(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월16일
(11) 등록번호 10-1342336
(24) 등록일자 2013년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/81 (2006.01) *C01B 25/45* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7011447
(22) 출원일자(국제) 2009년11월18일
심사청구일자 2011년05월19일
(85) 번역문제출일자 2011년05월19일
(65) 공개번호 10-2011-0079728
(43) 공개일자 2011년07월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/065391
(87) 국제공개번호 WO 2010/057921
국제공개일자 2010년05월27일
(30) 우선권주장
08/06503 2008년11월20일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
US19723634282 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
로디아 오퍼레이션스
프랑스 93306 오버빌리어스 뤼 데 라 하이에 코크 40
(72) 발명자
뷔제뜨, 발레리
프랑스 에프-75015 파리 뤼 뒤 제네랄 에띠엔느 5
르-메르시에, 띠에리
프랑스 에프-93110 로즈니-수-부아 뤼 뒤 랭 12
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 정두한

(54) 발명의 명칭 **란탄을 임의로 함유하는 세륨 및/또는 테르븀 포스페이트, 상기 포스페이트로부터 생성된 인광체 및 그의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 랍도판 유형 또는 혼합된 랍도판/모나자이트 유형의 결정질 구조를 가지며, 칼륨 함량이 최대 7000 ppm인, 희토류 금속(Ln)이 세륨 및 테르븀으로부터 선택된 적어도 하나의 희토류 금속, 또는 상기 두 가지 희토류 금속 중 적어도 하나와 란탄의 조합을 나타내는 희토류 금속(Ln) 포스페이트에 관한 것이다. 상기 포스페이트는 희토류 클로라이드를 2 미만의 일정한 pH에서 침전시키고 500℃ 미만의 온도에서 하소시킨 후에 고온수에 재분산시킴으로써 수득된다. 또한, 본 발명은 상기 포스페이트를 1000℃ 이상의 온도에서 하소시킴으로써 수득되는 인광체에 관한 것이다.

(72) 발명자

베르나르, 조엘

프랑스 에프-01600 마씨유 슈멩 데 콩브 470

오리쎄르그, 프랑크

프랑스 에프-95100 아르장떼유 불르바르 제네랄 르끌레르 17 레지덩스 브르딴뉴 4

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

1) 희토류 금속(Ln) 클로라이드를 함유하는 제1 용액을 포스페이트 이온을 함유하고 2 미만의 초기 pH를 갖는 제2 용액내로 연속적으로 도입하는 단계;

2) 상기 제1 용액을 제2 용액내로 도입하는 동안에, 생성된 매체의 pH를 2 미만의 일정한 값으로 조절함으로써 침전을 얻고, 여기서 단계 1)에 대해 상기 제2 용액을 2 미만의 pH로 만드는 것 또는 단계 2)에 대해 pH를 조절하는 것 또는 이 두가지 모두를 적어도 부분적으로 수산화칼륨을 사용하여 수행하는 단계;

3) 생성된 침전을 회수하는 단계;

4) 수득된 생성물을 물에 재분산시킨 후에 액상 매체로부터 분리시키며, 재분산이 대기압하에서는 30℃ 내지 90℃의 물 온도에서 또는 오토클레이브에서의 압력 하에서는 100℃ 내지 200℃의 물 온도에서 수행되는 것인 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

랍도판 유형 또는 혼합된 랍도판/모나자이트 유형의 결정질 구조를 가지며, 칼륨을 함유하고, 칼륨 함량이 300 ppm 내지 7000 ppm이며,

희토류 금속(Ln)이 세륨 및 테르븀으로부터 선택된 적어도 하나의 희토류 금속, 또는 상기 두 가지 희토류 금속 중 적어도 하나와 란탄의 조합을 나타내는 것인 희토류 금속(Ln) 포스페이트를 제조하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 칼륨 함량이 최대 6000 ppm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 칼륨 함량이 최대 5000 ppm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 단계 3)에서 회수된 침전물을 400℃ 내지 650℃의 온도에서 하소시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 란탄을 임의로 함유하는 세륨 및/또는 테르븀의 포스페이트, 상기 포스페이트로부터 생성된 인광체, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 란탄, 테르븀 및 세륨의 혼합 포스페이트 및 란탄과 테르븀의 혼합 포스페이트(이하 포괄적으로 LAP로 언급함)는 발광 특성으로 잘 알려져 있다. 예를 들어서, 상기 혼합 포스페이트가 세륨과 테르븀을 함유할 경우, 이것은 가시선 범위의 파장보다 낮은 파장을 갖는 특정의 고에너지 방사선(조명 또는 디스플레이 시스템용 UV 또는 VUV 방사선)에 의해 조사될 때 밝은 녹색광을 방출한다. 이러한 특성을 이용한 인광체가 통상적으로 공업적인 규모로, 예컨대 삼파장 형광등, 액정 디스플레이용 역광조명 시스템 또는 플라즈마 시스템에 사용된다.

[0003] LAP를 제조하는 몇가지 방법이 알려져 있다. 이 방법들은 두 가지 유형으로 존재한다. 첫번째 유형은 "건식" 방법으로서, 이 방법에서는 산화물의 혼합물 또는 혼합 산화물의 포스페이트화 반응을 디암모늄 포스페이트의 존재하에서 수행한다. 이 방법들은 비교적 길고 복잡할 수 있으며, 특히 얻어지는 생성물의 크기와 화학적 균일성 조절에 대한 문제점이 있다. 다른 유형의 방법은 통틀어서 "습식 방법"으로 명명되며, 이 방법에서는 액상 매체중에서 희토류 금속의 혼합 포스페이트 또는 희토류 금속의 포스페이트의 혼합물의 합성을 수행한다.

[0004] 이러한 여러 가지 합성 방법들에 의하면, 발광 용도에 사용하기 위해서, 고온, 약 1100℃에서 환원성 대기하에, 일반적으로 융제(fluxing agent) 또는 플럭스의 존재하에서 열처리를 필요로 하는 혼합 포스페이트가 생성된다. 그 이유는, 혼합 포스페이트가 가능한 최대로 효과적인 인광체가 되기 위해서, 테르븀 및 임의로 세륨이 가능한

한 3+ 산화 상태로 존재할 필요가 있기 때문이다.

