

碩士學位論文

CaSO₄:Dy TL 物質을 이용한
Teflon 素子の 製造 및 特性에 관한 研究



濟州大學校 大學院
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

에너지工學科

梁 貞 先

110.481

2000年 12月

CaSO₄:Dy TL 物質을 利用한 Teflon 素子の 製造 및 特性에 관한 研究

指導教授 朴 在 雨

梁 貞 先

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



梁貞先의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 이 천 구 (인)

委 員 박 재 우 (인)

委 員 김 강 렬 (인)

濟州大學校 大學院

2000年 12月

**Preparation of Teflon pellets use of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$
TL Material and Study of TL Characteristics**

Jeong-Sun Yang

(Supervised by professor Jaw-Woo Park)



JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING**

**DEPARTMENT OF NUCLEAR AND ENERGY ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY**

2000. 12.

SUMMARY

As the handling of radioactive materials is frequent, radiation protection which can be achieved through accurate measurements of the radiation exposure doses is of primary concern to the workers involved. Several types of dosimeters, such as the thermoluminescent dosimeter(TLD), film badge and pocket dosimeter, have been used to monitor personal exposure doses. Among these, TLD has been generally accepted as the most accurate and reliable method of personal dosimetry, because of its superior and long term stability.

All of the TLDs currently used in Korea have been imported from abroad, Korea Atomic Energy Research Institute(KAERI) is now developing new types of TLD which has more sensitivity and stability. One of the thermoluminescent material KAERI is presently investigating is $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, in which a small concentration of Dy is added as activator. This thesis presents a method of preparing the $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor-embedded teflon powder which is then compressed to thin pellet form used as the TLD element. Investigations are made to determine optimum preparing conditions which are resulted the largest emission of the thermoluminescence. Also experimental investigations are conducted for the characteristics of the $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon pellet such as the energy response, dose response, reusability, sensitivity, lowest level of detection, and fading.

The optimum preparing conditions have been found as: the concentration of activator Dy is 0.1 mol%; the dissolved temperature of Dy is 320°C; the sintering temperature of the $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor is 750°C for 2 hours; the

average grain sizes of the $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor are 100–200 μm . Our investigation shows that the sensitivity of the $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ pellet is 1.25-time higher than that of the commercial Teledyne $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ pellet. A dose response is observed to linear in the range of 10^{-4} to 10 Gy. The relative energy response(RER) in the low energy region is 9.6(for the ^{137}Cs gamma source), and the fading rate is about 10% for five months. The reusability is estimated to be more than 60 times, and the lowest level of detection dose is 22 μGy , which is substantially lower than that of the Teledyne product of 33 μGy .

It is concluded that the $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ pellet developed in KAERI can be successfully used in personal dosimeters through appropriate filter design for compensating the energy response.



목 차

SUMMARY	i
List of Figure	v
List of Table	vii
사진 목차	viii
I. 서 론	1
1. CaSO ₄ :Dy TL 물질의 개발 배경 및 연구목적	1
II. 열형광 현상의 발광기전 및 선량계적 특성	8
1. TLD의 기본 발광 기전	8
2. 열형광 선량계의 일반적 특성	11
2.1 감도	11
2.2 선량 의존성	11
2.3 에너지 의존성	12
2.4 감쇠(Fading)	13
2.5 저선량 한계치(LLD : Lowest level of detection)	14
III. CaSO ₄ :Dy 물질의 제조	15
1. CaSO ₄ :Dy 분말의 제조과정	15
1.1 CaSO ₄ :Dy TL 분말 제조방법	15
1.2 CaSO ₄ :Dy 분말의 난알크기	18
2. CaSO ₄ :Dy Teflon 소자의 제조	22

2.1 CaSO ₄ :Dy Teflon 소자의 제조과정	22
2.2 CaSO ₄ :Dy 분말과 CaSO ₄ :Dy Teflon 소자의 감도 비교	29
2.3 KAERI CaSO ₄ :Dy Teflon 소자와 Teledyne CaSO ₄ :Dy Teflon 소자의 감도 비교	31
IV. CaSO₄:Dy TL 물질의 특성 평가	32
1. 에너지 의존성	32
2. 선량 의존성	35
3. CaSO ₄ :Dy TL 물질의 재사용성 및 감도의 재현성	40
3.1 CaSO ₄ :Dy 분말의 재사용성	40
3.2 CaSO ₄ :Dy Teflon 소자의 재사용성 및 감도의 재현성	43
4. CaSO ₄ :Dy 물질의 저선량 한계 (LLD)	46
4.1 CaSO ₄ :Dy Teflon 소자의 저선량 한계	46
4.2 CaSO ₄ :Dy 분말의 저선량 한계	48
5. CaSO ₄ :Dy TL 물질의 감쇠 특성	48
5.1 CaSO ₄ :Dy 분말의 감쇠 특성	48
5.2. CaSO ₄ :Dy 분말의 난입크기와 감쇠와의 관계	51
5.3 CaSO ₄ :Dy Teflon 소자의 감쇠 특성	54
V. 결 론	56
1. CaSO ₄ :Dy 분말의 제조 및 특성	56
2. CaSO ₄ :Dy Teflon 소자의 제조 및 특성	56
참고문헌	58

List of Figure

Fig. 1. Simple model of TL process with energy level	8
Fig. 2. TL intensity of CaSO ₄ :Dy phosphor with Dy concentration	15
Fig. 3. TL intensity of CaSO ₄ :Dy phosphor with the temperature of Dy doping	16
Fig. 4. TL intensity of CaSO ₄ :Dy phosphor with sintering temperature	16
Fig. 5. TL intensity of CaSO ₄ :Dy phosphor with grain sizes after 2 times grinding procedure	21
Fig. 6. Comparison of TL intensity of KAERI CaSO ₄ :Dy phosphor and Teledyne CaSO ₄ :Dy phosphor	22
Fig. 7. TL Intensity with CaSO ₄ :Dy phosphor wt% of CaSO ₄ :Dy Teflon pellets	24
Fig. 8. Comparison of TL intensity of CaSO ₄ :Dy phosphor and CaSO ₄ :Dy Teflon pellet	30
Fig. 9. Comparison of glow curve of CaSO ₄ :Dy phosphor and CaSO ₄ :Dy Teflon pellet	30
Fig. 10. Comparison of TL intensity of KAERI CaSO ₄ :Dy Teflon pellet and Teledyne CaSO ₄ :Dy Teflon pellet	31
Fig. 11. Relative energy response of CaSO ₄ :Dy phosphor normalized to ¹³⁷ Cs	34
Fig. 12. Relative energy response of CaSO ₄ :Dy Teflon pellet normalized to ¹³⁷ Cs	34
Fig. 13. Dose response of CaSO ₄ :Dy phosphor	36
Fig. 14. Dose response of CaSO ₄ :Dy Teflon pellet	36

Fig. 15. Glow curve of CaSO ₄ :Dy phosphor at low Dose	38
Fig. 16. Glow curve of CaSO ₄ :Dy Teflon pellet at 10 ⁵ Gy	38
Fig. 17. Relative Energy Response of CaSO ₄ :Dy phosphor	39
Fig. 18. Relative Energy Response of CaSO ₄ :Dy Teflon pellet	40
Fig. 19. Reusability of CaSO ₄ :Dy phosphor	42
Fig. 20. Reusability of CaSO ₄ :Dy TL phosphor (600℃, 5min annealing)..	43
Fig. 21. Reusability of CaSO ₄ :Dy Teflon pellet, thickness of 0.8mm	44
Fig. 22. Reusability of CaSO ₄ :Dy Teflon pellet, thickness of 0.4mm	44
Fig. 23. Comparison of glow curves after high dose irradiation (400℃, 20min annealing)	45
Fig. 24. Comparison of glow curves with storage time	50
Fig. 25. Fading of CaSO ₄ :Dy phosphor (■ 70 ℃, ● 25 ℃)	50
Fig. 26. Fading of CaSO ₄ :Dy phosphor with grain sizes	52
Fig. 27. Fading of CaSO ₄ :Dy phosphor 0-63μm (grain size : 0-63μm, at 25℃)	52
Fig. 28. Fading of KAERI and Teledyne CaSO ₄ :Dy Teflon pellet	55

List of Tables

Table 1. Various kinds of personnel dosimeter	3
Table 2. Various kinds of thermoluminescent material	5
Table 3. Phosphor amount after first grinding	19
Table 4. Comparison of TL intensity for $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL phosphor with grain sizes	20
Table 5. Relative energy response of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL material	33
Table 6. TL intensity of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon pellet at 0 Gy and 13 mGy	33
Table 7. Fading of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor with grain sizes	54
Table 8. Fading of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon pellet with storage time	55



사진목차

사진 1. 분말 제조시 황산 증발장치	18
사진 2. 소자제작시 이용되는 프레스	26
사진 3. TLD 소자	26
사진 4. 열처리에 이용되는 진기로	27
사진 5. ^{90}Sr - ^{90}Y β -선 조사기	28
사진 6. TLD 판독기 System 310(Teledyne)	28



