

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
C09K 11/79

(45) 공고일자 2005년03월22일
(11) 등록번호 10-0477347
(24) 등록일자 2005년03월08일

(21) 출원번호	10-1999-7008775	(65) 공개번호	10-2001-0005707
(22) 출원일자	1999년09월22일	(43) 공개일자	2001년01월15일
번역문 제출일자	1999년09월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/CN1997/000143	(87) 국제공개번호	WO 1998/42798
국제출원일자	1997년12월12일	국제공개일자	1998년10월01일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 리히텐슈타인, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 97103524.5 1997년03월26일 중국(CN)

(73) 특허권자 시아오 지구오
중국 리아오닝 116025 달리안 시티 간징지 디스트릭트 키시안링 후오줄루 No.10

시아오 지키앙
중국 리아오닝 116025 달리안 시티 간징지 디스트릭트 키시안링 후오줄루 No.10

(72) 발명자 시아오 지구오
중국 리아오닝 116025 달리안 시티 간징지 디스트릭트 키시안링 후오줄루 No.10

시아오 지키앙
중국 리아오닝 116025 달리안 시티 간징지 디스트릭트 키시안링 후오줄루 No.10

(74) 대리인 이영필

심사관 : 최성근

(54) 실리케이트계 장잔광성 발광물질 및 그 제조방법

명세서

기술분야

본 발명은 장잔광특성(long afterglow)을 갖는 발광물질, 보다 상세하게는 실리케이트계 장잔광성 발광물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

전통적인 ZnS 계열의 장잔광성 발광물질은 19세기부터의 발명 이래 계속적으로 현저하게 개선되고 있으며, 그 결과, ZnS:Cu(녹색 발광물질), (CaSr)S:Bi(청색 발광물질), (ZnCd)S:Cu(오렌지색 발광물질)와 같은 몇몇 제품이 생산되어 상업적으로 이용되고 있다. 그러나, 상기 예시된 발광물질들은 안정성이 좋지 않으며 공기중에서 쉽게 분해되고 햇빛 아래서 쉽게 회색으로 변하여 최종적으로는 흑색으로 되며, 발광잔광시간이 0.5~2시간으로 짧고 발광강도가 낮다는 단점이 있어서 실용적이지 못하다. 발광강도와 잔광 시간을 개선하기 위하여 Co, Ra, H₃ 등과 같은 방사성 원소를 첨가한 방사성 발광물질(radioactive luminescent material)을 만들었다. 이들 방사성 발광물질은 지속적으로 발광하여 항공기용 계기판, 시계 등의 제품에 응용되었으나 방사성 오염의 가능성이 있고 가격이 비싸서 응용범위가 극히 제한적이다.

90년대초에 알루미늄네이트 계열의 장잔광성 발광물질이 발명되었다 [중국특허 공개공보 CN 1053807A호 및 중국특허 ZL92110744.7호 참조]. 상기 알루미늄네이트계 장잔광성 발광물질은 발광강도, 장잔광 특성 및 안정성이 모두 상기 선풍판 계열의 제품보다는 우수하여 이미 생활용품, 약한 조명의 지시표시판, 시계 등의 제품에서 이용되고 있다.

그러나, 이 발광물질은 내수성이 불량하고 원료물질의 순도 및 형태에 대한 요구 조건이 까다로우며 제조원가가 높고, 또 발광색이 단일하다는 등의 단점이 있어 장잔광성 발광물질로의 이용 조건을 그다지 만족스럽게 충족시키지 못한다.

1968년에 티.엘. 배리(T.L.Barry)는 Me₃MgSi₂O₈:Eu²⁺ (Me=Ca,Sr,Ba) 및 Me₂SiO₄:Eu²⁺ (Me=Sr,Ba)의 발광 스펙트럼과 여기 스펙트럼에 대한 연구결과를 발표하였다 [J.Electrochem. Soc. V115 No. 7, 733-738, 1968년; V115 No. 11, 1181-1184, 1968년]; 그리고 티.엘. 배리는 1970년에 BaMg₂Si₂O₇:Eu²⁺의 발광 스펙트럼과 여기 스펙트럼에 대한 연구결과를 발표하였다 [J. Electrochem. Soc. V117 No.3, 381-385, 1970년]; 블라세, 쥐.(Blasse, G)등은 1968년에 Eu²⁺ 부활 실리케이트(Eu²⁺ activated silicates)의 형광성을 발표하였다 [Philips Res. Rep. (1968), 23(2), 189-200]. 그러나 지금까지 더 강력한 장잔광 특성을 갖는 실리케이트계 발광물질에 대하여 개시된 바가 없었다.

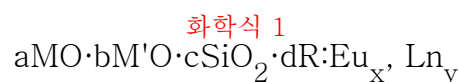
발명의 상세한 설명

발명의 개요

전술한 바와 같은 종래 기술상의 문제점을 극복하기 위하여 본 발명에서는 발광 색상이 다양하고 스펙트럼 범위가 넓으며 내수성과 안정성이 양호할 뿐 아니라 잔광시간이 길고 잔광 강도가 높은 실리케이트계 장잔광성 발광물질을 제공한다.

본 발명은 신규한 형태의 장잔광성 발광물질로서 기본 매트릭스가 실리케이트이고 부활제가 희토류 이온 및 기타의 이온이며, 첨가제로서 B 또는 P의 화합물을 사용하여 장잔광 특성을 개선함으로써 청색, 녹색, 황색등 다양한 색상의 장잔광 발광특성을 갖는 실리케이트 시스템의 장잔광성 발광물질을 제공한다.

본 발명에 따른 장잔광성 발광물질의 화학적 조성을 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.



상기 식중, M은 Sr, Ca, Ba 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이고;

M'은 Mg, Cd 및 Be로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며;

R은 B_2O_3 및 P_2O_5 로부터 선택된 적어도 1종이고;

Ln은 Nd, Dy, Ho, Tm, La, Pr, Tb, Ce, Mn, Bi, Sn 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며;

a, b, c, d, x 및 y는 몰 계수로서 각각 $0.6 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 5$, $1 \leq c \leq 9$, $0 \leq d \leq 0.7$, $0.00001 \leq x \leq 0.2$ 및 $0 \leq y \leq 0.3$ 이다.

상기 발광물질은 500nm 이하의 단파장광 (short wavelength light)에 의해 여기되면 피크값이 450~580nm인 420~650nm의 방출 스펙트럼을 나타내며 그의 장잔광 발광 색상은 청색, 청녹색, 녹색 또는 황색이다

본 발명에 따른 바람직한 장잔광성 발광물질은 상기 화학식 1에서 M는 Sr 및 Ca에서 선택된 1종 또는 2종의 원소이고; M'가 Mg이며; Ln이 Nd, Dy, Ho, Bi 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며; a, b, c 및 d가 각각 $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$, $0 < d \leq 0.4$ 이고, R이 B_2O_3 및 P_2O_5 로부터 선택된 1종 또는 2종의 성분으로부터 선택된 화합물이다.

본 발명에 따른 바람직한 장잔광성 발광물질에 있어서, 주요 결정체의 구조는 $M_2MgSi_2O_7$ 또는 $M_3MgSi_2O_8$ (식중, M는 $Sr_{1-z}Ca_z$ ($0 \leq z \leq 1$))이다.

본 발명에 따른 더 바람직한 장잔광성 발광물질은 $M_2MgSi_2O_7:Eu$, Ln 또는 $M_3MgSi_2O_8:Eu$, Ln (식중, M은 $Sr_{1-z}Ca_z$ ($0 \leq z \leq 1$))로 표시되는 화합물이다.

본 발명에 따른 장잔광성 발광물질의 제조방법에 있어서, 화학식 1 중의 원소를 포함하는 화합물들을 원료물질로서 사용하는데, 바람직한 원료물질로서 M, M', Ln, Eu의 화합물로는 각각 그들이 대표하는 원소의 탄산염, 황산염, 질산염, 인산염, 보론산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염 또는 그의 산화물, 수산화물, 할로겐화물 등을 사용하고, Si의 화합물로는 SiO_2 , 규산(silicic acid), 실리카겔 또는 실리카이트를 사용하며 R의 화합물로는 B와 P를 포함하는 화합물을 사용한다. 사용되는 원료물질 중의 해당 원소의 몰비는 하기와 같다;

M: 0.6~6 R: B_2O_3 , P_2O_5 로 환산하여 0~0.7,

M': 0~5 Eu: 0.00001~0.2,

Si: 1~9 Ln: 0~0.3

상기에서, M은 Sr, Ca, Ba 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이고;

M'는 Mg, Cd 및 Be로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며;

R은 B 및 P중에서 선택된 1종 또는 2종의 원소를 포함하는 화합물이고;

Ln은 Nd, Dy, Ho, Tm, La, Pr, Tb, Ce, Mn, Bi, Sn 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며;

Si는 Si의 화합물이고;

Eu는 Eu의 화합물이다.

고온의 고상 (Solid Phase) 반응법에 따라 목적하는 발광물질을 제조할 수 있다: 먼저, 전술한 바와 같은 원료물질을 상기 몰비에 따라 칭량한 다음, 미세하게 분쇄하는 동시 균일하게 혼합하는데, 혼합시 건식 혼합법 (dry-mixing method) 또는 용제 (알콜, 계통등)를 넣어 혼합후 건조하는 습식 혼합법 (wet-mixing method)을 사용하거나, 졸-겔 화학반응법을 이용하여 혼합물을 제조한 다음, 이 혼합물을 도가니에 넣어 고온로에 넣고 환원 분위기 (예를 들면, H_2 기체, NH_3 기체, N_2+H_2 기체, 탄소분말)하에 1100~1400℃에서 고온로의 용량과 혼합물의 중량에 따라 2시간에서 50시간 동안 소성하는데, 보통 소량의 혼합물인 경우에는 2~5시간이 적당하다. 제조되는 발광물질의 품질을 개선하기 위해서는 NH_4Cl , NH_4F , CaF_2 , SrF_2 , Li_2CO_3 , $CaSO_4$, $SrSO_4$, $SrHPO_4$ 및 $CaHPO_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 소량의 첨가제를 원료물질에 첨가할 수 있다. 소성후, 소성된 혼합물을 냉각 및 분쇄하고 체질하여 목적하는 입자 크기를 갖는 발광물질을 수득한다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 있어서, 샘플에 대한 잔광 측정은 하기와 같이 실시된다: 먼저, 샘플을 직경 50mm, 깊이 5mm의 원판중에 놓고, 암실에서 10시간 이상 유지한 다음, 꺼내어 기준 D65광원 1000Lx 조도하에 10분 동안 조사(照射)한후, 발광휘도계를 이용하여 시간에 따른 발광강도 변화를 측정한다.

측정과 동시에 비교용 샘플을 동일조건하에서 여기시켜 비교용 샘플로부터 얻어진 값을 100으로 하여, 본 발명에 따른 샘플의 상대적인 잔광강도를 산출한다. 청색 잔광 측정을 위한 비교용 샘플은 (CaSr)S:Bi이고; 황색 잔광 측정을 위한 비교용 샘플은 (ZnCd)S:Cu이며; 녹색, 청녹색, 녹색 잔광 측정을 위한 비교용 샘플은 ZnS:Cu이다. X선

회절법을 이용하여 발광물질의 구조와 성분을 조사하는데, X선 회절 스펙트럼을 구하고 이를 카드의 수치와 대조하여 주요 결정체의 구조를 확정한다.

형광 스펙트로포토미터 (fluorescent spectrophotometer)를 이용하여 발광물질의 방출 스펙트럼과 여기 스펙트럼을 측정한다.