[0005] 전술한 바와 같은 건식 및 습식 방법들은 조절되지 않은, 특히 불충분하게 좁은 입자 크기의 인광체를 생성한다는 단점이 있으며, 이와 같은 인광체는 환원성 대기하에 플럭스를 사용해서 고온 열활성화 처리할 필요가 있다는 점이 더 강조되므로 일반적으로 입자 크기 면에서 추가의 교란을 야기하고, 따라서 크기가 균일하지 않을 뿐만 아니라 특히 플럭스의 사용과 연루된 다소량의 불순물들도 함유할 수 있는 인광체 입자를 생성하므로, 결국 불충분한 발광 성능을 나타낸다.

[0006] 특허 출원 EP 0581621호에는 좁은 입자 크기 분포를 갖는 LAP의 입자 크기를 개선함으로써 특히 고성능 인광체를 생성할 수 있도록 하는 방법이 제안되어 있다. 상기 방법은 더욱 구체적으로 희토류 금속염으로서 질산염을 사용하며 염기로서 수성 암모니아를 사용할 것을 권장하므로, 질소함유 생성물을 방출한다는 단점을 갖는다. 결과적으로, 상기 방법은 실제로 고성능 생성물을 생성하지만, 그 방법을 이와 같은 질소함유 생성물의 방출을 금지 또는 제한하는 점차로 더욱 엄격해지는 생태학적 법령에 부합하도록 할 경우 그 실시양태가 더욱 복잡해질 수 있다.

[0007] 특히 수성 암모니아 이외의 강염기, 예를 들면 알칼리 금속 수산화물을 무방하게 사용할 수 있지만, 이러한 수산화물은 LAP내의 알칼리의 존재를 유발하며, 그 존재는 인광체를 사용하는 동안, 특히 수은 증기 램프에서, 그 발광 성능을 저하시킬 수 있는 것으로 생각된다.

[0008] 그러므로, 현재 질산염 또는 수성 암모니아를 거의 또는 전혀 사용하지 않거나 심지어는 인광체를 제조하는 동안에 플럭스의 사용이 불필요하고, 이것이 얻어지는 생성물의 발광 특성에는 나쁜 영향을 전혀 미치지 않는 제조 방법에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 주제는 이러한 생성물을 전혀 방출하지 않는 LAP의 제조 방법을 개발하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 주제는 이러한 제조 방법에도 불구하고 현재 알려진 인광체와 동일한 특성을 갖거나 심지어 보다 탁월한 특성을 갖는 인광체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 이러한 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 첫째로 랍도판(rhabdophane) 유형 또는 혼합된 랍도판/모나자이트(monazite) 유형의 결정질 구조를 가지며, 칼륨을 함유하고, 칼륨 함량이 최대 7000 ppm인 것을 특징으로 하는, 희토류 금속(Ln)이 세륨 및 테르븀으로부터 선택된 적어도 하나의 희토류 금속, 또는 상기 두 가지 희토류 금속 중 적어도 하나와 란탄의 조합을 나타내는 희토류 금속(Ln) 포스페이트를 제공한다.

[0012] 또 다른 측면에 따라서, 본 발명은 모나자이트 유형의 결정질 구조를 가지며, 칼륨을 함유하고, 칼륨 함량이 최대 350 ppm인 것을 특징으로 하는 희토류 금속(Ln) 포스페이트(여기서, Ln은 상기 정의한 바와 같은 의미를 가짐)를 기재로 하는 인광체에 관한 것이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 인광체는, 알칼리 금속인 칼륨의 존재에도 불구하고, 우수한 발광 특성과 우수한 수명을 갖는다. 본 발명의 인광체는 기존의 제품들보다 더 우수한 수율을 나타낼 수도 있다.

[0014] 또한, 인광체의 전구체인 본 발명의 포스페이트는, 동일한 하소 조건하에서 종래 기술의 전구체에 의해 얻어지는 인광체에 비해 개선된 특성을 갖는 인광체를 생성하기 때문에, 유리한 특성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 다른 특징, 세부 사항 및 장점은 이하의 상세한 설명을 통해 명확하게 파악할 수 있을 것이며, 이하의 구체적인 실시예는 예시적인 것일 뿐 본 발명의 보호범위를 제한하는 것은 결코 아니다.

[0016] 또한, 이하 명세서에서, 특별한 언급이 없는 한 주어진 모든 수치 범위 또는 한계에서 극한에 있는 값들이 모두 포함되므로, 정의된 값들의 범위 또는 한계는 하한치보다 크거나 같고 및/또는 상한치보다 작거나 같은 임의의 값들을 모두 포함하는 것이다.

[0017] 이하에서, "희토류 금속"이란 용어는 이트륨 및 원자 번호가 57 내지 71(57과 71 포함)인 주기율표 원소들로 이루어진 부류의 원소들을 의미한다.

[0018] 이하에서 포스페이트 및 인광체에 대하여 명세서에 언급된 칼륨 함량에 관하여, 최소값과 최대값이 제시됨을 알아야 한다. 본 발명은 이러한 최소값들중 어느 하나와 최대값들중 어느 하나로 정해지는 칼륨 함량의 임의의 범위를 망라한다는 것을 알아야 한다.

[0019] 또한, 본 명세서에서 칼륨 함량은 두 가지 기법에 따라 측정된 것임을 밝혀둔다. 첫번째 기법은 X선 형광 기법으로서, 약 100 ppm 이상인 칼륨 함량을 측정할 수 있는 기법이다. 더욱 구체적으로 이 기법은 포스페이트 또는 전구체 또는 칼륨 함량이 최고인 인광체에 사용될 것이다. 두번째 기법은 ICP(유도 결합 플라즈마)-AES(원자 방출 분광분석) 또는 ICP-OES(광학 방출 분광분석) 기법이다. 더욱 구체적으로 이 기법은 칼륨 함량이 최저인 전구체 또는 인광체, 특히 약 100 ppm 미만인 칼륨 함량에 대해 사용될 것이다.

[0020] 이상에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명은 2가지 유형의 생성물, 즉, 포스페이트(이하에서 전구체로도 언급함) 및 이 전구체로부터 얻어지는 인광체에 관한 것이다. 인광체 자체가 그것을 직접 소정의 용도에 사용 가능하게 할 정도로 충분한 발광 특성을 갖는다. 전구체는 발광 특성을 갖지 않거나, 임의로 위와 동일한 용도에 사용하기에는 너무 약한 발광 특성을 갖는다.

