압력에 의한 셸(220)의 손상을 방지함으로써, 자성입자(I)의 내마모성, 내화학적, 내광성을 향상시킬 수 있도록 한다. 고반사 보호막(300)은 단층 또는 다층으로 구성되는데, 단층 박막의 경우에는, 상기 도 3에서 설명한 바와 같이, $(0.42 \times N) \pm 0.17$ (N은 정수) 파장 광학두께일 경우에 고반사 보호막을 형성한다. N=1 인 경우에 대략 0.3~0.6 파장 광학두께인 경우가 바람직하다. 또한, 단층 보호막의 소재로는 이산화티탄, 이산화규소, 알루미늄, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 불화마그네슘, 산화아연 및 황화아연으로 이루어진 균으로부터 하나 이상 선택되는 것이 바람직하다. 다층의 경우에는, 저굴절률막(310) 및 고굴절률막(320)으로 구성되는데, 저굴절률막(310)의 굴절률(refractive index)은 1.2~1.8이고, 고굴절률막(320)의 굴절률은 1.6~2.7의 범위를 갖는다. 저굴절률막의 소재로는 이산화규소, 불화마그네슘, 폴리스티렌, PMMA, 폴리스티렌-co-부타디엔, 오산화바나듐, 산화카드뮴, 폴리이소부틸렌, 폴리에틸렌으로 이루어진 균으로부터 하나 이상 선택될 수 있고, 고 굴절률막(320)의 소재로는 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화크로뮴으로 이루어진 균으로부터 하나 이상 선택될 수 있다. 저굴절률막(310) 및 고굴절률막(320)의 두께는 0.15~0.35 파장 광학두께(Optical thickness)인 것이 바람직하다. 파장 광학두께(Optical thickness)는 등방성 광학소자에서, 물리적인 두께에 굴절률을 곱한 값과, 기준 파장 및 파장 광학두께의 곱이 같은 값을 갖는 것으로, 보호막을 구성하는 물질마다 굴절률이 다르기 때문에 간섭 효과를 얻을 수 있는 최적의 파장 광학두께를 만족하는 물리적 두께(nm)의 범위가 크게 변하므로, 파장 광학두께를 사용하여 그 범위를 설정한 것이다.

[0036] 예를 들면, 산화티탄, 이산화규소가 0.25 파장 광학두께인 경우에 있어서 기준파장이 510nm에서의 물리 두께를 계산하면, 이 때의 산화티탄의 굴절률은 2.35이므로, $2.35 \times \text{물리 두께} = 0.25 \times 510\text{nm}$ 의 식으로부터 계산하면, 산화티탄의 0.25 파장 광학두께의 경우의 물리 두께는 54nm이지만, 같은 기준파장에서의 이산화규소의 굴절률은 1.46이므로, $1.46 \times \text{물리 두께} = 0.25 \times 510\text{nm}$ 의 식으로부터 이산화규소의 0.25 파장 광학두께의 경우의 물리 두께는 87nm 가 된다.

[0037] 상기 파장 광학두께의 범위를 벗어나는 경우에는 간섭 효과에 의한 반사율이 향상되는 효과가 미미할 수 있다. 다층의 고반사 보호막의 반사율(R)은 하기 수학식으로 표현될 수 있다.

수학식 1

$$R = \tanh^2 \left(S \ln \frac{n_H}{n_L} + \frac{1}{2} \ln \frac{n_H^2}{n_{\text{기판}}} \right)$$

[0038]

[0039] (여기에서 n_H , n_L , $n_{\text{기판}}$ 은 각각 고굴절률막, 저굴절률막, 기판의 굴절률이고, S는 저굴절률막과 고굴절률막의 반복횟수임.)

[0040] 상기 식에서 알 수 있듯이, 반사율은 굴절률막의 굴절률 및 저굴절률막과 고굴절률막의 반복된 횟수와 밀접한 관계가 있는 것으로, 저굴절률막과 고굴절률막이 반복 횟수가 많으면 반사율이 증가한다. 하지만, 실질적으로 반복 횟수의 증가에 따른 반사율의 증가는 미미한 수준이므로, 경제성을 고려하여 보호막은 저굴절률막과 고굴절률막을 각각 한층씩 형성하는 것이 바람직하다.

