

<원저>

아크릴레이트 기반 광중합 플라스틱 섬광체의 섬광 특성

- Scintillation Properties of Acrylate Based Plastic Scintillator by Photopolymerization Method -

¹⁾청주대학교 방사선학과 · ²⁾대구보건대학교 방사선과

김성환¹⁾ · 이준일²⁾

— 국문초록 —

본 연구에서는 TMPTA와 DHPA를 모체로 Ultima Gold™ LLT 유기 섬광체를 혼합하여 자외선에 광중합 특성을 가진 플라스틱 섬광체를 처음으로 제작하고, 그 섬광특성을 조사하였다. 제조된 플라스틱 섬광체의 발광스펙트럼 파장 범위는 380~520 nm이었으며, 중심파장은 423 nm 였다. 400~800 nm의 파장범위에 대하여 50% 이상의 투명도를 나타내었으며, 섬광체의 섬광 감쇠 시간특성이 12 ns인 1개의 성분이 측정되었다. 제조된 플라스틱 섬광체의 발광파장 스펙트럼이 광전자증배관의 양자효율 특성과 잘 매칭되며, 향후 3D 프린팅 소재로서의 최적화 공정 개발을 통해 3D 프린팅 기술에 접목함으로써 인체 도시메트리에 활용하고자 한다.

중심 단어: 광중합, 플라스틱 섬광체, 발광스펙트럼, 3차원 프린터

I. 서 론

플라스틱 섬광체는 입사된 방사선을 빛으로 변환하여 방사선을 측정하는 유기물 방사선센서로서 섬광감쇠시간 특성이 매우 우수하고, 가격이 저렴하며, 대형 검출기로 만들기 쉬운 장점을 가지고 있어서 1950년에 Schorr 및 Torney^[1]에 의해 개발된 이후 핵물리학, 고에너지 물리학 분야 및 두께, 액면, 밀도 측정 등 산업 분야에 널리 사용되고 있다^[2~5]. 중성자와 감마선이 동시에 존재하는 혼합장에서 중성자선의 분리 측정이 가능하고^[6], 반도체검출기보다 중성자에 대한 손상의 위험이 적으며^[7], 크기와 모양을 측정 공간에 맞도록 쉽게 제작할 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라, 특히 구성성분이 인체조직과 유사하여 의료용 장비^[8], 고 에너지측정, 광자빔 모니터링, 선량계 등 여러 가지 용도로 이용되고 있다. 일반적으로 플라스틱 섬광체는 유기섬광

체를 유기용제에 녹인 단량체로부터 열중합법으로 제작하며, 섬광체 센서의 형태나 크기에 따라 차이는 있지만 중합 및 중합 후 열처리 과정에서 최소 2주 이상의 많은 시간이 소요되고, 광수집 효율을 높이기 위하여 플라스틱 섬광체의 표면을 클리닝하고 연마하는 데 또한 오랜 시간이 요구될 뿐만 아니라 복잡하고 다양한 모양의 섬광체 제작이 매우 어려운 단점이 있다.

최근 각광받고 있는 3D 프린터는 저렴한 경비로 복잡하고 다양한 형태의 시제품 및 제품을 신속히 제작할 수 있는 장점 때문에 의료, 건축, 디자인, 제조업 등 여러 분야에서 매우 많은 관심을 가지고 있으며, 많은 연구와 개발과정을 통하여 폭넓게 응용되고 있다^[9].

본 연구에서는 이에 착안하여 복잡한 모양의 플라스틱 섬광체를 신속히 제작할 수 있는 기술을 3D 프린팅 기술로 구현하기 위하여 플라스틱 신소재 개발 관련 연구를 수행하였

다^[10]. 플라스틱 섬광체를 3D 프린터로 출력하기 위해서는 반드시 소재가 광에 대한 중합반응을 하여야하며, 반응 후 중합된 플라스틱 섬광체의 섬광특성이 우수하여야 한다. 본 연구에서는 아크릴레이트 기반의 광중합 플라스틱 섬광체를 개발하고, 제작된 광중합 플라스틱 섬광체의 특성 평가를 통하여 방사선 센서로서의 가능성에 대하여 조사하였다.