많은 연구실험 결과, 화학식 1에서 M, M'으로 표시되는 원소가 서로 다르면 발광물질의 장잔광 발광 색상과 주요 결정체의 구조가 다르며; a, b, c값이 달라지면 발광물질의 발광강도, 결정체 구조 및 발광색상에 어느 정도 영향을 미친다; 또한, R과 Ln의 원소성분이 다르고, 계수 d, x, y값이 변하면 발광강도에는 분명히 영향을 주지만 주요 결정체의 구조에도 영향을 주는지는 분명하게 알 수 없다.

표 1은 발광물질의 발광색상과 M, M', a, b간의 관계를 나타내는 실험 결과의 일부이다.

표 1에서, 실험조건을 보면, 화학식중 $c=2.5$, $d=0.1$, $R=B_2O_3$, $x=0.005$, $Y=0.04$, $Ln=Nd$ 이고, 환원 분위기는 $N_2(90\%)+H_2(10\%)$ 이며, 합성온도는 $1250\sim 1320^{\circ}C$, 소성 시간은 4시간으로 한다.

표 1.

실험 예	원소 M: Sr 계수 a:	Ca	Ba	Zn	M': Mg b:	Cd	Be	발광 색상
1	3	0			1			청색
2	0	3			1			녹색
3	2	0			1			청색
4	0	2			1			황색
5	0.5	1.5			1			녹황색
6	1.0	1.0			1			녹색
7	1.5	0.5			1			청녹색
8	1	0			2			청색
9	0	1			2			황색
10	0.2	0.8			1.9	0.1		녹황색
11	0.5	0.5			2			녹색
12	0.7	0.3			1.9		0.1	청녹색
13	1	0			3			청색
14	0	1			3			황색
15	0.25	0.75			3.0			녹황색
16	0.5	0.5			3.0			녹색
17	0.75	0.25			3			청황색
18	1	1.8	0.2		1			녹황색
19	1.4	1.4		0.2	1			녹색
20	2.0	1			1			청녹색
21	1.4	0.35			1.25			청녹색
22	1.2	0.3			1.5			청녹색
23	1.0	0.25			1.75			청녹색
24	0.875	0.875			1.25			녹색
25	0.75	0.75			1.5			녹색
26	0.625	0.625			1.75			녹색
27	0.525	1.225			1.25			녹황색
28	0.45	1.05			1.5			녹황색
29	0.375	0.875			1.75			녹황색
30	0.263	1.487			1.25			담황색
31	0.225	1.275			1.5			담황색
32	0.187	1.063			1.75			담황색

M이 Sr이거나 Sr을 주요원소로 하고 Ca, Ba, Zn을 이차원소로 하여 Sr, Ca, Ba, Zn을 모두 포함하고, M'이 Mg이거나 Mg를 주요원소로 하고 Cd, Be를 이차원소로 하여 Mg, Cd, Be를 모두 포함하는 경우, 합성된 발광물질은 450nm이하의 단파장광 조사후, 청색-청녹색의 장잔광 발광색상을 나타낸다.

실험 결과, a, b, c 값이 다르면 발광물질의 발광강도와 구조에 어느 정도 영향을 미치는 것으로 나타났는데, $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$ 이면 발광물질은 보다 강한 청색-청녹색의 발광색상을 나타내고, $1.5 \leq a \leq 2.4$, $0.6 \leq b \leq 2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$ 인 경우, X선 회절 스펙트럼에 따르면 발광물질의 주요 결정체 구조는 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이다 (도 2 참조); 전술한 계수 범위를 초과하는 경우, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이 나타나기는 하지만 기타 다른 결정체 성분이 더 많이 존재한다; $2.7 \leq a \leq 3.3$, $0.8 \leq b \leq 1.2$, $1.7 \leq c \leq 2.3$ 인 경우, 발광물질의 주요 결정체 구조는 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 이다 (도 14 참조).

M이 Ca이거나 Ca를 주요원소로 하고 Sr, Ba, Zn을 이차원소로 하여 Ca, Sr, Ba, Zn을 모두 포함하고 M'가 Mg이거나 Mg를 주요원소로 하고 Cd, Be를 이차원소로 하여 Mg, Cd, Be를 모두 포함하는 경우, 합성된 발광물질은 500nm이하의 단파장광으로 조사 후, 녹색-황색의 장잔광 발광색상을 나타낸다.

실험 결과, a, b, c 값이 다르면 발광물질의 발광강도와 구조에 어느 정도 영향을 미치는 것으로 나타났는데, $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$ 이면 발광물질은 보다 강한 녹색-황색 발광을 나타내고, $1.5 \leq a \leq 2.4$, $0.6 \leq b \leq 2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$ 인 경우 X선 회절 스펙트럼에 따르면 발광물질의 주요 결정체 구조는 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 인 것으로 확인된다 (도 6 참조); 전술한 계수 범위를 초과하는 경우, 발광물질은 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 의 결정체 구조를 나타내기는 하지만 기타 다른 결정체 구조성분이 더 많고; $2.7 \leq a \leq 3.3$, $0.8 \leq b \leq 1.2$, $1.7 \leq c \leq 2.3$ 인 경우, 발광물질의 주요 결정체 구조는 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, (도 16 참조)이다.

M이 Sr 및/또는 Ca (편의상 식: $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ ($0 \leq z \leq 1$)로 표시함)이거나 $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ 를 주요원소로 하고 Cd, Be를 이차원소로 하여 Sr, Ca, Cd, Be를 모두 포함하고 M'가 Mg이거나 Mg를 주요원소로 하고 Cd, Be를 이차원소로 하여 Mg, Cd, Be를 모두 포함하는 경우, 합성된 발광물질은 z값의 변화에 따라, 청색-청녹색-녹색-녹황색-황색의 장잔광 발광색상으로 변화한다. $z=0$ 이면 청색, $z=1$ 이면 녹색-황색, $0 < z < 0.5$ 이면 주로 청녹색-녹색, $0.5 < z < 1$ 이면 주로 녹색-녹황색, $z=0.5$ 또는 그 부근이면 녹색이다. 마찬가지로, a, b, c 값이 다르면 발광물질의 발광강도와 구조에 어느 정도 영향을 미치는데, $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$ 일 때 X선 회절 패턴을 분석해보면 주요 결정체 구조가 상기 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 및 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 과 스펙트럼이 유사하고 원소간의 비율까지 고려하면 $(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 인 것으로 판단된다 (도 9 참조); 전술한 계수 범위를 초과하는 경우 $(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이 나타나기는 하지만 다른 성분들이 더 많다.

발광학에서 발광물질을 화학식으로 표시함에 있어서, 발광물질의 결정체 구조를 결정할 수 없으면 발광물질의 주성분을 화학조성식으로 나타낼 수 있고; 발광물질의 주요 결정체 구조가 확정되면 화학식으로 나타낸다.

본 발명의 발광물질의 결정체 구조에 근거하면, 본 발명에 따른 발광물질의 주요 화학식은 $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Ln 또는 $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Ln (식중, M는 $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ ($0 \leq z \leq 1$))로 표시될 수 있다.

M이 Ba이고 $4 \leq a \leq 6$, $b=0$, $6 \leq c \leq 9$ 인 경우, 발광물질은 담녹색 장잔광 발광을 나타내고 X선 회절 스펙트럼에 의거하여 주요 결정체 구조는 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 로 확인된다. 본 발명에 따른 발광물질의 화학식은 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}$, Ln이다.

M이 Zn이고, $1 \leq a \leq 3$, $b=0$, $0.7 \leq c \leq 1.5$ 인 경우, 발광물질은 담녹색 장잔광 발광을 나타내고 X선 회절 스펙트럼에 의거하여 주요 결정체 구조는 Zn_2SiO_4 로 확인된다. 본 발명에 따른 발광물질의 화학식은 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, Ln이다.

M이 $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ ($0 \leq z \leq 1$)이고 M'가 Mg이며 M 및/또는 M'의 0~40몰%가 Ba, Zn, Cd, Be로 대체되면 발광물질은 장잔광 발광특성을 나타내고, M 및/또는 M'의 5~20몰%가 Ba 및 Cd중 하나 또는 두개로 대체되면 발광물질은 양호한 발광특성을 나타낸다.

화학식에서, R 및/또는 Ln원소가 없는 경우 (즉, d 및/또는 y가 0)에도, 합성된 발광물질은 잔광을 나타낼 수 있다. 그러나 발광물질 중에 R 및/또는 Ln이 있으면, 그의 잔광발광강도는 현저하게 증가하며 몰비인 d와 y는 잔광발광강도에 영향을 미친다. Ln으로서 첨가되는 원소가 다르면 발광강도도 다르며, 두개 이상의 복합원소를 첨가하면 단일 원소를 첨가한 것보다 발광효과가 더 좋다.

$y=0$ 일 때, 발광물질의 화학식은 $a\text{MO} \cdot b\text{M}'\text{O} \cdot c\text{SiO}_2 \cdot d\text{R}:\text{Eu}_x$ (Eu는 부활제)이고, 발광물질의 스펙트럼을 보면, Eu^{2+} 에 의한 특징이 나타나는데, 즉 Eu가 주 부활제이고 x값에 따라 잔광발광강도가 변하는데, 적절한 x값 범위는 $0.00001 \leq x \leq 0.2$ 이다.

$y > 0$ 이고 발광물질 중에 Ln성분이 존재하는 경우, 실험 결과 Nd, Dy, Ho, Tm, La, Pr, Tb, Ce, Mn, Bi, Sn 및 Sb 중 1종 이상의 원소가 도핑되면 발광물질의 발광강도가 개선되며, 이러한 개선 효과는 Nd, Dy, Ho, Bi, Sn이 도핑될 경우에 더 분명하게 나타난다. 또한, 표 2~10의 실험 결과로부터 알 수 있듯이 $0 \leq y \leq 0.3$ 인 경우에 현저한 개선 작용을 나타내는데, 즉 Ln이 첨가되지 않은 경우에 비해 잔광발광강도가 매우 높고 잔광 소멸 시간이 훨씬 더 길다. 발광학 이론에 따르면, Ln은 공부활제로서 작용할 수 있다.

$d=0$ 일 때, 발광물질의 화학식은 $a\text{MO} \cdot b\text{M}'\text{O} \cdot c\text{SiO}_2:\text{Eu}_x, \text{Ln}_y$ 이다. 이 발광물질은 일정한 장잔광 발광 효과를 나타내며, x, y값의 변화에 따라 발광물질의 잔광 발광강도도 변한다.

$d > 0$ 일 때 R성분을 첨가하면 $d=0$ 인 경우에 비하여 발광물질의 장잔광 발광특성이 현저하게 개선될 수 있다. 이때, R은 B 또는 P의 화합물로, 예를 들면 B_2O_3 , H_3BO_3 , P_2O_5 , H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 등을 들 수 있다. 이

들 성분을 첨가하면 발광물질의 장잔광 발광강도가 개선되고, 발광물질의 합성온도가 낮아지며, 발광물질의 합성품 질은 개선되고, 합성된 발광물질의 분말이 부드러워져서 수율이 증가된다.

R성분이 발광물질에 대한 발광특성에 미치는 영향을 표 2에 나타내었다.

표 2에서 사용된 발광물질은 청녹색 형광물질 ($M=\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}$, $M'=\text{Mg}$, $R=\text{B}_2\text{O}_3$ 및/또는 P_2O_5 , $\text{Ln}=\text{Dy}$, $a=1.5$, $b=1.5$, $c=2.5$, $x=0.01$, $y=0.08$)이고, 환원 분위기는 NH_3 기체이며, 합성온도는 1280°C 이다.

표 2.