[0021] 이러한 두 가지 유형의 생성물을 이하에 더욱 상세하게 설명하고자 한다.

[0022] 포스페이트 또는 전구체

[0023] 본 발명의 포스페이트는 실질적으로, 그리고 바람직하게는 화학식 $LnPO_4$ (여기서, Ln은 상기 정의한 바와 같음)로 표시되는 오르토포스페이트만으로 이루어지지만, 실제로 다른 잔류하는 포스페이트화된 실체의 존재도 가능하다.

[0024] 본 발명의 포스페이트는 상기 두 가지 희토류 금속중 적어도 하나와 란탄의 포스페이트일 수도 있으며, 더욱 구체적으로 란탄, 세륨 및 테르븀의 포스페이트일 수 있다.

[0025] 이러한 다양한 희토류 금속들 각각의 분율은 넓은 한계내에서 변화할 수 있으며, 더욱 구체적으로 이하에 주어진 값들의 범위내에서 변화할 수 있다. 따라서, 본 발명의 포스페이트는 실질적으로 하기 화학식 1에 해당할 수 있는 생성물을 포함한다:

[0026] [화학식 1]

[0027] $La_xCe_yTb_zPO_4$

[0028] 상기 식에서, 합 x+y+z는 1과 같고, y와 z중 적어도 하나는 0이 아니다.

[0029] 상기 화학식 1에서, x는 더욱 구체적으로 0.2 내지 0.98, 보다 더 구체적으로는 0.4 내지 0.95일 수 있다.

[0030] 전술한 바와 같은 다른 잔류하는 포스페이트화된 실체의 존재로 인하여 Ln(희토류 금속 전체)/PO_4 몰비율이 포스페이트 전체에 대하여 1 미만이 될 수 있다.

[0031] 화학식 1에서 x와 y중 적어도 하나가 0이 아닐 경우, 바람직하게는 z가 0.5 이하이고 z는 0.05 내지 0.2, 더욱 구체적으로 0.1 내지 0.2일 수 있다.

[0032] y와 z가 둘다 0이 아닐 경우, x는 0.2 내지 0.7, 더욱 구체적으로 0.3 내지 0.6일 수 있다.

[0033] z가 0일 경우에, y는 더욱 구체적으로 0.02 내지 0.5, 더욱 구체적으로 0.05 내지 0.25일 수 있다.

[0034] y가 0일 경우에, z는 더욱 구체적으로 0.05 내지 0.6, 보다 더 구체적으로는 0.08 내지 0.3일 수 있다.

[0035] x가 0일 경우에, z는 더욱 구체적으로 0.1 내지 0.4일 수 있다.

[0036] 예를 들어서, 본 발명의 포스페이트로서 다음과 같은 보다 구체적인 조성물을 들 수 있다:

[0037] $La_{0.44}Ce_{0.43}Tb_{0.13}PO_4$

[0038] $La_{0.57}Ce_{0.29}Tb_{0.14}PO_4$

[0039] $La_{0.94}Ce_{0.06}PO_4$

[0040] $Ce_{0.67}Tb_{0.33}PO_4$

[0041] 본 발명의 포스페이트는 일반적으로 특히 발광 특성의 촉진제 역할 또는 원소 세륨 및 테르븀의 산화도의 안정화제 역할을 하는 다른 원소들을 포함할 수 있다. 이러한 원소들의 예로서는, 더욱 구체적으로 붕소 및 다른 희토류 금속, 예컨대 스칸듐, 이트륨, 루테슘 및 가돌리늄을 들 수 있다. 란탄이 존재할 경우, 전술한 바와 같은 희토류 금속들은 더욱 구체적으로 이 원소에 대한 대체물로서 존재할 수 있다. 상기 촉진제 또는 안정화제 원소는, 붕소의 경우에, 일반적으로 본 발명의 포스페이트의 총 질량에 대하여 최대 1 질량%의 원소의 양으로 존재하고, 전술한 바와 같은 다른 원소들의 경우에는 일반적으로 최대 30%의 양으로 존재한다.

[0042] 또한, 본 발명의 포스페이트는 그 입자 크기를 특징으로 한다.

[0043] 실제로, 본 발명의 포스페이트는 일반적으로 평균 크기가 1 ㎛ 내지 15 ㎛, 더욱 구체적으로 2 ㎛ 내지 6 ㎛인 입자들로 이루어진다.

[0044] 언급된 평균 직경은 입자 집합의 직경들의 부피 평균이다.

[0045] 여기에 주어지고 이하에 기재된 입자 크기 값들은 수중에 분산된 입자들의 샘플에 대하여 초음파(130 W)에 의해 1분 30초 동안 말번(Malvern) 레이저 입자 크기 분석기에 의하여 측정한 것이다.

[0046] 또한, 입자들은 낮은 분산 지수, 일반적으로 최대 0.5, 바람직하게는 최대 0.4의 분산 지수를 갖는 것이 바람직하다.

[0047] 입자들의 집합의 "분산 지수"는 본 명세서에서 이하에 정의하는 바와 같은 비율 I를 의미하는 것이다:

[0048] $I = (Ø_{84} - Ø_{16}) / (2 \times Ø_{50})$

[0049] 상기 식에서, $Ø_{84}$는 입자들의 84%가 $Ø_{84}$보다 작은 직경을 갖는 경우의 입자들의 직경이고;

[0050] $Ø_{16}$는 입자들의 16%가 $Ø_{16}$보다 작은 직경을 갖는 경우의 입자들의 직경이며;

[0051] $Ø_{50}$은 입자들의 50%가 $Ø_{50}$보다 작은 직경을 갖는 경우의 입자들의 평균 직경이다.

[0052] 여기에 주어진 전구체의 입자들에 대한 분산 지수의 정의는 이하에서 인광체에도 적용된다.

[0053] 본 발명의 포스페이트의 중요한 특징은 칼륨의 존재이다. 칼륨은 포스페이트의 다른 성분들과의 단순한 혼합물로서 존재하는 것이 아니라, 포스페이트의 하나 이상의 구성 화학 원소에 화학적으로 결합된 것으로 생각될 수 있다. 이러한 결합의 화학적 속성은 순수한 물을 사용해서 대기압하에 간단히 세척하는 것으로는 포스페이트에 존재하는 칼륨을 제거할 수 없다는 사실에 의해 입증될 수 있다.