I. 서론

1. CaSO₄:Dy TL 물질의 개발 배경 및 연구목적

방사선은 약 100년 전인 1896년 프랑스 과학자 베크렐(Antoine Henri Becquerel 1852-1908)에 의해 발견되었고 그 때는 ‘베크렐 선’ 이라고 불리다가 그 후 마리 퀴리(Marie Curie : 1867-1934)에 의해 ‘방사선’이란 이름이 붙여지면서 방사능에 대한 이용연구가 시작되어 현재는 그야말로 수많은 응용 분야가 생겨나 방사선의 이용이 날로 늘어가는 실정이다. 실제로 우리는 방사선을 이용해서 병을 진단하고 치료할 뿐 아니라 품종개량 그리고 항공기나 건물 등의 파괴없이 균열이나 파손을 알아내기도 한다. 또 방사선은 주사기나 거즈와 같은 의료용품을 살균하고 식품의 장기 보존에도 유용하게 이용되고 있다. 그러나 이렇게 이용 분야가 다양하면서도 이용양이 지나치게 많으면 인체에 위해를 가할 수도 있는 것이 방사선이다. 최근 국내에서도 원자력 발전과 방사선을 의료용으로 이용하는 일이 많아지면서 사람들의 방사선에 대한 관심이 높아지고 있는 추세이다. 석유 석탄 등의 화석연료에 대한 대체 에너지로서 원자력 에너지의 비중이 높아지고 있고 그에 따라 자연히 방사선 관련 업종에 종사하는 방사선 작업종사자도 늘어나고 있는 실정이다. 뿐만 아니라 현재 의료계에서는 방사선을 이용하여 치료하는 방법이 많이 쓰이고 있다. 이렇게 방사선은 우리 실생활에서 떨어질래야 떨어질 수가 없는 상황이다. 그러나 여러 가지 방면에서 유용하기도 하지만 그만큼 엄격한 관리가 필요한 것이 방사선 관리이다. 방사선의 정의를 보면 에너지가 높아 불안한 상태에 있는 원자 또는 원자핵이 안정한 상태를 찾기 위해 방출하는 에너지의 흐름이라고 되어있다. 에너지의 흐름은 눈으로 보거나 손으로 만질 수 있는 것이 아니기 때문에 이러한 방사선을 측정하기 위해서는 별도의 장비가 필요하게된다. 방사선을 측정하는대는 크게 방사선 검출기와 방사선의 선량을 알아낼 수 있는 방사선 선량계가 있다. 이중에서 개인의 피폭

량을 알기 위해서는 개인선량계를 이용하여야한다. 개인선량계의 종류에는 방사선에 조사시킨 형광 물질을 가열하였을 때 방출되는 TL(Thermoluminescence)의 양을 측정하는 열형광선량계(Thermoluminescent Dosimeter:TLD), 방사선에 의한 사진 건판의 감광현상을 이용하는 필름배지(Film badge), 방사선에 조사된 유리 물질에 자외선을 조사하여 방출되는 형광량을 측정하는 형광유리선량계(Radiophotoluminescent glass Dosimeter), 미리 설정해놓은 선량치가 되면 알람이 울리는 알람미터(Alarmmeter), 방사선에 의한 기체의 전리작용을 이용한 포켓선량계(Pocket Dosimeter) 등 많은 종류가 있으며, Table 1은 여러 가지 개인 피폭선량계에 대해 나타낸 것이다.[방사선 계측학, 1998]



Table 1. Various kinds of personnel dosimeter

선량계	방사선 검출 원리	측정 방사선 종류	측정범위	기타
포켓 선량계 (포켓 이온함)	기체의 전리작용에 의한 전하의 방전	X선 γ선 열중성자	10-200 mrem	선량을 작동할 수 있는 포켓선량계, 측정기에 붙여 읽는 포켓 이온함으로 구성
필름배지 (필름 링)	사진 유제와 흑화도 측정	X선 γ선 중성자	10-10 ⁹ mrem	선질특성 및 선질측정을 좋게하기 위해 Sn이나 Cd필터 장착.
형광 유리 선량계	유리물질의 형광 중심을 자외광으로 발광.	X선 γ선	10-10 ⁴ mrem	pre-dose가 필요
열형광 선량계	형광물질에 일어나는 형광 중심을 열로 방출	X선 γ선 열중성자	1-10 ⁶ mrem	감도가 좋고 선질특성 및 안정성이 좋으며 소형이다.
알람미터	기체의 전리작용	X선 γ선 중성자	설정레벨: 100-1000 mrem	설정레벨이 되면 알람이 울린다.

여러 가지 개인선량계 중에서도 현재 널리 쓰이고 있는 것은 TLD이고 우리나라에서도 사용하고 있는 개인선량계의 80% 이상이 TLD이다[남영미 부산대학교 박사학위 논문 1997]. 그러나 TLD는 현재로서는 국내에서 생산이 안 되고 있으며 전량을 수입에 의존하고 있다. 대부분 미국의 Teledyne사나 Harshaw사의 TLD를 수입하고 있기 때문에 그 단가가 비싼 실정이다. 그럼에도 TLD가 많이 이용되고 있는 이유는 다음과 같은 장점이 있기 때문이다. TLD는 감도가 높아서 적은 양으로도 측정이 가능하고 측정 가능한 선량의 범위가 넓다. 또 소형이나 다양한 형태로의 제

작이 가능하며 휴대가 편하며 선량측정 조작이 간단할 뿐 아니라 판독 후 간단한 열처리를 하면 반복사용이 가능하다. 그 외에도 X선, γ 선, β 선에 대한 검출 효율이 높아 다양한 방사선장에서의 사용도 가능하고 장기간에 걸친 집적선량 측정이 가능하다. 특히 다른 선량계에 비해 감도가 높은 TLD는 응용 분야가 개인, 의료, 환경 등으로 넓어서 미국, 일본 외에도 영국, 인도, 폴란드, 중국 등 여러 국가에서 신물질 개발에 대한 연구가 진행중이다. TLD에 사용되는 물질은 황산칼슘(Calcium sulfate : CaSO_4), 불화칼슘(Calcium fluoride : CaF_2), 불화리튬(Lithium fluoride : LiF), 붕산리튬(Lithium borat : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 등이 있으며[S.W.S. Mckeever, 1997] 실제 사용되는 방사선량계에는 대개 이들 물질에 다양한 종류의 금속원소 활성화체(Activator)가 미량 첨가(Doping)되어 있다. Table 2는 현재 쓰이고 있는 여러 가지 TL 물질들을 나타낸 것이다.[S.W.S. Mckeever, 1997]



Table 2. Various kinds of thermoluminescent material

phosphor	상품명	주피크 온도	유효 원자번호	상대적 감도	선량에 대한 직선성 범위	에너지 의존성
LiF:Mg,Ti	TLD-100	~235	8.2	1	$5 \cdot 10^{-6} - 1$	1.3
LiF:Mg,Cu,P	GR-200	~210	8.2	~35	$3 \cdot 10^{-6} - 10$	anomalous
CaF ₂ : Mn	TLD-400	~310	16.3	~7	$10^{-3} - 10$	13
CaF ₂ : Dy	TLD-200	~185	16.3	~30	$10^{-3} - 10$	13
CaF ₂ : Tm	TLD-300	~170	16.3	~3	1-10	13
Al ₂ O ₃ : C	TLD-500	~210	10.2	~30	$10^{-6} - 10^2$	2.8
Al ₂ O ₃ : Mg,Y	D-2/D-3	~280	10.2	~1	$10^{-3} - 10^4$	2.8
CaSO ₄ : Dy	TLD-900	~225	15.5	~50	$10^{-6} - 10$	10-12
CaSO ₄ : Tm	-	~225	15.5	~60	$10^{-6} - 30$	10-12
Li ₂ B ₄ O ₇ : Mn	TLD-800	~190	7.4	~0.4	$10^{-4} - 3$	0.9
Li ₂ B ₄ O ₇ : Cu	-	-	7.4	~2	$10^{-4} - 10^3$	0.8
MgB ₄ O ₇ : Dy	-	~230	8.4	~7	$10^{-3} - 1$	1.5
BeO	-	~335	7.1	~1	$10^{-4} - 0.5$	1.4
MgO	-	~200	10.0	-	$10^{-4} - 10^4$	

TLD에 많이 쓰이는 물질로는 LiF 계열과 CaSO₄ 계열이 있는데 LiF계열은 유효원자번호가 인체조직의 유효 원자번호 7.42와 비슷한 조직등가물질로서 다른 보정이 없이도 TLD소자의 피폭 선량을 인체에 대한 피폭선량으로 바로 적용시킬 수 있어서 개인 피폭 감시에 널리 쓰이고 있지만 비조직등가물질에 비해 감도가 낮아서

성능 개선에 대한 연구가 필요하며 현재 이루어지고 있다. 현재는 LiF에 Mg, Cu, P를 첨가한 GR-200으로 알려진 TLD가 널리 쓰이고 있고 국내에서는 1990년에 한국원자력연구소(Korea Atomic Energy Research Institute:KAERI)에서 LiF에 Mg, Cu, Na, Si를 활성화체로 첨가시킨 TL물질을 개발, 특성실험을 거쳐 실용화 과정에 있다. CaF₂나 CaSO₄계열의 TL 물질은 조직등가 물질이 아니지만 감도가 높아서 개인선량계 및 저선량측정의 환경선량계로 주목받는 물질이다[C.Furetta and J.W.Tuyn,1986]. TL물질에는 선량계적 성능 향상을 위해 희토류 원소를 첨가하기도 하는데[M.D. Morgan and T.G.Stobe 1990] 예를 들어 CaSO₄:Dy은 CaSO₄에 Dy이 활성화체로 첨가된 열형광물질이다. 첨가된 활성화체는 TL물질의 결정구조에 결합을 형성함으로써 방사선 조사로 여기된 전자나 정공(hole)의 덫으로 작용하여 즉발적인 형광방출을 방지하고 형광방출 효율을 증대시키는 역할을 한다[방사선계측학, 1998][J. K. Srivastatva, B. C. Bhatt and S. J. Supe. 1992]. 여러 가지 활성화체를 첨가한 물질 중에서도 CaSO₄:Dy TL 물질은 감도가 높아 Yamashita 등[M. Oberhofer and A. Scharmann, 1981]에 의하여 처음으로 개발된 이후 현재까지 많은 연구가 이루어지고 있는 물질이다.

