

# PIB(Particle In Binder) 방법으로 제조된 산화납의 특이상 전이에 따른 전기적 특성 평가

김성현, 김영빈, 정숙희, 김민우, 오경민, 박지균\*

인제대학교 방사선 영상 연구실, 국제대학교 방사선학과\*

## The electrical properties study with specific of phase transition of Lead Monoxide by PIB(Particle In Binder)

Sunghyun Kim, Youngbin Kim, Sukhee Jung, Minwoo Kim, Kyungmin Oh, Jigun Park\*

*Inje Univ., Radiation Image Laboratory, International Univ.\**

### 요 약

현재 기존의 아날로그 형태의 필름/스크린 방식은 영상 저장 및 전송 등의 문제점이 대두되면서, X선에 반응하여 전하 캐리어를 생성시키는 광도전체 물질을 사용하는 직접 방식의 디지털 방사선 검출기로의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 본 논문에서는 광도전체 물질인 Lead Oxide와 기존에 많이 연구가 진행되었던 Lead (II) Oxide를 PIB(Particle In Binder) 방식으로 각각 제작하여 그 전기적 특성을 비교 평가하고자 하였다. 기존의 논문 중 물질의 입체각에 관한 논문에 따르면 정방계의 물질이 사방정계의 물질보다 좋은 특성을 보인다는 것을 기반으로 하여 PbO가 정방계의  $\alpha$ -PbO와 사방정계의  $\beta$ -PbO를 비교하였다. 정방계의  $\alpha$ -PbO와  $\beta$ -PbO를 PVB(Poly Vinyl Butyral)를 이용한 바인더를 사용하여 PIB(Particle In Binder) 방법으로 제조된 각 시편의 민감도(X-ray sensitivity), 누설전류(Leakage current) 및 SNR(Signal to Noise Rate)와 같은 전기적 특성을 실험을 통해 확인 비교한 것이다. 그리고 시편의 물리적인 특성을 보기 위한 기본적인 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 촬영하였다. 본 논문에서는 완벽한  $\alpha$ -PbO를 제작하지 못하였으므로 차후 물질을 제작하는 것에 대한 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

### Abstract

Commercial analog x-ray detectors based on film cassettes have been showing problems such as with image storage and image transmission. Recently direct conversion material, photoconductor whit flat panel have been researched which generate the electron hole-pair (EHP). In this paper, we researched the electrical properties of the PbO and Lead(II) oxide PbO. film which fabricated by Particle-In-Binder(PIB) method. We compared tetragonal  $\alpha$ -PbO with orthorhombic  $\beta$ -PbO physical property. Tetragonal material was more than orthorhombic material in other paper. The solution was Poly Vinyl Butyral(PVB) in the PIB. We discussed about the sample of x-ray sensitivity, leakage current, Signal to Noise Rate and investigated SEM for the physical property of sample. We need to think more research  $\alpha$ -PbO material fabrication.

## I. 서론

진단영역의 X선 영상장치는 의료 및 산업분야에서 영상획득을 위한 주요 장치이다. 최근 전자공학과 컴퓨터 기술의 발전으로 인해 새로운 방사선 영상획득 방법을 개발하기 위한 많은 노력을 하고 있다. 디지털 방사선영상(Digital Radiography) 기술은 기존의 필름/스크린 방식의 아날로그 형태의 X선 영상을 디지털화시키는 것으로써 X선에 의한 영상 정보를 전기적인 신호로의 변환, 획득 및 영상처리하여 화상을 구성하는 기술이다. 이러한 X선 영상의 디지털화는 영상처리를 통한 영상의 질(Quality) 향상 및 미묘한 영상의 식별이 가능하며 필름 및 필름 보관장소가 없으며 환경오염을 방지할 수 있는 장점이 있다. 또한 환자의 X선 피폭량 감소와 더불어 실시간 영상획득 및 네트워크를 통한 병원전산화(HIS) 및 의료영상전송시스템(PACS) 구현을 가능하게 한다.