	화학식	발광 잔광 상대강도	
		10'	60'
1	$1.5(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 1.5\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2:\text{Eu}_{0.01}$	40.1	102
2	$1.5(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 1.5\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}$	114	176
3	$1.5(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 1.5\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.01}$	94.6	137
4	$1.5(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 1.5\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.01}$	121	182
5	$1.5(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 1.5\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2:\text{Eu}_{0.01} \text{ Dy}_{0.08}$	772	1540
6	$1.5(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 1.5\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01} \text{ Dy}_{0.08}$	2541	4808
7	$1.5(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 1.5\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.01} \text{ Dy}_{0.08}$	1724	3946
8	$1.5(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 1.5\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.01} \text{ Dy}_{0.08}$	2638	4972

R의 함량이 발광물질의 발광 특성에 미치는 영향을 표 3에 나타내었다.

표 3에서는 청색 발광물질과 녹색 발광물질을 사용하였다. 이 중, 실험예 1~8은 청색 발광물질 ($M=\text{Sr}$, $M'=\text{Mg}$, $a=2$, $b=1$, $c=2$, $x=0.004$, $R=\text{B}_2\text{O}_3$)이고, 실험예 9~14는 녹색 발광물질 ($M=\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$, $M'=\text{Mg}$, $a=2$, $b=1$, $c=2.3$, $R=\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Ln}=\text{Dy}$, $x=0.004$, $y=0.01$)이다.

표 3.

실험예	화학식	R성분의 원료물질	d	발광 잔광 상대강도		합성온도 ($^\circ\text{C}$)
				10'	60'	
1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2:\text{Eu}_{0.004}$	O	0	37.4	100	1350
2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.01\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.01	78.7	115.4	1340
3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.05	134.8	169.2	1330
4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.1	132.4	158.5	1320
5	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.2\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.2	109.2	127	1310
6	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.3	94.5	102	1280
7	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.5	73.4	96.4	1230
8	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.7\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.7	42.1	74.2	1150
9	$2\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2:\text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.01}$	O	0	482.4	1263.2	1350
10	$2\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.05	613	1804	1340
11	$2\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.1	1034	2542	1320
12	$2\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.2\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.2	807	2326	1310
13	$2\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.3\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.3	721	1742	1250
14	$2\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.5	501	1271	1200

실험 결과, $0 < d \leq 0.7$ 일 때 발광물질의 발광강도는 영향을 받으며 적당한 R의 함량 (d)은 $0 < d \leq 0.4$ 이다.

발광물질을 X선 회절분석해 보면, R이 존재함으로 인하여 상기 발광물질의 결정체 구조가 영향을 받지는 않으며, 발광물질의 주요 결정체 구조는 실리케이트 성분이지만 분광분석 결과, B, P 원소가 존재하는 것으로 나타났다. 이때, B, P 성분은 각각 B_2O_3 및 P_2O_5 로 표시되는 화학적 조성을 갖는다.

본 발명에 따른 장잔광성 발광물질의 일부를 하기에 나타내었다:

I. 청색 장잔광성 발광물질

$M=\text{Sr}$, $M'=\text{Mg}$, $R=\text{B}_2\text{O}_3$, $a=2$, $b=1$, $c=2$, $d=0.1$ 인 경우;

발광물질의 화학식은 $2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x, \text{Ln}_y$,

x값, Ln 원소 및 y값을 변화시켜 얻은 실험 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4.

실험예	화학식	잔광 상대강도	
		10'	60'
1-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.0001}$	67	114
1-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.0004}$	81	122
1-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.001}$	124	143
1-4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	136	178
1-5	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.01}$	130	167
1-6	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.1}$	91	121
1-7	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.2}$	80	102
2-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.001}$	621	734
2-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.005}$	884	896
2-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.01}$	1130	1175
2-4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.04}$	1527	1847
2-5	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.1}$	862	859
2-6	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.3}$	645	692
3-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.0005}$	592	913
3-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.004}$	927	1754
3-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.01}$	1108	2100
3-4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.04}$	1658	3947
3-5	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.08}$	1421	3136
3-6	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.15}$	1215	2306
3-7	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.3}$	823	1214
4-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Ho}_{0.0004}$	827	1512
4-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Ho}_{0.001}$	1014	1894
4-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Ho}_{0.05}$	1472	2246
4-4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Ho}_{0.1}$	1034	1675
5-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Tm}_{0.001}$	289	310
5-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Tm}_{0.05}$	378	420
5-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Tm}_{0.1}$	384	456

표 4-1.

실험예	화학식	잔광 상대강도	
		10'	60'
6-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{La}_{0.001}$	204	189
6-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{La}_{0.005}$	235	267
6-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{La}_{0.02}$	269	317
7-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Pr}_{0.001}$	275	292
7-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Pr}_{0.004}$	254	264
7-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Pr}_{0.02}$	250	253
8-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Tb}_{0.001}$	224	267
8-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Tb}_{0.004}$	284	368
8-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Tb}_{0.02}$	230	276
9-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Ce}_{0.0017}$	278	367
9-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Ce}_{0.007}$	238	262
9-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Ce}_{0.027}$	224	237
10-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Mn}_{0.001}$	264	290
10-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Mn}_{0.005}$	273	287
10-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Mn}_{0.02}$	232	264
11-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Bi}_{0.001}$	254	347
11-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Bi}_{0.005}$	314	472
11-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Bi}_{0.02}$	421	564
12-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Sb}_{0.0016}$	195	227
12-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Sb}_{0.006}$	184	215
12-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Sb}_{0.025}$	147	169
13-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Sn}_{0.001}$	124	138
13-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Sn}_{0.005}$	278	367
13-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Sn}_{0.02}$	167	236
14-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.02} \text{Dy}_{0.01}$	1831	3150
15-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.02} \text{Sn}_{0.01}$	1672	2804
16-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02} \text{Bi}_{0.01}$	1837	4356
비교샘플	$\text{ZnS}:\text{Cu}$	100	100

표 4 및 표 4-1의 발광물질들은 태양광, 형광램프 또는 자외선램프로 조사후, 청색으로 잔광발광하였다; 365nm의 자외선으로 여기되면 420~550nm의 브로드 밴드 방출 스펙트럼을 나타내며 피크값은 469nm 부근에서 나타난다; 469nm에서 관측하면 여기 스펙트럼은 450nm 이하에서 브로드 밴드 스펙트럼을 나타내는데, 이로부터 본 발명에 따른 형광물질이 단파장광에 대하여 강력한 흡수능력을 나타내는 것을 알 수 있다. X선 회절 스펙트럼으로부터 주요 결정체 구조가 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 인 것으로 확인되었으며 첨가성분이 달라짐에 따라 스펙트럼의 피크값은 특정 위치로 위치이동하게 된다.

도 1(a)와 (b) 및 도 2는 실험예 1-4의 발광물질에 대한 방출 스펙트럼, 여기 스펙트럼 및 X선 회절 스펙트럼을 각각 나타내는데, 이 발광물질의 방출 스펙트럼 피크값은 469nm이다; 도 3(a) 및 (b)는 실험예 3-4의 형광물질에 대한 방출 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 각각 나타내는데, 그의 방출 스펙트럼 피크값은 470nm이다.

1. 화학식에서 $y=0$, 즉 Ln 이온이 존재하지 않는 경우 Eu 첨가량은 잔광강도에 어느 정도 영향을 미친다(표 4의 실험예 1-1~7 참조). 비교 샘플인 $(\text{CaSr})\text{S}:\text{Bi}$ 와 비교하면, 본 발명에 따른 발광물질은 소정의 장잔광 발광효과를 나타낸다. 추가의 실험 결과, Eu 몰수 (x)가 0.00001보다 적거나 0.2를 초과하면 발광강도가 약해지기 때문에 몰수 x 를 $0.00001 \leq x \leq 0.2$ 로 한정한다.

2. $x=0.004$ 이고 $\text{Ln}=\text{Nd}$ 인 경우, Nd 의 첨가량 (y) 변화에 따른 잔광 강도를 표 4의 실험예 2-1~6에 나타내었다. $0.0001 \leq y \leq 0.3$ 인 것이 적절한데, 잔광 강도가 실험예 1-1~7보다는 현저하게 높은 것을 알 수 있다. 이는, Nd 를 첨가하면 발광물질의 발광성능이 증가한다는 것을 의미한다. 실험예 2-4의 발광물질에 대하여 발광잔광을 시간 변화에 따라 측정하여 로그-로그(log-log) 잔광 특성 곡선을 그리면 거의 일직선이 얻어진다. 이 곡선에 따르면, 잔광 강도가 육안으로 볼 수 있는 최소광도인 $0.32\text{mcd}/\text{m}^2$ 에 달할 때까지 20시간 이상 잔광이 지속되는 것을 알 수 있다.

3. $x=0.004$ 이고 $\text{Ln}=\text{Dy}$ 인 경우, Dy 의 첨가량 (y) 변화에 따른 잔광 효과를 표 4의 실험예 3-1~7에 나타내었다. 실험예 3-1~7의 결과에서 보면, Dy 의 첨가량은 $0.0001 \leq y \leq 0.3$ 인 것이 적절한데, 이 범위값을 가질 때 실험예 1-1~7보다 더 강력한 잔광 강도를 나타낼 수 있다. 이는, Dy 를 첨가하면 발광물질의 발광성능이 증가한다는 것을 의

미한다. 실험에 3-4의 발광물질에 대하여 발광잔광을 시간 변화에 따라 측정하여 로그-로그 (log-log) 잔광 특성 곡선을 그리면 거의 일직선이 얻어진다. 이 곡선에 따르면, 잔광 휘도가 육안으로 볼 수 있는 최소광도인 0.32mcd/m²에 달할 때까지 35시간 이상 잔광을 유지하는 것을 알 수 있다 (도 4 참조).

4. x=0.004이고 Ln이 각각 Ho, Tm, La, Pr, Tb, Ce, Mn, Bi, Sb, Sn이거나 쌍원소인 Nd, Dy; Nd, Sn; Dy, Bi인 경우, Ln의 첨가량 (y) 변화에 따른 잔광효과를 표 4 및 표 4-1의 실험에 4~16에 나타내었다.

전술한 결과로부터, 본 발명에 따른 발광물질의 발광잔광효과가 모두 비교 샘플의 발광물질보다 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 특히 Nd, Dy, Ho, Bi, Sn을 첨가하면 그 효과가 더 우수하다. 상기 발광물질의 결정체 구조에 근거하여 청색계 발광물질의 화학식은 Sr₂MgSi₂O₇:Eu, Ln이다.

II. 황색 장잔광성 발광물질

M=Ca, M'=Mg, R=B₂O₃, a=2, b=1, c=2, d=0.15인 경우,

발광물질의 화학식은 2CaO·MgO·2SiO₂·0.15B₂O₃:Eu_x, Ln_y.

x값, Ln 원소 및 y값을 변화시켜 얻은 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5.