이러한 TL 물질은 분말형태로 이용하기도 하지만 취급시 불편한 점이 많기 때문에 다른 형태로 제작하여 쓰인다. 분말을 직접 이용하는 방법으로는 분말을 가는 캡슐에 넣어 봉하여 쓰는 방법이 있으며 이 방법은 의료용으로 많이 쓰인다. 다른 형태로는 열처리 한 소자형태, Teflon과 같은 접착매질을 첨가한 tape이나 디스크 형태 등이 있으며 이렇게 접착매질을 첨가하여 tape이나 소자 형태로 제작한 것은 개인선량계 또는 환경선량계용으로 많이 이용하고 있다.[S. S. Shastry, 1980] CaSO₄:Dy 분말을 많이 쓰고 있는 형태인 tape이나 디스크형태로 성형하기 위해서는 CaSO₄:Dy에 접착매질을 첨가하여 고형화 하여야한다. 이때 첨가되는 접착매질은 TL감도 및 선량계적 특성에 영향을 주어서는 안되며 어느 정도의 기계적 강도도 유지되어야한다. 현재 접착매질로는 Teflon이 많이 쓰이며 그 외에도

Magnesium Borate, Silicon oxide, 할로젠 계열 원소인 KBr, KCl, 그리고 NaCl을 첨가하여 고형화하는 방법들이 나와있다.[S. S. Shastry 외 2인, 1980],[Juan Azorin N. and Alicia Gurierrez, 1984] 이렇게 CaSO₄:Dy 분말에 접착매질을 첨가할때는 TL 감도 및 특성을 유지시키는 수준에서 함량을 고려하여야한다. 소자 형태로 제작된 TL 물질은 분말에 비해 취급이 쉽고 재사용을 위한 열처리가 간단하다.

우리 나라를 비롯하여 세계적으로 원자력 산업 및 방사선 이용률은 계속해서 증가할 것이다. 따라서 국내에서의 TLD에 대한 수요를 계속 수입에만 의존한다는 것은 원자력 산업의 자립에도 걸림돌이 되는 것이다. 이러한 추세에 맞춰 우리 기술로 우리 나라의 방사선 작업종사자의 선량 평가를 하기 위해 국내에서도 TLD에 대한 연구가 시작되었고 한국원자력연구소에서는 TL 물질 중에서도 감도가 높은 CaSO₄:Dy TL 물질을 국내 생산하기 위한 연구를 하였다. 본 논문에서는 CaSO₄:Dy TL 물질에 접착매질로서 Teflon을 첨가하여 소자를 제조하는 과정 및 제조된 TL 소자를 선량계로 이용하기에 적합한지를 알기 위한 감도(Sensitivity), 선량 의존성(Dose response), 에너지 의존성(Energy response), 감쇠 특성(Fading), 저선량 한계(Lowest level of detection:LLD), 재사용성(Reusability) 등의 선량계적 특성에 대한 실험을 하였고 그 실험 결과를 상용화된 TL 소자와 비교하여 그 성능이 우수함을 평가하는데 중점을 두고 있다.

Fig. 1에 나타난 것을 단계별로 살펴보면,

ㄱ) 조사 : 방사선 조사를 받은 물질의 결정 안에서 전리작용에 의해 가전자대의 전자는 여기된 전도대로 올라가고 동시에 가전자대에는 정공이 생긴다. 이 과정에서 생긴 전자·정공 쌍은 결정 속에서 자유롭게 운동하면서 재결합하거나 결정 속의 격자결함과 불순물 원자의 특정 에너지 준위에 포획된다.

ㄴ) 가 열 : ㄱ)과정에서 포획 중심에 포획된 전자와 정공은 열적으로 불안정한 상태이기 때문에 외부로부터 열을 받으면 다시 여기되어 자유로워지고 재결합시에 가시광을 방출한다. 이 과정은 두 가지로 생각할 수 있는데 먼저 외부 가열에 의해 전도대로 올라갈 수 있는 충분한 에너지를 받은 전자가 전도대를 통과하여 정공과 재결합할 때 가시광을 방출하거나 또는 포획전자보다 열적으로 불안정한 상태에서 포획 정공이 포획 중심으로부터 방출되어 결정 속을 자유로이 이동할 때 포획전자와 재결합하여 다시 가시광을 방출하는 것이다.

실온에서 전자는 전자덫에 오랜 시간 포획된 채로 남아있지만, 열형광 물질을 가열하면, 전자덫에 포획된 전자가 덫깊이(trap depth) E 보다 충분한 에너지를 흡수하여 전도띠로 여기되어 자유전자로 이동하다가 양공덫에 포획된 양공과 재결합하면서 광자 즉, 열형광을 방출하게 된다. 열형광 방출은 전자덫에서 소비한 평균 시간만큼 지연되고, 전자가 온도 T에서 전자덫에서 보낸 평균 시간은 Arrhenius식 [N. Tsoufanidis, 1976]을 쓰면

$$\tau = S^{-1} \cdot \exp\left(\frac{E}{KT}\right)$$

이다. 여기서 E 는 전도띠와 전자덫과의 에너지 차이로 활성화에너지(activation energy) 또는 덫깊이라 부르고, k 는 Boltzmann 상수 그리고 T는 절대온도 (K)이다. 따라서 전자덫에 포획된 전자 1개가 단위 시간당 이탈할 확률 P는

$$P = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

이다. s 는 진동수인자 (frequency factor)로 열형광에 적용될 때는 이탈진동수 (attempt to escape frequency)[M. Oberhofer and A. Scharmann, 1981.]라 부르기도 한다. 진동수인자 s 의 물리적 의미는 일반적으로 구속된 전자가 격자 phonon과 상호작용하는 초당 횟수 ν 와 전도띠로 전이할 확률의 곱으로 해석된다.[S. Glasstone, K. 외 2인, 1941][R. H. Bube, 1960] 이를 달리 표현하면, 전자뎛을 포텐셜 상자로 보고 전자가 포텐셜 상자의 벽을 치는 진동수와 반사계수의 곱으로 나타낼 수 있다.[M. Oberhofer and A. Scharmann, 1981] 또한 P 의 온도 의존성은

E 와 s 의 두 값과 관련되어 있고, $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ 는 Boltzmann factor로 phonon과의 상호작용을 통해 전자에게 열에너지를 전달해 줄 확률이다.

열형광강도 $I(t)$ 는 가열하는 동안 전자와 양공이 재결합중심에서 재결합하는 율에 비례한다. 따라서 h 를 재결합중심에 포획된 양공의 농도 (concentration)로 두면

$$I(t) = -\frac{dh}{dt}$$

이다. 온도가 증가함에 따라 전자가 방출되고 재결합이 일어나서 포획된 양공의 농도가 점차 감소되면서 열형광강도가 증가하여 최대치를 이룬 후 전자뎛에 포획된 전자 수가 점차 감소함에 따라 열형광강도도 감소된다. 따라서 온도에 대한 열형광강도를 그린 발광 곡선은 뎛깊이가 다른 여러 개 전자뎛 준위에 대한 발광 피크들이 중첩되어 나타나는 것으로, 이 발광곡선을 해석하면 물리적 특성과 선량 측정에 대한 정보를 얻을 수 있다.

2. 열형광 선량계의 일반적 특성

2.1 감도

단위 선량당의 발광량을 말하며 온도에 대한 발광량을 상대적인 수치로 나타내는 곡선을 발광곡선 이라고 한다. 방사선에 의해 에너지를 얻은 전자가 방출될 확률은 가열온도에 의한 함수이므로 전자의 방출이 최대가 되는 온도에서 주피크가 나타나게 된다. 발광 곡선에서 저온부근에서 나타나는 피크는 TL 물질 내에서 전자들이 낮아서 방출되는 것으로 선량 평가시에는 제외하는 것이 보다 정확하다. 주피크가 나타나는 온도는 TL 물질에 따라 다르지만 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말의 경우는 대략 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 이고 소자의 경우는 두께로 인해 열전달 시간이 지연되기 때문에 그보다 약간 높은 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 정도에서 나타난다. 감도를 수치적으로 나타낼 때는 대체로 발광 곡선의 전체 적분 면적으로 표시된다.