지금까지 환자를 통과한 X선이 변환된 전기적인 영상신호를 검출하기 위한 몇 가지 방식이 연구개발 되어왔다. 현재 상용화되고 있는 디지털 X선 영상 검출방식은 크게 X-RII (X-ray Image Intensifier), CCD (Charge-Coupled Device), PSP (Photo-Stimulable Phosphor), 그리고 AMFPD (Active Matrix Flat Panel Detector)의 네가지 방식으로 분류할 수 있다.

### 1) X-RII 방식

이 방식은 주로 투시촬영(Digital Fluoroscopy) 적용에 이용되는 방식으로 X선이 CsI 같은 섬광체에 빛으로 변환된 후, photocathode에서 빛에 비례하는 광전자를 발생시킨다. 이 광전자들은 외부 전압에 의한 전위차로 가속되어 증폭이 된 다음, 작은 크기의 형광체로 집속되어 다시 가시광선으로 변환된다. 그 후, 광학적으로 결합된 디지털 비디오 카메라 또는 CCD(Charge-coupled Device)에 의해 영상이 획득된다.

이 시스템은 부피가 크고 무거우며 입사 형광층의 굴곡에 의한 영상의 기하학적 왜곡을 가지는 단점이 있다. Matrix는 1K×1K로 제한이 되며

FOV(Field of View)가 증가하면 공간 해상도(Spatial Resolution)는 감소한다. 이런 문제점에도 불구하고 폭 넓게 이용되고 있다.

### 2) CCD 방식

이 방식은 X선을 흡수하여 빛을 발생시키기 위해 형광체(Phosphor)를 사용하며 광검출기(Photodetector)로 주로 CCD와 결합된다. CCD 크기가 제한되기 때문에 형광체로부터 얻어진 영상을 축소시켜야 한다. 따라서 이러한 형광판과 CCD 사이는 광섬유(optical fiber) 또는 렌즈(lens)에 의해 결합된다. 광섬유를 이용한 방법은 빛 손실을 최소화하기 때문에 검출효율을 높일 수 있다. 또한 임상적 용에서 검출기 크기의 제한으로 주로 Dental Radiography와 Digital Mammography에 적용되고 있다.

### 3) PSP 방식

CCD가 phosphor를 변환물질로 사용하는 것에 반해서 이 방식은 Stimulable Phosphor를 사용한다. 이러한 물질은 주로 barium fluorohalide 계열을 사용하며 입사되는 X선에 의해 발생된 전자들을 저장하는 trap centers 를 가지고 있다. 적색 레이저 광에 의해 자극되면 이러한 전자들은 탈출하면서 빛을 방출하게 된다. 이러한 현상을 광자극-형광(Photostimulated Luminescence)라고 한다. 방출된 빛은 광증배관(Photomultiplier Tube)에 의해 검출되어서 디지털화 된다. 이런 시스템은 넓은 영역의 X선 강도에 대해 좋은 선형응답성을 가지며 외부의 자극 빛과 방출하는 빛의 파장이 다르기 때문에 간섭에 의한 영상의 저하는 일어나지 않는다.

### 4) AMFPD 방식

평판 검출기는 X선을 전기적 전하로 변환시키는 대면적 Active Matrix 픽셀들로 구성된다. 2차원적으로 배열된 스위칭 소자로 이루어진 Active Matrix에서 스위칭소자로서는 주로 비정질 실리콘 박막 트랜지스터(a-Si:H TFT)가 사용되고 있다. 각 픽셀에서 전기적 전하는 저노이즈 전자회로에 의해 read-out

되어 디지털 데이터로 변환된다. 이러한 X선의 전기적 전하로의 변환은 크게 X선을 흡수하여 바로 생성된 전자-정공쌍을 수집하기 위해서 pixel내에 전극이 포함되어 있는 직접형과 각 pixel마다 형광체에 입사된 X선에 의해 방출된 가시광선으로부터 광전하를 생성하는 광전소자가 포함된 간접형이 있다. 간접형은 TFT를 제작한 후에는 광다이오드 형성을 위한 공정을 추가해야하므로 공정이 상당히 복잡한 반면 직접형은 TFT 공정에 있어 기존의 Liquid Crystal Display와 유사하여 덜 복잡하고 기존의 설비(TFT-LCD Fab.)에서 큰 공정 변화없이 제작이 가능하다. 이 방식은 대면적화, 넓은 동작영역 및 선형 응답성, 고 해상도와 기하학적 왜곡이 없는 동영상 획득이 가능한 장점이 있어 최근 각광을 받고 있다.