II. 재료 및 방법

일반적으로 플라스틱 섬광체의 모체는 폴리스티렌이 주로 사용되고 있으며, 유기섬광체로 PPO(2-5-diphenyloxazole), p-terphenyl, stilbene 등이 모체에 첨가되어 사용되고 있다. 이들 유기섬광체에서 발생하는 섬광은 파장이 350~400 nm로 매우 짧아서 광전자증배관의 양자효율특성과 잘 일치하지 않기 때문에 섬광 파장을 장파장으로 이동시키기 위하여 POPOP[1, 4-bis(5-phenyl oxazol-2-yl)benzene] 등을 파장 이동제(wavelength shifter)를 혼합하여 사용한다. 하지만 폴리스티렌은 중합속도가 느리고, 스티렌 단량체가 용해되어 있는 유기 용제가 인체에 유해하여 3D 프린터에 적용하기에는 단점이 있다. 이점을 고려하여 향후 3D 프린터에 적용가능한 모체 소재로 아크릴레이트를 선정하였으며, 본 연구에서는 아크릴레이트로 TMPTA(trimethylolpropane triacrylate, Sigma-Aldrich, Co.)와 DPFA(dipentaerythritol hexaacrylate, SigmaAldrich, Co.)를 적절한 비로 혼합하여 사용하였다. 유기 섬광체로는 액체섬광체로 Ultima Gold™ LLT(PerkinElmer)를 사용하였으며, 자외선 광중합을 시행하기 위하여 중합개시제인 Irgacure 184(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone, Ciba Specialty Chemimcal, Co.)를 사용하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 모체로 사용된 TMPTA와 DPFA의 화학성분과 구조를 나타낸 것으로 수소, 산소 및 탄소로 구성되어 인체의 유효원자번호의 유사하므로 인체조직등가 물질의 특성을 가진다.

Fig. 2는 광개시제로 사용된 Irgacure 184의 화학식과 구조 및 파장 특성을 나타낸 그림이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 약 200~325 nm의 자외선 영역에서 광중합반응을 개시하는 특성을 가지고 있다.

아크릴레이트 단위체(monomer)는 이중결합을 가진 비닐기로 구성되며, 이 단위체에 자외선을 가하게 되면 이중결합이 풀리게 되고, 주위에 있는 다른 단위체와 공유결합을 하면서 거대한 결합조직을 이루게 되어 아크릴레이트 중합체(polymer)가 되며, 일반적으로 스티렌 소재의 중합체

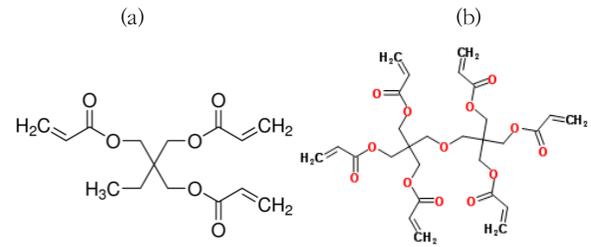


Fig. 1 Chemical composition and structure of based materials(Sigma-Aldrich Co.)

(a) TMPTA(trimethylolpropane triacrylate)

(b) DPFA(dipentaerythritol hexaacrylate)

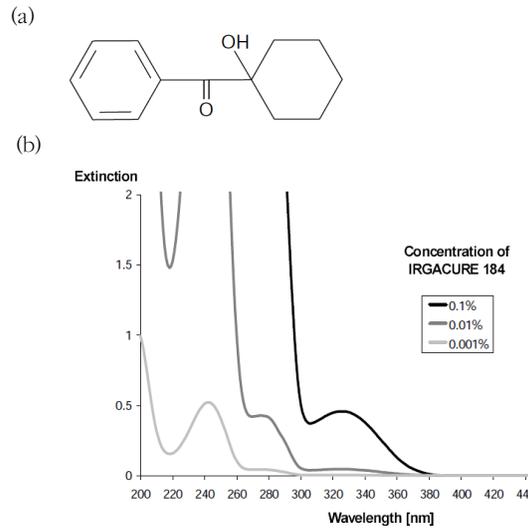


Fig. 2 Chemical composition, structure and excitation characteristics of Irgacure 184 as photoinitiator(Ciba Specialty Chemicals Co.).