2.2 선량 의존성

TLD 물질의 발광량은 조사 선량에 비례하여 그 적분값이 증가하다가 선량이 고선량이 되면 초선형성을 보인다. 보통 TLD로 측정할 수 있는 선량의 범위는 선형성을 보이는 범위이므로 선형성을 보이는 범위가 넓을수록 선량 의존성이 좋다고 말한다. 선량 의존성 함수 $f(D)$ 는 흡수선량에 대해 측정된 TL 감도의 함수이다. $f(D)$ 는 일반적으로

$$f(D) = \frac{S(D)/D}{S(D_i)/D_i}$$

로 쓰는데[S.W.S.McKeever 외 2인 1995] 여기서 $S(D)$ 와 $S(D_i)$ 은 각각 선량 D 와 D_i 에서의 TL 감도를 나타낸다. 분모항의 선량 D_i 및 감도 $S(D_i)$ 은 직선성을 보이는 구간의 임의의 값이며 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL 물질의 경우 10^{-3} Gy 에서 10 Gy 사이의 값을 택한다. 분자항의 선량 D 및 감도 $S(D)$ 는 선량 의존성을 알고자하는 지점

의 값이다. 선량 의존성 함수 $f(D)$ 가 1을 보인다는 것은 선량에 관계없이 단위 선량당 TL 감도가 일정하다는 것을 의미하며 이때 선량 의존성이 좋다고 말한다. $f(D)$ 가 1보다 커지는 영역은 supralinearity 영역이라 하고 1보다 작아지는 영역은 Saturation 영역이라고 말한다. 고선량에서 supralinearity 영역이 나타나고 그 이상이 되면 전자뫼의 파괴가 일어나 $f(D)$ 값이 1보다 작아지는 saturation 영역이 나타난다.

2.3 에너지 의존성

동일한 선원일 경우 단위 조사선량당 형광물질의 발광량은 광자의 에너지에 따라 달라진다. 에너지 의존성은 물질의 흡수계수에 의존하며 물질의 흡수계수는 μ_{en}/ρ (μ_{en} 는 물질의 질량 흡수계수) 로 정의된다. 광자에너지 의존성 $S_E(E)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$S_E(E) = \frac{[(\mu_{en}/\rho)_m]}{[(\mu_{en}/\rho)_{ref}]}$$

위 식에서 m은 TL물질에 대한 항이고 ref는 기준물질로서 대부분 공기가 이용된다. 방사선의 에너지 감소는 전자쌍 생성, 콤프턴 산란, 광전효과 등에 의해 생기고 이런 과정은 입사 방사선의 에너지뿐 아니라 흡수 물질의 유효원자번호(Z_{eff})와 관계된다. 에너지 흡수와 유효 원자번호와의 관계를 보면 광전효과는 Z_{eff}^3 에 비례하고 전자쌍 생성은 Z_{eff}^2 에 비례, 콤프턴 산란은 Z_{eff}/M (M은 TL 물질의 질량)에 비례한다. 광전효과는 100 keV 이하의 저에너지에서 많이 일어나고 에너지가 증가할수록 콤프턴 산란, 전자쌍생성의 순으로 일어난다. 광자 에너지 의존성은 다음과 같은 Relative Energy Response(RER)로 나타내어진다.

$$RER = \frac{S_E(E)}{S_E(1.25MeVCo)}$$

즉, 1.25 MeV의 에너지를 갖는 γ 선을 방출하는 ^{60}Co 에 대한 상대적인 값으로 나타내는 것을 기본으로 하지만, 본 논문에서는 ^{60}Co 대신 662 keV의 단일 γ 선을 방

출하는 ^{137}Cs 를 이용하여 상대적인 값으로 나타내었다. CaSO_4 계열 TL 물질의 에너지 의존성이 저에너지 영역에서 좋지 않은 이유는 100 keV 이하의 저에너지 영역에서는 광자의 상호작용이 광전 효과에 기인하기 때문이다. 광전효과는 유효원자번호의 세제곱에 비례하므로 CaSO_4 같이 유효원자번호가 큰 물질에서는 에너지 의존성이 좋지 않다. 에너지 의존성은 TL 물질의 유효원자번호가 공기의 유효원자번호인 7.64부근에서 가장 좋다. 에너지 의존성이 좋다는 것은 RER이 1에 가깝다는 것이며 이것이 의미하는 것은 동일 선원에 의한 동일 선량의 경우에 에너지에 관계없이 동일한 발광량을 낸다는 것이다. 그러나 CaSO_4 계열은 원자번호가 15로서 공기에 비해 훨씬 크기 때문에 저에너지 부근에서는 에너지 의존성이 좋지 않으며 이를 보정해 주기 위해 필터 제작이 필요하다.

2.4 감쇠(Fading)

방사선에 의해 에너지를 얻음으로써 생성된 전자·정공쌍의 평균 수명은 온도에 의존하기 때문에 시간이 경과함에 따라 포획된 전자수는 감소하게 된다. 시간에 따라 전자뒤틀이 감소하게 되면 일정기간 경과 후 측정시 초기의 선량에 대해 생성된 TL의 양보다 적은 양의 TL만이 측정되게 된다. 이렇게 전자뒤틀의 수가 감소하는 현상을 감쇠(Fading)라고 한다. 일정기간 동안의 누적선량을 측정하게 되는 개인선량계의 경우는 감쇠가 너무 크면 과소평가 될 수 있기 때문에 감쇠 특성은 중요한 선량계적 특성이다. 따라서 TLD 물질의 감쇠 특성을 실험할 때는 처음에 조사시킨 후 적어도 1개월 이상의 시간동안 보관하면서 감도의 변화를 측정한다. 대부분의 감도 감쇠는 조사후 1일동안 일어나지만 이때의 감소는 대부분 선량평가에서 제외되는 저에너지이므로 1일 후의 감도를 기준으로 감쇠를 측정하게 된다.[B. Burgkhardt 외 2인 1976] 따라서 1일 이후의 감도는 거의 변함이 없어야 감쇠 특성이 좋다고 할 수 있다.

2.5 저선량 한계치(LLD : Lowest level of detection)

CaSO₄:Dy TL 물질은 고감도의 특성으로 인해 저선량 측정이 필요한 환경선량계나 개인선량계로 널리 쓰인다[Peter L. Roverson and T. Douglas Carlson, 1992]. 환경 선량이나 개인의 피폭선량은 일반 환경에서 그렇게 크지가 않다. 방사선작업 종사자라 하더라도 피폭량은 ICRP 75[1999] 권고에 따라 20 mSv/yr 정도로 제한되기 때문이다. 따라서 개인선량계로서 적합하기 위해서는 저선량을 어느 정도까지 정확하게 측정할 수 있는지가 중요하다[A. R. Lakshman and R. C. Bhatt 1982]. 이렇게 측정 가능한 선량의 최저 한계치를 LLD라고 하며 일반적으로 이 값을 직접 측정하여 계산한다는 것은 매우 어렵기 때문에 여러 가지 계산과정에 의해 도출된 수치를 일반화한 식을 이용하여 구한다. 일반화된 식에 의하면 TL 물질의 영선량 (zero dose)에서의 감도를 측정하여 그에 대한 표준오차를 구하고 표준오차의 3배에 해당하는 선량을 LLD라 정한다[A. R. Lakshman and M. T. Jose, 1993]. 여기서 영선량이라 함은 TL 물질을 열처리 한 후 방사선에 조사시키기 전의 bare 상태 TLD의 고유값을 측정한 값을 말한다.

III. CaSO₄:Dy 물질의 제조

1. CaSO₄:Dy 분말의 제조과정

1.1 CaSO₄:Dy TL 분말 제조방법

CaSO₄:Dy 분말의 최적 조건을 결정하는 요인은 첫째, 활성체로 첨가되는 Dy의 최적 농도결정. 둘째, Dy를 첨가할 때 감도가 최대가 되게 하는 온도결정. 세 번째, 제조된 분말을 소결할 때의 온도와 소결시간의 결정이다. 이렇게 세 가지 요인의 최적값은 실험을 통해 얻을 수 있다. 실험을 통해 얻은 값을 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다.

