(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09K 11/84

(45) 공고일자 1999년04월01일
(11) 등록번호 특0185153
(24) 등록일자 1998년12월22일

(21) 출원번호	특1991-701508	(65) 공개번호	특1992-701378
(22) 출원일자	1991년11월01일	(43) 공개일자	1992년08월11일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 91/00276	(87) 국제공개번호	WO 91/13124
(86) 국제출원일자	1991년03월01일	(87) 국제공개일자	1991년09월05일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 및 리히텐스타인 독일 덴마크 스웨덴 불란서 영국 이태리 룩셈부르크 네델란드 스페인 그리이스 국내특허 : 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	90-47230 1990년03월01일 일본(JP)		
(73) 특허권자	가세이옵토닉스가부시끼가이샤 아라이 기꾸지 일본국 도오꾜도 미나또꾸 시바다이몬 2쪼메 12-7		
(72) 발명자	도노 히데오 일본국 가나가와껭 오다와라시 벰포리 61-5 드끼하시 요우지 일본국 가나가와껭 오다와라시 고야와따 1-5-37 이와사끼 가즈히또 일본국 가나가와껭 오다와라시 나루따 461-8		
(74) 대리인	이준구, 박해선		

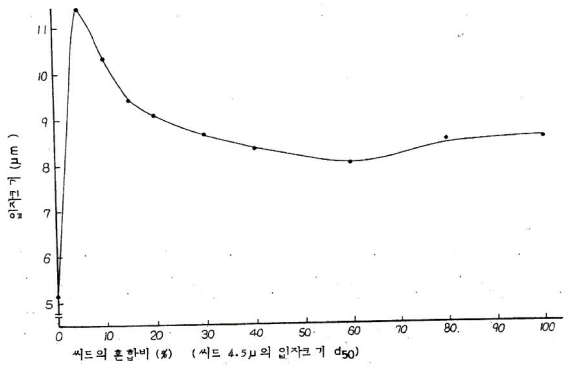
심사관 : 윤경애

(54) 희토류 산황화물 형광체의 제조방법

요약

본 발명은 희토류 산화물 및/또는 고온에서 용이하게 희토류 산화물로 될 수 있는 희토류 화합물, 황화제 및 융제를 함유하는 혼합물을 소성하여 희토류 산황화물을 제조하는 방법에 있어서, 상기 혼합물에 희토류 산황화물 씨드를 첨가하여 소성함을 특징으로 하는 희토류 산황화물 형광체의 제조방법에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

희토류 산황화물 형광체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 희토류 산황화물 형광체의 제조방법에 관한 것이다.

[배경기술]

희토류 산황화물 형광체(Ln_2O_2S : Ln')는 발광효율, 화학적 안정성, 취급의 용이성 등이 양호하며, Y_2O_2S : Eu는 특히 컬러 TV용 적색 - 발광 형광체로 사용되고 Gd_2O_2S : Tb는 특히 음극선관용 녹색 - 발광 형광체로 사용된다.

이런 종류의 형광체의 제조방법으로 희토류 산화물 원료 물질로 Ln_2O_3 및 Ln'_2O_3을 광산(mineral acid)에 용해하고, 이어서 옥살산과 반응시켜 그 옥살레이트로 동시 침전되게 하고, 이를 열분해하여, 혼합결정 $Ln_2O_3 \cdot Ln'_2O_3$를 형성케 한 다음, 황화제(sulfiding agent) 및 융제(flux)를 상기 혼합 결정에 가한 다음 소성하는 방법(미합중국 특허 제3,502,590호)을 사용하는 것이 공지되어 있다. 상기 방법에서 , 융제는 상기 합성이 용이하게 진행되게 하고 입자의 성장을 촉진한다. 이러한 조건하에서 형광체의 형성효율 및 입자 성장의 촉진성을 개선하기 위해, 융제로 예컨대, YPO_4(일본국 특공소 제35555/1976호), $Na_4P_2O_7$(일본국 특공소 제46182/1979호), $AlPO_4$(일본국 특공소 제192484/1982호) 등의 각종 형광체를 가하는 시도가 있었다.