[0054] 본 발명에 의한 포스페이트의 칼륨 함량은 최대 7000 ppm, 더욱 구체적으로는 최대 6000 ppm, 보다 더 구체적으로는 최대 5000 ppm이다. 여기서, 그리고 본 명세서 전반에서, 이 함량은 포스페이트의 총 질량에 대한 칼륨 원소의 질량으로 표시된다.

[0055] 최소 칼륨 함량은 중요한 것은 아니다. 최소 칼륨 함량은 칼륨 함량을 측정하는데 사용된 분석 기법에 의해 검출할 수 있는 최소값에 해당한다. 그러나, 이 최소 함량은 일반적으로 300 ppm 이상, 더욱 구체적으로 1200 ppm 이상이다.

[0056] 본 발명의 한 구체적인 실시양태에 의하면, 포스페이트는 알칼리 금속 원소로서 칼륨만을 함유한다.

[0057] 본 발명의 포스페이트는 두 가지 유형의 결정질 구조를 가질 수 있다. 이러한 결정질 구조는 X선 회절(XRD) 기법에 의해서 입증될 수 있다.

[0058] 따라서, 본 발명의 포스페이트는 랍도판 유형의 구조를 가질 수 있으며, 이 경우에, 본 발명의 포스페이트는 순수한 상이다. 즉, XRD 다이아그램은 단 하나의 랍도판 상을 드러낸다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 포스페이트는 순수한 상이 아닐 수도 있으며, 이 경우에 생성물의 XRD 다이아그램은 매우 극소한 잔류 상들의 존재를 나타낸다.

[0059] 또한, 본 발명의 포스페이트는 혼합된 랍도판/모나자이트 유형의 구조를 가질 수 있다.

[0060] 랍도판 구조는 그 제조 말기에 열처리를 거치지 않았거나, 일반적으로 500℃를 넘지 않는 온도, 구체적으로 400℃ 내지 500℃의 온도에서 열처리를 거친 포스페이트에 해당한다. 혼합된 랍도판/모나자이트 유형은 500℃를 초과하고 대략 650℃ 미만의 온도에까지 이르는 범위일 수 있는 온도에서 열처리를 거친 포스페이트에 해당한다.

[0061] 본 발명의 포스페이트는 그 자체가 평면 (012)에서 측정한 크기가 25 nm 이상, 더욱 구체적으로 30 nm 이상인 미소결정들의 응집체로 이루어지는 입자들로 구성된다. 또한, 상기 크기는 전구체를 제조하는 동안에 전구체가 경험하는 하소 온도에 따라서 달라진다.

[0062] 여기서, 그리고 이하에서 XRD에 의해 측정된 값은 결정학적 평면 (012)에 대응하는 주요 회절선의 폭으로부터 계산된 동조성 영역의 크기에 해당한다. 문헌 [Theorie et technique de la radiocristallographie (Radiocrystallography theory and technique), A. Guinier, Dunod, Paris, 1956]에 설명된 바와 같은 쉐러 (Scherrer) 모델을 측정에 사용한다.

[0063] 미소결정 크기에 관하여 앞에서 설명한 내용은 랍도판 구조의 포스페이트의 경우에 필수적으로 적용되는 것임을 알아야 하는데, 그 이유는 XRD 기법에 의한 상기 크기의 측정이 혼합된 랍도판/모나자이트 유형의 구조인 경우에는 훨씬 더 어려워지기 때문이다.

[0064] 상기 미소결정 크기는 동일한 온도에서 열처리 이후에 얻어지는 종래 기술의 포스페이트의 미소결정 크기보다 더 크고 동일한 입자 크기를 가질 수도 있으며, 생성물의 보다 우수한 결정화 양상을 반영한다.

[0065] 열처리를 거치지 않은 포스페이트는 일반적으로 수화되지만; 예를 들어 60 내지 100℃의 온도에서 수행되는 간단한 건조만으로도 잔류하는 물의 대부분을 제거하는데, 그리고 실질적으로 무수 상태인 희토류 금속 포스페이트를 제조하는데 충분하고, 남아있는 소량의 물은, 그 부분에서, 대략 400℃를 초과하는 더 높은 온도에서 수행되는 하소에 의해서 제거된다.

[0066] 이하에서는 본 발명에 의한 인광체에 대하여 설명하고자 한다.

[0067] 인광체

[0068] 본 발명의 인광체는 앞에서 설명한 포스페이트 또는 전구체와 공통된 특성을 갖는다.

[0069] 따라서, 본 발명의 인광체는 상기 포스페이트 또는 전구체와 동일한 입자 크기 특성, 즉, 1 내지 15 ㎛의 평균 입자 크기와 최대 0.5의 분산 지수를 갖는다. 전구체에 대한 입자 크기에 관하여 앞에서 설명한 모든 내용이 여기에도 동일하게 적용된다.

[0070] 또한, 본 발명의 인광체는 위와 동일한 화학식의 오르토포스페이트 형태에서, 전구체와 실질적으로 동일한 조성을 갖는다. 앞에서 설명한 바와 같은 란탄, 세륨 및 테르븀의 상대적인 분율이 여기에도 적용된다. 마찬가지로, 본 발명의 인광체는 앞에서 포스페이트에 대하여 언급한 촉진제 또는 안정화제를 제시한 분율로 포함할 수 있다.

[0071] 본 발명의 인광체는 모나자이트 유형의 결정질 구조를 갖는다. 인에 관하여, 상기 결정화된 구조를 X선 회절 (XRD)에 의해서도 입증할 수 있다. 한 바람직한 실시양태에 의하면, 본 발명의 인광체는 순수한 상이다. 즉, XRD 다이아그램은 단 하나의 유일한 모나자이트 상을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 인광체는 순수한 상이 아닐 수도 있으며, 이 경우에 생성물의 XRD 다이아그램은 극소한 잔류 상들의 존재를 보여준다.

[0072] 본 발명의 인광체는 칼륨을 최대 350 ppm의 양으로 함유한다. 여기서도 이 함량은 인광체의 총 질량에 대한 칼륨 원소의 질량으로서 표시된다.