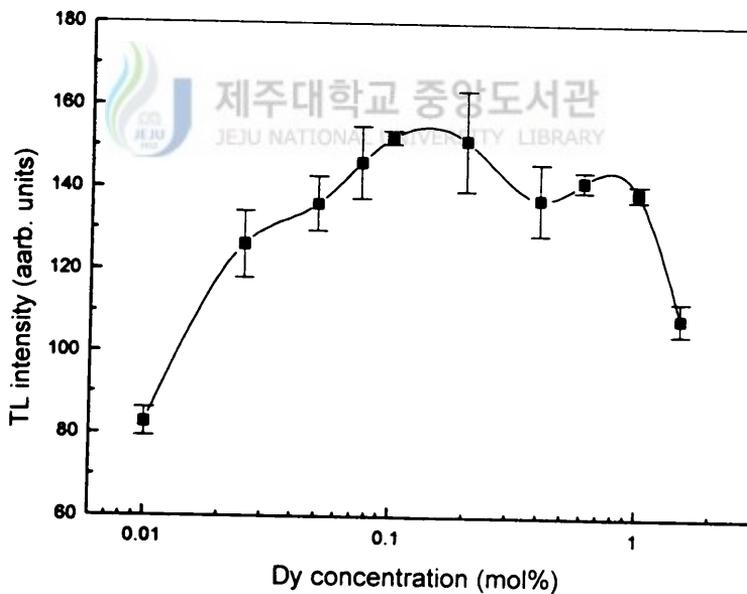


Fig. 2. TL intensity of CaSO₄:Dy phosphor with Dy concentration

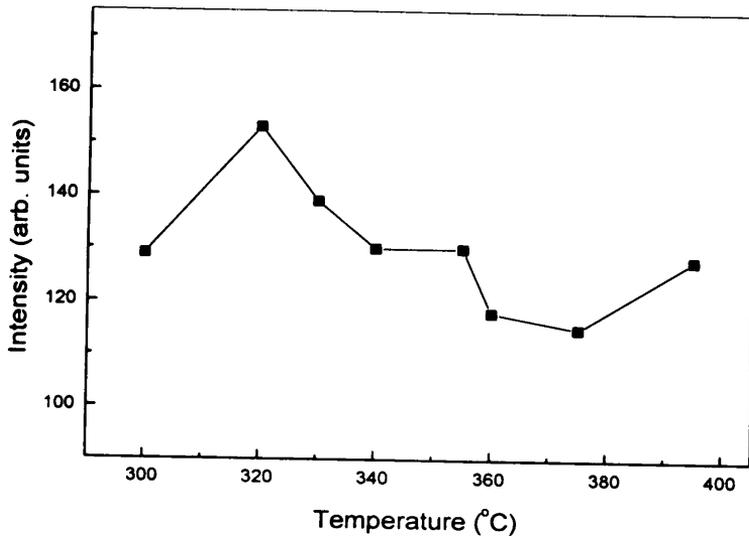


Fig. 3. TL intensity of CaSO₄:Dy phosphor with the temperature of Dy doping

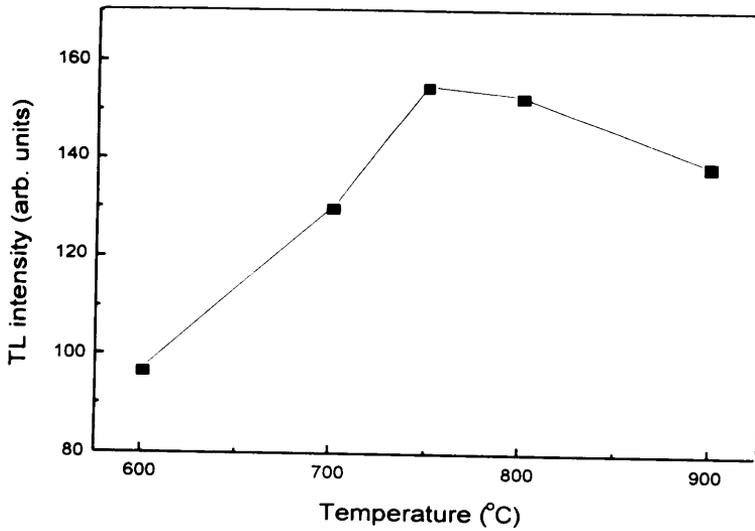


Fig. 4. TL intensity of CaSO₄:Dy phosphor with sintering temperature

Fig. 2에서 활성체로 첨가되는 Dy 농도가 0.1 mol%일 때 감도는 최고값을 나타내었으며 Dy 농도를 계속하여 증가시키면 TL 감도는 감소된다. 감소하는 이유는 Dy 농도를 계속 증가시키면 TL물질 내에서 불순물 억제 효과가 일어나서 TL 감도가 낮아지기 때문이다.[A. R. Lakshman 외 2인 1988] Fig. 3은 Dy를 첨가할 때의 최적 온도를 알아보는 실험결과를 나타낸 것이며 Dy 첨가시 최적 온도는 감도가 최대가 되는 320 °C로 결정되었다. 그리고 최종적으로 제조된 분말은 제조과정에서 첨가한 Dy 이외의 불순물을 제거하고 전자뎀을 안정시키기 위해 열처리가 필요하게 된다. 분말을 제조한 후 열처리 온도를 변화시키면서 감도를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 열처리의 최적 온도는 Fig. 4에서 보는 것처럼 감도가 최대가 되는 온도인 750 °C로 정하였으며 열처리 시간은 2시간이 최적이었다. 이렇게 실험을 통해 얻은 조건에 따라 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ 분말을 제조하는 방법을 간단히 설명하면 우선 플라스크에 진한황산을 붓고, 활성체로 첨가하는 Dy의 원시 시료인 Dy_2O_3 를 최적 농도인 0.1 mol%를 정량하여 묽은 황산에 용해시킨 후 진한황산이 들어있는 플라스크에 넣는다. Dy_2O_3 은 진한황산에는 용해되지 않으므로 묽은 황산에 먼저 용해시킨 후 진한 황산에 첨가한다. 다음은 원료시약으로 사용되는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(4\text{H}_2\text{O})$ 를 정량하여 진한황산이 들어있는 플라스크에 넣은 후 Dy의 최적 첨가 온도인 320 °C로 맞추어진 Isomantle에서 가열하면서 플라스크 안의 황산이 모두 증발할 때까지 몇 시간 가열하면 칼슘 결정체가 플라스크 벽에 형성된다. 황산 증발장치는 밀봉된 계통으로서 주위의 설비를 부식시키지 않으며, 실험 조건도 안정시킬 수 있다. 이렇게 만들어진 칼슘 결정체를 증류수로 몇 번 씻고 200 °C 온도에서 건조시킨 후 소결처리 한다. 분말 제조시에 사용되는 황산 증발 장치는 사진 1 과 같다.

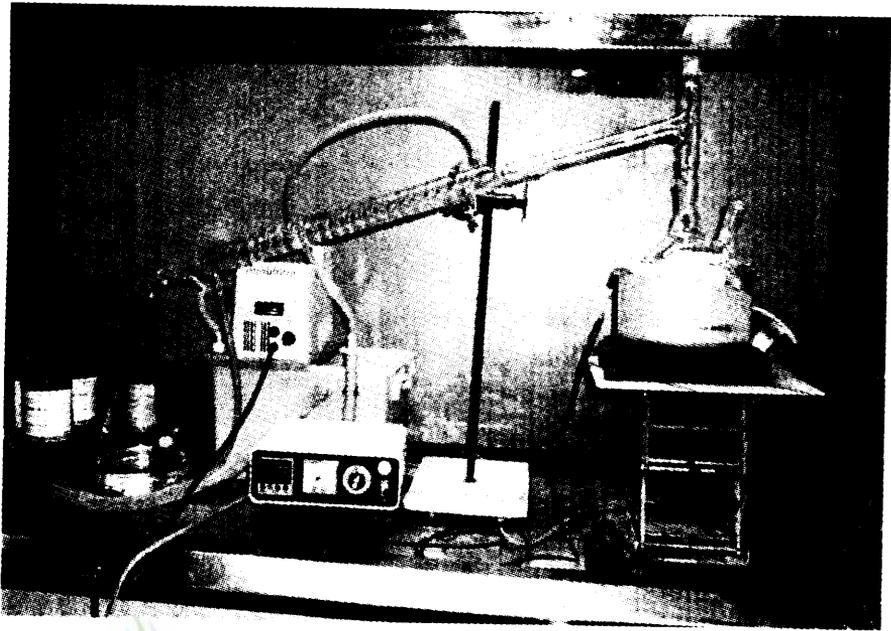


사진 1. $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL 분말 제조에 쓰이는 황산증발장치

1.2 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말의 난알크기

$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말의 제조 초기 상태는 분말 상태가 아니라 결정 상태이기 때문에 이를 분말 물질로 만들기 위해서는 분쇄 과정이 필요하다. 초기에 만들어진 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 는 결정 상태인데 간단한 분쇄 과정을 거치면 다양한 난알크기의 분말이 얻어진다. 각기 다른 난알크기의 분말은 감도나 다른 특성 면에서 다른 값을 갖는다.[A. R. Lakshman 1992][M. Prokic.1991] TL 분말의 제조 초기에 얻어지는 여러 가지 난알크기를 갖는 분말의 감도 특성이 어떻게 다른지 알기 위해 다음과 같은

실험을 행하였다. 우선 제조 초기의 결정체를 1차 분쇄하여 표준망체를 이용하여 다양한 낱알크기의 분말로 나눈다. 이때 얻어지는 낱알크기에 따른 분말의 수득률을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Phosphor amount after first grinding

μm	0-63	63-100	100-150	150-200	200-250	250-300	300-425	425 이상	total
질량(g)	0.51	1.04	2.28	2.91	2.29	3.7	4.9	7.9	25.53
수득률(%)	2.0	4.1	8.9	11.4	9.0	14.5	19.2	31.0	99.1

이렇게 1차 분쇄과정에서 얻어진 낱알크기에 따른 분말을 2차 분쇄 했을때의 감도 변화를 알아보기 위해 1차 분쇄에서 얻어진 분말을 grain size(1)에 나타내고 그에 따른 감도를 TL강도(1)에 표시하였다. 그리고 63 μm 이상의 분말을 2차 분쇄하여 grain size(2)에 나타내었고 그에 따른 감도는 TL강도(2)로서 Table 4에 나타내었다.