실험예	화학식	잔광 상대강도	
		10'	60'
1-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.0001}	127	217
1-2	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.0004}	201	404
1-3	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.001}	238	417
1-4	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004}	223	389
1-5	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.01}	152	345
1-6	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.1}	56	127
1-7	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.2}	45	87
2-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Dy _{0.0005}	387	1071
2-2	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Dy _{0.01}	832	1324
2-3	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Dy _{0.05}	914	1451
2-4	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Dy _{0.15}	597	921
3-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Nd _{0.002}	512	714
3-2	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Nd _{0.01}	490	837
4-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Ho _{0.01}	482	694
4-2	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Ho _{0.05}	531	728
5-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Tm _{0.01}	417	623
5-2	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Tm _{0.05}	465	704
6-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Ce _{0.0015}	317	572
6-2	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Ce _{0.06}	354	643
7-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Sn _{0.001}	397	845
7-2	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Sn _{0.004}	492	897
8-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Bi _{0.001}	426	823
8-2	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Bi _{0.004}	549	864
9-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Dy _{0.02} Nd _{0.01}	965	1534
10-1	2CaO · MgO · 2SiO ₂ · 0.15B ₂ O ₃ :Eu _{0.004} Dy _{0.02} Bi _{0.01}	873	1424
비교샘플	(ZnCd)S:Cu	100	100

표 5의 발광물질들은 태양광, 형광램프 또는 자외선램프로 조사후, 황색 잔광발광을 나타낸다; 365nm의 자외선으로 여기시키면 발광물질은 420~650nm의 와이드 밴드 방출 스펙트럼을 나타내며, 그의 피크값은 535nm부근에서

나타난다; 535nm 지점에서 관측하면 여기 스펙트럼은 500nm 이하에서 와이드 밴드 스펙트럼을 나타내는데, 이로부터 이 형광물질이 단파장광에 대해 강력한 흡수능력을 나타내는 것을 알 수 있다; X선 회절 스펙트럼으로부터 주요 결정체 구조가 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 인 것으로 확인된다; 첨가되는 성분이 달라짐에 따라 스펙트럼의 피크값이 소정 위치로 전이될 수 있다. 도 5(a)와 (b) 및 도 6은 실험예 2-3에 따른 발광물질의 방출 스펙트럼, 여기 스펙트럼 및 X선 회절 스펙트럼을 각각 나타내는데 방출 스펙트럼 피크값은 535nm이다.

1. 화학식에서 $y=0$ 인 경우, Eu의 첨가량 (x)은 잔광 강도에 소정의 영향을 미칠 수 있다 (표 5의 실험예 1-1~7 참조).

2. $x=0.004$ 이고 $\text{Ln}=\text{Dy}$ 인 경우, Dy의 첨가량 (y)과 잔광 효과간의 관계를 표 5의 실험예 2-1~4에 나타내었는데, 이로부터 Dy를 첨가하면 발광물질의 발광성능이 향상되는 것을 알 수 있다. 실험 결과, Dy의 첨가량 (y)이 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ 인 것이 더 좋다. 도 7은 실험예 2-3의 발광물질에 대한 발광잔광변화를 시간 변화에 따라 측정하여 표시한 로그-로그 곡선이다.

3. $x=0.004$ 이고 Ln이 Nd, Ho, Tm, Ce, Sn, Bi이거나 쌍원소인 Dy, Nd; Dy, Bi인 경우, Ln 첨가량 (x)과 잔광 효과간의 관계를 표 5의 실험예 3~10에 나타내었는데, 잔광발광효과가 모두 비교 샘플보다 현저하게 우수하다.

상기 발광물질의 결정체 구조에 의거하면 이 황색계 발광물질의 화학식은 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Ln인 것으로 확인된다.

III. 녹색 장잔광성 발광물질

$\text{M}=\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$, $\text{M}'=\text{Mg}$, $\text{R}=\text{B}_2\text{O}_3$, $a=2$, $b=1$, $c=2$, $d=0.05$ 인 경우,

발광물질의 화학식은 $2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x, \text{Ln}_y$.

x 값, Ln 원소 및 y 값을 변화시키면서 얻은 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6.

실험예	화학식	잔광 상대강도	
		10'	60'
1-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.0005}$	89.5	226.3
1-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.001}$	105.3	247.4
1-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	89.5	323
1-4	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.01}$	52.6	215
1-5	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}$	42.1	110.5
1-6	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.1}$	21	57.9
2-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Dy}_{0.0005}$	562	1515
2-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Dy}_{0.004}$	1237	3333
2-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Dy}_{0.008}$	1206	3158
2-4	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Dy}_{0.04}$	1246	3421
2-5	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Dy}_{0.08}$	1219	3591
3-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Nd}_{0.0064}$	1127	2815
3-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Nd}_{0.008}$	1212	3032
3-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Nd}_{0.16}$	1146	3012
4-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Ho}_{0.01}$	472	1324
4-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Ho}_{0.05}$	534	1427
5-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Tm}_{0.01}$	567	1624
5-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Tm}_{0.05}$	621	1735
6-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Ce}_{0.0015}$	116	184
6-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Ce}_{0.006}$	95	174
6-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Ce}_{0.02}$	116	216
7-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Sn}_{0.001}$	118	267
7-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Sn}_{0.005}$	234	349
7-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Sn}_{0.02}$	121	254
8-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Tb}_{0.0013}$	89.5	231.6
8-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Tb}_{0.0053}$	94.7	242
8-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Tb}_{0.021}$	31.6	368
9-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Pr}_{0.0015}$	52.6	136.8
9-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Pr}_{0.006}$	73.7	194.7
9-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Pr}_{0.023}$	89.5	226.3
10-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Bi}_{0.001}$	154	317
10-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Bi}_{0.005}$	282	431
10-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Bi}_{0.02}$	297	442
11-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005} \text{ Dy}_{0.02} \text{ Bi}_{0.01}$	2042	4127
비교 샘플	ZnS:Cu	100	100

표 6에 따른 발광물질은 태양광, 형광램프 또는 자외선램프로 조사후, 녹색 잔광발광을 나타낸다; 365nm에서 자외선으로 여기시키면 430~600nm의 와이드 밴드 방출 스펙트럼을 나타내며 그의 피크값은 500nm이다; 500nm에서 관측하면 여기 스펙트럼은 460nm이하의 와이드 밴드 흡수 스펙트럼을 나타내는데, 이로부터 이들 발광물질이 단파장광에 대해 상당히 강력한 흡수능력을 나타내는 것을 알 수 있다; X선 회절 스펙트럼으로부터 보면, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 및 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 의 스펙트럼과 매우 유사한데, Sr, Ca의 몰비를 고려하여 주요 결정체 구조가 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 인 것으로 확인된다 (도 9 참조). 첨가성분이 달라지면 스펙트럼 피크값의 위치가 다소 이동한다. 도 8(a)와 (b) 및 도 9는 실험예 2-5의 발광물질의 방출 스펙트럼, 여기 스펙트럼 및 X선 회절 스펙트럼을 각각 나타내며 방출 스펙트럼의 피크값은 500nm이다.

1. 화학식에서 y=0인 경우, Eu의 첨가량 (x)과 잔광강도 간의 관계를 표 6의 실험예 1-1~6에 나타내었다.

2. x=0.005이고, Ln=Dy인 경우, Dy의 첨가량 (y)과 잔광효과 간의 관계를 표 6중의 실험예 2-1~6에 나타내었다. 실험예 2-1~6의 발광물질은 실험예 1-1~6의 발광물질보다 잔광강도가 현저하게 증가하였음을 알 수 있다. 도 10은 실험예 2-5의 발광물질의 발광잔광을 시간 변화에 따라 측정하여 나타낸 로그-로그 곡선이다. 이 곡선에서 보면 잔광강도가 육안으로 볼 수 있는 최소광도인 0.32mcd/m^2 에 달할 때까지 50시간 이상 잔광이 지속되는 것을 알 수 있다.

3. x=0.005이고 Ln=Nd인 경우, Nd의 첨가량 (y)과 잔광강도 간의 관계를 표 6의 실험예 3-1~3에 나타내었는데, 잔광강도가 더 높고 잔광시간이 더 긴 것을 알 수 있다.

4. x=0.005이고 Ln이 각각 Ho, Tm, Ce, Sn, Tb, Pr, Bi인 경우, Ln의 첨가량이 잔광강도에 미치는 영향을 표 6의 실험예 4-10에 나타내었다.

5. $x=0.005$ 이고 $\text{Ln}=\text{Dy}$, Bi 인 경우, Dy 와 Bi 를 동시에 첨가하면 발광잔광강도가 현저하게 개선된 것을 알 수 있다 (표 6의 실험예 11 참조).

전술한 발광물질의 결정체 구조에 의거하면 녹색계 발광물질의 화학식은 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Ln 이다.

IV. 청녹색 내지 녹색의 장잔광성 발광물질

$\text{M}=\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$, $\text{M}'=\text{Mg}$, $\text{R}=\text{B}_2\text{O}_3$, $a=2$, $b=1$, $c=2$, $d=0.1$ 인 경우;

발광물질의 화학식은 $2(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x$, Ln_y ($0\leq z\leq 1$).

z 값에 따라 발광물질의 발광잔광색상이 달라지는데, $z=0$ 이면 청색발광이고, $z=1$ 이면 황색발광이며, $z=0.5$ 이면 녹색발광이다.

z 값이 0에서부터 1까지 변하면, 즉 Sr 과 Ca 의 비율이 변하면, 형광물질의 발광색상은 청색에서 녹색으로, 최종적으로는 황색으로 변한다.

1. 표 7에 나타난 바와 같이, $2(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$, $\text{Dy}_{0.02}$ 에서, Sr 과 Ca 의 비율변화가 방출 스펙트럼의 피크값에 미치는 영향을 실험한 결과, z 값이 0에서 1로 변함에 따라 방출 스펙트럼의 피크값이 469nm에서 535nm까지, 발광색상은 청색, 청녹색, 녹색, 녹색, 황색으로 변화한다 (표 7 참조).

표 7.

Z	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
Sr	Sr	$\text{Sr}_{0.9}$	$\text{Sr}_{0.8}$	$\text{Sr}_{0.7}$	$\text{Sr}_{0.6}$	$\text{Sr}_{0.5}$	$\text{Sr}_{0.4}$	$\text{Sr}_{0.3}$	$\text{Sr}_{0.2}$	$\text{Sr}_{0.1}$	0
Ca	0	$\text{Ca}_{0.1}$	$\text{Ca}_{0.2}$	$\text{Ca}_{0.3}$	$\text{Ca}_{0.4}$	$\text{Ca}_{0.5}$	$\text{Ca}_{0.6}$	$\text{Ca}_{0.7}$	$\text{Ca}_{0.8}$	$\text{Ca}_{0.9}$	Ca
방출스펙트럼 피크값(nm)	469	473	482	485	496	500	505	509	517	532	535

2. $Z=0.25$ 인 경우, 표 8의 실험예 1~6에 나타난 바와 같이, 화학식이 $2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$, $\text{Ln}_{0.02}$ 이면 발광물질은 청녹색 장잔광 발광을 나타내며, Ln 이온을 첨가하면 표 8의 실험예 2로부터 알 수 있듯이 발광강도가 현저하게 증가하는데, 비교 샘플과 비교하면 그 차이를 뚜렷하게 알 수 있으며, 매우 강한 청녹색의 잔광발광을 나타낸다. 이러한 발광물질의 방출 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 도 11(a) 및 (b)에 나타내었다.

3. $z=0.75$ 이면 화학식은 $2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$, $\text{Ln}_{0.02}$ 이다 (표 8의 실험예 7~12 참조). 실험예 7~12에서 보면, 발광물질은 황녹색의 장잔광 발광을 나타내는데, Ln 이온을 첨가하면 발광강도가 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다 (표 8의 실험예 8 참조). 이러한 발광강도 개선효과는 비교 샘플과 대조해보면 더 분명하게 알 수 있다. 방출 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 도 12(a) 및 (b)에 나타내었다.

표 8.

실험 예	화학식	잔광 상대강도 10' 60'		발광색상
1	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}$	121	162	청록
2	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Dy}_{0.02}$	1758	3874	청록
3	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Nd}_{0.02}$	1121	1671	청록
4	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Ho}_{0.02}$	1023	1642	청록
5	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Sm}_{0.02}$	267	342	청록
6	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Bi}_{0.02}$	323	407	청록
7	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}$	171	303	록황
8	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Dy}_{0.02}$	617	1247	록황
9	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Nd}_{0.02}$	517	928	록황
10	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Ho}_{0.02}$	361	808	록황
11	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Sm}_{0.02}$	231	431	록황
12	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}, \text{Bi}_{0.02}$	272	489	록황

V. 기타의 장잔광성 발광물질

1. 화학식에서, $M = \text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ ($0 \leq z \leq 1$), $M' = \text{Mg}$, $R = \text{B}_2\text{O}_3$, $a=3$, $b=1$, $c=2$, $d=0.1$ 인 경우, 발광물질의 화학식은 $3\text{MO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_x, \text{Ln}_y$ 로 표시된다. 이 발광물질은 청색 내지 녹색의 장잔광 발광을 나타낸다.

