(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월21일
(11) 등록번호 10-1214729
(24) 등록일자 2012년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 35/12 (2006.01) *C09K 11/77* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7007500(분할)
(22) 출원일자(국제) 2006년10월09일
심사청구일자 2012년04월23일
(85) 번역문제출일자 2012년03월23일
(65) 공개번호 10-2012-0044385
(43) 공개일자 2012년05월07일
(62) 원출원 특허 10-2010-7014886
원출원일자(국제) 2006년10월09일
심사청구일자 2010년09월10일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2006/002258
(87) 국제공개번호 WO 2007/042653
국제공개일자 2007년04월19일
(30) 우선권주장
05 10446 2005년10월13일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010106489 A*
KR1020020074467 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
로디아 오퍼레이션스
프랑스 93306 오버빌리어스 뤼 데 라 하이에 코크 40
(72) 발명자
뷔세테, 발레리
프랑스 에프-15015 파리 뤼 뒤 제네랄 데스티엔느 5
르-메르시에르, 티에리
프랑스 에프-75013 파리 뤼 파공 8
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 양영환

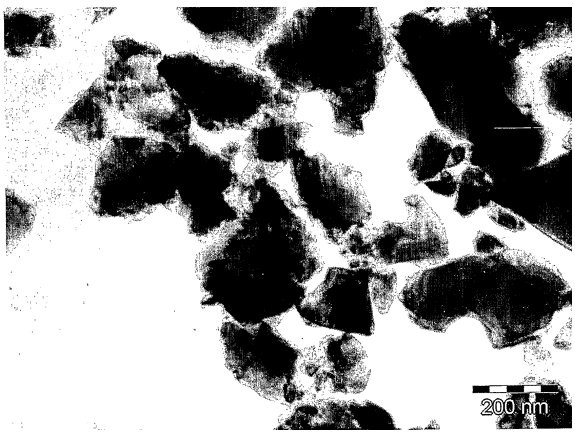
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **서브마이크론 희토류 보레이트, 그의 제조 방법 및 발광단으로서의 용도**

(57) 요 약

본 발명의 희토류 보레이트는 평균 크기 범위가 100 nm 내지 400 nm인 실질적으로 단일결정질인 입자들의 액체상 현탁액 형태로 구현된다. 상기 보레이트는 보레이트를 형성하고, 비표면적이 3 m^2/g 이상인 생성물을 얻기에 충분한 온도로 희토류 보로카르보네이트 또는 히드록시보로카르보네이트를 소성시키고, 소성된 생성물을 습윤 분쇄시키는 것으로 이루어진 방법에 따라 제조된다. 본 발명의 보레이트는, 특히 발광성 투명 재료를 제조하기 위해, 발광단 형태로 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

몽따르디, 이반

프랑스 에프-95240 꼬르메이에-앙-파리시스 뤼 까르노 12비스

티에르, 로랑

프랑스 에프-파리 75014 뤼 세베로 9

특허청구의 범위

청구항 1

평균 크기가 100 nm와 200 nm 사이이고 실질적으로 단결정성인 희토류 보레이트 입자를 포함하고 입자의 분산도가 0.7 이하이며,

(i) 레이저 회절에 의해 측정한 입자 평균 크기/X선 회절(XRD)에 의해 측정한 입자 평균 크기의 비 및 (ii) 레이저 회절에 의해 측정한 입자 평균 크기/투과 전자 현미경(TEM)에 의해 측정한 입자 평균 크기의 비가 모두 2 이하인 것

을 특징으로 하는 현탁액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (i) 및 (ii)의 비가 모두 1.5 이하인 것을 특징으로 하는 현탁액.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 입자의 분산도가 0.5 이하인 것을 특징으로 하는 현탁액.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 희토류(보레이트 형성 희토류)가 이트륨, 가돌리늄, 란탄, 루테튬 및 스칸듐을 포함하는 군에 속하는 것을 특징으로 하는 현탁액.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 안티몬, 비스무스 및 보레이트 형성 희토류 이외의 희토류로부터 선택된 하나 이상의 원소를 도판트로서 추가로 포함하고, 도판트 희토류는 보다 특히는 세륨, 테르븀, 유로퓸, 툴륨, 에르븀 및 프라세오디뮴일 수 있는 것을 특징으로 하는 현탁액.

청구항 6

제5항에 있어서, 도판트 원소 함량이 50 mol% 이하인 것을 특징으로 하는 현탁액.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 따른 현탁액을 포함한 것을 특징으로 하거나, 상기 현탁액을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 발광 장치.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 따른 현탁액을 포함한 것을 특징으로 하거나, 상기 현탁액을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 플라즈마 시스템.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 따른 현탁액을 포함한 것을 특징으로 하거나, 상기 현탁액을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 수은 증기 램프.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 현탁액을 포함한 것을 특징으로 하거나, 상기 현탁액을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 발광 재료.

청구항 11

제10항에 있어서, 투명하고, 보레이트의 평균 크기가 100 nm와 200 nm 사이인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 12

제10항에 따른 재료 및 여기원을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 시스템.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 서브마이크론 희토류 보레이트, 그의 제조 방법 및 발광체로서의 상기 보레이트의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 발광 및 전자공학 분야는 현재 크게 발전하고 있는 중이다. 이러한 발전의 한 예로서, 신규한 디스플레이 및 조명 기법을 위한 플라즈마 시스템(스크린 및 램프)의 개선을 언급할 수 있다. 한 가지 구체적인 응용은 현재의 텔레비전 스크린을 평면 스크린으로 대체하는 것이다. 이러한 신규한 응용은 더욱 개선된 특성을 갖는 발광체 재료를 필요로 한다. 따라서, 이러한 재료는 발광 특성 이외에도 특히, 원하는 적용분야에서 사용하기에 보다 용이하도록 하는 특정 형태 또는 입자 크기 특성을 가질 것이 요구된다.

[0003] 보다 구체적으로, 발광체는 가능한 한 개별 입자 형태로 존재하고 매우 작은 서브마이크론 크기, 특히 500 nm 미만의 크기를 가질 것이 요구된다.