### 1.1 PbO 광도전체

Lead(II) Oxide PbO는 PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO를 포함한 Lead(II) binary oxides 계열이다. 이러한 PbO는 이전에 반도체의 Passivation layers,  $\alpha$ -PbO layer가 이온화층 증착에 미치는 영향에 관한 연구 및 높은 압력에서의 PbO의 상변화에 관한 연구가 이루어졌었다. 또한 근래  $\alpha$ -PbO와  $\beta$ -PbO에 따른 물질의 특성에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이러한  $\alpha$ -PbO와  $\beta$ -PbO는 1.92eV와 2.7eV의 밴드갭 가지는 광능동적인 반도체이다.

이전 연구에서 Lead(II) PbO를 가수분해를 통해 생산의 가능성을 제시하였고, PbO의 동질이상체인  $\alpha$ -PbO와  $\beta$ -PbO 합성에 대한 연구가 이루어졌었다. 또한 두 동질이상체의 구조에 따른 영향에 대한 논의가 제시되고 있으며 다른 반응을 통해 합성된 새로운 물질의 관한 가능성도 제시되고 있다.

본 논문에서는 이러한 PbO에 대해 광도전체로서의 가능성을 제시하고자 한다. 현재 방사선 검출기의 소자로서 직접변환 방식이 대두되는 가운데 현재까지 상용화된 비정질 셀레늄 ( $a$ -Se)은 수 kV이상의 높은 동작과 X-ray 검출 효율이 떨어지는 문제점을 안고 있으며, 지금 연구가 진행 중인 HgI<sub>2</sub>, CdZnTe 등의 광도전체는 대면적 제작의 어려움과 소자의 재현성의 문제를 안고 있다.

Lead(II) Oxide는 높은 원자번호로 방사선의 k-edge 효과에 의해 높은 Radiation stopping power를 가지고 비교적 높은 밴드갭과 높은 비저항으로 낮은 누설전류의 특성을 가지고 있다. 그리고 이전 연구에 의해 전기적 동작 특성이 안정적이고 재현성이 뛰어나다.

이 논문에서는 두 동질이상체 PbO의 전기적 특성에 대해 실험적으로 증명을 하고 이전에 연구되었던 다른 물질과 비교한 것이다.

### 1.2 연구 목적

본 연구의 궁극적인 목표는 직접변환방식의 필름을 제작하기 위한 광도전체인 PbO의 특이상전이에 따른 전기적 특성을 비교하는 것이다. 지금까지 연구개발 되어 상용화된 비정질 셀레늄(amorphous selenium)은 다른 광도전체에 비해 상대적으로 낮은 SNR(Signal to Noise Rate)과 전하수집을 위해 고전압을 인가해야 하는 단점을 가지고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위한 새로운 광도전체의 개발 필요성이 최근 대두되면서 국의 많은 연구소 및 의료업체에서 X선 변환물질로서의 광도전체에 대한 기초연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 본 연구의 실제적인 목표는  $\alpha$ -PbO와  $\beta$ -PbO의 실험용 시편을 제작하여 X선 민감도(X-ray sensitivity) 및 누설전류(Leakage current)를 측정하여 비교 분석함에 있다.

먼저, 본 연구에서는 시중에 판매되고 있는  $\beta$ -PbO를 구매하여 몇가지 방법으로  $\alpha$ -PbO로 특이상전이를 일으켜 시료를 확보하고 PIB(Particle In Binder) 방법으로 시편을 제작하였다. 시편을 제작할 때의 조건은 동일한 조건을 사용하여 제작하였으며 X선 민감도(X-ray sensitivity) 및 누설전류(Leakage current)를 측정하여 비교분석하였다. 또한 물리적 특성 평가인 기초인 SEM 사진을 촬영하였다.