[0041] 도 8을 기반으로, 셸(200)이 유전체 물질로 되는 셸(210) 및 금속재료로 되는 셸(220)인 경우, 본 발명에 따른

자성입자(II)에 대해 상술한다.

- [0042] 도 8에 도시한 바와 같이, 상기 자성입자(II)는 자성체 코어(100); 자성체 코어(100) 외각에 형성된 유전체 재료로 되는 셸(210); 유전체 재료(210)로 되는 셸(210)의 외각에 형성되는 금속재료로 되는 셸(220); 금속재료로 되는 셸(220)의 외각에 형성되는 고반사 보호막(300)을 구비하며, 상기 고반사 보호막(300)은 단층 또는 다층인 경우를 포함하여 구성된다.
- [0043] 이와 같은 본 발명의 일 구현예에 의한 자성입자(II)는 중심에 자성체 코어(100)가 위치하여 자성입자(II)에 자성 특성을 부여한다.
- [0044] 상세하게, 자성입자(II)의 자성체 코어(100)는 상기 자성입자(I)의 자성체 코어(100)와 유사하게, 강자성체 입자이며, 상기 자성체 코어(100)는 철; 니켈; 코발트; 산화철; 산화니켈; 산화코발트; 및 철, 니켈 및 코발트에 서 둘 이상 선택된 원소를 포함하는 다성분계물질;로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택된 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 자성체 코어(100)는 자성입자(II)가 활용되는 분야를 고려하여 그 크기를 조절한다. 보안용 잉크에 자성입자(II)가 함유되는 경우, 자성체 코어(100)의 크기는 0.4 내지 40 μ m인 것이 바람직하고, 판상 모양이 반사율 향상 측면에서 바람직하다.
- [0046] 금속재료로 되는 제2셸(220)은 유전체 물질로 되는 셸(210, 이하 제1셸이라 칭한다.)의 외각에 형성되고, 금속 재료로 되는 제2셸(220) 외각에는 고반사 보호막(300)인 저굴절률막(310)과 고굴절률막(320)이 형성되어 자성입자(II)의 반사율을 향상시킨다.
- [0047] 금속재료로 되는 제2셸(220)은 상기 자성입자(I)의 금속재료로 되는 셸과 유사하게 구리, 니켈, 금, 백금, 은, 알루미늄 및 크롬에서 하나 이상 선택된 물질인 것이 바람직하며, 니켈, 구리, 은 및 크롬에서 하나 이상 선택된 물질인 것이 보다 바람직하다.
- [0048] 상기 제2셸(220)의 두께는 40 내지 150nm인 것이 바람직하다. 제2셸(220)로 자성입자(II)의 명도를 증가시킨다.
- [0049] 이때, 도 9에 도시한 바와 같이, 상기 금속재료로 되는 제2셸(220)은 단일한 금속의 구막으로 이루어진 단일막일 수 있으며, 서로 다른 금속의 막들(221~222, 셸막)이 적층된 다층막일 수 있다.
- [0050] 상세하게, 상기 제2셸(220)은 서로 다른 금속인 둘 이상의 금속 막이 적층된 적층막을 포함할 수 있다. 도 9에 도시한 일 예는 제2셸(220)이 두 층의 금속막(제1 금속셸막(221) 및 제2 금속셸막(222))이 적층된 경우를 도시한 일 예이나, 본 발명이 상기 적층된 금속막의 수에 한정되지는 않는다. 이때, 도 9와 같이 제1 금속셸막(221) 및 제2 금속셸막(222)이 적층된 적층막의 두께(즉, 금속 셸의 총 두께)는 단일막의 금속셸과 마찬가지로 40 내지 150nm인 것이 바람직하다.
- [0051] 제2셸(220)의 외각에 형성된 고반사 보호막(300)은 잉크화 공정시 연육과정에서의 충전제와의 마찰 및 물 사이의 압력에 의한 셸(220)의 손상을 방지함으로써, 자성입자(II)의 내마모성, 내화학적, 내광성을 향상시킬 수 있도록 한다. 상기 제1셸(210)의 유전체 물질은 이산화티탄, 이산화규소, 알루미늄, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 불화마그네슘, 산화아연 및 황화아연으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 물질인 것이 바람직하며, 제1셸(210) 구막의 두께는 10 내지 500nm인 것이 바람직하다.
- [0052] 이때, 도 10에 도시한 바와 같이, 상기 제1셸(210)의 구막은 서로 다른 굴절률을 갖는 둘 이상의 무기물 막이 적층된 적층막을 포함한다. 도 10에 도시한 일 예는 제1셸(210)의 구막이 세개의 서로 다른 굴절률을 갖는 3개의 유전체막(제1 유전체막(211), 제2 유전체막(212), 및 제3 유전체막(213))이 적층된 경우를 도시한 일 예이나, 본 발명이 상기 적층된 유전체막의 수에 한정되지는 않는다.
- [0053] 상기 고반사 보호막(300)은 금속재료로 되는 셸(220)을 보호하며, 빛의 간섭 효과로 인하여 반사율의 저하를 방지한다. 특히 보호막(300)을 형성함으로써, 잉크화 공정시 연육과정에서의 충전제와의 마찰 및 물 사이의 압력에 의한 셸(220)의 손상을 방지함으로써, 자성입자(II)의 내마모성, 내화학적, 내광성을 향상시킬 수 있도록 한다. 고반사 보호막(300)은 단층 또는 다층으로 구성되는데, 단층 박막의 경우에는, 상기 도 3에서 설명한 바와 같이, $(0.42 \times N) \pm 0.17$ (N은 정수) 과장 광학두께일 경우에 고반사 보호막을 형성한다. N=1 인 경우에 대략 0.3~0.6 과장 광학두께인 경우가 바람직하다. 또한, 단층 보호막의 소재로는 이산화티탄, 이산화규소, 알루미늄, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 불화마그네슘, 산화아연 및 황화아연으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 것이 바람직하다. 다층의 경우에는, 저굴절률막(310) 및 고굴절률막(320)으로 구성되는데, 저굴절률막(310)의 굴절률(refractive index)은 1.2~1.8이고, 고굴절률막(320)의 굴절률은 1.6~2.7의 범위를 갖는다. 저

