

# 방사선 영상센서 적용을 위한 미세 발광체 필름 제조 및 광학적 특성에 관한 연구

강상식, 최영준, 이광욱, 문용수, 김미영, 이상봉, 정봉재, 박지군

한국국제대학교 방사선학과

## Study on Fabrication and Photoluminescent Properties of Fine Phosphor Film for Application of Radiation Image Sensor

Sang sik Kang, Young zoon Choi, Kwang oop Lee, Mi young Kim, Sang bong Lee, Ji koon Park

Department of Radiological Science, International University of Korea,

### 요약

본 연구에서는 고해상도 영상획득을 위해 저온액상법을 이용하여 Europium doped gadolium oxide( $Gd_2O_3:Eu$ ) 미세 형광체를 제조하여 입자의 형상 및 구조를 분석하였으며, 발광체 필름에 대한 방사선에 대한 광학적 반응특성 실험을 통해 고해상도 영상검출기 적용 가능성을 확인하였다. 제조된 형광체 필름 두께에 따른 광량 및 선량에 따른 발광의 선형성을 조사하였다. 측정결과,  $270 \mu m$  두께의  $Gd_2O_3:Eu$ 에서  $2945 pC/cm^2/mR$ 의 발광 강도로 이 값은 벌크 형광체 필름의 발광 강도보다 약 1.2배 높은 영상 획득을 위한 충분한 신호임을 확인할 수 있었다. 또한, 임상 진단 영역의 X선 조사선량 범위에서 대체로 좋은 선형적 특성을 보였다.

### Abstract

In this paper, the fabrication and feasibility study of clinical application with europium doped gadolium oxide ( $Gd_2O_3:Eu$ ) nano phosphor derived by low-temperature solution combustion method. From the fabricated phosphor, the photoluminescent characteristic and linearity as a function of phosphor film thickness were investigated to evaluate x-ray conversion properties. From the experimental results, the luminescent intensity was  $2945 pC/cm^2-mR$  at  $270 \mu m$   $Gd_2O_3:Eu$  film and this value is higher 1.2 time the conventional bulk phosphor, which is possible to imaging acquisition. And good linearity was shown at x-ray exposure range for clinical diagnostic application.

중심단어 : 미세발광체,  $Gd_2O_3$ , 저온액상법

### I. 서론

최근 나노 크기의 형광체 입자들은 기존의 벌크 (bulk) 형태의 형광체와 전기적, 광학적 및 구조적 특성이 다소 다르기 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진

행되고 있다<sup>[1-3]</sup>. 나노크기의 매우 작은 형광체 입자들의 전기적, 광학적 특성 변화는 작은 입자 내에 존재하는 양자 허용상태의 감소에 의한 밴드갭의 증가와 표면 및 계면 효과를 향상시키는 부피에 대한 표면적의 비가 높기 때문에 나타나는 양자 크기 효과

(Quantum size effect)에 기인한다고 보고되고 있다<sup>[3]</sup>.

본 연구에서 이용되는 Eu(Europium) 활성화제와 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Gadolinium oxide) 모체를 이용한 형광체는 원자 번호가 높고, 우수한 발광효율을 가지기 때문에 광원, 디스플레이, 특히 방사선 검출기 분야에서 많이 이용되고 있다. 또한, 최근 고해상도 영상소자 적용을 위한 나노 크기의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계열의 형광체에 대한 광학적 특성을 향상시키기 위해 형광체 분말 제조 방법 및 불순물에 의한 발광 특성 등의 많은 연구가 보고되어 왔다. 그러나, 이러한 나노 크기의 형광체 입자는 매우 불안정한 상태이므로 아주 미세한 환경의 영향에도 입자의 조대화가 일어나고, 이로 인해 나노 형광체가 가진 계면 효과가 사라질 수도 있다. 따라서 본 연구에서는 저온 액상 반응법(solution combustion reaction method)를 이용하여 안정된 계면 효과를 나타낼 수 있는 나노 크기의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체 분말 합성 연구를 통해 광변조기 기반의 새로운 고해상도 방사선 영상 검출기에 적용하고자 하였다.