### 1.3 실험방법

#### 1) 시료 제작

본 실험에서 사용된 시료는 일본의 고순도사에서 제작된 Lead(II) oxide로 순도는 99.9%의 사방정계의

$\beta$ -PbO를 사용하였다. 또한 전극재료로는 하부전극으로 투명 전도성 박막이 형성된 ITO(Indium thin oxide) glass를 이용하였고, 상부 전극도 Magnetron sputtering system을 이용하여 ITO(Indium thin oxide)를 증착하였다. 상부 전극은 Ag paste를 이용하여 wire를 통해 전압을 인가할 수 있도록 제작하였다.

본 논문에서는 PbO의 사방정계와 정방계를 비교하기 위해 상기에서 선택된 일본의 고순도사의 순도 99.9%의 사방정계  $\beta$ -PbO를 이용하여 기존 논문에 따라 몇가지 방법으로 정방계의  $\alpha$ -PbO를 획득하였다. 우선 전기료를 이용하여 산소와 함께 390℃에서 획득하였다. 또, 시료 2g과 milling 분산매인 증류수 500ml를 비이커에 담아 24시간 동안 상온에서 어떠한 외압없이 soaking 하였다. 마지막 방법으로 시료 3g과 알루미늄 불과 milling 도구를 이용하여 분산매인 증류수 500ml와 함께 20시간동안 습식 ball milling하였다. 이렇게 획득하게 된 시료는 전기오븐에 넣어 110℃에서 완전히 건조하고 각 4종류의 시료를 PVB(Poly Vinyl Butyral)와 용액인 DGME (Diethylene Glycol Monobutyl Ether)와 계면활성제의 역할을 하는 DGMEA (Diethylene Glycol Monobutyl Ether Acetate)로 만든 Binder와 함께 적정비율로 혼합하여 각각의 PbO Gel Paste를 만들었다. 각각의 혼합물을 ITO 유리판 위에 금속마스크를 이용하여 Screen Printing 방식으로 침전시킨다. 이후 전기 Oven에서 70℃에서 건조시켜 각  $\alpha$ -PbO 필름과  $\beta$ -PbO 필름을 제작하였다. 시편의 두께는 약 180um~230um사이로 제작하였고 상하부 전극은 상기에서 말한 것처럼 제작하였다. 시편을 제작하는 일련의 과정을 그림 1에서 나타냈다. 그리고 시편의 구조를 그림 2에서 나타냈다. 금속 마스크는 3×3cm로 하여 PbO 필름을 제작하였고, 상부전극은 1×1로 증착하였다. 이러한 시편의 종류는 다음의 표 1처럼 정리하였다.

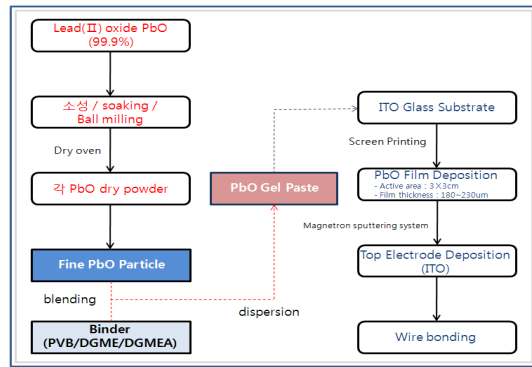


그림 1. 시편 제작 과정

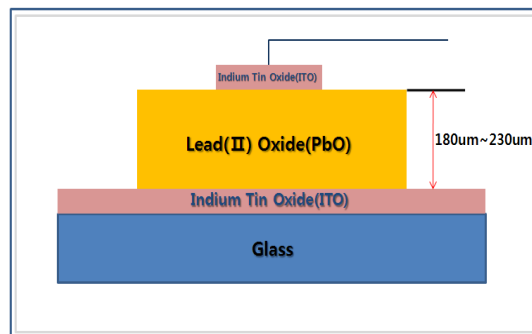


그림 2. 시편 구조

표 1. 시편의 종류

시편 유형	시편 번호	시편 두께(um)	비고
고순도사 99.9% $\beta$ -PbO	1-1	230	
	1-2	210	
	1-3	220	
	1-4	210	
증류수 soaking PbO	2-1	220	$\alpha$ -PbO와 $\beta$ -PbO 혼재
	2-2	220	
	2-3	230	
증류수 ball milling PbO	3-1	210	$\alpha$ -PbO와 $\beta$ -PbO 혼재
	3-2	180	
	3-3	220	
	3-4	180	
390℃ 소성 PbO	4-1	220	
	4-2	210	
	4-3	210	
	4-4	190	