표 9의 실험예 1에서는 $M = \text{Sr}$, $\text{Ln} = \text{Dy}$, Nd 를 선택하여 발광물질의 장잔광성을 평가하였다. 도 13(a)와 (b) 및 도면 14는 $3\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$ 의 방출 스펙트럼, 여기 스펙트럼 및 X선 회절 스펙트럼을 나타내는데, 방출 스펙트럼의 피크값은 462nm이다. 주요 결정체 구조는 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 이고 이차 결정체의 구조는 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이다. 발광물질의 화학식은 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Ln}$ 이다.

표 9의 실험예 2에서 $M = \text{Ca}$, $\text{Ln} = \text{Dy}$ 또는 Nd 인 발광물질은 담녹색의 잔광 발광을 나타낸다. 도 15(a)와 (b) 및 도면 16은 각각 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$ 의 방출 스펙트럼, 여기 스펙트럼 및 X선 회절 스펙트럼을 각각 나타낸다. 방출 스펙트럼의 피크값은 475nm이고 주요 결정체 구조식은 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 이고 이차 결정체 구조식은 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이다.

$M = \text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$, $\text{Ln} = \text{Dy}$ 또는 Nd 인 발광물질은 청녹색 잔광발광을 나타낸다. 그의 장잔광 특성을 표 9의 실험예 3-1~2에 나타내었다.

표 9.

실험예	화학식	잔광 상대강도		발광색상
		10'	60'	
1-1	$3\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Nd}_{0.02}$	211	489	청색발광 청색발광
1-2	$3\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	300	579	
2-1	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Nd}_{0.02}$	31.4	56.1	담록색발광 담록색발광
2-2	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	67.1	146	
3-1	$3(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	173	345	청록발광 청록발광
3-2	$3(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Nd}_{0.02}$	91	183	
비교 샘플	(CaSr)S:Bi ZnS:Cu	100 100	100 100	

2. 화학식에서, M 이 $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ ($0 \leq z \leq 1$)이고, M' 는 Mg 이며, M, M' 의 0~40몰%가 $\text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Be}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소로 대체가능한데, 이에 따라 잔광색상은 청색, 녹색, 황색의 잔광발광을 나타낸다.

M 이 Sr 을 주성분으로 하는 발광물질(표 10의 실험예 1-1~4)은 청색 내지 청녹색의 잔광색상을 나타내며, 이들의 발광효율을 비교 샘플인 (CaSr)S:Bi와 비교하였다. M 이 Sr 과 Ca 를 주성분으로 하는 발광물질은 녹색의 잔광색상을 나타낸다(표 10의 실험예 3-1~2). 이들의 잔광발광효율을 (ZnCd)S:Cu와 비교하였다. 본 발명에 따른 발광물질의 장잔광 특성이 비교 샘플보다 훨씬 더 우수하 것을 분명히 알 수 있다.

표 10.

실험예	화학식	잔광 상대강도	
		10'	60'
1-1	$2(\text{Sr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	976	1793
1-2	$2\text{SrO} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Nd}_{0.02}$	1170	2104
1-3	$2\text{SrO} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	836	1706
1-4	$2(\text{Sr}_{0.9}\text{Cd}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	1031	1842
2-1	$2(\text{Ca}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	635	784
2-2	$2\text{CaO} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	703	802
2-3	$2(\text{Ca}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Nd}_{0.02}$	507	769
2-4	$2\text{CaO} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Be}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	603	726
3-1	$2(\text{Sr}_{0.495}\text{Ca}_{0.495}\text{Zn}_{0.005})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	1083	2835
3-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$	1017	2786
비교 샘플	(CaSr)S:Bi(청) (ZnCd)S:Cu(황) ZnS:Cu(녹)	100 100 100	100 100 100

3. $M = \text{Ba}$, $a=5$, $b=0$, $c=8$, $R = \text{B}_2\text{O}_3$, $d=0.1$ 인 경우,

발광물질의 화학식은 $5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_x, \text{Ln}_y$ 임.

상기 화학식의 발광물질에서 $x=0.01$, $\text{Ln} = \text{Dy}$, $y=0.02$ 로 하면 담녹색 발광을 하며 주요 결정체 구조는 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 이다. 방출 스펙트럼, 여기 스펙트럼을 도면 17(a) 및 (b)에 각각 표시하였다. 표 11은 잔광상대효과를 나타낸다.

Ba의 일부를 Ca, Sr, Mg, Zn, Cd, Be로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소로 대체하더라도 장잔광 발광효과를 나타낸다.

표 11.

실험예	화학식	잔광 상대강도	
		10'	60'
1-1	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ :Eu, Dy	87.4	174
비교샘플	ZnS:Cu	100	100

4. M=Zn, R=B₂O₃, a=2, b=0, c=1, d=0.1, Ln=Dy 및 Mn, x=0.01, y=0.02인 경우;

합성된 발광물질은 담녹색의 잔광발광을 나타내고 주요 결정체 구조식은 Zn₂SiO₄이다. 잔광발광특성을 표 12에 나타내었다. Zn의 일부를 Ca, Sr, Mg, Ba, Cd, Be로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상으로 대체하더라도 잔광발광효과를 나타낸다.

표 12.

실험예	화학식	잔광 상대강도	
		10'	60'
1-1	Zn ₂ SiO ₄ :Eu, Dy, Mn	32.6	95.8
비교샘플	ZnS:Cu	100	100

본 발명에 있어서, 기타의 첨가제 (원료물질의 0~15중량%)를 원료 물질에 첨가하면 생성된 제품의 장잔광 특성과 품질은 다소 개선되면서 발광물질의 주요 결정체 구조에는 영향을 미치지 않는다. 첨가제가 녹색 발광물질의 잔광 특성에 미치는 영향을 표 13에 나타내었다.

표 13에 나타낸 발광물질은 M=Sr_{0.3}Ca_{0.7}, M'=Mg, R=B₂O₃, Ln=Dy, a=2.5, b=1.2, c=2.5, d=0.1, x=0.02, y=0.1인 녹색 발광물질이다.

표 13.

실험예	화학식	첨가 성분	첨가량(몰)	잔광 상대강도	
				10'	60'
1	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	0	0	643	1374
2	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	NH ₄ Cl	0.1	684	1427
3	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	NH ₄ F	0.1	672	1395
4	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	Li ₂ CO ₃	0.05	693	1432
5	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	SrF ₂	0.1	675	1398
6	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	CaF ₂	0.1	663	1388
7	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	CaSO ₄	0.1	670	1391
8	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	SrSO ₄	0.1	675	1382
9	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	SrHPO ₄	0.1	682	1407
10	2.5(Sr _{0.3} Ca _{0.7} O) · 1.2MgO · 2.5SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ :Eu _{0.02} Dy _{0.1}	CaHPO ₄	0.1	667	1379

다른 조성을 갖는 발광물질에 있어서도 첨가제가 잔광특성에 다소 영향을 미친다는 것이 이미 확인된 바 있다.

본 발명에 따른 발광물질은 내수성과 안정성이 우수하다. 따라서, 동일조건하에 기존의 알루미늄네이트계 장잔광성 발광물질과 본 발명에 따른 실리케이트계 장잔광성 발광물질을 각각 수중에 넣어 검사한 결과, 알루미늄네이트계 발광물질은 3일후부터 수해(水解)되기 시작하여 일주일후에는 완전히 분해되어 발광성능을 상실하지만, 본 발명에 따른 실리케이트계 발광물질은 같은 조건하에서 3개월후에도 분해되지 않고 여전히 계속 잔광특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

본 발명을 기존의 기술과 비교하면 하기의 3가지 특징이 있다.

(1) 본 발명의 발광물질은 실리케이트를 주요 기본 물질 성분으로 하는 신규한 계열의 장잔광성 발광물질로서, 화학안정성과 내수성이 우수하며 여러 종류의 잔광색상-청색, 청녹색, 녹색, 녹색, 녹색, 황색-을 나타낸다.

(2) 여러 종류의 이온이 Eu²⁺의 발광을 개선하는 것을 발견함으로써 발광물질의 발광성능을 향상시켰다.

(3) B와 P를 포함하는 화합물을 첨가함으로써 발광물질의 발광성능을 더 많이 개선하였다.

도면의 간단한 설명

- 도 1은 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 의 방출 스펙트럼 (a) 및 여기 스펙트럼 (b)이다.
- 도 2는 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 의 X선 회절 스펙트럼이다.
- 도 3은 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 방출 스펙트럼 (a) 및 여기 스펙트럼 (b)이다.
- 도 4는 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 잔광특성곡선이다.
- 도 5는 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 방출 스펙트럼 (a) 및 여기 스펙트럼 (b)이다.
- 도 6은 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 x선 회절 스펙트럼이다.
- 도 7은 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 잔광특성곡선이다.
- 도 8은 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 방출 스펙트럼 (a) 및 여기 스펙트럼(b)이다.
- 도 9은 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 x선 회절 스펙트럼이다.
- 도 10은 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 잔광특성곡선이다.
- 도 11은 $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 방출 스펙트럼 (a) 및 여기 스펙트럼 (b)이다.
- 도 12는 $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy의 방출 스펙트럼 (a) 및 여기 스펙트럼 (b)이다.
- 도 13은 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Dy의 방출 스펙트럼 (a) 및 여기 스펙트럼 (b)이다.
- 도 14는 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Dy의 x선 회절 스펙트럼이다.
- 도 15는 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Dy의 방출 스펙트럼 (a) 및 여기 스펙트럼 (b)이다.
- 도 16은 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Dy의 x선 회절 스펙트럼이다.
- 도 17은 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}$, Dy의 방출 스펙트럼 (a) 및 여기 스펙트럼 (b)이다.

실시예

이하, 도면 및 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

실시예 1.

$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$ 의 합성과 분석결과

원료물질 배합비

원 소	물 수	원료물질	중량
Sr	1.996	SrCO_3	294.6g
Mg	1	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97.1g
Si	2	SiO_2	120g
B	0.2	B_2O_3	6.96g
Eu	0.004	Eu_2O_3	0.704g

모든 원료물질을 미세하고 분쇄하고 균일하게 혼합한 후, 산화알루미늄 도가니에 넣어서 NH_3 기체로 채워진 고온로에 놓고 1350°C 에서 3시간 소성한 다음 냉각시켰다. 이어서, 이 소성물을 다시 분쇄하고 100메쉬의 체로 체질하여 발광물질을 얻었다.

얻어진 발광물질의 외관은 담회색이며, 태양광으로 조사후 어두운곳에서 청색의 잔광발광을 나타낸다. 발광물질의 발광잔광강도 측정 결과를 표 4의 실험예 1-4에 나타내었다. 도 1(a)와 (b) 및 도 2는 본 실시예에서 얻어진 발광물질의 방출 스펙트럼, 여기 스펙트럼 및 X선 회절 스펙트럼을 각각 나타낸다. 이 발광물질의 주요 결정체 구조는 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이다. 주요 결정체 구조에 의거하면 발광물질의 화학식은 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 이다.

실시예 2.