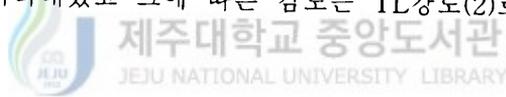


Table 4. Comparison of TL intensity for CaSO₄:Dy TL phosphor with grain size

grain size(μm)(1)	TL 강도(1)	grain size(μm)(2)	TL 강도(2)	(2)/(1)
45	245507			
45-63	337987			
63-100	381034	45이하	222927	0.59
		45-63	315117	0.83
100-125	356117	45-63	313943	0.88
125-150	360654			
150-200	354082	45-63	329564	0.93
200-250	346646	63이하	249722	0.72
		63-100	378979	1.09
		100-200	358992	1.04
		200이상	382890	1.11
250-425	352914	63이하	262997	0.75
		63-100	352352	1.00
		100-200	370510	1.05
		200-300	354717	1.01
425 이상	318435	63이하	264350	0.83
		63-100	297247	0.93
		100-200	369748	1.16
		200-300	351912	1.11
		300이상	344244	1.08

Table 4 에서 알 수 있듯이 63 μm 이하의 경우는 감도가 낮아서 선량 평가에서는 제외되는 발광 곡선의 저온 피크가 상대적으로 크므로 TL 물질로 사용하기에는 적당하지 않다.

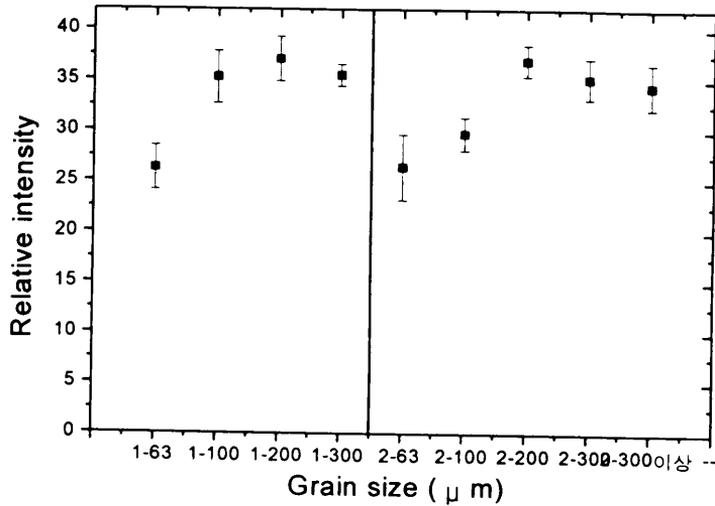


Fig. 5. TL intensity of CaSO₄:Dy phosphor with grain sizes after 2 times grinding procedure

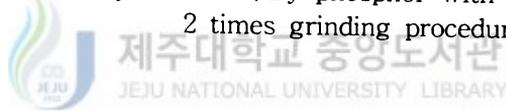


Fig. 5는 2회의 분쇄 과정에서 얻어진 낱알 크기에 따른 감도를 그래프로 그린 것으로 분쇄 회수에 상관없이 낱알크기에 따른 감도의 양상이 비슷한 것을 볼 수 있다. 실험 결과 1차 분쇄과정 이후의 측정치에서 감도가 좋은 grain size 는 100-200 μm 이고, 2차 분쇄 과정에서도 최대 감도를 나타내는 낱알크기는 100-200 μm 였다. 63-100 μm , 혹은 200 μm 이상의 낱알크기 경우에도 최대 감도를 나타내는 낱알크기의 경우에 비해 감도의 차이는 약 12 %정도로서 크지 않기 때문에 63 μm 이상의 분말을 사용하는 경우에는 감도에 별 차이가 없다. 따라서 CaSO₄:Dy의 제조 초기에 얻어진 결정체를 TL 분말로 사용하고자 할 때는 63 μm 이상의 분말을 택하며, 낱알 크기를 조절하여 감도를 일정하게 하기 위해서는 2회의 분쇄 과정을 통해서 동일한 낱알크기의 분말을 제조하여도 그 감도에는 별 영향이 없으며 감도가 최적이 되는 낱알크기는 100-200 μm 범위이다. 분말의 낱알크기는 뒤에 실험에서 보이겠지만 감

최 특성에도 영향을 미친다.

이상에서 제시한 조건에 따라 KAERI에서 제조한 분말과 Teledyne사 분말과의 감도를 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보면 KAERI에서 제조한 분말의 감도는 Teledyne사 분말의 약 90%정도이나 선량 평가에서 제외되는 저온 피크의 부분이 더 작음을 알 수 있다. 즉 제조된 분말의 감도는 상용화된 TL 분말의 감도에 비해 감도가 떨어지지 않음을 알 수 있다.

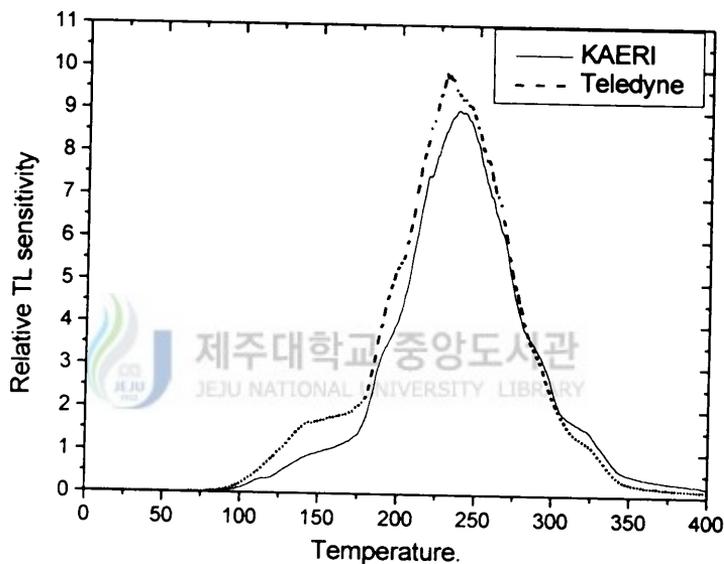


Fig. 6. Comparison of TL intensity of KAERI $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor and Teledyne $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor

2. $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon 소자의 제조

2.1 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon 소자의 제조과정

순수한 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말을 압착하여 TLD 소자로 제조하면 기계적 유연성과 강도가 나빠서 취급하는 데 어려움이 있다. 따라서 실제 개인선량계에 쓰이는 소자 형

태로 제조하기 위해서는 순수 TL 분말에 다른 물질을 접착제로 섞어 압착하는 방법을 택한다. 이때 어떤 물질을 접착제로 택하느냐에 따라 제조된 소자의 감도 및 기타 TL 물질의 선량계적 특성이 변하므로 여러 가지를 고려하여 접착제 물질을 택해야 한다. 예를 들어 인체의 성분과 유효원자번호가 유사한 다른 물질과 혼합하여 얇은 두께의 TLD소자로 제조하면 이 물질이 방사선 필터 작용을 하기 때문에 인체에 대해 소자 두께와 같은 두께에서의 흡수선량을 바로 측정할 수 있으므로 매우 유용할 뿐만 아니라 저선량 측정에도 용이하게 된다.[I. Kasa, 1990] 본 연구에서는 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말을 TLD소자로 만들 때 현재 접착매질로 널리 쓰이는 Teflon을 사용[I.M.Rays and T.G.stoebe, 1990]하였다. Teflon은 접착성이 있고 유효원자번호가 CaSO_4 보다 낮아서 소자의 유효원자번호는 분말에 비해 낮게된다. Teflon을 섞어 소자를 제조할 때 우선적으로 고려할 것은 분말과 Teflon의 혼합비를 결정하는 일이다. 혼합비에 따라 그 감도나 특성이 달라지기 때문이다. 최적의 혼합비를 구하기 위해 혼합비를 달리 하면서 소자를 제조하여 그 감도를 측정한 결과 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon TLD는 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말 함량의 변화에 따라 그 감도가 처음에는 선형으로 증가하다가 점차 그 증가폭이 감소함을 알 수 있었다. Fig. 7은 Teflon 소자의 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말 함량에 따른 감도 변화를 나타낸 것이다. 그래프에서 보는 것과 같이 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon TLD 소자에서 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말 함량이 증가할수록 TL 감도 증가하지만 그 기계적 강도와 유연성이 떨어지므로 30 wt%를 최적 함량으로 결정하였다. 이 함량비는 상용화된 Teledyne사 Teflon 소자의 경우 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말의 함량비가 15 wt% - 25 wt%에 비해 다소 많은 양이다.

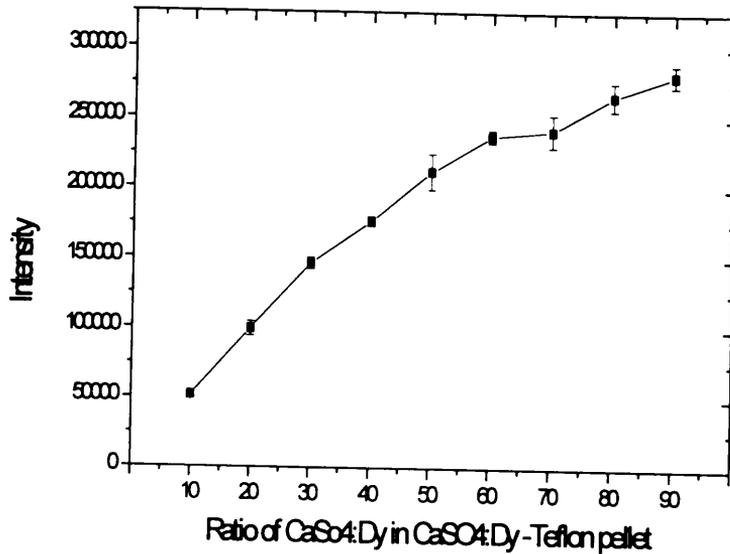
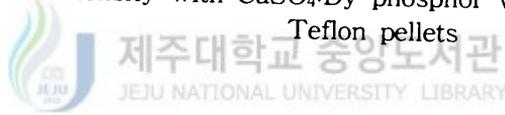


Fig. 7. TL intensity with CaSO₄:Dy phosphor wt% of CaSO₄:Dy Teflon pellets



앞에서 제시한 방법으로 제조된 분말을 이용하여 소자를 만드는 방법은 다음과 같다.