[0004] 나아가, 그리고 발광 및 전자공학 분야에서의 발전의 맥락에서, 막 형태로 투명하고 발광성인 재료를 얻는 것이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 주된 목적은 그러한 입자 크기 특성을 갖는 생성물을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 두 번째 목적은 상기 유형의 발광 재료를 얻는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 이러한 목적을 위해, 본 발명의 희토류 보레이트는 평균 크기가 100 nm와 400 nm 사이인 실질적으로 단결정성인 입자들의 현탁액 형태로 존재하는 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 발명은 또한, 상기 정의된 바와 같은 보레이트를 제조하는 방법에 관한 것이며, 하기 단계들을 포함하는 것을 특징으로 한다:

[0009] - 희토류 보로카르보네이트 또는 히드록시보로카르보네이트를 보레이트를 형성하고 비표면적이 3 m^2/g 이상인 생성물을 얻기에 충분히 높은 온도에서 소성시키는 단계; 및

[0010] - 상기 소성으로부터 얻어진 생성물의 습식 분쇄를 수행하는 단계.

[0011] 본 발명의 다른 특징, 상세한 내용 및 이점들은 하기 설명과 이를 예시하고자 의도된 다양한 구체적인 실시예(다만 비제한적임) 및 첨부된 도면을 읽음으로써 보다 완전히 분명해질 것이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 희토류 보레이트는 평균 크기 범위가 100 nm 내지 400 nm인 실질적으로 단일결정질인 입자들의 액체상 현탁액 형태로 구현된다. 상기 보레이트는 보레이트를 형성하고, 비표면적이 3 m^2/g 이상인 생성물을 얻기에 충분한 온도로 희토류 보로카르보네이트 또는 히드록시보로카르보네이트를 소성시키고, 소성된 생성물을 습윤 분쇄시키는 것으로 이루어진 방법에 따라 제조된다. 본 발명의 보레이트는, 특히 발광성 투명 재료를 제조하기 위해, 발광단 형태로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 현탁액의 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 용어 "희토류"는 본 발명에서, 57부터 71까지의 원자번호를 갖는 주기율표의 원소들과 이트륨으로 구성된 군의 원소들을 의미하는 것으로 이해된다.

[0015] 표현 "비표면적"은 정기간행물 "The Journal of the Americal Chemical Society, 60, 309(1938)"에 설명된 브루나우어-에멧트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로부터 확립된 ASTM D 3663-78 표준에 따라 질소 흡착에 의해 측정된 BET 비표면적을 의미하는 것으로 이해된다.

[0016] 본 발명의 희토류 보레이트는 바람직하게는, 식 $LnBO_3$의 오르토보레이트 유형이며, Ln은 하나 이상의 희토류를 나타낸다. 하지만, 본 발명은 식 Ln_3BO_6의 희토류 옥시보레이트 유형의 보레이트에도 적용된다. 물론, 본 발명의 보레이트는 순수상으로 존재할 수 있지만, 상들의 혼합물 형태로도 존재할 수 있으며, 주된 상은 오르토보레이트 또는 옥시보레이트 상이고, 다른 상들이 또한 소량으로 존재할 수 있다. 여기에서는, 본 발명이 하나 이상의 희토류의 보레이트에 적용된다는 것이 강조된다. 이 때문에, 본 설명 전반에 걸쳐서, 희토류 보레이트, 희토류 카르보네이트 또는 히드록시카르보네이트에 관해 설명된 모든 것들과 이들의 제조방법에 관해 설명된 모든 것들은 몇 가지 희토류가 존재하는 경우에도 적용되는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 본 발명의 보레이트 형성 희토류, 즉 붕소와 함께 생성물의 매트릭스를 형성하는 희토류는 일반적으로, 발광 특성을 전혀 갖지 않는 희토류 군에 속한다. 따라서, 이러한 보레이트 형성 희토류는 이트륨, 가돌리늄, 란탄, 루테튬 및 스칸듐을 포함하는 군으로부터 단독으로 선택되거나 조합되어 선택될 수 있다. 보다 특히는 이트륨 및/또는 가돌리늄일 수 있다.

[0018] 뿐만 아니라, 보레이트는 하나 이상의 도판트를 포함할 수 있다. 그 자체로 공지된 방식으로, 도판트는 매트릭스와 함께 사용되어 발광 특성을 부여한다. 이러한 도판트는 안티몬, 비스무스 및 희토류로부터 선택될 수 있다. 후자의 경우, 도판트로서 사용된 희토류는 발광 특성을 갖는 희토류 군으로부터 선택되고, 이들은 보레이트 형성 희토류와 상이하다. 도판트 희토류로는, 세륨, 테르븀, 유로퓸, 디스프로슘, 홀뮴, 이테르븀, 네오디뮴, 툴륨, 에르븀 및 프라세오디뮴이 언급될 수 있다. 보다 특히는, 테르븀, 툴륨, 세륨 및 유로퓸이 사용된다. 도판트 함량은 보통, 희토류 보레이트 매트릭스에 대해 50 mol% 이하이고([도판트]/[∑Ln] 비), ∑Ln은 보레이트 중 희토류와 도판트의 합을 나타낸다.

[0019] 본 발명의 보레이트는 서브마이크론 크기의 단결정이라는 주된 특징을 갖는 입자들로 구성된다.

[0020] 보다 구체적으로. 이들 입자들은 100 nm와 400 nm 사이, 보다 특히는 100 nm와 300 nm 사이, 보다 특히는 100 nm와 200 nm 사이의 평균 크기(d_{50})를 갖는다. 본 발명의 보레이트의 특정 적용분야, 예를 들어 후술되는 바와 같은 투명 재료 제조에 있어서는, 입자가 100 nm와 150 nm 사이의 보다 작은 크기를 갖는 보레이트를 사용하는 것이 가능하다.