굴절률막의 소재로는 이산화규소, 불화마그네슘, 폴리스티렌, PMMA, 폴리스티렌-co-부타디엔, 오산화바나듐, 산화카드뮴, 폴리이소부틸렌, 폴리에틸렌으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있고, 고 굴절률막(320)의 소재로는 이산화티탄, 산화알루미늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화크로뮴으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다. 저굴절률막(310) 및 고굴절률막(320)의 두께는 0.15~0.35 파장 광학두께(Optical thickness)인 것이 바람직하다. 파장 광학두께(Optical thickness)는 등방성 광학소자에서, 물리적인 두께에 굴절률을 곱한 값으로, 매질의 굴절률과 두께(nm)의 곱을 말하는 것으로, 보호막을 구성하는 물질마다 굴절률이 다르기 때문에 간섭 효과를 얻을 수 있는 최적의 파장 광학두께를 만족하는 물리적 두께(nm)의 범위가 크게 변하므로, 파장 광학두께를 사용하여 그 범위를 설정한 것이다. 상기 파장 광학두께의 범위를 벗어나는 경우에는 간섭 효과에 의한 반사율이 향상되는 효과가 미미할 수 있다.

[0054] 도 11을 기반으로 고반사 보호막을 갖는 자성입자(II)의 제조방법을 상술한다.