(a) chemical composition (b) excitation characteristic

에 비하여 아크릴 소재의 중합체는 투명도가 높기 때문에 섬광체에서 발생된 빛이 광전자증배관에 전달되기까지 섬광체 내부의 차체흡수를 최소화할 수 있다. 첨가된 유기 섬광체는 모체가 중합되는 과정 중에 단위체의 벤젠고리 또는 이중결합에 있는 수소원자와 섬광체의 수소원자가 공유결합을 하면서 섬광중합체를 형성하게 된다.

본 연구에 사용된 Ultima Gold™ LLT(Perkin-Elmer)은 저준위 삼중수소 측정용으로 제조판매하고 있는 유기섬광체로 다른 유기섬광체들이 선정된 모체에 잘 혼합되지 않는데 비하여 모체성분과 매우 잘 혼합되는 특성을 나타내어 플라스틱 섬광체 소재로 선정하였다.

Fig. 3은 선정된 재료를 사용하여 광중합 플라스틱 섬광체의 제작흐름도이다. 재료의 점성과 강도를 고려하여 모체로인 TMPTA와 DPFA를 8 : 2로 혼합한 후 Ultima Gold™

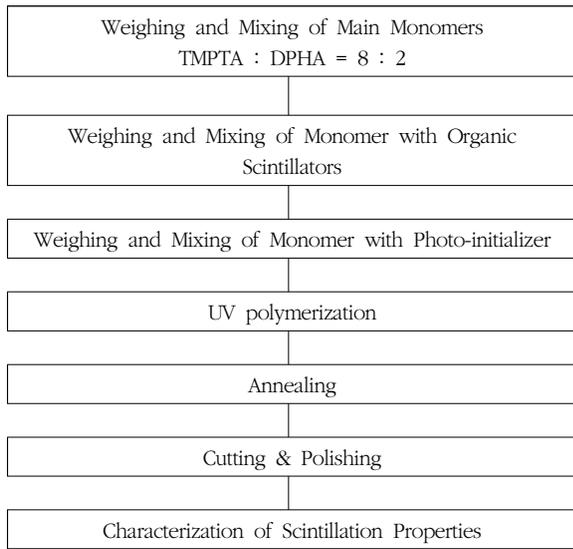


Fig. 3 Fabrication processor of photo-polymerization plastic scintillator

LLT 유기섬광체를 20 wt% 투입한 후 3시간 이상 마그네틱 바와 스티러를 이용하여 혼합하였다. 제조된 혼합물에 광개시제인 Irgacure 184를 1.0 wt% 첨가한 후 다시 3시간 이상 혼합하였으며, 혼합 과정 중 재료가 자연광에 의해 중합되는 것을 방지하기 위하여, 소재의 혼합은 암실에서 시행하였다. 최종적으로 혼합된 재료는 20 ml 바이알에 정량하여 투입한 후 자외선을 이용하여 혼합된 소재의 광중합을 시행하였다. 중합된 플라스틱 섬광체는 다이아몬드 절단기(Mo. Isomet Low Speed Saw, Buehler LTD)를 이용하여 직경 2.5 cm, 길이 1 cm의 원통형으로 자른 후 단면을 먼저 사포 #1,500, #2,000으로 연마하고 Buehler Micropolish B, C로 연마하였다.

중합된 플라스틱 섬광체의 X-선에 대한 섬광스펙트럼은 텅스텐 타겟의 X-선 발생장치(DRGEM Co.)로 X선으로 여기시켰을 때, QE65000 분광광도계(Ocean Optics)를 사용하여 300~800 nm 파장 범위에서 측정하였다. 이때 X-선 발생장치의 관전압과 관전류는 각각 50 kV, 1 mA이었다. 펄스파고 분석과 섬광감쇠시간 측정은 XP2260 광전자증배관(Photonis), Ortec 571 비례선형증폭기와 플래시 아날로그-디지털 변환기로 구성된 시스템으로 측정하였다. 섬광체에서 발생된 광자는 광전자증배관에서 전기적 신호로 변환 및 증폭하여 비례선형증폭기에 입력된 후 다시 증폭 및 펄스 성형하여 25 MHz 플래시 아날로그-디지털 변환기에 입력된다. 이때 플래시 아날로그-디지털 변환기의 제어 및 데이터 획득은 리눅스(LINUs' miniX) 기반의 ROOT에서 수행하였으며, 측정된 파고스펙트럼의 분석 및 함수 피팅을 시행하였다^[11]. 섬광감쇠시간 특성은 400 MHz의 고속 플레