[0021] 나아가, 이들 입자들은 좁은 입자 크기 분포를 가질 수 있고; 보다 구체적으로 이들의 분산도는 1 이하, 바람직하게는 0.7 이하, 보다 바람직하게는 0.5 이하일 수 있다.

[0022] 본 설명 전반에 걸쳐서, 평균 크기와 분산도는 레이저 입자 크기 분석기(중량 분포)를 이용한 레이저 회절 기법을 사용함으로써 얻어진 값들이다.

[0023] 표현 "분산도"는 하기 비를 의미하는 것으로 이해된다:

[0024] $\sigma/m = (d_{84}-d_{16}) / 2d_{50}$

[0025] 여기서,

[0026] - d_{84}는 84%의 입자들이 d_{84}보다 적은 직경을 갖게 되는 입자 직경이다.

[0027] - d_{16}는 16%의 입자들이 d_{16}보다 적은 직경을 갖게 되는 입자 직경이다.

[0028] - d_{50}은 입자의 평균 직경이다.

[0029] 여기서, 평균 크기 측정은 이러한 유형의 측정에 사용되는 공지된 방법에 따라 초음파 탐침 작용을 받은 현탁액

상에서 수행된다.

[0030] 본 발명의 보레이트 형성 입자들의 다른 특징은 이들의 단결정성이다. 구체적으로, 대부분에 있어, 즉 약 90% 이상에 있어, 바람직하게는 모든 입자들이 단결정으로 구성된다.

[0031] 입자들의 이러한 단결정 외관은 투과 전자 현미경(TEM) 분석 기법에 의해 보여질 수 있다.

[0032] 입자들이 최대 약 250 nm 정도의 크기 범위 내에 있는 현탁액에 있어, 입자들의 단결정 외관은 상기 언급한 레이저 회절 기법에 의해 측정된 입자들의 평균 크기와 X선 회절(XRD) 분석으로부터 얻은 결정 크기의 측정값 또는 결맞음(coherent) 도메인의 측정값을 비교함으로써 보여질 수도 있다. 여기서, XRD에 의해 측정된 값은 회절 [102] 선의 폭으로부터 계산된 결맞음 도메인의 크기에 해당한다. 상기 두 값, 즉 레이저 회절 평균 크기 및 XRD 평균 크기는 사실상 동일한 자릿수를 갖는다. 즉, 이들은 2 이하, 보다 특히는 1.5 이하의 비를 보인다.

[0033] 단결정성의 결과로, 본 발명의 보레이트 입자들은 잘 분산되어 있고 개별적인 입자들의 형태로 존재한다. 입자 덩어리는 전혀 없거나 거의 존재하지 않는다. 입자들의 이러한 양호한 개별화는 레이저 회절 기법에 의해 측정된 d_{50}과 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 얻어진 영상으로부터 측정한 값을 비교함으로써 보여질 수 있다. 여기에서도, 두 기법에 의해 얻어진 값들은 상기한 비율로 동일한 자릿수를 가진다.

[0034] 본 발명의 보레이트는 일반적으로, 앞서 설명된 입자들의 현탁액 형태로 존재한다. 이러한 현탁액은 시간이 지남에 따라 침강할 수 있으며, 이러한 침강은 입자들을 함께 응집시킬 수 있다. 하지만, 예를 들어 3분 동안 120 W의 전력으로 매우 적은 기계적 에너지, 특히 초음파 처리를 사용하여 단순히 교반하면 이러한 입자들을 탈응집시킬 수 있고, 그에 따라 입자들이 상기한 모든 특성들을 갖는 현탁액으로 되돌릴 수 있으며, 이는 본 발명 현탁액의 중요한 특징이다.

[0035] 본 발명에 따른 현탁액의 액체 상은 물 또는 물/수혼화성 용매 혼합물, 또는 유기 용매일 수 있다.

[0036] 유기 용매는 가장 특히는 수혼화성 용매일 수 있다. 예를 들어 메탄올 또는 에탄올과 같은 알코올, 에틸렌 글리콜과 같은 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노아세테이트와 같은 글리콜의 아세테이트 유도체, 글리콜 에테르, 폴리올 또는 케톤이 언급될 수 있다.

[0037] 이러한 액체 상은 분산제를 포함할 수도 있다.

[0038] 이러한 분산제는 공지된 분산제, 예를 들어, 알칼리 금속 폴리포스페이트($M_{n+2}P_nO_{3n+1}$) 또는 메타포스페이트($[MPO_3]_n$)(M은 나트륨과 같은 알칼리 금속을 나타냄), 특히 예를 들어 나트륨 헥사메타포스페이트로부터 선택될 수 있다. 또한, 알칼리 금속 실리케이트(나트륨 실리케이트), 아미노알코올, 포스포네이트, 시트르산 및 그의 염, 포스포숙신산($(HOOC)_n$-R-PO_3H_2, 여기서 R은 알킬 잔기)의 유도체, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 폴리스티렌 술폰산 및 이들의 염으로부터 선택될 수 있다. 시트르산 및 메타포스페이트가 가장 특히 바람직하다.

[0039] 분산제의 양은 1%와 10% 사이, 보다 특히는 2.5%와 5% 사이일 수 있으며, 이 양은 분산액 중 고체의 중량에 대한 분산제의 중량으로 표현된 것이다.

[0040] 현탁액의 농도는 넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있다. 예를 들어, 약 10 g/l와 약 200 g/l 사이, 보다 특히는 40 g/l와 100 g/l 사이일 수 있다.

[0041] 본 발명은 또한, 고체 형태, 즉 상기 설명한 현탁액 형태의 보레이트를 생성할 수 있는 성질을 갖는 분말 형태로 존재하는 보레이트에 관한 것이다. 즉, 이 분말이 액체 상에서 재분산되는 경우, 특히 (여기에서도) 예를 들어 약 450 W의 전력을 이용한 단순 초음파 처리에 의해 높은 기계적 에너지를 인가할 필요 없이 단순히 교반한 후에 상기한 특성들을 갖는 보레이트의 현탁액이 얻어진다. 물론, 보레이트의 성질 및 조성, 즉 결정학적 상(오르토보레이트)의 성질, 희토류 및 도판트의 성질 및 양에 관해 앞서 설명된 모든 것들이 고체 형태의 보레이트에 동일한 방식으로 적용된다.