[0055] 도 11에 도시한 바와 같이 상기 자성입자(II)는 자성체 코어 외각에 유전체 물질을 포함하는 제1셀층을 형성하는 단계(S21); 상기 제1셀층 외각에 금속을 포함하는 제2셀층을 형성하는 단계(S22); 상기 제2셀층 외각에 저굴절률막을 형성하는 단계(S23); 및 상기 저 굴절률막 외각에 고 굴절률막을 형성하는 단계;를 포함하여 제조된다.

[0056] 자성체 코어에 유전체 물질을 포함하는 제1셀층 및 금속을 포함하는 제2셀층을 형성하는 단계는 금속전구체용액에 상기 자성체 코어를 함침한 후, 환원제를 투입하여 자성체 코어에 금속막을 형성시키거나, 자성체 코어와 금속 입자를 혼합 교반하여 물리적으로 상기 자성체 코어에 금속막을 형성한 후, 형성된 금속막을 산화시켜 무기물-자성체코어 복합체를 제조하는 것이 바람직하다.

[0057] 구체적인 일 구현예에서 유전체 재료로 되는 셀을 형성하는 데 있어서 반응온도에 따라서 셀층의 두께가 제어될 수 있는데, 유전체 재료가 이산화티탄인 경우 반응온도는 20 내지 85℃ 정도인 것이 바람직할 수 있다.

[0058] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0059] <자성체 코어의 외각에 이산화티탄층 형성>

[0060] 에탄올 3.6 L에 자성체 입자 120g, 증류수 24 ml를 투입한 후, 초음파를 조사하여 분산시킨다. TBOT(tetrabutoxy titanium) 38 ml와 에탄올 300 ml를 혼합하여 30분 동안 천천히 투입한다. 상온에서 3시간 동안 300rpm의 회전속도로 교반한다. 코어 입자 분말을 자석으로 분리하고 에탄올로 2회 세척한 후, 건조하였다.

실시예 2

[0061] <이산화티탄층이 형성된 자성체 코어에 은막 형성>

[0062] 증류수 800 ml에 글루코스(Glucose) 85 g, 타르타르산칼륨(potassium tartrate) 5 g을 용해하여 환원액을 제조하였다. 증류수 800 ml에 수산화나트륨(NaOH) 12 g, 수산화암모늄(NH₄OH) 100 ml, 질산은(AgNO₃) 55 g을 용해하여 무색의 투명한 은암민착체 용액을 제조하였다.

[0063] 증류수 2.4 L에 상기 공정으로 제조된 이산화티탄층이 형성된 자성체 입자 80 g을 투입하고, 무색의 투명한 은암민착체 용액을 혼합후 초음파를 조사한다. 상온에서 30분 동안 300 rpm의 회전속도로 교반후 환원액을 혼합하고, 20분 동안 초음파 조사와 교반을 계속하여 은막을 코팅하였다. 자석으로 분리하여 증류수로 2회 세척한 후, 건조하였다.

실시예 3

[0064] <최외각에 은막이 형성된 자성체 입자에 이산화규소 보호막 형성>

[0065] 에탄올 3.6 L에 최외각에 은막이 형성된 자성체 입자 120 g, 증류수 30 ml, NH₄OH 150 ml를 투입한 후, 초음파를 3분간 조사하여 분산시킨다. TEOS(Tetraethyl orthosilicate) 40 ml와 에탄올 300 ml를 혼합하여 30분 동안 천천히 투입한다. 상온에서 3시간 동안 300 rpm의 회전속도로 교반한다. 자성 입자 분말을 자석으로 분리하고 에탄올로 2회 세척한 후, 건조하였다.

실시예 4

[0066] <최외각에 이산화규소 보호막이 형성된 자성체 입자에 이산화티탄 보호막 형성>

[0067] 에탄올 3.6 L에 최외각에 이산화규소 보호막이 형성된 자성체 입자 120 g, 증류수 24 ml를 투입한 후, 초음파를 3분간 조사하여 분산시킨다. TBOT(Tetrabutoxy titanium) 38 ml와 에탄올 300 ml를 혼합하여 30분 동안 천천히 투입한다. 85℃에서 3시간 동안 환류 시키면서 300 rpm의 회전속도로 교반한다. 자성 입자 분말을 자석으로 분리하고 에탄올로 2회 세척한 후, 건조하였다.