[0073] 최소 칼륨 함량이 중요한 것은 아니다. 여기서도, 포스페이트의 경우와 같이, 최소 칼륨 함량은 칼륨 함량을 측정하는데 사용된 분석 기법에 의해 검출할 수 있는 최소값에 해당할 수 있다. 그러나, 상기 최소 함량은 일반적으로 10 ppm 이상, 더욱 구체적으로 50 ppm 이상이다. 상기 칼륨 함량은 더욱 구체적으로 100 ppm 이상의 값 내지 최대 350 ppm의 값의 범위, 또는 200 ppm 초과의 값 내지 350 ppm의 값의 범위일 수 있다.

[0074] 본 발명의 인광체는 평면 (012)에서 측정한 가간섭성 길이(coherence length)가 250 nm 이상인 입자들로 이루어진다. 이 길이는 전구체의 경우와 동일한 기법에 의해 측정한 것으로서, 열처리 온도 또는 인광체를 제조하는 동안에 인광체가 경험하는 하소 온도에 따라 달라질 수 있다. 상기 가간섭성 길이는 280 nm 이상, 더욱 구체적으로 330 nm 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로 280 nm 내지 300 nm일 수 있다.

[0075] 전구체의 경우와 같이, 상기 가간섭성 길이가 동일한 온도에서 열처리한 후에 얻어지며 동일한 입자 크기를 갖는 종래 기술의 인광체의 가간섭성 길이보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 여기서도 역시, 이와 같은 가간섭성 길이는 생성물의 보다 우수한 결정화 양상을 반영하며, 이는 특히 발광 수율면에서 생성물의 발광 특성에 유리한 것이다.

[0076] 본 발명의 인광체를 구성하는 입자들은 실질적으로 구형의 형태를 가질 수 있다. 입자들은 조밀하다.

[0077] 이하에서는 본 발명의 전구체 및 인광체의 제조 방법을 설명하고자 한다.

[0078] 포스페이트 또는 전구체의 제조 방법

[0079] 전구체의 제조 방법은 다음과 같은 단계들을 포함하는 것을 특징으로 한다:

[0080] - 희토류 금속(Ln) 클로라이드를 함유하는 제1 용액을 포스페이트 이온을 함유하고 2 미만의 초기 pH를 갖는 제2 용액내로 연속적으로 도입하는 단계;

[0081] - 상기 제1 용액을 제2 용액내로 도입하는 동안에, 생성된 매체의 pH를 2 미만의 일정한 값으로 조절함으로써 침전을 얻고, 여기서 제1 단계에 대해 상기 제2 용액을 2 미만의 pH로 만드는 것 또는 제2 단계에 대해 pH를 조절하는 것 또는 이 두가지 모두를 적어도 부분적으로 수산화칼륨을 사용하여 수행하는 단계;

[0082] - 생성된 침전을 회수하고, 임의로 약 650℃ 미만의 온도에서 하소시키는 단계;

[0083] - 수득된 생성물을 고온수에 재분산시킨 후에 액상 매체로부터 분리시키는 단계.

[0084] 상기 방법의 여러 단계들에 대해서는 이하에 상세히 설명할 것이다.

[0085] 본 발명에 의하면, 조절된 pH에서 희토류 금속(Ln) 포스페이트의 직접 침전은, 1종 이상의 희토류 금속(Ln)의 클로라이드를 함유하는 제1 용액을 포스페이트 이온을 함유하는 제2 용액과 반응시킴으로써 수행하며, 이 때 상기 희토류 원소들은 목적하는 조성의 생성물을 얻는데 필요한 분율로 존재한다.

[0086] 본 발명의 방법의 첫번째 중요한 특징에 의하면, 반응물들을 도입하는 한정된 순서를 고수해야 하며, 더욱 구체적으로 희토류 금속(들)의 클로라이드의 용액을 서서히 그리고 연속적으로 포스페이트 이온을 함유하는 용액내로 도입해야 한다.

[0087] 본 발명에 의한 방법의 두번째 중요한 특징에 의하면, 포스페이트 이온을 함유하는 용액의 초기 pH는 2 미만, 바람직하게는 1 내지 2이어야 한다.

[0088] 세번째 특징에 의하면, 침전 매체의 pH는 2 미만의 pH 값으로, 바람직하게는 1 내지 2로 조절되어야 한다.

[0089] "조절된 pH"라는 용어는 포스페이트 이온을 함유하는 용액에 염기성 화합물을 첨가함과 동시에 상기 용액내로 희토류 금속 클로라이드를 함유하는 용액을 도입함으로써 침전 매체의 pH를 특정의 일정하거나 거의 일정한 값으로 유지시키는 것을 의미한다. 따라서, 매체의 pH는 고정된 설정값 부근에서 최대 0.5 pH 단위만큼, 더욱 바람직하게는 상기 값 부근에서 최대 0.1 pH 단위만큼 변화할 것이다. 고정된 설정값은 포스페이트 이온을 함유하는 용액의 초기 pH(2 미만)에 해당하는 것이 유리할 것이다.

[0090] 침전은 수성 매체에서 임계적이지 않으며 주위 온도(15℃-25℃) 내지 100℃인 것이 유리한 온도하에 수행하는 것이 바람직하다. 상기 침전 단계는 반응 매체를 교반시키면서 수행한다.

[0091] 상기 제1 용액중의 희토류 금속 클로라이드의 농도는 광범위한 한도내에서 달라질 수 있다. 따라서, 희토류 금속들의 총 농도는 0.01 몰/리터 내지 3 몰/리터일 수 있다.

[0092] 마지막으로, 희토류 금속 클로라이드의 용액이 다른 금속 염, 구체적으로 클로라이드, 예를 들면 전술한 바와 같은 촉진제 또는 안정화제 원소, 즉, 붕소 및 다른 희토류 금속의 염을 더 포함할 수 있다는 것을 알아야 한다.

[0093] 희토류 금속 클로라이드의 용액과 반응시키고자 하는 포스페이트 이온은 순수한 화합물, 또는 용액중의 화합물, 예를 들면 인산, 알칼리 금속 포스페이트 또는 희토류 금속과 회합된 음이온과 함께 가용성 화합물을 제공하는 다른 금속 원소의 포스페이트에 의해서 제공될 수 있다.

[0094] 포스페이트 이온은, 두 용액 사이에 1보다 큰, 유리하게는 1.1 내지 3의 PO_4/Ln 몰비율이 존재할 수 있는 양으로 존재한다.