[0042] 현탁액 형태의 본 발명 보레이트를 제조하는 방법이 이제 설명된다.

[0043] 이 방법에서는, 희토류 보로카르보네이트 또는 히드록시보로카르보네이트(오르토보레이트를 제조하는 경우에는 각각, $LnB(CO_3)_3$ 또는 $LnB(OH)_4CO_3$)를 단일 원료로서 사용한다.

[0044] 이러한 보로카르보네이트 또는 이러한 히드록시보로카르보네이트를 보레이트를 형성하고, 3 m^2/g 이상의 비표면

적을 갖는 생성물을 얻기에 충분히 높은 온도에서 소성시킨다.

[0045] 상기 비표면적은 보다 특히는 3 m^2/g과 10 m^2/g 사이, 보다 특히는 5 m^2/g과 8 m^2/g 사이일 수 있다.

[0046] 보레이트 상을 얻기에 충분히 높은 온도는 일반적으로, 450℃ 이상, 보다 특히는 500℃ 이상이고, 예를 들어 450℃와 700℃ 사이일 수 있다. 소성 시간은 온도에 따라 달라지며, 일반적으로 온도가 상승하면 더 짧아진다. 예를 들어, 2 시간 동안 500℃에서 소성하면 이러한 상을 얻을 수 있다.

[0047] 소성은 또한, 상기한 비표면적 값을 얻을 수 있도록 해야 한다. 이 값은 일반적으로 약 800℃와 약 900℃ 사이, 보다 특히는 825℃와 875℃ 사이의 온도에서의 소성으로 얻어진다. 여기에서도, 소성 시간은 온도가 상승하면 더 짧아진다. 따라서, 소성 시간은 예를 들어, 10분과 5시간 사이일 수 있다.

[0048] 상기 온도 및 비표면적 조건은, 습식 분쇄 후 본 발명의 희토류 보레이트 현탁액을 얻기에 가장 적합한 특성을 갖는 생성물을 얻을 수 있게 한다.

[0049] 상기 설명한 소성은 2번의 별개 단계 또는 2번의 별개 시간에 수행될 수 있거나, 그 밖에 단일 단계로 수행될 수 있다. 즉, 소성을 수행하는 생성물을 보레이트 상을 얻기데 충분한 온도 및 소성 시간에 적용시키도록 점진적으로 온도를 상승시키면서 수행될 수 있다. 예를 들어, 2시간 동안 500℃에서 유지시키고, 그 후 더 높은 값, 예를 들어 800℃와 900℃ 사이를 얻기 위해 소성 온도를 다시 상승시킬 수 있다.

[0050] 상기 설명한 소성은 공기 중에서 수행할 수 있다. 환원 대기 하에서 소성해야 할 필요는 없지만, 적어도 이 소성의 두 번째 부분에서 환원성 대기(예를 들어, 수소) 또는 불활성 대기(아르곤) 또는 후자의 혼합물을 사용하는 것은 본 발명의 범위 내에 속할 것이다.

[0051] 본 공정의 마지막 단계는 소성으로부터 얻어진 생성물을 분쇄시키는 것이다.

[0052] 습식 분쇄는 물 또는 그 밖에 물/용매 혼합물 중에서 수행되거나, 현탁액을 형성하는 액체 상에 대해 상기에서 설명된 용매와 동일한 유형의 유기 용매 중에서 수행된다. 공지된 방식으로, 분쇄 단계 중에 상기 설명한 유형의 분산제를 사용할 수 있다.

[0053] 습식 분쇄가 끝나면, 본 발명의 보레이트가 현탁액 형태로 얻어진다.

[0054] 물/용매 혼합물 또는 유기 용매 중의 현탁액의 경우, 이러한 현탁액은 앞서 설명된 공정에 의해 얻어진 것과 같은 수성 현탁액으로부터, 그리고 이 수성 현탁액에 유기 용매를 첨가하고, 그 후 필요하다면 물을 제거하기 위한 증류에 의해 제조될 수 있다는 점이 주목될 것이다.

[0055] 원료로서 사용되는 희토류 보로카르보네이트 또는 히드록시보로카르보네이트는 다양한 공정에 따라 제조될 수 있다.

[0056] 하기 설명되는 제1 공정은 희토류의 카르보네이트 또는 히드록시카르보네이트로부터 또는 그 밖에 상이한 희토류의 카르보네이트 또는 히드록시카르보네이트의 혼합물 또는 몇 가지 희토류의 보레이트를 제조하는 경우에는 혼합 희토류 카르보네이트 또는 히드록시카르보네이트의 혼합물로부터 출발한다. 희토류 카르보네이트 또는 히드록시카르보네이트는 그 자체로 공지된 생성물이며, 예를 들어 암모늄 카르보네이트 또는 비카르보네이트가 있는 하나 이상의 희토류 염을 침전시킴으로써 얻어질 수 있는 생성물이다.

[0057] 본 공정의 제1 단계는 출발 카르보네이트 또는 히드록시카르보네이트를 붕산과 반응시키는 것으로 이루어진다.

[0058] 본 공정의 한 가지 특징에 따르면, 출발 반응 매질은 수용액 형태이다. 이는 반응 매질 중에 물이 물/붕산+카르보네이트 중량비가 적어도 300% 이상, 보다 특히는 1000% 이상이도록 하는 양으로 존재한다는 것을 의미한다. 이 비는 보다 특히는 1500% 이상일 수 있다.

[0059] 바람직하게는, 반응은 고온, 예를 들어 40℃와 90℃ 사이의 온도에서 수행된다.

[0060] 과량의 붕산으로 작업할 수 있다. 이러한 과량은 예를 들어, 5 mol%와 100 mol% 사이일 수 있다([B]/[Ln] = 1.05 내지 2, Ln은 희토류).