실험예

[0069] [내마모성 향상 측정 실험]

[0070] 본 발명에 따라 얻어진 자성입자에 대하여 내마모성이 향상된다는 것을, 잉크 연육 과정에서 전 후 반사율의 측정을 통해서 알아보았다. 자성입자를 이용하여 제조된 잉크는 어플리케이션을 이용하여 용지에 전색하여 48시간 이상 건조한 후, 반사율 측정기(Varian, Cary 5000)를 이용하여 반사율을 측정하였다. 도 12는 잉크 연육 전후의 555 nm 에서의 반사율을 나타내는 그래프로서, 도 12를 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 자성 입자의 반사율이 보호막이 없는 경우와 비교하여 적은 폭으로 감소한다는 것을 알 수 있다. 즉, 최외각에 은막이 형성된 자성입자는 잉크 연육 과정에서 은막이 손상되어 반사율이 급격히 감소하지만, 최외각에 고반사 보호막이 형성된 자성체 입자는 반사율이 완만하게 감소한다는 것을 알 수 있다.

[0071] [내화학적 향상 측정 실험]

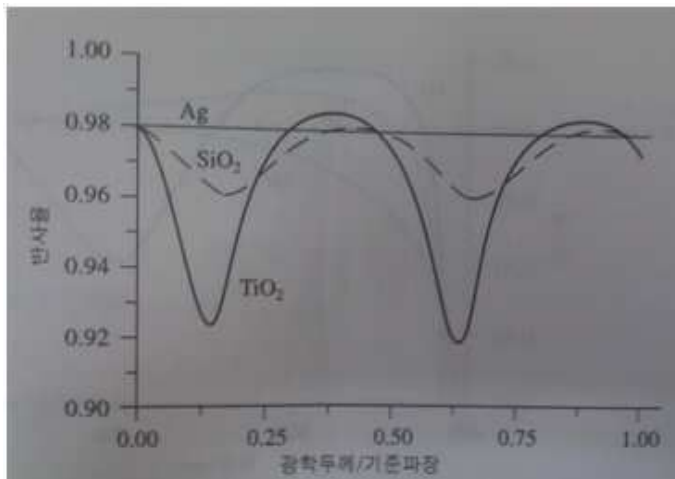
[0072] 본 발명에 따라 얻어진 자성입자에 대하여 내화학적이 향상된다는 것을, 반사율의 측정을 통해서 알아보았다. 자성입자를 이용하여 제조된 잉크는 어플리케이션을 이용하여 용지에 전색하여 48시간 이상 건조한 후, 반사율 측정기(Varian, Cary 5000)를 이용하여 반사율을 측정한 후, 내화학적 실험을 하고 다시 반사율을 측정하였다. 내화학 실험은 5% 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite) 용액을 사용하여 23℃에서 30분 동안 실시하였다. 최외각에 은막이 형성된 자성체 입자는 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite) 용액에서 은막이 손상되어 반사율이 감소한 반면에, 본 발명에 따른 자성입자는 최외각에 보호막이 형성되어서, 반사율이 덜 감소하였다. 도 13은 내화학실험 전후의 555 nm 에서의 반사율을 나타내는 그래프로서, 도 13을 참조하면, 본 발명에 따른 보호막을 형성한 자성입자는 내화학실험 전에는 보호막이 없는 경우와 비교하여 반사율이 더 낮지만, 내화학실험 후에는 보호막이 없는 경우와 비교하여 반사율이 우수하여, 결과적으로 명도가 향상되었음을 알 수 있다.