## II. 재료 및 방법

본 실험에서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 나노 형광체 분말 제조를 위한 원료는 모체 원료인 gadolinium acetate hydrate[(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Gd, 99.9%, aldrich]와 활성화제인 europium acetate hydrate[(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Eu, 99.999% aldrich]를 원료로 하여 저온 액상법을 이용하여 형광체를 합성하였다. fig 1.은 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 나노 분말 제조 공정의 개략도를 보여준다. 먼저, 모체와 활성화제 원료를 200 ml의 메탄올 용매에 각각 용해시킨 후, hot plate를 이용하여 대략 10분 동안 magnetic stir를 이용하여 휘젓는다. 완전히 용해된 용액을 혼합한 다음, 혼합된 용액의 색깔이 투명해 질 때까지 교반한다. 혼합된 투명한 용액은 chemical evaporator를 이용하여 60℃에서 메탄올을 증발시킨다. 메탄올이 완전 증발한 후, 분리된 분말을 건조 오븐을 이용하여 130℃에서 수분을 완전 증발시킨다. 끝으로, 합성된 분말 입자를 열처리장치를 이용하여 소결시킴으로써 결정화된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 나노 형광체를 제조하였다.

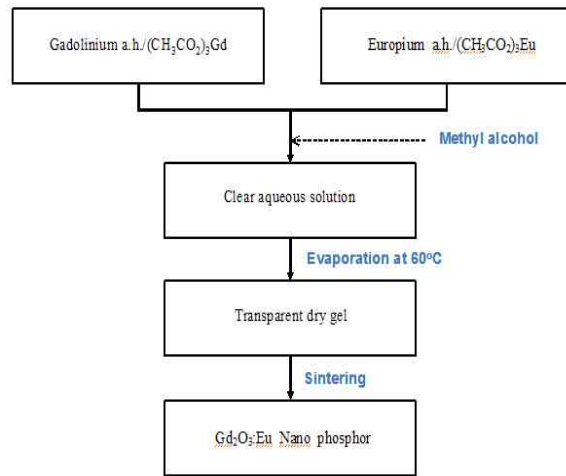


fig 1. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 미세 형광체 제조 개략도

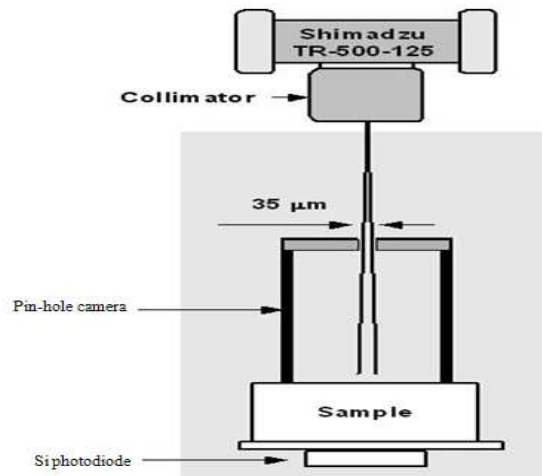


fig 2. 광반응특성 측정 개략도

다음으로 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 미세 발광체 필름을 제작하여 X선 변환특성을 조사하였다. 형광체 필름은 입자침전법(particle sedimentation method)을 이용하였으며, 투명 유리 기판위에 약 270 μm의 두께로 형성하였다. fig 2.는 X선에 의한 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 필름의 발광 강도 측정을 위한 실험 개략도를 보여준다. X선 발생장치는 인버터 X선 장비(invertor X-ray generator)를 사용하였다. X선 조사조건은 과전압을 70 kVp, 관전류를 100 mA, 그리고 100 msec의 조사시간으로 고정하였으며, 형광체에 조사되는 X선 선량을 Al Attenuator를 이용하여 조절하였다. 형광체에 조사된 X선에 의해 방출된 빛을 검출

하기 위한 검출기는 실리콘 포토다이오드를 이용하였으며, 오실로스코프를 이용하여 전기적 신호 파형을 획득하였다. 또한, 형광체 필름의 X선에 대한 선형성을 조사하기 위한 선량계측을 위해 radical cooperation 제품인 2060C ion chamber를 이용하였다.