[0095] 앞에서 강조한 바와 같이, 포스페이트 이온을 함유하는 용액은 초기에(즉, 희토류 금속 클로라이드 용액의 도입을 개시하기 전에) 2 미만, 바람직하게는 1 내지 2의 pH를 가져야 한다. 따라서, 용액이 자연적으로 이와 같은 pH를 갖지 않을 경우에는, 염기성 화합물을 첨가하거나 산(예를 들어 너무 높은 pH하의 초기 용액의 경우에는 염산)을 첨가함으로써 이와 같은 pH로 만든다.

[0096] 이어서, 희토류 금속 클로라이드(들)을 함유하는 용액을 도입하는 동안에, 침전 매체의 pH가 점차적으로 낮아지므로; 본 발명에 의한 방법의 필수적인 특징중 하나에 의하면, 침전 매체의 pH를 소정의 일정한 유효값으로(2 미만, 바람직하게는 1 내지 2) 유지시킬 목적으로, 염기성 화합물을 상기 매체내로 동시에 도입한다.

[0097] 본 발명의 방법의 다른 특징에 의하면, 포스페이트 이온을 함유하는 제2 용액의 초기 pH를 2 미만의 값으로 만들거나 침전하는 동안 pH를 조절하기 위해 사용되는 염기성 화합물은 적어도 부분적으로 수산화칼륨이다. "적어도 부분적으로"라는 용어는 염기성 화합물들의 혼합물을 사용할 수 있고, 그중 적어도 하나가 수산화칼륨이라는 것을 의미한다. 다른 염기성 화합물은 예컨대 수성 암모니아일 수 있다. 한 바람직한 실시양태에 의하면, 전적으로 수산화칼륨인 염기성 화합물을 사용하고, 또 다른 보다 바람직한 실시양태에 의하면, 수산화칼륨을 단독으로, 전술한 바와 같은 두 가지 작업을 위해, 즉, 제2 용액의 pH를 적당한 값으로 만들기 위해, 그리고 침전시 pH를 조절하기 위해 모두 사용한다. 이러한 두 가지 바람직한 실시양태에서, 수성 암모니아와 같은 염기성 화합물에 의해 도입될 수 있는 질소함유 생성물의 방출이 감소되거나 배제된다.

[0098] 침전 단계의 말기에, 희토류 금속(Ln)과 임의로 이에 첨가된 다른 원소의 포스페이트를 직접 얻게 된다. 최종 침전 매체중의 희토류 금속의 총 농도는 0.25 몰/리터보다 큰 것이 유리하다.

[0099] 침전 단계의 말기에, 사전에 수득한 반응 매체를 침전이 일어난 것과 동일한 온도 범위내의 온도에서 예컨대 15분 내지 1 시간일 수 있는 기간 동안 유지시킴으로써 숙성 단계를 임의로 수행할 수 있다.

[0100] 포스페이트 침전은 자체 공지된 임의의 수단에 의해서, 특히 간단한 여과에 의해서 회수할 수 있다. 그 이유는, 본 발명에 의한 방법의 조건하에서는, 교상이 아니고 여과 제거가 가능한 희토류 금속 포스페이트가 침전되기 때문이다.

[0101] 이어서, 회수된 생성물을 예컨대 물로 세척한 후에 건조시킨다.

[0102] 이어서, 생성물을 열처리하거나 하소시킨다. 이러한 하소 단계에 대한 온도 및 시간은 그로부터 생성될 포스페이트에 대해 요구되는 결정질 구조에 좌우된다. 일반적으로, 하소 온도는 400℃ 이상이고, 랍도판 구조를 갖는 생성물의 경우에는 통상적으로 최대 약 500℃이며, 상기 구조는 침전으로부터 얻어지는 하소되지 않은 생성물에 의해 나타나기도 한다. 혼합된 랍도판/모나자이트 구조의 경우에, 하소 온도는 일반적으로 500℃ 초과이고, 대략 650℃ 미만의 온도에 이를 수 있다.

[0103] 일반적으로, 온도가 높을수록 하소 시간이 더 짧아진다. 예를 들어서, 하소 시간은 1 내지 3 시간일 수 있다.

[0104] 열처리는 일반적으로 공기하에 수행한다.

[0105] 하소 온도가 높을수록 포스페이트의 미소결정 크기가 더 크다.

[0106] 본 발명의 또 다른 중요한 특징에 의하면, 하소 단계로부터 형성되거나 열처리가 없을 경우 침전 단계로부터 형성된 생성물을 고온수에 재분산시킨다.

[0107] 재분산 단계는 고형 생성물을 교반하에 물에 도입함으로써 수행한다. 수득한 현탁액을 약 1 시간 내지 6 시간, 더욱 구체적으로 약 1 시간 내지 3 시간일 수 있는 기간 동안 계속 교반시킨다.

[0108] 물의 온도는 대기압하에서 30℃ 이상, 더욱 구체적으로 60℃ 이상일 수 있고, 약 30℃ 내지 90℃, 바람직하게는 60℃ 내지 90℃일 수 있다. 이 작업을 예를 들면 오토클레이브에서 압력하에 100℃ 내지 200℃, 더욱 구체적으로 100℃ 내지 150℃일 수 있는 온도에서 수행할 수 있다.

[0109] 최종 단계에서, 고체를 자체 공지된 수단에 의해, 예를 들면 간단한 여과에 의해 액상 매체로부터 분리시킨다. 임의로 전술한 바와 같은 조건하에서의 재분산 단계를 임의로 최초의 재분산 단계를 수행한 온도와 상이한 온도에서 1회 이상 반복할 수 있다.

[0110] 분리된 생성물을 특히 물로 세척하고, 건조시킬 수 있다.

[0111] 이와 같이 함으로써, 요구되는 칼륨 함량을 갖는 본 발명의 희토류 금속(Ln) 포스페이트가 제조된다.

[0112] 인광체의 제조 방법

[0113] 본 발명의 인광체는 전술한 바와 같은 포스페이트 또는 전구체 또는 전술한 바와 같은 방법에 의해 수득된 포스페이트 또는 전구체를 1000℃ 이상의 온도에서 하소시킴으로써 제조된다. 상기 온도는 대략 1000℃ 내지 1300℃일 수 있다.

[0114] 이와 같이 처리함으로써, 포스페이트 또는 전구체는 유효한 인광체로 전환된다.