시 아날로그-디지털 변환기를 사용하였으며, ROOT 프로그램을 이용하여 데이터 획득 및 분석을 시행하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 4는 20 ml 바이알에 혼합된 소재를 투입한 후 자외선으로 광중합하여 제조된 플라스틱 섬광체의 사진이다. 중합된 플라스틱 섬광체는 투명한 옅은 갈색 톤이 관찰되었으며, 스티렌 소재로 플라스틱 섬광체를 중합하였을 때 중량의 40% 이상 감소되는데 비하여 아크릴레이트 계열 플라스틱 섬광체는 수축율이 낮아서 반응 전후 부피가 약 5% 정도 감소하였다. 이는 스티렌 기반의 섬광체에 비하여 아크릴레이트 소재의 플라스틱 섬광체는 원하는 크기와 모양으로 쉽게 제작할 수 있음을 의미한다. 전체 벌크중합시간은 2시간으로 3D 프린팅용 소재로 사용하기에 다소 길었으나, 동일한 크기의 스티렌 기반 플라스틱 섬광체가 250°C 이상의 온도에서 열중합 및 열적응시간이 10시간 정도 걸리는 것에 비하여 매우 빠른 중합시간 특성을 보였다. 일반적인 DLP(digital layer projection) 방식의 3D 프린터 출력시 1회에 출력되는 1 슬라이스의 두께가 5~100 μm로 충분히 얇고, 중합에 사용할 자외선 광원의 세기를 증가시킴으로써 향후 3D 프린터에 적용하더라도 충분한 출력속도를 구현할 수 있을 것으로 판단된다.



Fig. 4 Photograph of photo-polymerization plastic scintillator in 20 ml vial

플라스틱 섬광체에 방사선이 입사하게 되면 플라스틱을 구성하는 모체와 반응하여 입사 방사선의 에너지가 전달되고, 흡수된 에너지 중 일부가 섬광체의 π-결합 전자로 전달되면서 궤도전자의 에너지준위가 여기 된다. 에너지준위가 여기된 전자는 기저 상태로 내려오면서 매우 빠른 시간 특성을 가진 섬광을 발생하게 된다. Fig. 5는 텅스텐 표적을

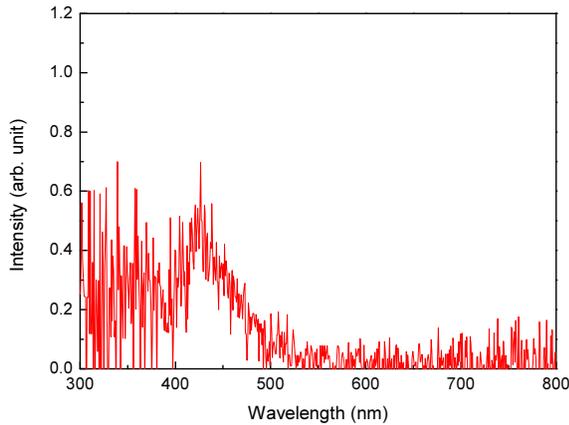


Fig. 5 Emission spectrum of photo-polymerization plastic scintillator excited irradiated by X-ray

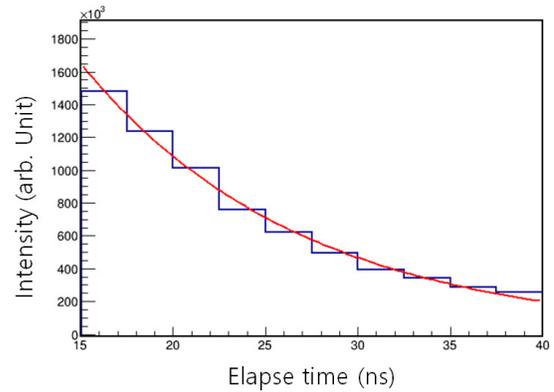


Fig. 6 Fluorescence decay time of photo-polymerization plastic scintillator for ²⁴¹Am alpha-source