한편, 최근의 컬러 TV 및 디스플레이 관의 고품질화 추세로, 음극-선관의 형광 스크린의 품질 향상의 요청이 점증되고 있다. 분산성이 양호하고 거대 입자가 포함되지 않아 충전성(packing property)이 우수한 형광필름(점 또는 줄무늬)을 얻는 것이 중요하다. 이는 거대 입자가 존재하면 핀홀(pinholes) 등과 같은 결점이 유발되기 때문이다. 형광 필름성을 위해, 코팅으로 3가지의 순수한 색상(점 또는 줄무늬)을 형성시키는 것이 중요하다. 적색 - 발광 형광체 입자가 전단계에 형성되고 거기에 잔존하는 청색 또는 녹색 화상 요소 상에 침적된다면, 색상의 순수도를 저하시키는 소위 색상 교차 오염(color cross contamination)이 유발된다. 색상 교차 오염은 주로 미세 입자에 의해 유발되기 때문에, 미세입자의 함유률을 감소시키는 것이 바람직하게 된다. 즉, 형광체의 분제성으로 분산성이 양호하고, 거대 입자 및 미세입자의 함유률이 낮고 입자크기 분포가 좁은 것이 바람직하게 된다.

또한, 통상의 합성 방법으로 거의 얻을 수 없는 대형 입자(즉, 7㎛ 이상)를 얻는 것이 요청되며, 따라서 형광체의 특이한 용도에 적합한 입자크기의 형광체를 제공하는 것이 필요하다.

그러나, 형광체를 합성하는 기존의 기술은, 소성온도 또는 첨가되는 용제의 종류 또는 양을 조절하여 입자크기를 조절해야 하는 제한이 있기 때문에, 적절치 못하다. 특히, 대형입자 형광체의 합성이 어려우며, 소성 온도가 높아지면 소성 용기내의 합성 조건이 일정치 않게 되어 상당량의 거대입자 및 미세입자를 함유하여 넓은 입자크기 분포를 지닌 형광체를 생산하게 된다.

[발명의 개시]

본 발명은 상기의 문제점을 해결하여, 양호한 분산성, 좁은 입자 분포 및 바람직한 입자크기의 희토류 산황화물 형광체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명은, 예컨대, 황화제 및 융제를 Ln이 Gd, Y, Sc, Lu 또는 La 등의 원소이고 Ln'가 Eu, Td, Sm Pr, Dy 또는 Tm 등의 원소인 Ln_2O_3 및 Ln'_2O_3 등의 희토류 산화물에 가하고, 이어서 소성하고, 희토류 산황화물(Ln_2O_2S : Ln' 및/또는 Ln_2O_2S)의 시드(seed)(종결정)를 상기 혼합물에 첨가하여 소성함을 특징으로 하는 일반식 Ln_2O_2S : Ln' 으로 나타내는 희토류 산황화물 형광체의 제조방법을 제공한다.

수득된 희토류 산황화물 형광체의 입자크기 분포 및 입자크기의 관점에서, 희토류 산화물 및 희토류 산황화물 씨드의 총량에 대하여 희토류 산황화물 1 ~ 60 중량%, 특히, 5 ~ 30 중량%를 가하는 것이 바람직하다. 또한, 생산비 및 생산효율을 참작해서 상기 씨드의 1 ~ 40 중량%, 더욱 바람직하게는 3 ~ 30 중량%를 가하는 것이 권장된다.

기존의 합성 방법에서는, 입자성장의 핵형성은 소성 용기내의 합성 조건의 불균일과 결부되어 그 생성의 편차 및 입자성장의 막대한 차이를 유발한다. 넓은 입자크기 분포를 지닌 형광체가 그 결과로 생산된다고 생각된다.