### III. 결과

저온액상법을 이용하여 합성된 미세 방사선 형광체의 형상을 관찰하기 위해 FE-SEM 분석을 하였다.(fig 3.) 그림에서와 같이, 수십 나노미터 크기의 구형 형광체 입자가 응집되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 입자 크기는 현재 상용화된 수십 마이크로 크기의 형광체 입자크기에 비해 필름의 높은 입자 충전율을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 방사선에 의해 발광된 광의 산란효과를 저감시켜 영상의 공간해상도를 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

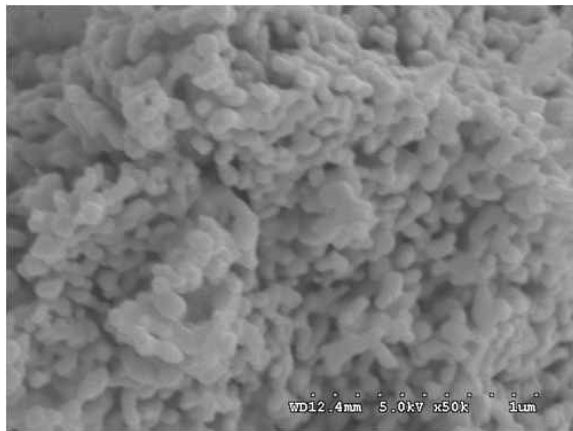


fig 3. 합성된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 미세형광체의 FE-SEM 영상

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu의 결정구조는 발광효율에 많은 영향을 미친다. 합성된 Gd-Eu 파우더를 산소분위기의 소결로에서 500℃~900℃로 1시간 열처리하여 X선 회절패턴(XRD) 분석을 통해 결정화 구조를 분석하였다. (fig 4.) 그래프에서 알 수 있듯이 500도의 열처리 온도에서 결정구조가 형성되었음을 확인할 수 있었고, 900도에서 결정화 정도가 명확한 것을 알 수 있었다.

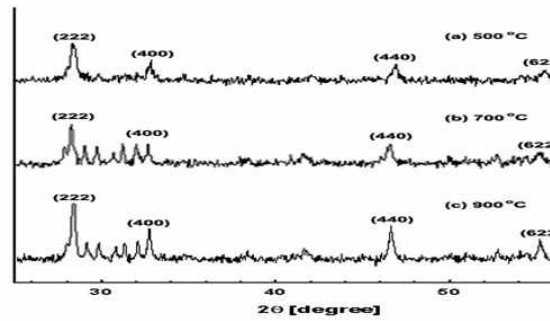


fig 4. 합성된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 미세형광체의 열처리 온도에 따른 X-ray 회절패턴

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체 필름의 두께의 함수에 대한 X선 조사에 의해 방출된 빛의 발광 강도를 fig 5.에 나타내었다. 그림과 같이, 270 μm 두께의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu에서 2945 pC/cm<sup>2</sup>/mR의 발광 강도로 이 값은 벌크 형광체 필름의 발광 강도보다 약 1.2배 높은 영상 획득을 위한 충분한 신호임을 확인할 수 있었다. 또한, 270 μm 이상의 두께에서 발광 강도가 거의 포화되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과로부터, 나노 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu의 필름의 X선 에너지 흡수는 일반적인 벌크 형광체에 비해 약 1.3배 높은 입자의 충전율(Packing factor)를 가지며, 나노크기의 형광체 입자의 표면적 증가에 의한 발광 효율이 향상되었음을 알 수 있었다. 이로써, 본 연구에서 제조된 나노 입자의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체 필름은 에너지 흡수를 위한 필름의 두께를 270 μm 정도로 얇게 함으로써 종래의 350 μm 이상의 두께를 이용하는 형광체 필름에 비해 빛 산란을 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.