Table 1 Emission maximum wavelength of some kind of organic scintillators^[12]

Scintillators	Emission max. Wavelength (nm)
p-Xylene	295
Naphthalene	335
2,5 Diphenyloxazole(PPO)	346, 363, 378
2phenyl5(4,-biphenyl)-1 3-oxazole (PBO)	344, 361, 378
Antracene	382, 404, 427, 452
p-terphenyl	328, 343, 356, 377
p-quaterphenyl	354, 371, 389
this acrylate plastic scintillator	423

사용한 X-선 발생장치에서 발생한 X-선으로 조사하였을 때 제조된 플라스틱 섬광체의 발광스펙트럼이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 제조된 플라스틱 섬광체의 발광스펙트럼 파장 범위는 380~520 nm이었으며, 중심파장은 423 nm이었다. 많은 유기섬광체들이 Table 1에서 보는 바와 같이 400 nm 전후 짧은 파장의 빛을 발생하므로 일반적인 광전자증배관의 양자효율 특성에 잘 일치하지 않는데 비하여^[12] 본 연구에서 개발한 플라스틱 섬광체의 발광 파장범위는 광전자증배관의 양자효율 특성과 잘 일치하였다.

Fig. 6은 ²⁴¹Am 5.4 MeV 알파선원을 이용하여 제조된 플라스틱 섬광체에 대하여 측정한 섬광감쇠시간 곡선이다. 측정된 섬광감쇠 곡선을 ROOT를 이용하여 지수함수로 피팅 결과 시간감쇠특성이 12 ns인 1개의 섬광감쇠특성이 측정되었으며, 일반적인 유기섬광체에 비하여 다소 길게 측정되었다. 아크릴레이트 소재가 스티렌에 비하여 에너지 전이 효율이 낮은 것으로 알려져 있으며, 이 때문에 섬광감쇠시간

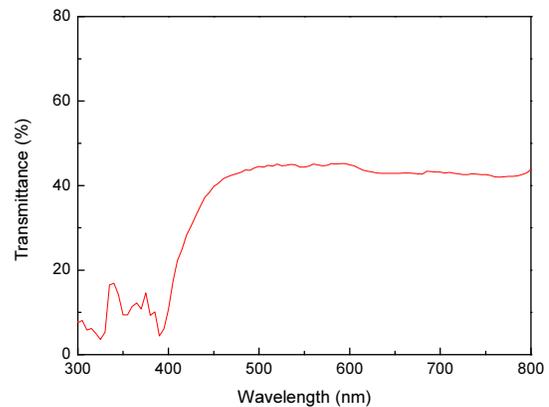


Fig. 7 Transmittance of photo-polymerization plastic scintillator in the range of 300~800 nm

특성이 다소 증가한 것으로 사료된다^[13].

Fig. 7은 제조된 플라스틱 섬광체의 파장별 투과율을 측정한 결과이다. 개발된 플라스틱 섬광체는 400~800 nm의 파장범위에 대하여 광 투과율이 약 50%이었고, 400 nm 이하의 파장에 대해서는 흡수율이 매우 높게 나타났으며, 실험 범위에서 특정 흡수파장은 나타나지 않았다. 투과율은 섬광체의 자체흡수를 결정하는 중요한 특성으로 이상적인 섬광체는 모든 파장영역에서 투과율이 높아야 한다. 하지만 실제 사용되고 있는 모든 섬광체는 특정 파장 영역에 대하여 고유의 흡수 특성을 가지며, 섬광형 방사선센서로 사용하기 위해서는 방사선을 검출하는 과정에서 발생한 빛의 파장영역에 대하여 섬광체가 투명하여야 한다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 개발된 플라스틱 섬광체의 별다른 표면 마 공정 없이 발광파장영역인 380~520 nm에 대하여 50% 이상의 양호한 투과율을 보였다.