본 발명은, 희토류 산화물 및/또는 고온에서 용이하게 그의 산화물로 되는 희토류 화합물(예, 희토류의 탄산염, 옥살산염, 아황산염 등)을 황화제 및 융제와 혼합하고, 이어서 가열 합성하는 과정에서, 적당한 입자크기를 지닌 희토류 산황화물 씨드(종결정)의 적당량을 참가함으로써 입자의 성장 조건을 균일하게 하고, 입자의 융착이 적은 양호한 분산성의 입자를 얻으며, 미세 입자 및 거대 입자의 함량이 적은 좁은 입자크기 분포를 달성하고, 원하는 입자크기를 지닌 희토류 산황화물 형광체의 제조가 가능하게 된다.

본 발명에 첨가된 희토류 산황화물 씨드의 입자크기는 목적하는 희토류 산황화물 형광체의 입자크기 미만이다. 상기 씨드의 입자크기에 관해서는, 통상 그 형광체의 중간 입자 크기(d_{50})의 80% 이하인 입자가 사용된다. 특히, 대부분의 씨드가 중간 입자크기의 10 ~ 70% 범위내의 입자크기인 씨드를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 입자 성장의 효율을 위해서는 그 형광체 입자크기의 대부분이 25% ~ 65% 범위내인 것이 최적이다. 상기 씨드량의 효과를 개선하기 위해서, 대부분의 씨드가 10% ~ 40% 범위내의 입자크기를 갖는 씨드의 사용을 권장한다. 본 발명에서, 사용상의 장점 때문에 희토류 산황화물 씨드 중에서 Ln_2O_2S : Ln'로 나타내는 형광체의 사용을 권장한다.

본 발명의 방법은 희토류 산황화물 형광체에만 유익한 효과를 제공한다. 주지의 황화물계 형광체(예, ZnS : Ag, ZnS : CuAl 또는 ZnCdS : Cu 등의 형광체), 산화물 형광체(예, Ln_2O_3 : Eu와 같은 형광체) 등으로는 동일한 효과를 관찰할 수 없다.

본 발명에서, 중간 입자 크기(d_{50})는 중량 분포로 나타낸다.

본 발명에 의하면, 분산성이 양호하고, 좁은 입자크기 분포내로 입자크기를 조절하기 용이하며, 도포성이 뛰어난 희토류 산황화물 형광체를 수득할 수 있다.

[도면의 간단한 설명]

제1도 및 제2도는 실시예 1에서 씨드의 혼합비를 변화시켜수득한 형광체 입자크기 d_{50} 및 입자크기 분포를 도시하는 그래프이다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

[실시예 1]

Y_2O_3 226g 및 Eu_2O_3 13.7g을 질산에 용해하고 순수한 물로 희석하여 1.8ℓ로 만들고, 이어서 70℃로 가열한다. 다음, 옥살산 565g을 1ℓ의 순수한 물에 용해한 70℃ 용액을 먼저 제조한 용액에 교반하면서 가하여 공침전을 행하고 Y 및 Eu의 옥살산염을 생성시킨다. 물로 여러번 세척한 후에 900℃로 1시간 가열하여 산화물을 생성시킨다. $(Y, Eu)_2O_3$ 160g, 유황 70g, 탄산나트륨 70g 및 인산칼륨 20g에 대해, 희토류 산화물의 몰비로 Y 및 Eu 몰비와 동일하고 4.5㎛의 입자크기 d_{50}을 지닌 $(Y, Eu)_2O_2S$ 씨드를 혼합비가 5%인 경우는 10g, 혼합비가 10%인 경우는 20g을 순차 첨가량으로 변화시켜 가한다. 그 혼합물을 완전히 혼합하고, 이어서 알루미나 도가니에 넣어 1,150℃로 2시간 소성한다. 그 소성 생성물을 물로 반복해서 세척하고, 그 잔류 알칼리는 질산으로 중화시킨다. 반응 생성물을 볼밀로 분산처리한 후에, 탈수, 여과하고, 이어서 120℃로 13시간 건조하고, 다음 250 메쉬의 나일론 메쉬로 체질하여 각각의 혼합비와 대응하는 Y_2O_2S : Eu 적색 발산 형광체를 수득한다.