- 1) Teflon은 상온에서 점성을 갖기 때문에 분말과 고르게 섞기 어렵다. 따라서 Teflon(Aldrich chemical company Inc.U.S.A)을 액체 질소 온도(77°K)에서 갈아 미세한 분말로 만들고 제조된 CaSO₄:Dy분말(63-200 μm)을 분쇄된 Teflon 분말에 섞어 액체질소 온도에서 균일하게 혼합한다.
- 2) 혼합한 분말을 소자 두께에 따라 정량하여 실온에서 프레스를 이용하여 약 100 MPa의 압력으로 압축하여(cold pressing) 0.8 mm 또는 0.4 mm두께, 4.5 mm직径의 TLD 소자를 제조한다.
- 3) 제조된 TLD 소자는 전자빔을 안정시키고 불순물을 제거하기 위해 400 °C에서 1시간 열처리(thermal treatment)한다.

4) 열처리가 끝난 TLD 소자는 ^{90}Sr - ^{90}Y β -방사선원으로 조사시켜 TLD 판독장치(System 310 TLD reader:Teledyne Brown Engineering)를 이용하여 감도를 측정한다.

CaSO₄:Dy Teflon 소자를 재사용할 때는 260 °C에서 1시간동안 열처리하여 남아있는 방사선 정보를 없애고 다시 방사선원으로 조사시켜 감도를 측정한다. Teflon 소자의 제조에 쓰이는 실험장비를 사진 2부터 사진 6에 소개하였다. 사진2는 소자의 제조에 이용되는 프레스이고 사진 3은 제조된 CaSO₄:Dy Teflon 소자이다. 사진 4는 열처리에 이용되는 전기로이고 사진 5는 ^{90}Sr - ^{90}Y β -선 조사기, 사진 6은 TLD 판독기 System 310(Teledyne)이다.



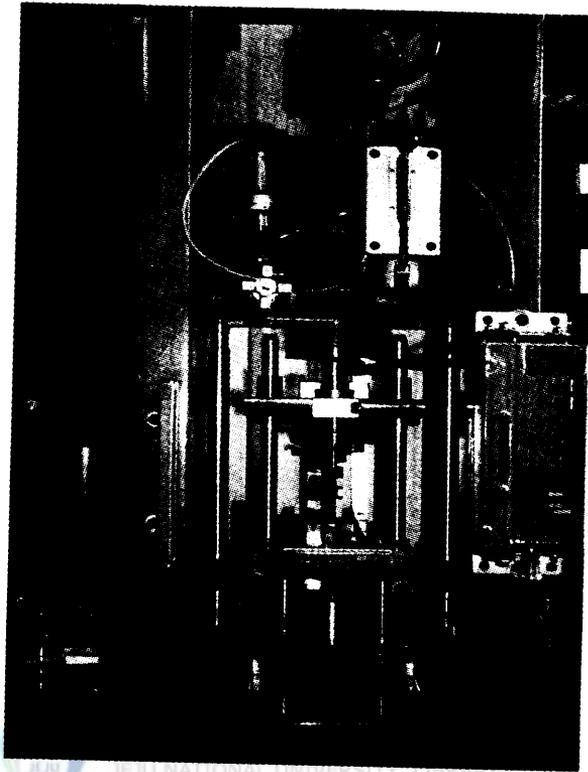


사진 2. CaSO₄:Dy Teflon 소자의 제조에
쓰이는 프레스

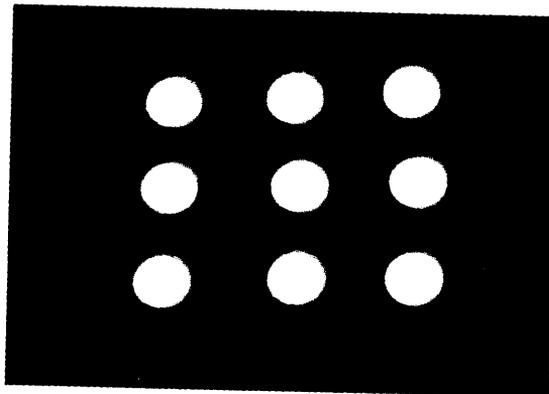


사진 3 CaSO₄:Dy Teflon 소자

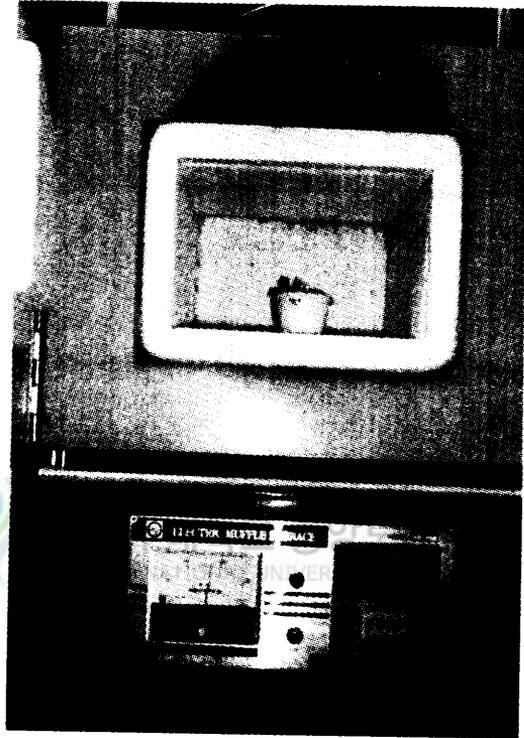


사진 4. $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL 물질의 열처리에 이용되는 전기로

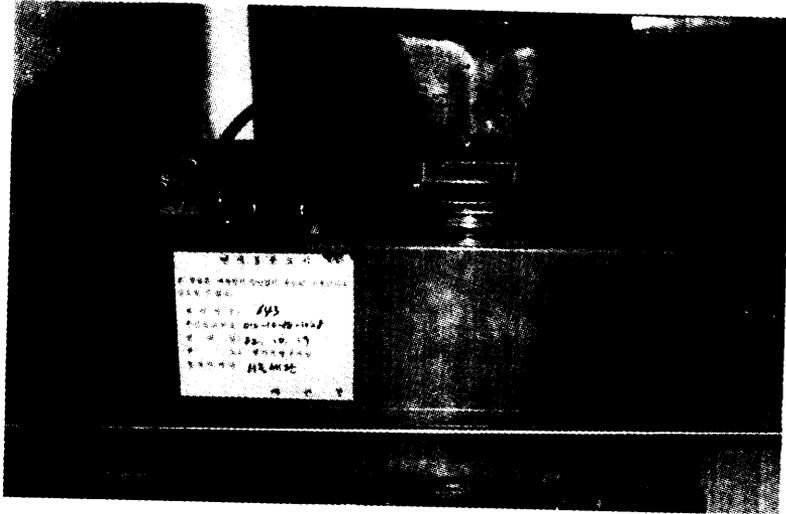


사진 5. ^{90}Sr - ^{90}Y β -선 조사기

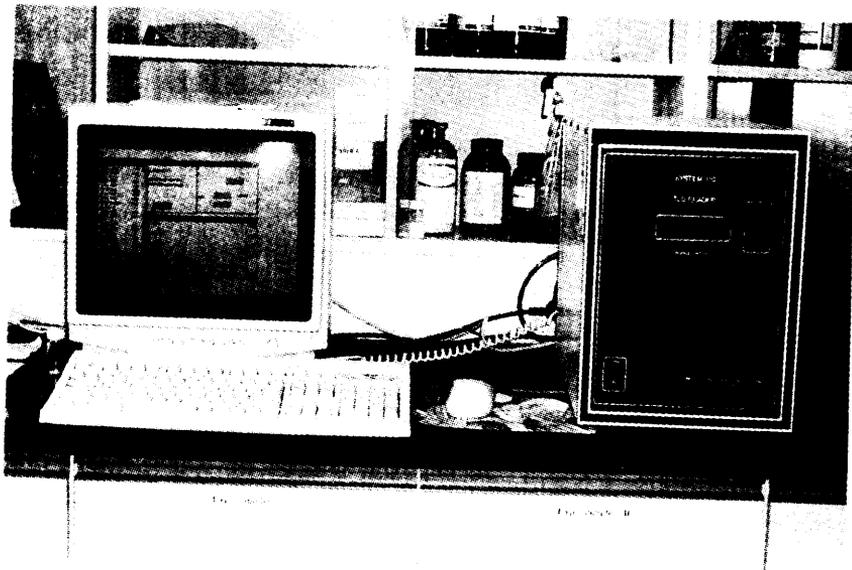


사진 6. TLD 판독기 System 310(Teledyne)