IV. 결 론

본 연구에서는 TMPTA와 DHPA를 모체로 Ultima Gold™ 유기 섬광체를 혼합하여 자외선에 대하여 광중합 특성을 가진 플라스틱 섬광체를 제작하고, 그 섬광특성을 조사하였다. 제작된 플라스틱 섬광체의 발광파장 스펙트럼이 광전자 증배관의 양자효율 특성과 잘 매칭되며, 모체가 섬광체에서 발생한 빛에 대하여 투명한 특성을 확인하였다. 향후 플라스틱섬광체로 유용하게 사용하기 위해서는 광출력을 향상과 섬광체 표면에 대한 연마 공정 확립을 통하여 투명도 향상을 위한 연구가 필요하다. 아울러 플라스틱 섬광체는 인체와 유효원자번호와 밀도가 비슷하여 인체의 흡수선량 평가에 유용하게 사용할 수 있으므로, 3D 프린팅용 소재로서의 최적화에 대한 추가 연구를 수행하여 용적선량 도시메트리에 기여하고자 한다.

REFERENCES

1. M. G. Schorr, F. L. Torney: Solid non-crystalline scintillation phosphors, *Physics Review*, 80, 474-475, 1950
2. Jonathan Dumazert, Romain Coulon, Frédéric Carrel, et. al.: Sensitive and transportable gadolinium-core plastic scintillator sphere for neutron detection and counting, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 828, 181-190, 2016
3. Krasimir K. Mitev: Measurement of ^{222}Rn by absorption in plastic scintillators and alpha/beta pulse shape discrimination, *Applied Radiation and Isotopes*, 110, 236-243, 2016
4. Feng Xie, Wengang Jiang, Xuesong Li, Xiaobing He, Jiamei Zhang, Gongshuo Yu: Single channel beta-gamma coincidence system for radioxenon measurement using well-type HPGe and plastic scintillator detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 729, 900-904, 2013
5. M. Watanabe, M. Katsumata, H. Ono, et. al.: First performance test of newly developed plastic scintillator for radiation detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 770, 197-202, 2015
6. Nerine J. Cherepy, Robert D. Sanner, Patrick R. Beck, et. al.: Bismuth- and lithium-loaded plastic scintillators for gamma and neutron detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 778, 126-132, 2015
7. G. Buss, A. Dannemann, U. Holm, K. Wick: Radiation Damage by Neutrons to Plastic Scintillator, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 42, 4, 315-319, 1995
8. M. Kuramoto, T. Nakamori, S. Kimura, S. Gunji, M. Takakura, J. Kataoka: Development of TOF-PET using Compton scattering by plastic scintillators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, In Press, 2016
9. Bingheng Lu, Dichen Li, Xiaoyong Tian: Development Trends in Additive Manufacturing and 3D Printing, *Engineering*, 1, 85-89, 2015
10. Jun Zhu, Yunyu Ding, Jiayi Zhu, et. al.: Preparation and characterization of a novel UV-curable plastic scintillator, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A817, 30-34, 2016
11. Kokoro Mori, Masaaki Nakayama, Hitoshi Nishimura: Role of the core excitons formed by $4f \rightarrow 4f$ transitions of Gd^{3+} on Ce^{3+} scintillation in $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, *Physics Review*, 67, 165-206, 2003
12. Glenn F. Knoll: *Radiation Detection and Measurement*(4th edition), Wiley, 223-274, 2010
13. Michael F. L'Annunziata, Michael J. Kessler: *Handbook of Radioactivity Analysis* (3rd Edition), Elsevier Inc., 423-573, 2012

•Abstract

Scintillation Properties of Acrylate Based Plastic Scintillator by Photopolymerization Method

Sunghwan Kim¹⁾·Joonll Lee²⁾

¹⁾*Department of Radiological Science, Cheongju University*

²⁾*Department of Radiology, Daegu Health College*

In this study, we prepared and characterized a acrylate based UV-curable plastic scintillator. It was used co-polymers TMPTA, DHPA and Ultima Gold™ LLT organic scintillator. The emission spectrum of the plastic scintillator was located in the range of 380~520 nm, peaking at 423 nm. And the scintillator is more than 50% transparent in the range of 400~800 nm. The emission spectrum is well match to the quantum efficiency of photo-multiplier tube and the fast decay time of the scintillation is 12 ns, approximately. This scintillation material provides the possibility of combining 3D printing technology, and then the applications of the plastic scintillator may be expected in human dosimetry etc.

Key Words : Photopolymerization, Plastic scintillator, Emission spectrum, 3D printer