2) 전기적 특성 측정

(1) 누설전류(Leakage current) 측정

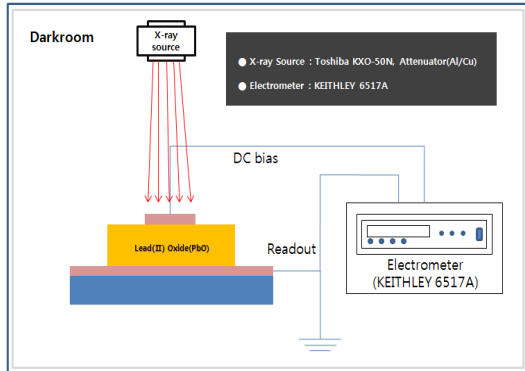


그림 3. 누설전류 측정을 위한 개략도

반도체 검출기 자체가 가지는 누설전류는 신호대 잡음비(SNR)에 영향을 미치기 때문에 누설전류를 측정을 수행하였다. 문헌에 의하면 발생된 전자-전공쌍을 수집하기 위해 인가하는 전압은 0.1~0.5V/um 정도로 측정되었다.

본 연구에서는 시편의 두께를 고려하여 0.1~2V/um까지 인가한 후, 암상태에서 각 PbO 시편에 흐르는 누설전류를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Electrometer (KEITHLEY 6517A)를 사용하였다. 그림 3은 누설전류 측정을 위한 실험 개략도를 나타낸 것이다.

(2) X선 민감도(Sensitivity) 측정

그림 4는 X선 민감도 측정을 위한 실험 개략도를 나타낸 것이다. X선 변환 물질의 X선 민감도의 측정은 암전류 대 광전류의 비로써 표현할 수 있다. 광전류의 측정의 구성은 기본적으로 누설전류의 측정과 비슷한 구조를 가진다. 본 연구에서 사용된 X선 발생기는 Toshiba KXO-50N를 사용하였으며 신호획득을 위한 조사조건은 60kVp, 100mA와 0.03sec의 조사시간으로 고정하였다. 또한 FOD SID는 100cm였으며 방사선량 검출기는 Ion chamber 2060 (Radical Cooperation)를 이용하여 조사선량을 측정하

였다. 조사 후, 유도전압 파형은 오실로스코프에 의해 획득되었으며 파형으로부터 총 전하량을 계산하기 위해 AcqKnowledge 3.0를 이용하였다.

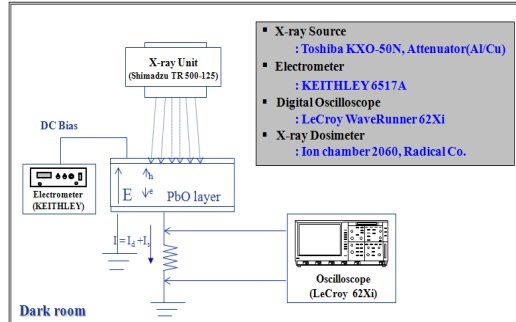


그림 4. X선 민감도 측정을 위한 개략도

II. 본론

2.1 표면 분석

그림 5는 상온에서 Screen printing으로 제작된 PbO 박막에 대해 SEM으로 촬영된 단면미세 구조를 나타낸 것이다. 형성된 대부분의 박막은 α-PbO의 입자가 많이 포함 될수록 표면은 거칠어지고 입자 크기가 좀 더 커지는 것을 알 수 있다.