[0073] [내광성 향상 측정 실험]

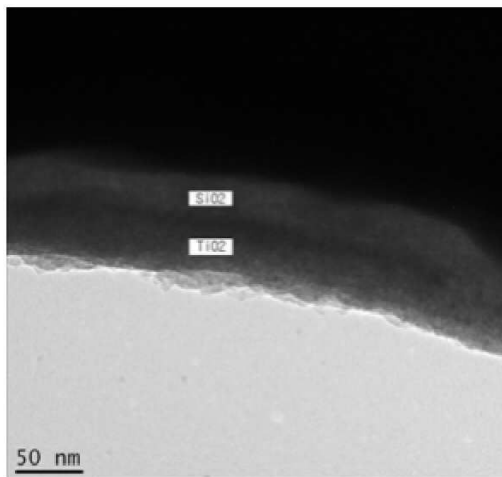
[0074] 본 발명에 따라 얻어진 자성입자에 대하여 내광성이 향상된다는 것을, 황변현상의 발생유무 및 정도를 관찰함으로써 알아보았다. 자성입자를 이용하여 제조된 잉크는 어플리케이션을 이용하여 용지에 전색하여 48시간 이상 건조한 후, 반사율 측정기(Varian, Cary 5000)를 이용하여 반사율을 측정한 후, 내광성 실험을 하고 다시 반사율을 측정하였다. 내광성 실험은 내광성 실험기(Atlas, Ci4000 Xenon Weather-Ometer)를 이용하여 100 시간 실험을 실시하였다. 최외각에 보호막이 없는 은막이 형성된 자성 입자를 이용하여 만든 잉크는 내광성 실험 결과 황변현상이 발생한 반면에, 최외각에 보호막이 형성된 자성 입자를 이용하여 만든 잉크는 내광성 실험결과 황변현상이 완화되었다.