[0115] 하소 단계는 공기하에, 비활성 기체하에, 그리고 바람직하게는 환원성 대기하에(예를 들면 H_2, N_2/H_2 또는 Ar/H_2) 수행할 수 있으며, 환원성 대기하에 수행하는 경우는 모든 Ce 및 Tb 실체를 그들의 산화상태(+III)로 전환시키기 위한 것이다.

[0116] 공지의 방식으로, 하소 단계를 플럭스 또는 융제, 예를 들면 플루오르화리튬, 리튬 테트라보레이트, 염화리튬, 탄산리튬, 인산리튬, 염화암모늄, 산화붕소 및 붕산, 그리고 인산암모늄 및 이들의 혼합물의 존재하에 수행할 수 있다.

[0117] 플럭스를 사용할 경우에, 일반적으로 공지의 인광체의 발광 특성과 동등하거나 그 이상인 발광 특성을 갖는 인광체가 제조된다. 본 발명의 가장 중요한 장점은 인광체가 공지의 방법에 비해 훨씬 더 적은 질소함유 생성물을 방출하거나 전혀 방출하지 않는 방법으로부터 생성된 전구체 자체로부터 유래한다는 점이다.

[0118] 또한, 하소 단계를 플럭스 없이, 따라서 융제와 포스페이트를 사전에 혼합하는 일 없이 수행함으로써, 인광체에 존재하는 불순물의 농도를 감소시키는데 기여할 수 있다. 더욱이, 질소를 함유할 수 있거나, 전술한 바와 같은 다수의 융제의 경우처럼 독성의 가능성에 대해 주어진 엄격한 안전성 표준내에서 사용해야 하는 생성물의 사용을 피하게 된다.

[0119] 플럭스 없이 하소시키는 경우에, 본 발명의 전구체에 의하면 동일한 하소 온도에 대하여 종래 기술의 전구체로부터 얻어지는 인광체의 발광 특성보다 더 우수한 발광 특성을 갖는 인광체를 얻을 수 있다는 점을 알아야 하며, 이 점이 본 발명의 중요한 장점이다. 또한, 이러한 장점은 본 발명의 전구체에 의해서 보다 빠르게, 즉, 저온에서 종래 기술의 전구체로부터 얻어지는 인광체와 동일한 발광 특성을 갖는 인광체를 얻을 수 있다는 설명으로 표현할 수도 있다.

[0120] 처리한 후에, 입자들을 세척하여 가능한 한 순수하고 탈응집 상태 또는 저응집 상태로 존재하는 인광체를 얻는 것이 유리하다. 후자의 경우에, 인광체를 온화한 조건하에서 탈응집 처리함으로써 탈응집시킬 수 있다.

[0121] 플럭스를 사용하지 않는 하소 단계로부터 얻은 본 발명의 인광체는 동일한 하소 조건하에서 얻어지는 종래 기술의 인광체에 비해서 향상된 발광 수율을 나타낸다. 특정한 이론을 고수하려는 의도는 아니지만, 이와 같은 우수한 수율은 본 발명의 인광체의 우수한 결정화 양상의 결과로 생각될 수 있으며, 이와 같은 우수한 결정화는 전구체 포스페이트의 우수한 결정화로부터 말미암은 것이다.

[0122] 본 발명의 인광체는 생성물의 다양한 흡수 장에 대응하는 전자기 여기에 대하여 강한 발광 특성을 갖는다.

[0123] 따라서, 본 발명의 세륨 및 테르븀을 기재로 하는 인광체는 자외선 범위(200-280 nm), 예를 들면 약 254 nm에서 여기원을 갖는 조명 또는 디스플레이 시스템에 사용될 수 있다. 구체적으로, 튜브 또는 평판 형태(LCD 역광조명)인 수은 증기 삼파장 램프, 액정 시스템의 역광조명용 램프를 예로 들 수 있다. 이들은 자외선 여기하에 높은 휘도를 가지며, 열에 의한 후처리 이후에 발광 손실이 없다. 구체적으로, 이들의 발광은 비교적 높은 온도(100-300℃)에서 UV 하에 안정하다.

[0124] 본 발명에 의한 테르븀 및 란탄 또는 란탄, 세륨 및 테르븀을 기재로 하는 인광체는 VUV(또는 "플라즈마") 여기 시스템, 예를 들면 플라즈마 스크린, 수은을 사용하지 않는 삼파장 램프, 특히 제논 여기 램프(튜브형 또는 평판형)에 사용되는 녹색 인광체로서 권장된다. 본 발명의 인광체는 VUV 여기(예를 들면, 약 147 nm 및 172 nm) 하에서 강한 녹색 발광을 갖는다. 본 발명의 인광체는 VUV 여기하에서 안정하다.

[0125] 또한, 본 발명의 인광체는 발광 다이오드에 의한 여기에 사용되는 장치에서 녹색 발광체로서 사용될 수 있다. 본 발명의 인광체는 특히 근자외선에서 여기될 수 있는 시스템에 사용될 수 있다.

[0126] 또한, 자외선 여기 마킹(marking) 시스템에도 사용될 수 있다.

[0127] 본 발명의 인광체는 공지의 기법에 의해서, 예를 들면 스크린 인쇄, 분무, 전기이동 또는 침강에 의해서 램프 및 스크린 시스템에 사용될 수 있다.

[0128] 또한, 본 발명의 인광체는 유기 매트릭스(예를 들면, 플라스틱 매트릭스 또는 자외선하에서 투명한 중합체의 매트릭스 등), 무기 매트릭스(예를 들면, 실리카 매트릭스) 또는 유기-무기 복합 매트릭스에 분산될 수 있다.

[0129] 본 발명의 다른 측면에서, 본 발명은 전술한 바와 같은 인광체 또는 전술한 바와 같은 방법을 사용해서 얻은 인광체를 녹색 발광원으로서 포함하는 전술한 유형의 발광 장치에 관한 것이다.

[0130] 이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 설명하고자 한다.