상기 합성 조건하에서, 씨드의 혼합비를 5% ~ 80%로 변화시켜 수득한 형광체에 대해서, 입자 크기 분포에 대한 그 영향을 측정한다. 제2도의 입자 크기 분포는 $\sigma\log(L) = \log(d_{84.1}/d_{50})$ 및 $\sigma\log(S) = -\log(d_{15.8}/d_{50})$을 종축으로 하고 씨드의 혼합비를 변화시켰을때, 입자크기 분포를 나타낸다. $\sigma\log(L)$은 거대입자 함유의 정도를 나타낸다. 그 값이 크면 클수록 그 함유률도 높다. $\sigma\log(S)$는 미세입자의 함유 정도를 나타낸다. 그 값이 크면 클수록, 그 함량율도 크다.

제1도에서 명시되어 있듯이, 4.5㎛의 입자크기인 씨드가 첨가되었을 경우, 씨드의 혼합비로 인해 입자크기가 변함을 알 수 있다. 특히, 5 중량%의 혼합비로 수득한 형광체의 중간 입자 크기 d_{50}은 11.4㎛의 최고값을 보이고, 혼합비가 더욱 증가하는 경우, 그 값이 감소하고, 혼합비가 60 중량%에서 8㎛의 최저값을 보인다.

또한, 제2도에서, 씨드의 첨가로 $\sigma\log(L)$의 값이 적어지고 거대입자의 함유률이 감소함을 명백히 알 수 있다. 특히, 5 ~ 30 중량%의 범위내에서 그 경향이 현저하다. 또한, $\sigma\log(S)$는 필수적으로 $\sigma\log(L)$과 동일한 경향을 지닌다.

이 실시예에서, Y의 일부가 Gd 10 몰%로 대치되면, 그 효과는 동일하고, Sm 1,000 ppm이 첨가된 경우는 아무런 변화가 관찰되지 않는다.

[실시예 2]

Y_2O_3 226g 및 Eu_2O_3 13.7g을 질산에 용해시키고 순수한 물로 희석하여 1.8ℓ로 만들고, 이어서 70℃로 가열한다. 옥살산 565g을 1ℓ의 순수한 물에 용해한 70℃ 용액을 미리 제조한 용액에 첨가하여 Y 및 Eu의 옥살산염을 공침전시킨다. 물로 여러번 세척한 다음, 900℃로 1시간 가열하여 산화물을 생성시킨다. 수득한 $(Y, Eu)_2O_3$ 160g, 유황 70g, 탄산나트륨 70g, 인산칼륨 20g에, 희토류 산화물의 몰비로 Y 및 Eu와 동일 몰비이며 4.5㎛의 입자크기 d_{50}을 지닌 $(Y, Eu)_2O_2S$ 40g을 첨가한다. 그 혼합물을 완전히 혼합하고, 이어서 알루미나 도가니에 넣어 1,150℃로 2시간 소성한다. 그 소성 생성물을 물로 반복해서 세척하고, 그 잔류 알칼리는 질산으로 중화시킨다. 그 반응 생성물을 볼밀로 분산처리하고, 탈수, 여과한 다음, 120℃로 13시간 건조하며, 이어서 250 메쉬의 나일론 메쉬로 체질하여 Y_2O_2S : Eu 적색 발산 형광체를 수득한다.

비교할 목적으로 비교예 1에서는, 상기 언급한 반응 조건하에서 씨드를 사용하지 않고 형광체를 제조하고, 비교예 2에서는 씨드를 사용하지 않고 소성온도를 1,250℃의 고온으로 변화시켜 대형 입자를 제조한다.