$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{--} \text{Dy}_{0.04}$ 의 합성과 분석결과

원료물질 배합비

원 소	물 수	원료물질	중량
Sr	1.96	SrCO_3	289.3g
Mg	0.996	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96.7g
Si	2	SiO_2	120g
B	0.2	H_3BO_3	12.56g
Eu	0.004	Eu_2O_3	0.704g
Dy	0.04	Dy_2O_3	7.46g

상기 원료물질을 알콜 중에서 미세하게 분쇄하고 균일하게 혼합후 건조시켜서 산화알루미늄 도가니에 넣어, NH_3 기체로 채워진 고온로에 놓고 1350°C 에서 3시간 동안 소성한 다음 냉각시켰다. 이 소성물을 다시 분쇄하고 100메쉬의 체로 체질하여 발광물질을 얻었다.

얻어진 발광물질은 외관이 담회색이며, 형광램프로 조사후 어두운곳에서 매우 강한 청색 잔광발광을 나타낸다. 본 실시예에서 얻어진 발광물질의 발광 잔광 상대강도를 표 4의 실험예 3-4에 나타내었다. 그 강도가 실시예 1에서 얻어진 발광물질의 강도보다 더 높았다. 또한, 이 발광물질은 잔광시간이 길다 (도 7 참조).

도 3(a) 및 (b)는 본 실시예에 따른 발광물질의 방출 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 각각 나타낸다. 이 발광물질의 주요 결정체의 구조는 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 로 실시예 1에서와 같다. 이를 근거로 하여 이 발광물질의 화학식은 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Dy}$ 이다.

실시예 3.

$\text{SrO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004} \text{--} \text{Nd}_{0.01}$ 의 합성

원료물질 배합비

원소	물 수	원료물질	중량
Sr	0.993	SrCO_3	146.6g
Mg	2.993	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	290.6g
Si	2	SiO_2	120g
P	0.1	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	13.2g
Eu	0.004	Eu_2O_3	0.704g
Nd	0.01	Nd_2O_3	1.68g

상기 원료물질을 케톤 용액중에서 미세하게 분쇄하고 균일하게 혼합하여 건조시킨후, 산화알루미늄 도가니에 넣어 H_2 기체로 채워진 고온로에 놓고 1350°C 에서 3시간 소성한 다음 냉각시켰다. 이 소성물을 다시 분쇄하고 100메쉬의 체로 체질하여 발광물질을 얻는다.

얻어진 발광물질은 자외선램프 조사후, 보다 강한 청색 잔광발광을 나타낸다. X선 회절 분석 결과, 주요 결정체 구조는 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 과 Mg_2SiO_4 이다. 이를 근거로 하여, 발광물질의 화학식은 $\text{SrO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}, \text{Nd}$ 이다.

실시예 4

$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{--} \text{Dy}_{0.05}$ 의 합성과 분석결과

원료물질의 배합비

원소	몰 수	원료물질	중량
Ca	1.946	CaCO ₃	194.6g
Mg	1	4MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 5H ₂ O	97.1g
Si	2	SiO ₂	120g
B	0.3	H ₃ BO ₃	18.84g
Eu	0.004	Eu ₂ O ₃	0.764g
Dy	0.05	Dy ₂ O ₃	9.325g

상기 원료물질을 미세하게 분쇄하고 균일하게 혼합후, 산화알루미늄 도가니에 넣어 H₂ 기체로 채워진 고온로에 놓고 1320℃에서 5시간 소성한 다음 냉각시켰다. 소성물을 다시 분쇄한 다음 100매쉬의 체로 체질하여 발광물질을 얻었다.

얻어진 발광물질의 외관은 담황색이며, 형광램프 조사후 어두운곳에서 매우 강한 황색 잔광발광을 나타낸다. 발광물질의 발광잔광 상대강도는 표 5의 실험에 2-3에 나타내었다. 그 강도는 표 5의 실험에 1-4의 발광물질에 비해 매우 높다. 본 실시예에서 얻어진 발광물질의 방출 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 도 5(a) 및 (b)에 각각 나타내었다. 이 발광물질의 잔광시간은 길다. 도 7은 이 발광물질의 잔광특성곡선이다. 이 발광물질의 주요 결정체 구조는 Ca₂MgSi₂O₇ (도 6 참조)이다. 이로부터, 이 발광물질의 화학식은 Ca₂MgSi₂O₇:Eu, Dy인 것으로 확인된다.

실시예 5

1.5CaO·3MgO·2SiO₂·0.15B₂O₃:Eu_{0.004}·Ho_{0.08}의 합성

원료물질 배합비

원 소	몰 수	원료물질	중량
Ca	1.5	CaCO ₃	150g
Mg	3	4MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 5H ₂ O	291.3g
Si	2	H ₂ SiO ₃	156g
B	0.15	B ₂ O ₃	10.44g
Eu	0.004	Eu ₂ O ₃	0.704g
Ho	0.08	Ho ₂ O ₃	15.1g

실시예 1에서와 동일한 합성방법에 따라서 합성하여 발광물질을 얻었다.

얻어진 발광물질은 자외선 램프로 조사후, 담황색의 잔광발광을 나타낸다. X선 회절 분석 결과, 결정체 구조 성분은 Ca₂MgSi₂O₇, CaMgSiO₄ 및 Ca₃Si₂O₇이다. 이 발광물질의 화학식은 1.5CaO·3MgO·2SiO₂·0.15B₂O₃:Eu, Ho이다.

실시예 6

2(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O·MgO·2SiO₂·0.05B₂O₃:Eu_{0.005}·Dy_{0.08}의 합성 및 분석결과

원료물질 배합비

원 소	몰 수	원료물질	중량
Sr	1	SrCO ₃	147.6g
Ca	1	CaCO ₃	100g
Mg	1	4MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 5H ₂ O	97.1g
Si	2	SiO ₂	120g
B	0.1	H ₃ BO ₃	6.28g
Eu	0.005	Eu ₂ O ₃	0.88g
Dy	0.08	Dy ₂ O ₃	14.92g

상기 원료물질을 분쇄하고 균일하게 혼합후, 산화 알루미늄 도가니에 넣어 NH₃ 기체로 채워진 고온로에 놓고 1330℃에서 3시간 소성한 다음, 냉각시켰다. 소성물을 다시 분쇄하고 100매쉬의 체로 체질하여 발광물질을 얻었다.

얻어진 발광물질은 담록색이며 형광램프로 조사후, 매우 강한 녹색 잔광 발광을 나타낸다. 발광잔광 상대강도를 표 6에 나타내었다. 방출 스펙트럼, 여기 스펙트럼 및 X선 회절 스펙트럼을 도 8(a)와 (b) 및 도 9에 각각 나타내었다. 발광물질의 잔광시간은 길다. 도 10은 본 실시예에서 얻어진 발광물질의 잔광특성 곡선이다. 발광물질의 화학식은 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Dy}$ 이다.

실시예 7

$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.01} \rightarrow \text{Nd}_{0.02}$ 의 합성

원료물질 배합비

원 소	물 수	원료물질	중량
Sr	0.5	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	105.8g
Ca	1.5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	354g
Mg	1	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.4g
Si	2.3	Silica gel	138g
P	0.1	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	11.5g
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76g
Nd	0.02	Nd_2O_3	3.36g

실시예 1에서와 동일한 합성 방법에 따라서 합성하여 발광물질을 얻었다.

얻어진 발광물질은 형광램프로 조사후 녹색 잔광발광을 나타낸다. 이 발광물질의 X선 회절 스펙트럼은 실시예 6의 도 9와 매우 비슷하며, 이로서 결정체의 구조는 $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이고, 화학식은 $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Nd}$ 인 것으로 판단된다.

실시예 8

$3\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2:\text{Eu}_{0.01} \rightarrow \text{H}_{0.08}$ 의 합성

원료물질 배합비

원소	물 수	원료물질	중량
Sr	3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	634.8g
Mg	1	MgO	40.3g
Si	2	H_2SiO_3	156g
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76g
Ho	0.08	Ho_2O_3	15.1g

실시예 1에서와 동일한 합성 방법에 따라서 합성하여 발광물질을 얻었다.

얻어진 발광물질은 태양광으로 조사후 어두운 곳에서 청색의 잔광발광을 나타낸다. 이 발광물질의 주요 결정체 구조 조성분은 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, 이차 결정체 구조는 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이며 발광물질의 화학식은 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Ho}$ 인 것으로 판단된다.

실시예 9

$2(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{O} \cdot (\text{Mg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2})\text{O} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01} \rightarrow \text{Dy}_{0.02} \rightarrow \text{Bi}_{0.010}$ 의 합성

원료물질 배합비

원소	몰 수	원료물질	중량
Sr	1.3	SrCO ₃	177.1g
Ca	0.8	CaCO ₃	80g
Mg	0.8	4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O	77.7g
Cd	0.2	CdO	25.7g
Si	2.5	SiO ₂	150g
B	0.2	B ₂ O ₃	6.96g
Eu	0.01	Eu ₂ O ₃	1.76g
Dy	0.02	Dy ₂ O ₃	3.73g
Bi	0.01	Bi ₂ O ₃	2.33g

원료 혼합물에 5중량%의 NH₄Cl을 도핑하고 분쇄 및 혼합한 다음 실시예 1에서와 같이 소성하였다. 소성된 발광물질은 태양광 조사후 매우 강한 청녹색 잔광발광을 나타낸다.

실시예 10

$5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.01} \cdot \text{Dy}_{0.02}$ 의 합성

원료물질 배합비

원소	몰 수	원료물질	중량
Ba	5	BaCO ₃	985g
Si	8	SiO ₂	480g
B	0.2	B ₂ O ₃	6.96g
Eu	0.01	Eu ₂ O ₃	1.76g
Dy	0.02	Dy ₂ O ₃	3.73g

실시예 1에서와 동일한 합성 방법에 따라서 합성하여 발광물질을 얻었다. 얻어진 발광물질은 태양광으로 조사후 어두운 곳에서 담록색의 잔광발광을 나타낸다. 이 발광물질의 결정체 구조는 Ba₅Si₈O₂₁이고 그의 화학식은 Ba₅Si₈O₂₁:Eu, Dy이다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 따른 발광물질은 실내외의 각종 장간광성 발광 제품으로 광범위하게 응용되는데, 야간 또는 어두운 조건에서 지시용 또는 장식용 제품으로 사용될 수 있으며, 도료, 플라스틱, 인쇄용 잉크, 고무 등과 결합하여 건축용, 교통용, 장식용, 소방응급용, 일용품 용도, 시계, 어구, 완구(장난감)등 영역은 물론, 경고용 표지판, 비상통로 표지판과 같은 안전용품으로도 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

실리케이트와 부활제를 포함하고, 250~500nm의 단파장광으로 여기할 때 피크값이 450~580nm인 420~650nm의 방출 스펙트럼을 나타내며, 잔광발광색상이 청색, 청녹색, 녹색, 녹황색 또는 황색인 하기 화학식 1의 장간광성 발광물질.

[화학식 1]



식중, M은 Sr, Ca, Ba 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고;

M'는 Mg, Cd 및 Be로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며;

R은 B₂O₃ 및 P₂O₅중에서 선택된 하나 또는 두개이며;

Ln은 Nd, Dy, Ho, Tm, La, Pr, Tb, Ce, Mn, Bi, Sn 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이고;

a, b, c, d, x 및 y는 몰 계수로서 각각 0.6≤a≤6, 0≤b≤5, 1≤c≤9, 0≤d≤0.7, 0.00001≤x≤0.2 및 0<y≤0.3인데,

단, Ln이 Bi, Mn 또는 Sn을 포함하는 경우, $d \neq 0$ 이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, M이 Sr 및 Ca중에서 선택된 하나 또는 두개의 원소이고; M'가 Mg이며; R은 B_2O_3 및 P_2O_5 중에서 선택된 하나 또는 두개이고; Ln은 Nd, Dy, Ho, Bi 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며; $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$, $0 \leq d \leq 0.4$ 인 것을 특징으로 하는 장잔광성 발광물질.

청구항 3.