[0131] 후술하는 실시예에서, 칼륨 함량은 전술한 바와 같이 두 가지 측정 기법에 의해서 특정한다. X선 형광 기법에 대하여, 이 기법은 생성물 그 자체의 분말에 대하여 수행한 반정량적 분석법이다. 사용된 기기는 패널리티컬(PANalytical)에서 시판하는 매직스(MagiX) PRO PW 2540 X선 형광 분광분석기이다. ICP-AES(또는 OES) 기법은 조빈 이본(Jobin Yvon)에서 시판하는 울티마(Ultima) 기기를 사용해서 계량 첨가에 의해 정량 분석을 실시함으로써 수행한다. 샘플을 사전에 밀폐된 반응기(MARS 시스템-CEM)에서 마이크로파를 이용하는 질산-과염소산 매체에서 무기화(또는 소화(digestion)) 처리한다.

[0132] 발광 수율은 254 nm에서 여기하에 분광형광분석기를 사용해서 기록한 380 nm 내지 750 nm 범위의 발광 스펙트럼의 곡선 아래 면적을 비교하고, 비교 실시예의 생성물에 대하여 얻은 면적에 100%의 값을 지정함으로써, 분말 형태의 생성물에 대하여 측정한다.

[0133] **비교 실시예 1**

[0134] 본 실시예는 종래 기술에 따라 란탄, 세륨 및 테르븀의 포스페이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0135] 한 시간내에, 사전에 수성 암모니아를 첨가함으로써 pH를 1.6으로 만들고 60℃로 가온시킨 분석 등급의 인산 H_3PO_4 1.73 몰/l를 함유하는 용액 1 l에, 4N 순도이고 총 농도가 1.5 몰/l이며 다음과 같은 구성 요소로 이루어질 수 있는 희토류 금속 질산염의 용액 1 l를 첨가하였다: 질산란탄 0.66 몰/l, 질산세륨 0.65 몰/l 및 질산테르븀 0.20 몰/l. 침전하는 동안에 pH를 수성 암모니아를 첨가함으로써 1.6으로 조절하였다.

[0136] 침전 단계의 말기에, 혼합물을 추가로 1 시간 동안 60℃로 유지시켰다. 이어서, 수득한 침전을 여과에 의해 회수하고, 물로 세척한 다음 공기하에 60℃에서 건조시킨 후, 2시간 동안 500℃에서 공기하에 열처리하였다. 이 단계의 말기에, 조성 $(La_{0.44}Ce_{0.43}Tb_{0.13})PO_4$를 갖는 전구체를 수득하였다.

[0137] **실시예 2**

[0138] 본 실시예는 본 발명에 따라 란탄, 세륨 및 테르븀의 포스페이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0139] 한 시간내에, 사전에 수산화칼륨 KOH를 첨가함으로써 pH를 1.6으로 만들고 60℃로 가온시킨 분석 등급의 인산 H_3PO_4 1.5 몰/l를 함유하는 용액 1 l에, 4N 순도이고 총 농도가 1.3 몰/l이며 다음과 같은 구성 요소로 이루어질 수 있는 희토류 금속 클로라이드의 용액 1 l를 첨가하였다: 염화란탄 0.57 몰/l, 염화세륨 0.56 몰/l 및 염화테르븀 0.17 몰/l. 침전하는 동안에 pH를 수산화칼륨을 첨가함으로써 1.6으로 조절하였다.

[0140] 침전 단계의 말기에, 혼합물을 추가로 15분 동안 60℃로 유지시켰다. 이어서, 수득한 침전을 여과에 의해 회수하고, 물로 세척한 다음 공기하에 60℃에서 건조시킨 후, 2시간 동안 500℃에서 공기하에 열처리하였다. 하소 단계의 말기에, 수득된 생성물을 80℃에서 3 시간 동안 수중에 재분산시킨 다음, 세척하고 여과한 후에 최종적으로 건조시켰다. 이 단계의 말기에, 조성 $(La_{0.44}Ce_{0.43}Tb_{0.13})PO_4$를 갖는 전구체를 수득하였다.

[0141] 실시예 1 및 2의 생성물의 특성을 하기 표 1에 제시하였다.

표 1

[0142]

실시예	비교 실시예 1	본 발명 실시예 2
결정 특징 상 결정도(주요피이크의 강도, 계수치)	 랍도판 21,000	 랍도판 24,000
칼륨 함량 (ppm)	0	6500
미소결정 크기(012)	22 nm	30 nm
입자크기 $Ø_{50}$ I 분산 지수	 4.7 ㎛ 0.5	 5.1 ㎛ 0.5

[0143] 본 발명의 전구체 포스페이트 2는 종래 기술의 포스페이트에 비해서 결정화 양상이 우수함과 동시에 유사한 입자 크기 특성을 보유한다.

[0144] **비교 실시예 3**

[0145] 본 실시예는 실시예 1의 포스페이트로부터 얻은, 종래 기술에 의한 인광체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0146] 실시예 1에서 얻은 전구체 포스페이트를 환원성 대기(Ar/H_2)하에 1000℃에서 2 시간 동안 재처리하였다. 이어서, 수득한 하소 생성물을 고온수 중에서 80℃하에 3 시간 동안 세척한 후에 여과하고 건조시켰다.

[0147] **실시예 4**

[0148] 본 실시예는 실시예 2의 포스페이트로부터 얻은, 본 발명에 의한 인광체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0149] 실시예 2에서 얻은 전구체 포스페이트를 실시예 3에 설명한 것과 동일한 조건하에서 재처리하였다.

[0150] 실시예 3 및 4의 생성물의 특성을 하기 표 2에 제시하였다.

표 2

[0151]

실시예	비교 실시예 3	본 발명 실시예 4
결정 특징 상 결정도(주요피이크의 강도, 계수치)	 모나자이트 58,000	 모나자이트 78,000
칼륨 함량	0	320 ppm
간섭 길이(012)	135 nm	275 nm
입자크기 $Ø_{50}$ I 분산 지수	 4.3 ㎛ 0.5	 4.0 ㎛ 0.5
발광 수율	100%	103%

[0152] 본 발명의 생성물의 발광 수율은 비교 실시예 인광체 3에 대한 상대값으로 측정한 것이다. 그러므로, 본 발명의 인광체는 비교 실시예에서 얻은 인광체에 비하여 훨씬 더 향상된 결정도 및 발광 수율을 가짐과 동시에 동일한 입자 크기 속성을 유지한다.

[0153] 숙성 테스트 결과는 본 발명의 인광체가 삼파장 램프에서 열화 현상을 전혀 나타내지 않는 것으로 밝혀졌다.