[0061] 반응 동안에 형성된 CO_2를 제거하면서 반응을 수행하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 제거는 예를 들어, 질소와 같은 불활성 기체로 반응 매질을 퍼징함으로써 수행될 수 있다. 이러한 변형법은 입자 크기가 보다 작은 생성물을 얻을 수 있게 한다.

[0062] 다른 변형법에 따르면, 반응은 모액의 침전물로부터 얻는 모액 중 붕산으로 희토류 카르보네이트 또는 히드록시

카르보네이트를 공격함으로써 수행된다. 이러한 공격은 새로 제조된 카르보네이트 또는 히드록시카르보네이트에 대해 수행하는 것이 유리하다.

[0063] 반응이 종결되면, 임의의 공지된 수단, 예를 들어 여과에 의해 반응매질로부터 분리된 침전물이 얻어지고, 이는 임의적으로 세척되고 나서 건조된다. 건조 후, 묽은 산, 예를 들어 질산을 이용한 추가 세척 단계를 수행하여 완전히 반응하지 않은 미량의 카르보네이트를 제거할 수도 있다.

[0064] 제2 공정이 희토류 보로카르보네이트 또는 히드록시보로카르보네이트를 제조하기 위해 수행될 수도 있다.

[0065] 상기 제2 공정은

[0066] -붕산과 희토류 염을 혼합하는 단계;

[0067] - 수득한 혼합물을 카르보네이트 또는 비카르보네이트와 반응시키는 단계; 및

[0068] - 수득한 침전물을 회수하는 단계를 포함한다.

[0069] 희토류 염은 무기 또는 유기 염일 수 있다. 바람직하게는, 수용성 염이 사용된다. 희토류 염으로는, 니트레이트가 보다 특히 언급될 수 있다. 출발 혼합물은 필요하다면, 도판트 원소의 염을 더욱 함유할 수 있고, 희토류 염으로 지칭된 것들이 또한 여기에 적용된다. 붕산은 용액 형태, 또는 바람직하게는 고체 형태로 사용될 수 있다.

[0070] 혼합은 주위 온도에서 수행되거나 그 밖에 가열하면서 수행될 수 있다.

[0071] 수득한 혼합물이 산성이기 때문에, 예를 들어 암모니아 용액을 첨가함으로써 4 또는 약 4인 pH 값으로 중화시킬 수 있다.

[0072] 본 공정의 제2 단계는 앞선 단계에서 얻어진 혼합물을 카르보네이트 또는 비카르보네이트와 반응시키는 것으로 이루어진다.

[0073] 카르보네이트 또는 비카르보네이트로는, 보다 특히는 암모니아 카르보네이트 또는 비카르보네이트를 사용할 수 있다.

[0074] 한 가지 변형법에 따르면, 반응은 염기의 존재 하에 수행된다. 사용될 수 있는 염기로는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 히드록시드, 수성 암모니아, 이차, 삼차 또는 사차 아민이 언급될 수 있다. 바람직하게는, 수성 암모니아가 사용된다.

[0075] 도판트 또는 치환기를 포함하는 보레이트 화합물을 제조하는 경우, 도판트 염 또는 치환기는 앞선 단계 동안에 도입되지 않았다면 반응 동안에 도입될 수 있다는 것이 주목될 것이다.

[0076] 한 가지 바람직한 실시태양에 따르면, 반응은 pH를 조정하면서 수행된다. 이는 반응 매질의 pH가 설정값으로부터 최대 0.5 pH 단위의 편차를 허용하면서 상기 설정값으로 조정된다는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 조정은 반응에 사용된 염기의 양을 조정함으로써 수행될 수 있다. 이러한 설정값은 바람직하게는 4와 6 사이이다.

[0077] 반응은 주위 온도 또는 고온에서 수행될 수 있다.

[0078] 성숙 단계가 임의적으로 그 후에 수행될 수 있다. 이 단계는 임의적으로 조절된 대기 하에서, 일정한 pH 및 앞서 설명한 값에서, 소정 온도, 바람직하게는 고온에서 반응 매질을 유지시키는 것으로 이루어진다. 이러한 성숙 단계의 기간은 일반적으로 15분 이상 8시간 이하이다.

[0079] 반응이 종결되면, 임의의 공지된 수단, 예를 들어 여과에 의해 반응 매질로부터 분리된 보로카르보네이트 또는 히드록시보로카르보네이트 침전물이 얻어지고, 임의적으로 세척되고 나서 건조된다.

[0080] 상기 설명된 공정들은 출발 반응물질의 화학량론 또는 출발 반응 매질 중의 Ln/B 비에 따라 오르토보레이트 또는 옥시보레이트를 얻을 수 있게 한다는 것이 주목될 것이다.

[0081] 상기 설명은 현탁액 형태로 보레이트를 제조하는 것과 관련되어 있다. 본 발명의 보레이트를 분말 형태로 얻기 위해서는, 이 현탁액을 출발물질로 사용하고, 임의의 공지된 분리 기법, 예를 들어 여과를 사용하여 액체 상으로부터 고체 생성물을 분리한다. 그렇게 얻어진 고체 생성물은 임의적으로 건조되고 나서, 상기 설명한 것과 동일한 유형의 액체 상으로 된 현탁액으로 되돌려 진다.

[0082] 도판트, 예를 들어 Eu, Ce, Tb 및 Tm의 특성 및 성질로 인해, 본 발명의 보레이트(이는 현탁액 형태의 보레이트 또는 고체 형태의 보레이트를 의미하는 것으로 이해됨)는 발광체로서 사용될 수 있다. 이러한 보레이트는 플라즈마 시스템(여기(excitation)가 희유기체 또는 제논 또는/및 네온과 같은 희유기체 혼합물에 의해 이루어지는 디스플레이 및 램프) 및 수은 증기 램프(세륨 및 테르븀 조합으로 도핑된 보레이트의 경우)에 사용되는 파장 범위에서의 전자기 여기 하에 발광 특성을 갖는다. 그러므로, 이들은 플라즈마 시스템(디스플레이 스크린 또는 조명 시스템) 또는 수은 증기 램프에서 발광체로서 사용될 수 있다.