제2항에 있어서, 원소 M, M', 또는 M과 M'의 0~40몰%가 Ba, Zn, Cd 및 Be로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소로 대체되는 것을 특징으로 하는 장잔광성 발광물질.

청구항 4.

제1항에 있어서, $M_2MgSi_2O_7:Eu_xLn_y$ 또는 $M_3MgSi_2O_8:Eu_xLn_y$ (식중, $0.00001 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.3$, M은 $Sr_{1-z}Ca_z$, $0 \leq z \leq 1$ 이고, Ln은 Nd, Dy, Ho, Tm, La, Pr, Tb, Ce 및 Sb로부터 선택된 하나 이상의 원소임)의 화학적 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 장잔광성 발광물질.

청구항 5.

제1항에 있어서, $Ba_5Si_8O_{21}dR:Eu_xLn_y$ (식중, R은 B_2O_3 및 P_2O_5 중에서 선택된 하나 또는 두개이고, d, x 및 y는 몰 계수로서 각각 $0 < d \leq 0.7$, $0.00001 \leq x \leq 0.2$ 및 $0 < y \leq 0.3$ 임)의 화학적 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 장잔광성 발광물질.

청구항 6.

제1항에 있어서, $Zn_2SiO_4dR:Eu_xDy_yMn_y$ (식중, R은 B_2O_3 및 P_2O_5 중 하나 또는 두개이고, d, x 및 y는 몰 계수로서 각각 $0 < d \leq 0.7$, $0.00001 \leq x \leq 0.2$ 및 $0 < y \leq 0.3$ 임)의 화학적 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 장잔광성 발광물질.

청구항 7.

M, M', Ln, Eu가 이들 원소의 탄산염, 황산염, 질산염, 인산염, 보론산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염, 산화물, 수산화물 및 할로겐화물로 이루어진 군으로부터 각각 선택된 하나 이상의 물질로부터 유도되고; Si는 SiO_2 , 규산(silicic acid), 실리카겔 또는 실리카이트로부터 유도되며; R은 후속의 소성에 의해 각각 B_2O_5 또는 P_2O_5 를 형성할 수 있는 B- 또는 P-함유 화합물로부터 유도되는 제1항 기재의 장잔광성 발광물질을 제조함에 있어서,

M, M', Ln, Eu, Si 및 R을 포함하는 원료물질들을 칭량하고, 분쇄한 다음 균일하게 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계;

상기 혼합물을 환원 분위기 하에 $1100 \sim 1400^\circ C$ 에서 2~50시간 동안 소성하여 소성물을 수득하는 단계; 및

상기 소성물을 분쇄하고 소망하는 입자 크기로 체질하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 장잔광성 발광물질의 제조방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 환원 분위기가 H_2 , NH_3 , 및 H_2 와 혼합된 N_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9.

제7항에 있어서, NH_4Cl , NH_4F , Li_2CO_3 , SrF_2 , CaF_2 , CaSO_4 , SrSO_4 , SrHPO_4 또는 CaHPO_4 를 혼합물에 첨가하여 고상반응시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

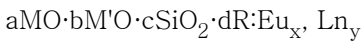
청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

요약

실리케이트계 장간광성 발광물질은 발광물질의 일종으로서 하기 화학식으로 표시된다. 본 발명에 따른 발광물질은 단파장광(短波長光)을 흡수한 후 장시간 동안 발광하는 잔광발광효과를 나타낸다.



[식중, M은 Sr, Ca, Ba 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이고;

M'는 Mg, Cd 및 Be로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며;

R은 B_2O_3 및 P_2O_5 중 1종 또는 2종이고;

Ln은 Nd, Dy, Ho, Tm, La, Pr, Tb, Ce, Mn, Bi, Sn 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이며;

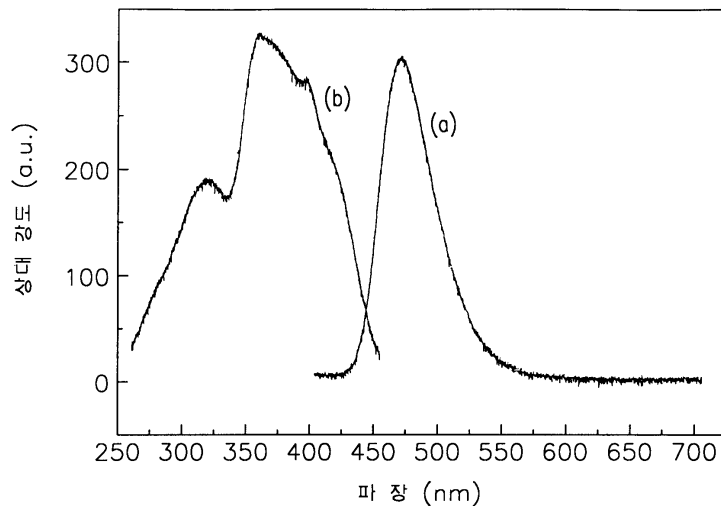
a, b, c, d, x, y는 몰 계수로서, $0.6 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 5$, $1 \leq c \leq 9$, $0 \leq d \leq 0.7$, $0.00001 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.3$ 이다.