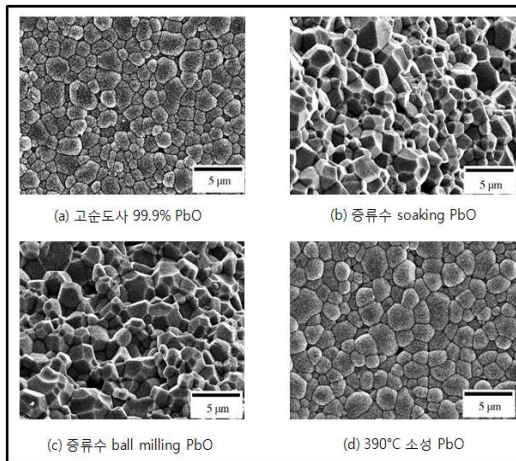


그림 5. 제작된 PbO 박막의 SEM 사진

## 2.2 누설전류(Leakage current) 측정 결과

누설전류를 측정하기 위해서 Electrometer (KEITHLEY 6517A)를 사용하여 측정하였다. 제작된 각 PbO 시편에 대해 인가전압을 +0.1~2V/um 범위 내에서 주어서 Electrometer의 Digital 표시창을 통해서 획득하였다. 이때 플러스 인가전압을 준 것은 PbO 경우 전자의 이동도보다 정공의 이동도가 더 빠르기 때문이다. 그림 6에서 볼 수 있듯이, 인가전압이 증가함에 따라 누설전류가 지수적으로 증가하는 경향을 보였으며, 같은 인가전압에서 사방정계의 β-PbO보다 정방계의 α-PbO가 포함되어 있을 때 좀 더 높게 나타난다.

전체적으로 누설전류의 차이는 10%밖에 되지 않는다는 것을 알 수 있다. 측정 결과인 그림 6은 각 PbO에서 가장 누설 전류가 낮은 것을 기준으로 나타낸 것이다.

## 2.3 X선 민감도(Sensitivity) 측정 결과

X선 민감도 측정은 X선 조사조건을 60kVp, 100mA, 0.03sec로 고정시켜 조하였으며, 조사선량은 1mR/cm<sup>2</sup>이었다. 제작된 각 PbO 시편에 대해 인가전압은 +0.1~2V/um 범위 내에서 주어서 Electrometer를 통해 Digital Oscilloscope(LeCroy WaveRunner 62X)를 통해 획득하여, 소프트웨어 프로그램인 AcqKnowledge 3.0를 통해 충전된 전하량을 계산하였다.

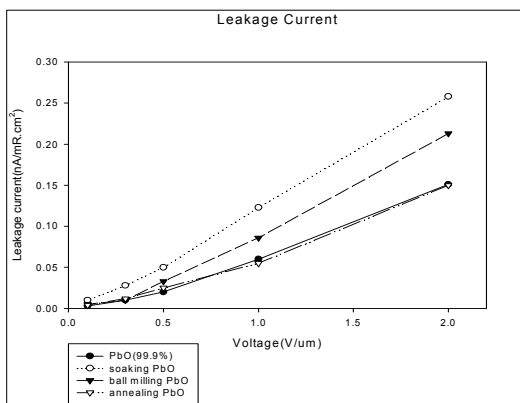


그림 6. 각 PbO 시편에 따른 누설전류

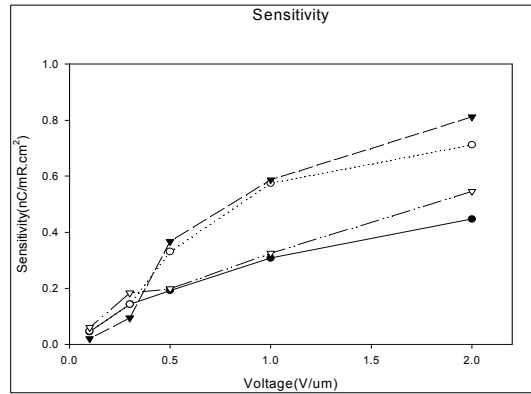


그림 7. 각 PbO 시편에 따른 X선 민감도

## 2.4 신호대잡음비(SNR) 계산 결과

신호대잡음비(SNR)은 일반적인 계산식을 통해 계산하여 획득하였다. 아래의 수식 (1)을 사용하였다.

$$SNR = \frac{Sensitivity}{Noise} = \frac{nC/mR \cdot cm^2}{nA/mR \cdot cm^2} \times 33 \quad (1)$$