수득한 형광체의 분말특성 및 도포성은 표 1에 나타난다. 이 표에서, 수중침강 용적은 30ml 침강관에 형광체 5g 및 순수한 물 30ml를 넣고 충분히 흔들고 정치 1시간 후에 그 침강 용적을 측정한다. 도포성의 충진성은 형광필름(점, 줄무늬)을 구성하는 형광체 입자의 충진정도를 나타내고, ○는 우수한 충진성을 지닌 것을 표시하고, X는 필요한 충진성을 지니지 못한 것을 표시한다. 혼색은 청색 화상 요소(점, 줄무늬) 상에 부착한 적색 - 발광 형광체 입자의 정도를 표기하여 청색의 색순수도에 대한 영향을 표시한다. ○는 색순수도에 대한 영향이 실질적으로 관찰되지 않음을 표시하고, X는 그 영향이 매우 큼을 나타낸다. 실시예 2의 형광체가 입자 크기 d_{50}의 8㎛로 상당히 크게 성장해도 $\sigma\log(S)$ 및 $\sigma\log(L)$은 작아서 입자 크기 분포가 좁다는 것을 발견하였다. 또한, 수중 침강 용적이 적고, 분산성이 양호하며 충진성 및 색상 교차 오염이 우수하다는 것을 발견하였다.

비교예 2의 형광체는 실시예 2의 제조 조건하에서 씨드를 사용하지 않은 방법으로 수득하며, 그 입자크기 d_{50}는 4.9㎛ 만큼 작다. 반면, 소성온도가 상승한 비교예 1에서, 수득한 형광체가 실시예 2와 밀접한 8.0㎛의 입자크기 d_{50}을 갖지만, 기타 분말특성 및 도포성은 비교예 2의 경우와 유사하게, 실시예 2와 비교해서 현저히 떨어진다.

본 실시예에서, Y의 일부가 Sc 20 몰%로 대치되었을 경우, 그 효과는 거의 동일하다.

[실시예 3]

Gd_2O_3 160g 및 Tb_4O_7 2.8g에 유황 60g, 탄산나트륨 60g 및 인산칼륨 10g을 첨가하고, 희토류 산화물의 몰비로 Gd 및 Tb 몰비와 동일한 4.5㎛의 입자크기 d_{50}을 갖는 $(Gd, Tb)_2O_2S$ 40g을 더 첨가한다. 그 혼합물을 완전히 혼합하고, 알루미나 도가니에 넣은 후, 1,150℃로 2시간 소성한다. 그 소성 생성물을 물로 반복 세척하고 그 잔류 알칼리를 질산으로 중화시킨다. 반응 생성물을 볼밀로 분산 처리하고, 탈수, 여과한 다음, 120℃로 13시간 건조하고, 이어서 250 메쉬의 나일론 메쉬로 체질하여 Gd_2O_2S : Tb 녹색 - 방사형광체를 수득한다.

비교할 목적으로, 비교예 4에서는 상기 언급한 제조 조건하에서 씨드를 사용하지 않은 방법으로 형광체를 제조하고, 비교예 3에서는 씨드를 사용하지 않고 소성온도를 1,200℃로 변화시켜 제조한다.

수득한 형광체의 분말특성 및 도포성은 표 2에 도시된다. 비교예 3 및 4와 비교해서, 비교예 3의 형광체는 표에 도시된 바와 같은 비교예 4의 분말특성 및 도포성이 보다 우수하다.