대표도

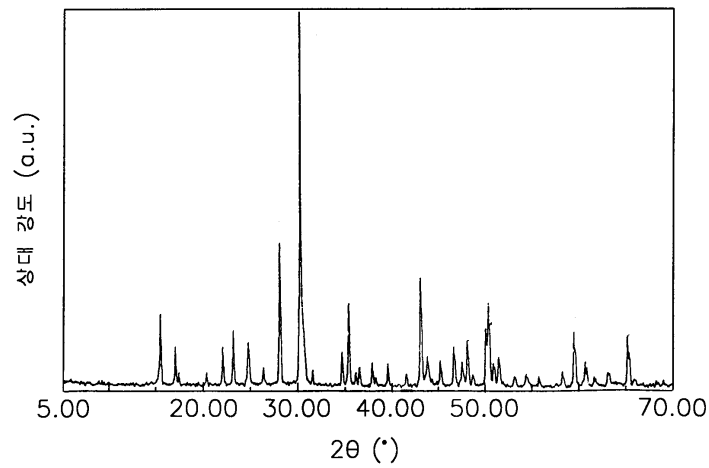
도 1

도면

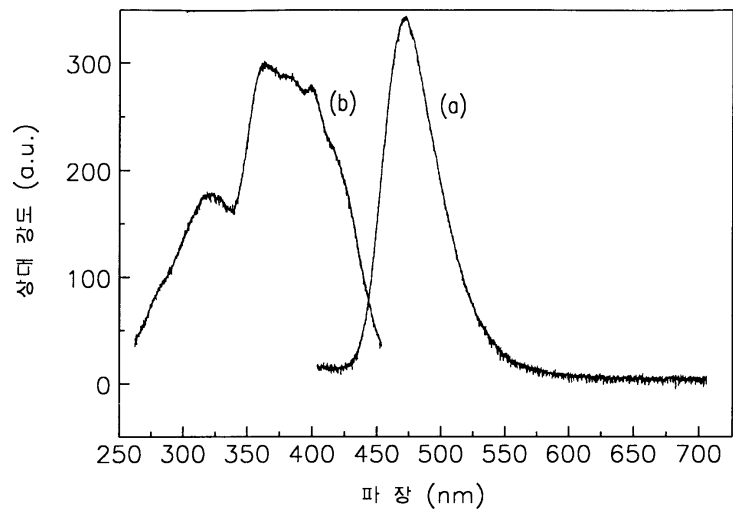
도면1



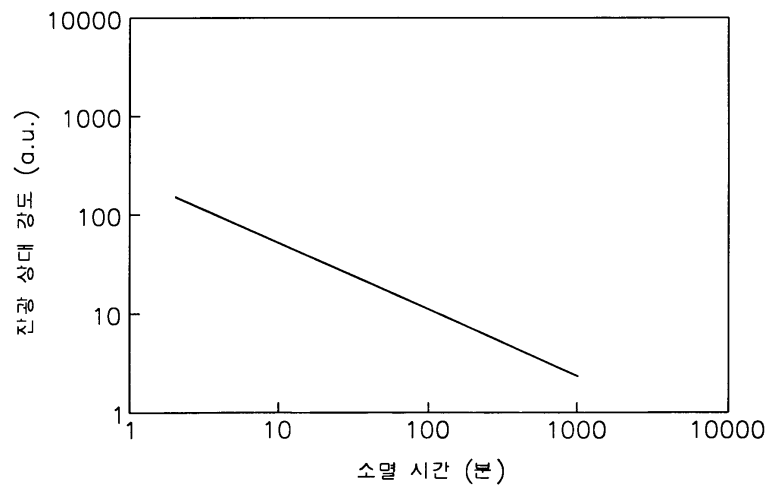
도면2



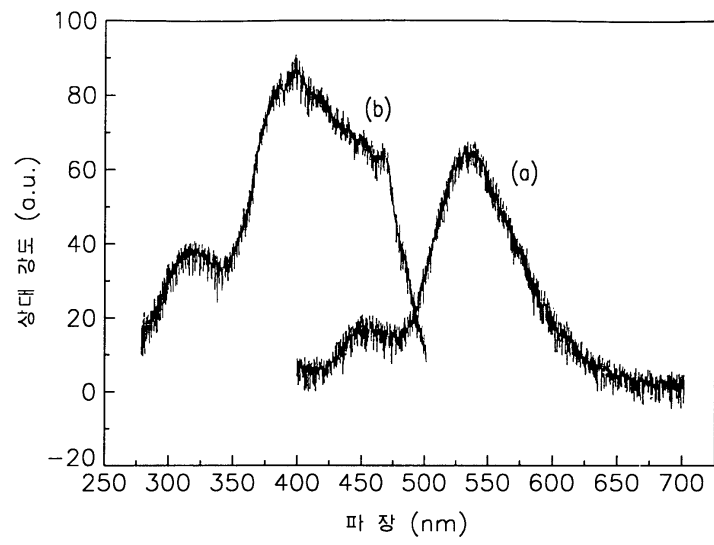
도면3



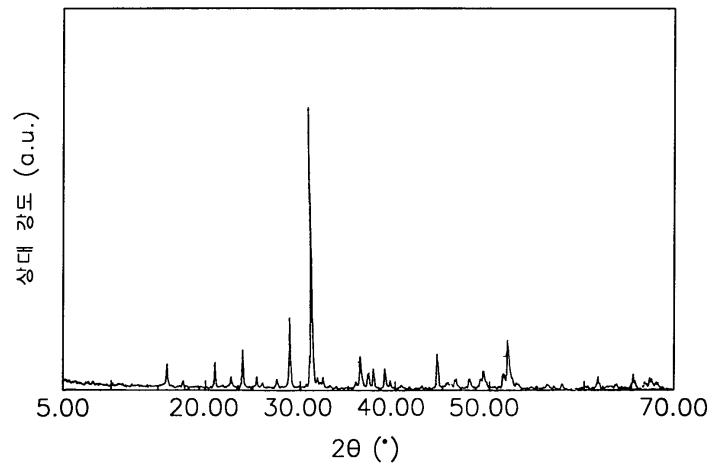
도면4



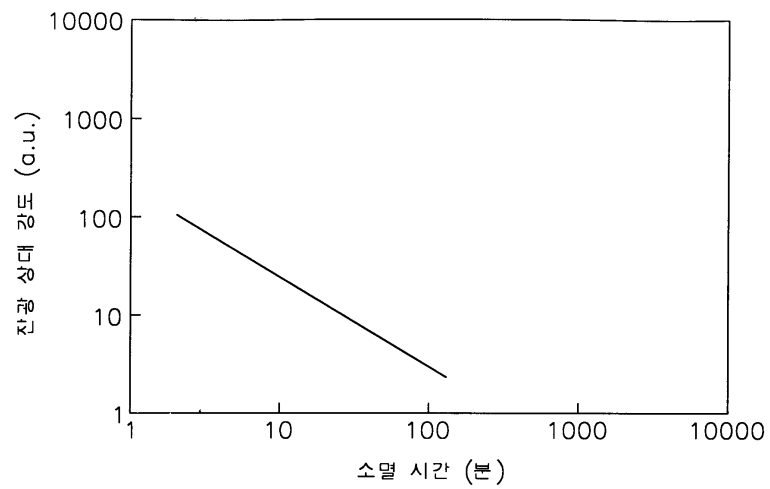
도면5



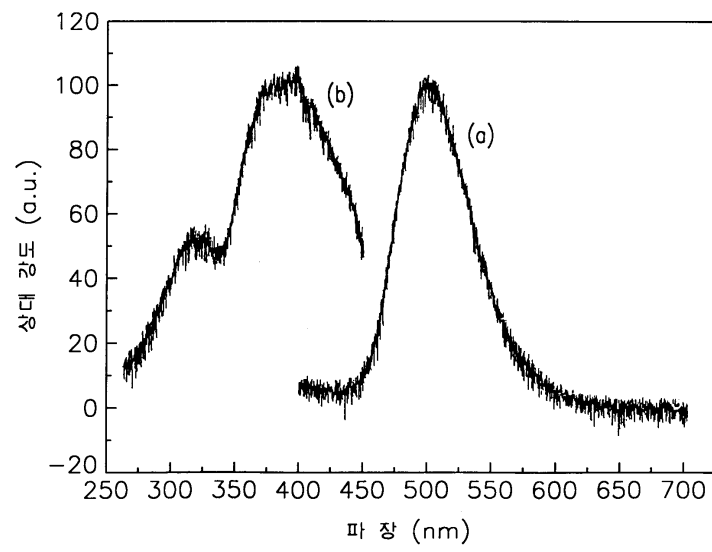
도면6



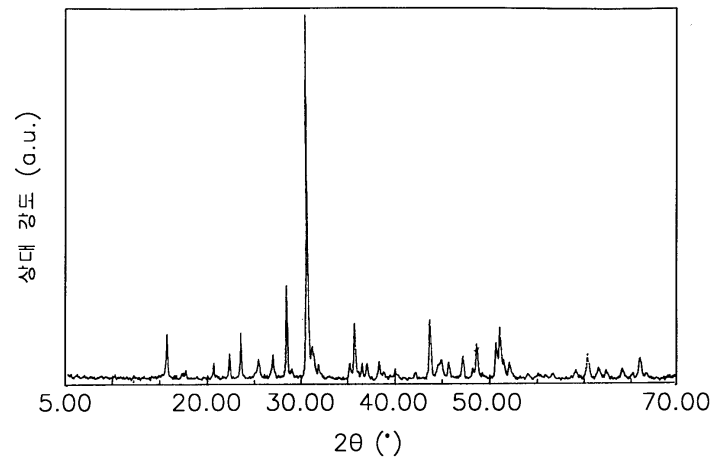
도면7



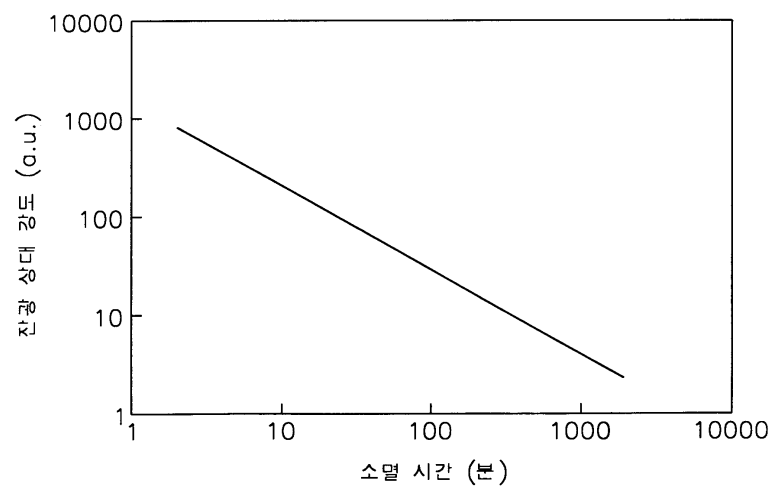
도면8



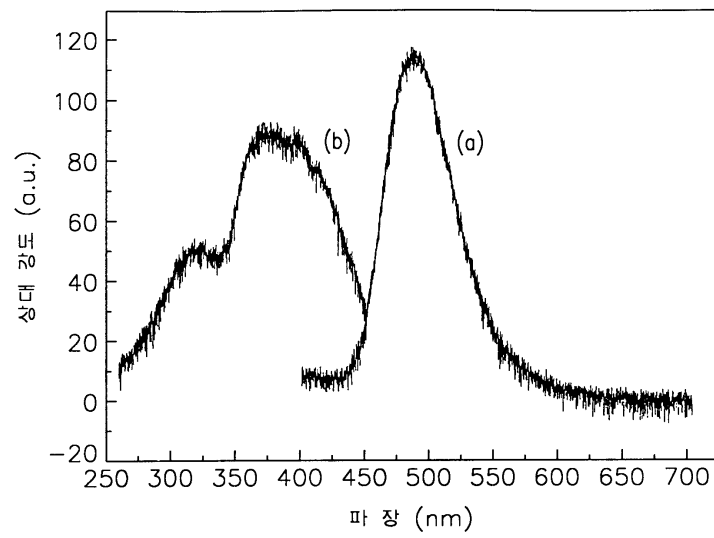
도면9



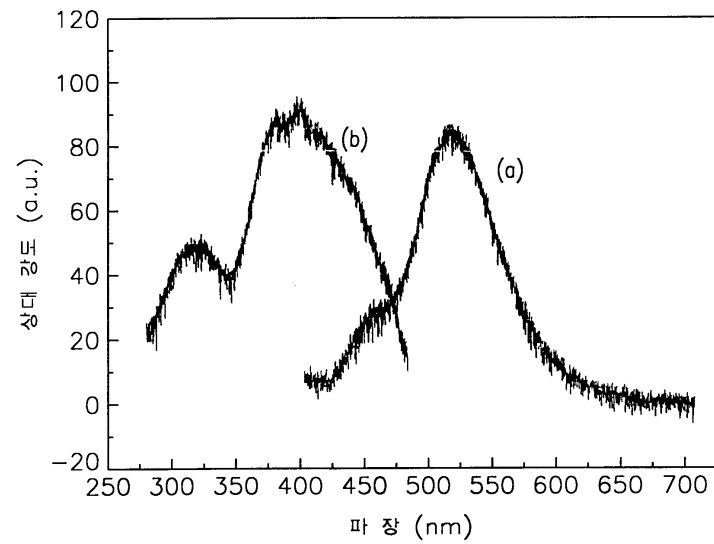
도면10



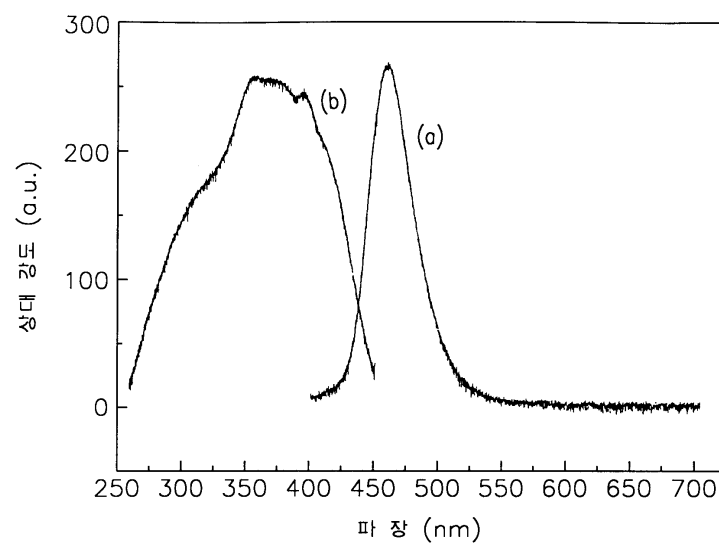
도면11



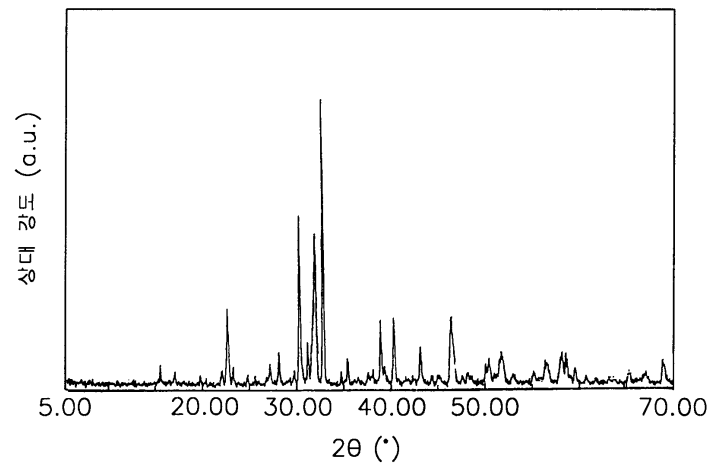
도면12



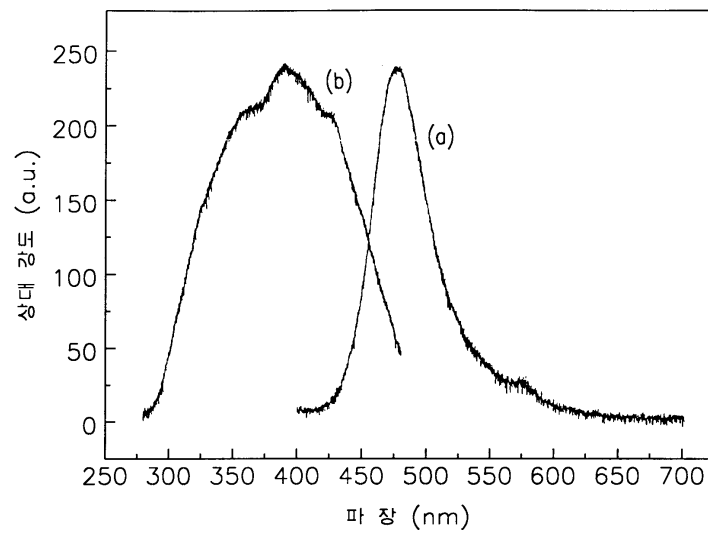
도면13



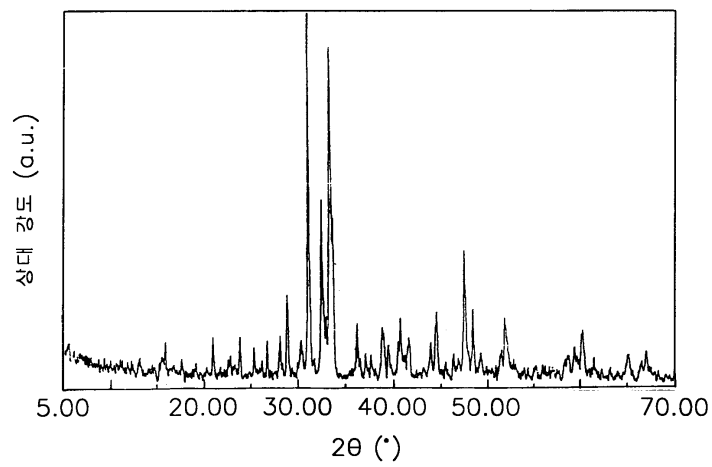
도면14



도면15



도면16



도면17