[0083] 그러므로, 본 발명은 상기 설명한 보레이트 또는 상기 설명한 공정에 의해 얻어지거나 상기와 동일한 보레이트를 사용하여 제조된 것과 같은 보레이트를 포함하는 발광 장치에 관한 것이기도 하다. 유사하게, 본 발명은 제조시 보레이트가 혼입될 수 있거나, 상기와 동일한 보레이트를 포함하는 플라즈마 시스템 또는 수은 증기 램프에 관한 것이다. 플라즈마 시스템 제조시 발광체 사용은 공지된 기법, 예를 들어 스크린 프린팅, 전기영동 또는 침강에 의해 수행된다.

[0084] 본 발명의 보레이트의 입자 크기 특성들은, 예를 들어 비가시 바코드 시스템에 의한 마킹을 제조하기 위해, IR/가시광선 범위에서의 업컨버젼 메카니즘 또는 IR 범위에서의 발광 메카니즘을 사용하는 반투명 잉크에서의 마커로서 사용될 수 있다는 것을 의미한다. 이 경우, 도판트 쌍은 바람직하게는 Yb 및 Er일 것이다.

[0085] 본 발명의 보레이트는 또한, 종이, 보드, 텍스타일 또는 유리 유형의 재료 또는 그 밖에 거대분자 재료로 된 마커로서 사용될 수 있다. 후자는 다양한 성질, 즉 탄성, 열가소성 또는 열경화성을 가질 수 있다.

[0086] 반면에, 가시광선 및 UV 범위(비흡광)에서의 상기 보레이트(도핑되지 않은 경우)의 특정 특성들은 이들이 수은 증기 시스템 램프에서 반사 배리어로서 사용될 수 있다는 것을 의미한다.

[0087] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 하나 이상의 보레이트 또는 상기 설명된 바와 같은 공정에 의해 얻어진 보레이트를 사용함으로써 제조될 수 있거나, 이들을 포함하는 발광 재료에 관한 것이다.

[0088] 한 가지 바람직한 실시태양에 따르면, 상기 발광 재료는 또한 투명할 수 있다. 이 경우, 조성물 중에 또는 제조시에 혼입되는 보레이트는 평균 크기가 100 nm와 200 nm 사이, 바람직하게는 100 nm와 150 nm 사이인 본 발명에 따른 보레이트이다.

[0089] 이 재료는 본 발명의 보레이트 외에도 다른 보레이트 또는 보다 일반적으로는 다른 발광체들을 서브마이크론 또는 나노단위 입자의 형태로 포함하거나, 이들을 이용하여 제조될 수 있다는 점이 주목될 것이다.

[0090] 이 재료는 두 가지 형태, 즉 재료 전부가 투명성과 발광성을 갖는 벌크 형태 또는 기재와 상기 기재 상의 층의 형태 중에서 층만이 투명성과 발광성을 갖는 복합재 형태로 존재할 수 있다. 이 경우, 본 발명의 보레이트는 상기 층 중에 함유된다.

[0091] 재료의 기재는 규소로 만들어지거나, 실리콘계이거나, 석영으로 만들어질 수 있는 기재이다. 이는 또한, 유리 또는 그 밖에 폴리카르보네이트와 같은 중합체일 수 있다. 기재, 특히 중합체는 단단한 형태, 수밀리미터의 두께를 갖는 호일 또는 시트의 형태로 존재할 수 있다. 또한, 수십 마이크론 또는 수 마이크론 내지 수십 밀리미터의 두께를 갖는 막 형태로 존재할 수 있다.

[0092] 용어 "투명 재료"는 60% 이하의 탁도 및 60% 이상의 전체 투과도, 바람직하게는 40% 이하의 탁도 및 80% 이상의 전체 투과도를 갖는 재료를 의미하는 본 발명의 맥락 내에서 이해된다. 전체 투과도는 입사광의 양을 기준으로 층을 통과하는 빛의 전체량에 해당한다. 탁도는 층의 확산 투과 대 전체 투과의 비에 해당한다.

[0093] 이들 두 양은 다음 조건 하에서 측정된다: 두께가 0.2 ㎛와 1 ㎛ 사이인 재료의 층을 두께가 0.5 ㎜인 표준 유리 기판 상에 도포한다. 재료 중 보레이트 자의 중량 분율은 20% 이상이다. 전체 투과도 및 확산 투과도는 550 nm의 파장에서 적분구가 장착된 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) 람다 900 분광기 상에서 통상적인 절차를 이용하여 재료 층과 기판을 통해 측정한다.

[0094] 재료, 보다 특히는 상기 언급한 층은, 본 발명에 따른 보레이트 이외에도, 특히 재료의 기계적 및 광학적 특성을 개선시키기 위해, 하기 유형의 결합제 또는 충전제를 포함할 수 있다: 중합체(폴리카르보네이트, 메타크릴레이트), 실리케이트, 실리카 비드, 포스페이트, 산화티탄 또는 다른 무기 충전제.

[0095] 재료 중 보레이트 입자의 중량 분율은 20%와 90% 사이일 수 있다.

[0096] 층의 두께는 30 nm와 10 ㎛ 사이, 바람직하게는 100 nm와 3 ㎛ 사이, 보다 바람직하게는 100 nm와 1 ㎛ 사이일

수 있다.

[0097] 복합재 형태로 된 재료는, 예를 들어 술포크롬 혼합물로 임의적으로 먼저 세척한 기판 상에 본 발명의 보레이트 현탁액을 도포함으로써 얻어질 수 있다. 또한, 이러한 도포시에 상기 언급한 결합제 또는 충전제를 첨가할 수 있다. 상기 도포는 분무, 스핀코팅 또는 딥코팅 기법에 의해 수행될 수 있다. 층을 도포한 후, 기판을 공기 중에서 건조시키고, 그 후 임의적으로 열 처리시킬 수 있다. 열 처리는, 특히 부반응을 피할 수 있도록 층과 기판의 상용성을 특히 고려하여, 일반적으로 200℃ 이상이고 그 상한이 고정된 온도로 가열함으로써 수행된다. 건조 및 열 처리는 공기 중에서, 불활성 대기 중에서, 진공 하에서, 또는 그 밖에 수소 중에서 수행될 수 있다.