[0075] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다

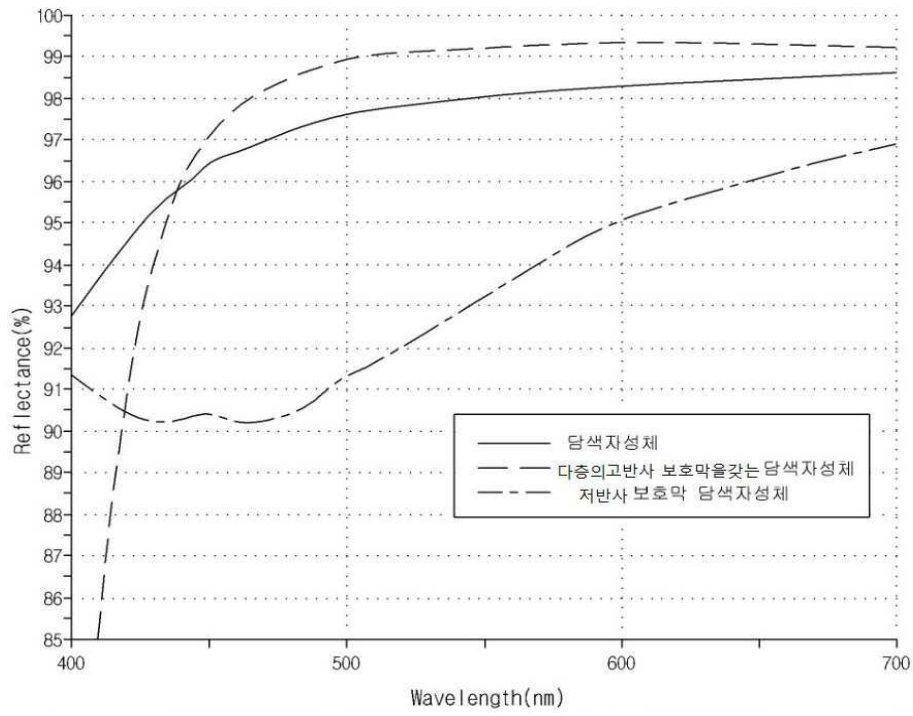
도면3



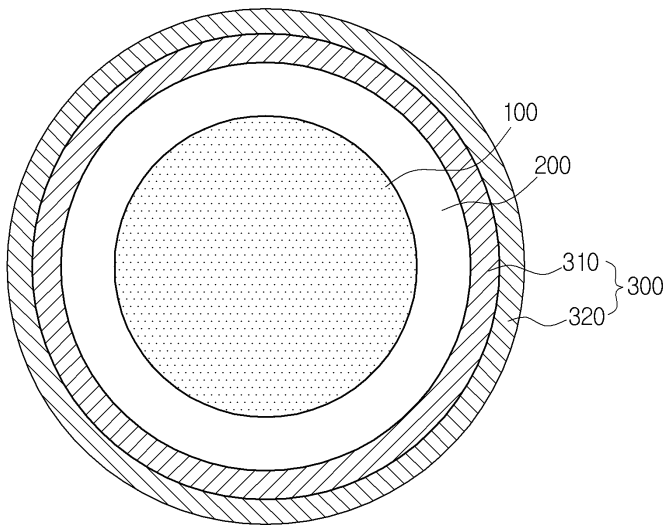
도면4



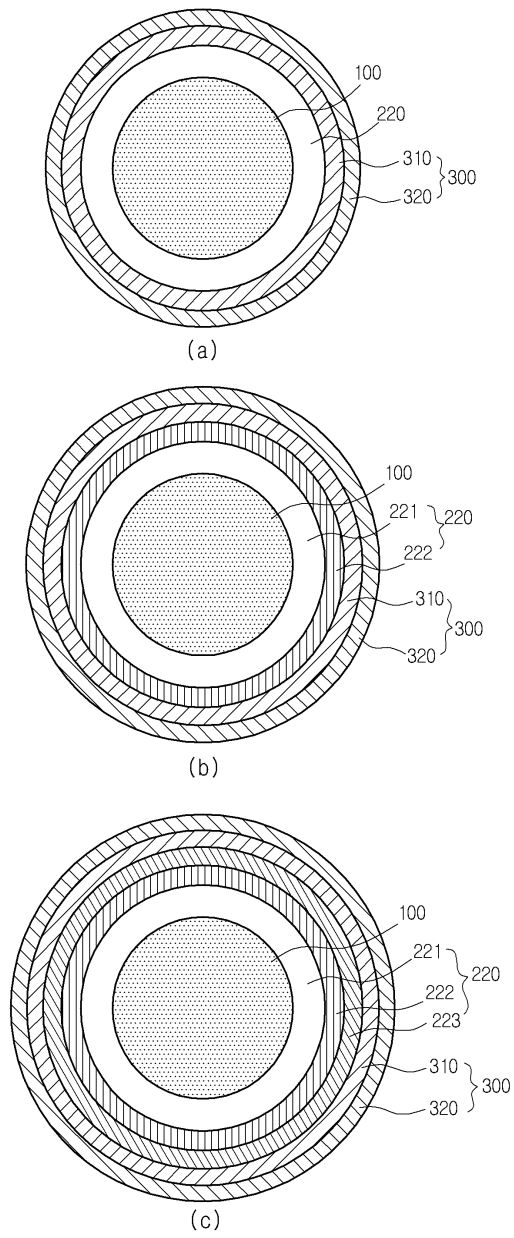
도면5



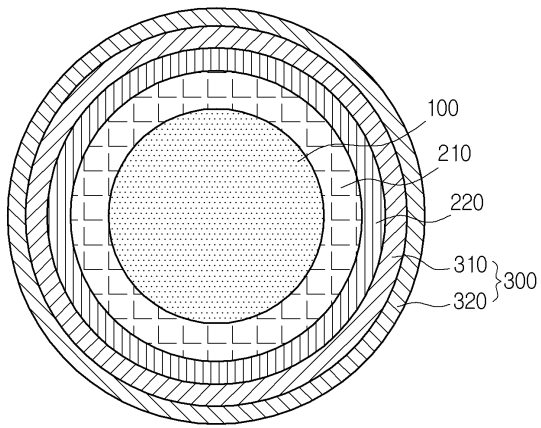