상기에서, 전형적인 예로 모체원소(Ln)로 Y, Gd 또는 Sc가 사용되는 경우 및 활성원소 (Ln')로 Eu, Tb 또는 Sm이 사용되는 경우가 예시될 수 있다. 그러나, 본 발명에 의하면, 기타 모체 원소로 La 또는 Lu가 사용되는 경우, 상기 원소를 포함하는 고체 용액이 사용되는 경우, 기타 활성 원소(Ln')로 Pr, Dy 또는 Tm이 사용된 경우, 더 나아가 상기 원소를 포함하는 둘 이상의 원소로 공활성되는 경우에도, 또한 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 기술을 사용하여, 기존의 방법에서 얻을 수 없었던 대형 입자 크기의 형광체를 수득할 수 있는데, 즉 10㎛의 씨드를 사용하여 20㎛의 형광체를 수득할 수 있으므로 본 발명은 그히 유용하다.

[표 1]

	분말특성				도포성	
	입자크기 d_{50} μm	σlog (L)	σlog (S)	수중침강용적 (ml)	충진성	흔색
실시예 1	8.2	0.26	0.30	1.9	○	○
비교예 1	8.0	0.44	0.47	2.6	×	×
비교예 2	4.9	0.40	0.43	3.0	○	×

[표 2]

	분말특성				도포성	
	입자크기 d_{50} μm	σlog (L)	σlog (S)	수중침강용적 (ml)	충진성	흔색
실시예 3	8.4	0.24	0.29	1.5	○	○
비교예 3	8.1	0.41	0.45	1.8	×	×
비교예 4	5.4	0.40	0.42	2.3	○	×

(57) 청구의 범위

청구항 1

희토류 산화물, 고온에서 용이하게 희토류 산화물로 될 수 있는 희토류 화합물 또는 이들 모두, 황화제 및 융제를 함유하는 혼합물을 소성하여 희토류 산황화물 형광체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 혼합물에 희토류 산화물 및 희토류 산황화물 씨드 총량에 대해 희토류 산황화물 씨드를 1 ~ 60 중량%의 양으로 첨가하여 소성함을 특징으로 하는 희토류 산황화물 형광체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 희토류 산화물로 Ln_2O_3 및 Ln'_2O_3 또는 그의 혼합 결정, 또는 고온에서 용이하게 희토류 산화물로 되는 희토류 화합물을 사용하고, 희토류 산황화물 씨드로 Ln_2O_2S : Ln', Ln_2O_2S 또는 Ln_2O_2S : Ln' 및 Ln_2O_2S를 사용하여, Ln이 Gd, Y, Sc, Lu 및 La 중의 적어도 한 원소이고, Ln'는 Eu, Tb, Sm, Pr, Dy 및 Tm 중의 적어도 한 원소인 일반식 Ln_2O_2S : Ln'로 나타내는 희토류 산황화물 형광체를 제조함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 희토류 산황화물 씨드를 3 ~ 30중량%의 양으로 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 희토류 산황화물 씨드의 입자크기가 희토류 산황화물 형광체의 중간 입자크기의 10 ~

80% 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

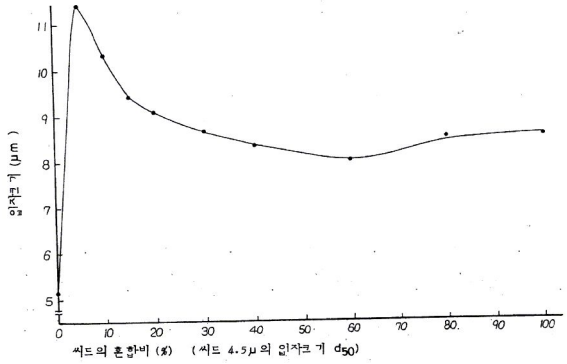
제1항에 있어서, 희토류 산황화물 씨드의 대부분의 입자크기가 희토류 산황화물 형광체의 중간 입자크기의 10 ~ 70% 범위내임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 희토류 산황화물 씨드는, Ln이 이트륨, 가돌리늄 또는 이트륨 및 가돌리늄이고 Ln'는 유로퓸 또는 테르븀 중 적어도 하나를 포함하는 원소인 Ln_2O_2S : Ln' 임을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1



도면2