[0098] *상기에서 재료는 결합제 또는 충전제를 포함할 수 있음을 보았다. 이 경우에는, 그 자체로 그러한 결합제 또는 충전제 또는 그 밖에 후자의 전구체 중 적어도 하나를 포함하는 현탁액을 사용하는 것이 가능하다.

[0099] 벌크 형태의 재료는 보레이트 입자를 중합체 유형 매트릭스, 예를 들어 폴리카르보네이트, 폴리메타크릴레이트 또는 실리콘 매트릭스 내로 혼입시킴으로써 얻어질 수 있다.

[0100] 본 발명은 결국, 상기 설명한 유형의 재료, 및 UV 광자 공급원일 수 있는 여기원, 예를 들어, UV 다이오드 또는 그 밖에 Hg, 희유 가스 또는 X선 유형의 여기를 포함하는 발광 시스템에 관한 것이다.

[0101] 본 시스템은 조명 유리 유형의 투명 벽 조명 장치로서 사용될 수 있다.

[0102] <실시예>

[0103] 이제 실시예들을 기재한다. 이들 실시예에서, 입자 크기는 상기 언급한 레이저 회절 기법에 따라 측정하였다. 뿐만 아니라, 1 g/l와 10 g/l 사이의 농도로 희석되고, 2분 30초 동안 초음파 탐침(450 W 탐침) 작용을 먼저 받은 현탁액 상에서 코울터(Coulter) 유형의 기기로 측정을 수행하였다.

[0104] 실시예 1

[0105] 본 실시예는 본 발명에 따른 이트륨, 가돌리늄 및 유로퓸 보레이트의 현탁액의 제조방법에 관한 것이다.

[0106] 하기 조성(at%)을 갖는, 이트륨, 가돌리늄 및 유로퓸 니트레이트의 혼합물로부터 용액을 구성하였다.

[0107] Y: 72%

[0108] Gd: 23%

[0109] Eu: 5%.

[0110] 탈염수를 함유하는 반응기 내에서, 결정질 붕산 및 희토류 니트레이트(Ln) 용액을 B/Ln 몰 비가 약 1.5가 되도록 하는 비율로 혼합하였다.

[0111] 다음으로, 그렇게 형성된 혼합물을 6 N 수성 암모니아를 이용하여 pH 4.4로 중화시키고 나서, 혼합물의 농도를 물을 첨가하여 Ln 원소들이 0.6 mol/l이 되도록 조정하였다.

[0112] NH_4HCO_3의 농도가 1.34 mol/l이고, 수성 암모니아의 농도가 0.7 mol/l인 암모늄 비카르보네이트의 침전 용액을 앞선 용액 2.8 L에 점진적으로 첨가하고, 교반시키고, 60℃로 가열하였다. 이러한 첨가 중에, 6 N 수성 암모니아를 첨가함으로써 pH를 4.6 이상의 값에서 유지시켰다. 혼합물의 pH가 5에 도달하자마자 침전 용액의 첨가를 멈추었고, 얻어진 혼합물의 희토류 농도는 0.39 mol/l이었다.

[0113] 전체 반응에 걸쳐서, 반응 매질의 온도는 일정하게 60℃로 유지하였다.

[0114] 그 후, 이 혼합물을 계속 가열하고, 40분 동안 교반하였다.

[0115] 그 후, 침전물을 뷔흐너(Buechner) 깔대기로 여과하고 나서, 2 L의 2 g/l(0.03 mol/l)의 붕산 용액으로 세척하였다.

[0116] 얻어진 고체를 밤새 60℃에서 건조시키고 나서, 1시간 15분 동안 850℃에서 소성시켰다.

[0117] 약간 탈응집화시킨 후 얻어진 분말은, X선 회절 분석에 의할 때, 구형 입자를 갖는 YBO_3 유형의 순수한 희토류 오르토보레이트에 해당하였다.

[0118] 얻어진 분말을 ZrO_2/SiO_2로 만들어진 0.4-0.8 mm 볼을 갖는 몰리넥스(Molinex) 볼 밀 내에서 습식 분쇄시켰다. 분쇄 챔버 내에서 볼이 차지하는 공간의 비율은 65%이었고, 방추의 회전 속도는 1000 rpm이었다. 현탁액의 농도는 고체 20 wt%이었고, 분산제인 나트륨 헥사메타포스페이트(HMP)를 0.05 g HMP/g 보레이트 분말(즉, 5 wt%)의 양으로 첨가하였다. 분쇄를 90분 동안 계속하였다.

[0119] 레이저 입자 크기 분석 결과는 하기와 같았다:

표 1

[0120]

d_{16} (nm)	71
d_{50} (nm)	150
d_{84} (nm)	207
σ/m	0.45

[0121] 그렇게 얻어진 샘플을 X선 회절 분석한 결과 [102] 방향으로의 결맞음 도메인 크기가 104 nm인 YBO_3 유형의 상이었다.

[0122] d_{50}(레이저) 값과 결맞음 도메인 크기 값은 동일 자릿수를 가졌음을 관찰하였으며, 이로써 입자들의 단결정성을 확인하였다.

[0123] 실시예 2

[0124] 본 실시예는 본 발명에 따른 이트륨, 가돌리늄 및 테르븀 보레이트의 현탁액의 제조방법에 관한 것이다.

[0125] 합성은 실시예 1과 동일하게 하되, 유로퓸을 테르븀으로 대신하였으며, 조성은 하기와 같았다(at%).

[0126] Y: 58%

[0127] Gd: 33%

[0128] Tb: 9%.