도면6



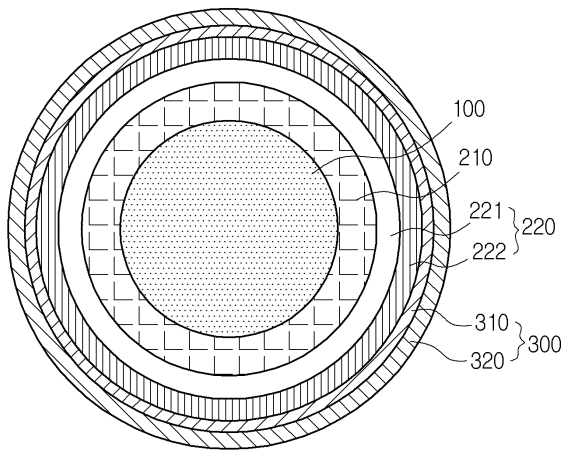
도면7



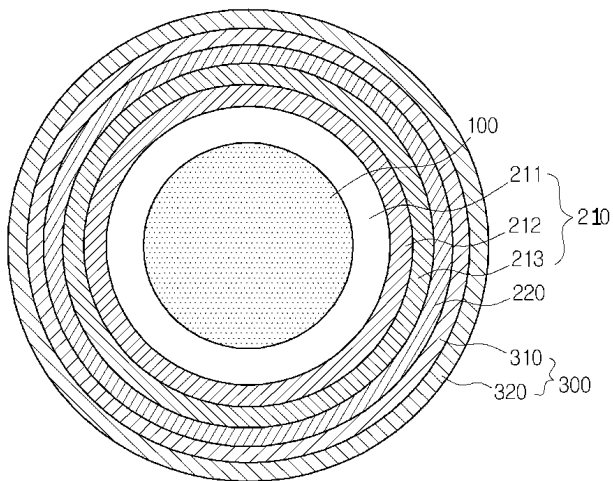
도면8



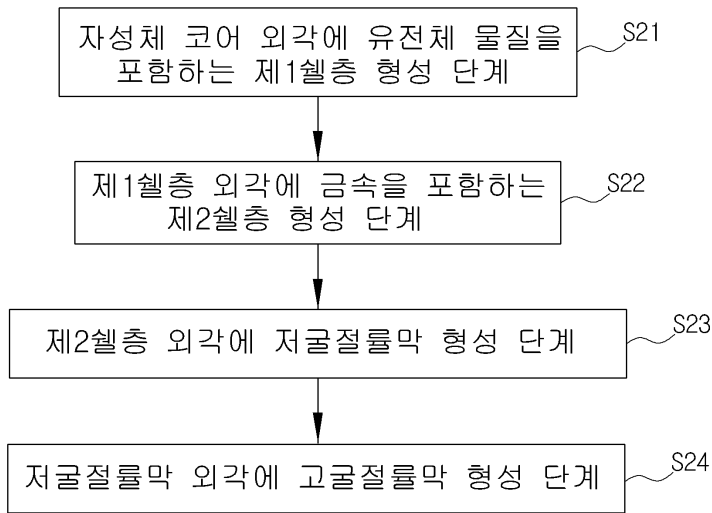
도면9



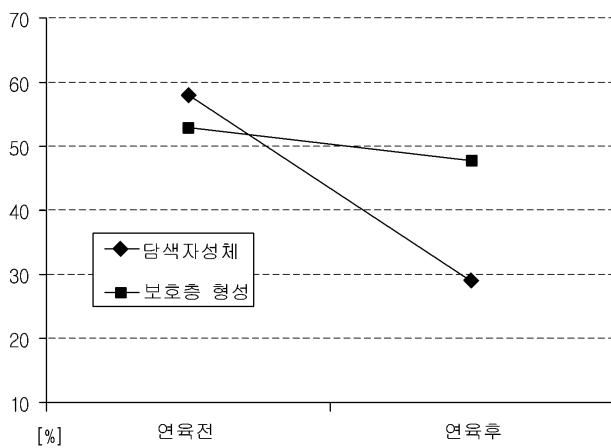
도면10



도면11



도면12



도면13