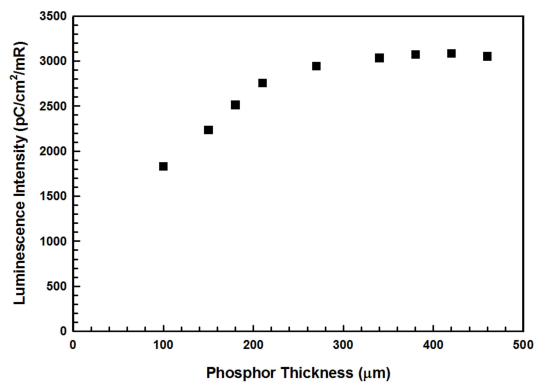


fig 5. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 필름 두께에 따른 발광강도

또한 X선 선량에 비례하여 가시광을 방출하는 형광체의 선형 특성은 영상의 질에 중요한 요소이다.

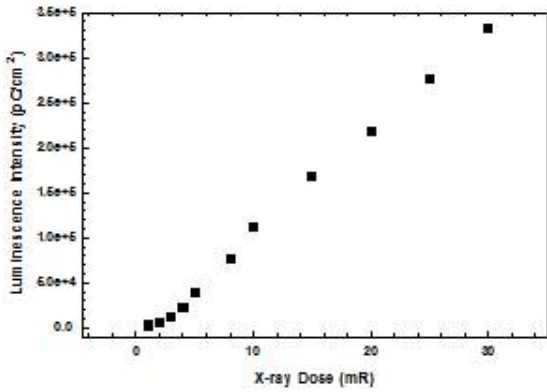


fig 6. X선 선량에 따른 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 발광강도

따라서, X선 조사선량의 함수에 대해 측정된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 필름의 발광 강도를 fig 6.에 나타내었다. 그림과 같이, 임상 진단 영역의 X선 조사선량 범위에서 대체로 좋은 선형적 특성을 보였다. 이러한 선형성을 이용하여 향후 고민감도 X선 선량계의 적용뿐만 아니라, 고해상도 CMOS X-ray 영상 검출기 등에 유용하게 적용이 가능할 것으로 기대된다.

#### IV. 고찰

결정화된 나노크기의 입자를 가진 고효율 형광체는 고해상도 디스플레이 및 영상 검출장치를 위한 중요한 요소이다. 그러므로 형광체 입자는 매우 중요하며 고해상도 영상 소자 적용을 위해 직경 10 μm 이하의 입자 크기가 요구된다. 또한 입자 크기가 작을수록 필름 형성시 입자들의 밀집도가 높기 때문에 발광 휘도를 증가시키고 동시에 빛의 산란에 의한 해상력 저감을 감소시킬 수 있다. 그러나, 입계값 이하의 입자 크기는 입자들의 표면층에 의한 광흡수와 소광 영향(quenching effect)에 의해 발광 휘도를 감소시키기 때문에 고휘도의 나노 형광체 합성에 대한 연구가 요구된다.

본 연구에서는 저온 액상 반응법을 이용하여 안정된 계면 효과를 나타낼 수 있는 나노 크기의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 분말 합성 연구를 통해 광변조기

기반의 새로운 고해상도 방사선 영상 검출기에 적용하고자 하였다. 본 연구의 결과로부터 제안한 나노 방사선 형광체는 종래의 벌크 형광체 스크린을 이용한 검출장치에 비해 우수한 동작범위와 해상력을 가질 것으로 사료된다. 그러므로, 산업용 및 의료분야에 이용되고 있는 기존의 스크린 방식의 간접형 TFT 기술 및 대면적 CMOS 기술을 이용한 평판형 영상 검출기 등에 적용 가능할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임. (No.2009-0088856)

#### 참고 문헌

- [1] A. P. Alivisatos, Science 271, 933, 1996
- [2] A. Trave, F. Buda, and A. Fasolino: Phys. Rev. Lett. 77, 5405, 1996
- [3] J. R. Agger, M. W. Anderson, M. E. Pemble, O. Terasaki, and Y. Nozue: J. Phys. Chem. B 102, 3345, 1998