[0129] 건조 및 850℃에서의 소성 후에 얻어진 분말은 실시예 1에서와 동일한 형태적 특성을 가졌다.

[0130] 이 분말의 습식 분쇄는 네츠쉬 랩스타(Netzsch Labstar) 볼 밀(폴리우레탄 코팅된 분쇄 모듈 - 최대 허용 온도 60℃ - 0.1 mm 스크린 - 920 ml 챔버 부피) 내에서 에탄올 중에 수행하였다. 사용한 볼은 ZrO_2-SiO_2로 만들어진 0.4-0.8 mm 볼이었고, 볼이 차지한 공간의 비율은 70%이었다. 현탁액의 농도는 고체 20 wt%이었다. 분쇄기는 회전 속도 3000 rpm으로 하여 재순환 방식으로 사용하였다.

[0131] 입자 크기 특성은 하기와 같았다:

표 2

[0132]

d_{16} (nm)	190
d_{50} (nm)	280
d_{84} (nm)	430
σ/m	0.43

[0133] 첨부된 도면은 분쇄로부터 얻어진 현탁액의 TEM에 의해 얻어진 사진이다. 이 사진은 입자들의 단결정성을 보여준다.

[0134] 실시예 3

[0135] 본 실시예는 본 발명에 따른 분말 형태의 보레이트의 제조 방법에 관한 것이다.

[0136] 합성은 실시예 2와 동일하게 하였으며, 습식 분쇄로부터 얻어진 펄프를 주위 온도에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0137] 그렇게 얻어진 분말 형태의 건조 생성물을 현탁액을 얻기 위하여 수 현탁액 내로 투입하였다.

[0138] 현탁액의 입자 크기 특성은 하기와 같았다:

표 3

[0139]

d_{16} (nm)	225
d_{50} (nm)	329
d_{84} (nm)	483
σ/m	0.39

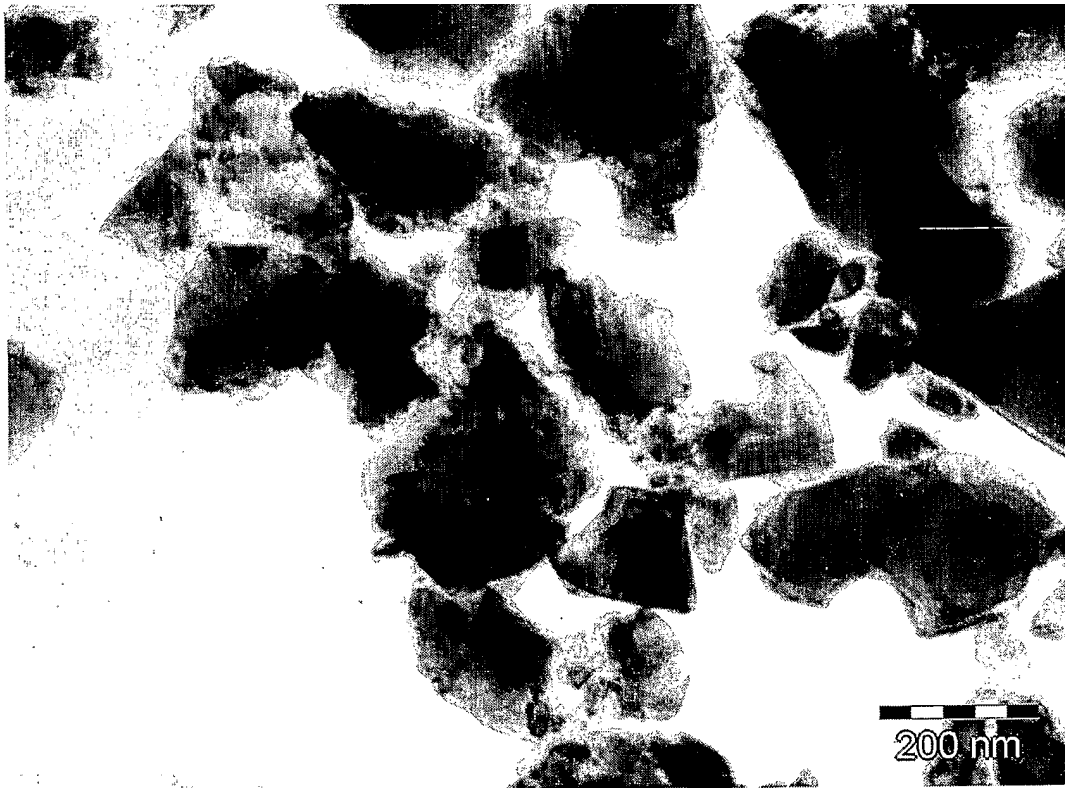
[0140] 실시예 4

[0141] 본 실시예는 투명하고 발광성이며, 적색광을 방출하는 재료의 제조방법에 관한 것이다.

[0142] 실시예 1의 현탁액(40 g/l, 3 ml)을 폴리포스페이트/보레이트 비가 10 wt%가 되도록 하는 비율로, 20 g/l의 나트륨 헥사메타포스페이트 용액과 수용액 상태로 혼합하였다. 혼합물을 앞서 친수성화된(30초 플라즈마 처리) 유리 기판 상에 스핀 코팅(65초 동안 1900 rpm)으로 도포하였다. 그 후, 막을 120℃의 오븐에서 1시간 동안 건조시켰다. 도포를 2회 연속적으로 수행하였다. 도포 후 층의 두께는 약 300 nm이었다.

[0143] UV 여기 하에 육안으로 볼 때 발광성인 투명 막을 얻었다.

[0144] 막은 550 nm에서 탁도가 18%이었고, 전체 투과도가 86%이었다(상기 설명된 조건 하에서 측정된 값). 막은 UV 여기(230 nm) 및 VUV 여기(172 nm) 하에서 적색으로 발광하였다. 막의 발광성 및 투명성은 후속 열처리(1시간 동안 450℃) 및 UV 조사(230 nm에서 24시간) 후에도 손상되지 않았다.

도면

도면1