수식에서 33을 곱하여 준 것은 전하량 단위(C)과 전류의 단위(A)를 맞추어 주기 위해 X선 조사시간이었던 0.03sec에 33을 곱하여 1sec를 맞추어 주기 위함이다. 측정결과인 그림 8에서 볼 수 있듯이, 인가전압이 올라갈수록 SNR은 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 누설전류는 인가전압이 올라갈수록 지수적으로 증가하나 X선 민감도는 크게 증가하지 않기 때문이다. 그리고 같은 인가전압에서는 사방정계의 β-PbO보다 정방계의 α-PbO가 포함되어 있을 때 조금 더 낮게 나타난다. 이것은 누설전류의 차이에 의해 나타난 결과이다.

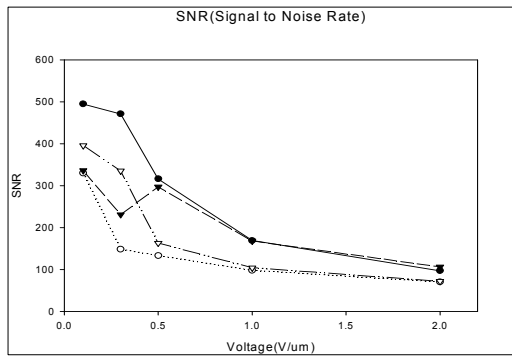


그림 8. 각 PbO 시편에 따른 신호대잡음비

### III. 결론

최근 평판형 디지털 X선 영상검출기의 X선 변환 물질의 대면적 증착은 필수요건이다. PbO 광도전체는 비정질 셀레늄에 비해 저전압에서 동작하며, 산화층이 형성되어 주변 여건에 매우 안정한 물질이다. 그리고 매우 낮은 누설전류로 비교적 낮은 X선 민감도를 가지나 높은 잡음대신호비(SNR)를 가진다. 또한 진공증착이 아닌 Screen Printing 방법을 사용하여 대면적으로 필름은 형성하는데 수율이 매우 좋다.

본 연구에서는 이러한 PbO의 특이상전이를 통해 기존의 사방정계의 β-PbO가 아닌 정방계의 α-PbO를 획득하여 PbO의 전기적특성이 더욱 효율적임을 증명하였다.

앞으로 해야 할 연구는 Screen Printing 방법으로 제작하는 PbO 물질에 맞는 Binder가 필요하므로 Binder의 종류 및 비율을 다르게 하여 최적의 조건을 맞추는 연구가 필요하며, 재현성 및 aging effect에 따른 연구가 필요로 하다. 또한 낮은 누설전류를 통해 다른 물질과의 혼합형 광도전체 필름에 대한 연구의 가능성이 있다고 판단된다.

본 연구의 결과는 이러한 연구를 위한 기초자료를 제공함으로써 정방계의 α-PbO 광도전체를 이용하여 디지털 평판 X선 영상검출기를 개발하는 초석이 될 것으로 기대된다.

### 감사의 글

이 논문은 한국정부에 의해 기금이 승인된 한국 과학재단의 “특정기초연구”로 수행 되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] P. Mattesco, N. Bui, P. Simon, L. Albert, J. Power Source. 64, 21 (1997)
- [2] V. P. Tolstoi, E. V. Tolstobrov, Russ. J. Appl. Chem. 75, 1529 (2002)
- [3] L.-G. Liu, Phys. Chem. Mineral 6, 187 (1980)
- [4] D. L. Perry, T. J. Wilkinson Appl. Phys. A 89, 77-80 (2007)
- [5] J. W. Kim, S. C. Choi and E. S. Lee, Jour. Kor. Ceram. Society vol.30 No.8 PP. 623-628 (1993)
- [6] Eiichi Narita, Makito Kobayashi, Hiroyuki Naito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 3129-3133 (1983)
- [7] M. Heinemann, H. J. Terpstra, C. Haas, R.A. de Groot, Physica Review B vol.52 16
- [8] M. J. Munson, R. E. Riman, Journal of Thermal Analysis Vol. 37 2555-2566 (1991)