2.2 CaSO₄:Dy 분말과 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 감도 비교

CaSO₄:Dy TL 물질의 분말과 Teflon 소자로 만들었을 때의 발광 곡선을 비교한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 비교에 쓰인 소자는 질량이 14 mg이고 두께 0.4 mm, 전체 질량 중 분말의 양은 30 wt%로 4.2 mg에 해당된다. 분말은 400 °C에서 1시간 열처리를 하여 준비하였고, 소자는 동일한 분말로 제작한 것으로 260 °C에서 1시간 열처리를 하여 준비하였다. 준비된 시료는 ¹³⁷Cs 선원을 이용하여 0.1 Gy의 선량으로 동일한 팬텀에서 조사시켰다. Fig. 8에서 보면 소자의 감도는 분말감도의 약 20% 정도이다. Teflon 소자에서 분말의 함량은 순수 분말 질량의 약 0.4배이고, 감도는 분말의 0.2배이므로 분말이 소자화 되는 과정에서 0.5배의 감도 감소가 일어난다는 것을 알 수 있다. 감도가 감소하면서 발광 곡선도 다르게 나타나는지를 알기 위해 소자의 경우 분말 조사량에 비해 5배의 선량을 조사시켜 발광 곡선의 형태를 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보면 소자로 만들었을 때의 발광곡선은 순수 분말의 경우와 거의 유사하며 다만 주피크가 분말일 때보다 뒤에 나타나는 것을 볼 수 있다. 따라서 Teflon 소자로 제조하여도 순수물질의 발광효율을 그대로 유지한다고 볼 수 있다. 주피크의 위치가 고온으로 이동한 이유는 소자로 만들었을 때 두께가 분말 상태일 때보다 상대적으로 두꺼워져서 가열되기까지 시간이 걸리기 때문이다.

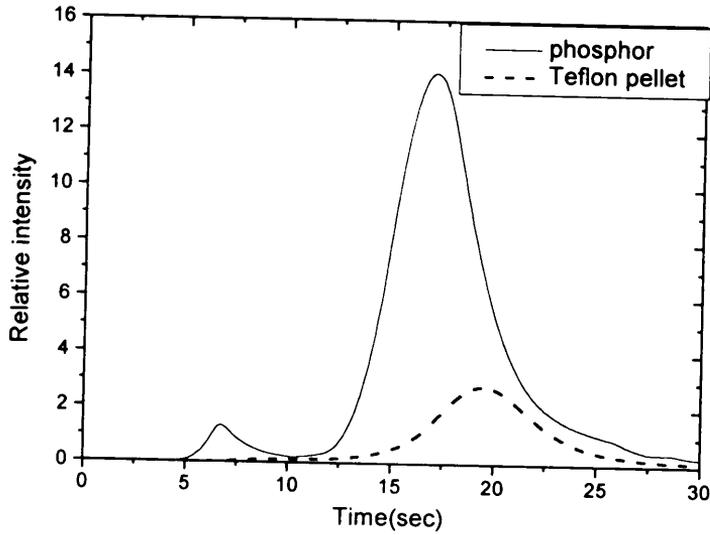


Fig. 8. Comparison of TL intensity of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor and $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon pellet

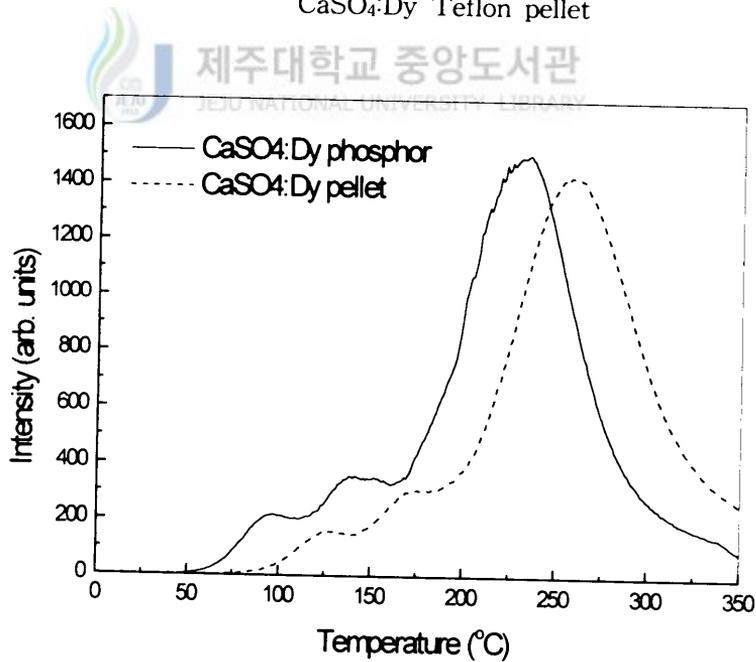


Fig. 9. Comparison of glow curve of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor and $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon pellet

2.3 KAERI CaSO₄:Dy Teflon 소자와 Teledyne CaSO₄:Dy Teflon 소자의 감도 비교.

Fig. 10은 제작된 Teflon 소자와 상용화된 Teledyne Teflon 소자의 감도를 비교한 그래프이다. 두 가지 소자는 직경이 4.5 mm, 두께 0.4 mm이고 260 ℃, 1시간의 동일한 열처리를 거쳐 ⁹⁰Sr -⁹⁰Y β-선원으로 약 13 mGy의 선량으로 조사시킨 후 판독하여 비교하였다. Fig. 10에서 보면 KAERI CaSO₄:Dy Teflon 소자의 감도는 Teledyne Teflon 소자와 비교하였을 때 약 120 %이었으며 분말일 때와 마찬가지로 KAERI CaSO₄:Dy Teflon 소자의 경우가 저온피크의 영향이 더 적음을 알 수 있다.

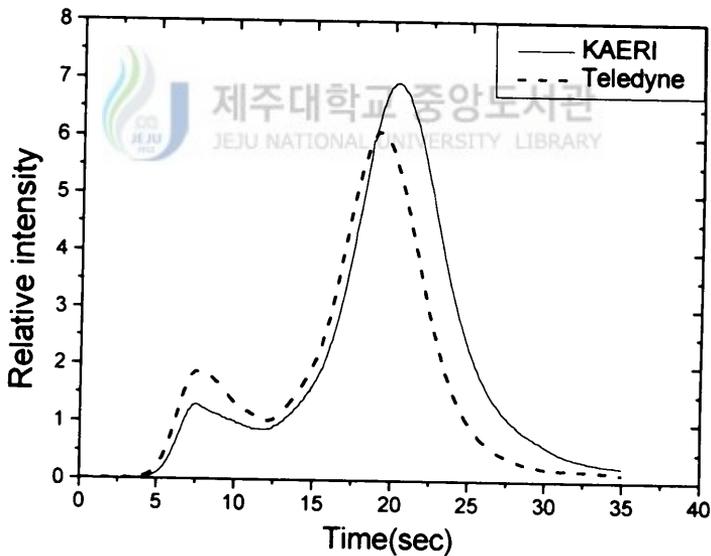


Fig. 10. Comparison of TL intensity of KAERI CaSO₄:Dy Teflon pellet and Teledyne CaSO₄:Dy Teflon pellet

IV. CaSO₄:Dy TL 물질의 특성 평가

1. 에너지 의존성

TLD가 개인선량계라는 기능을 최대한 발휘하기 위해서는 방사선 작업환경에서 방사선의 에너지에 관계없이 방사선의 종류와 그 선량이 동일하다면 일정한 감도를 나타내어야 한다. 이는 방사선량의 과소평가 내지는 과대평가의 방지에 있어 매우 중요한 점이다. CaSO₄:Dy TL 물질이 TLD로 이용될 때의 에너지 의존성을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 행하였다.

CaSO₄:Dy 분말 시료는 제조 후 수개월이 지난 것으로서 축적된 백그라운드 선량의 영향을 제거하기 위해 400 °C에서 1시간 열처리 한 것을 준비하고 CaSO₄:Dy Teflon 소자(직경 4.5 mm, 두께 0.8 mm)는 같은 분말로 제작되어 수개월 지난 것이므로 백그라운드 선량의 영향을 제거하기 위해 260 °C에서 1시간 열처리하여 준비한다. 에너지 의존성은 TL 물질의 유효원자번호에 관계되는 특성으로 소자의 질량이나 두께와는 상관이 없다. 따라서 여기서 0.8 mm두께의 소자를 이용하여 측정 한 결과는 0.4 mm두께의 소자에 대한 에너지 의존성에도 적용된다. 준비된 시료를 X-선 발생장치에 의해 20 keV에서부터 250 keV사이의 에너지 중 10개의 서로 다른 에너지를 선택하여 조사시킨다. 이때 선량은 에너지에 상관 없이 2 mGy로 동일하게 설정하였다. 그리고 기준 선원으로는 662 keV의 단일 γ 선을 방출하는 ¹³⁷Cs를 이용하여 규격화하였다. 조사시 X-선에 대해서는 전자 평형을 보상하기 위한 build up 물질을 쓰지 않았으며 ¹³⁷Cs를 이용하여 조사시에는 2 mm PMMA(Polymethyl methacrylate)판을 덮어서 조사시켰다. 에너지 별로 조사된 분말과 Teflon 소자의 에너지 의존도를 그래프로 나타내면 Fig. 11과 Fig. 12와 같다. Table 5는 CaSO₄:Dy 분말과 소자의 에너지 의존도를 ¹³⁷Cs에 대하여 규격화한 RER 값을 나타낸 것이다.

Table 5. Relative energy response of CaSO₄:Dy TL material

keV	662	20	34	48	65	83	100	118	164	208	250
teflon 소자	1.0	7.8	9.6	6.6	4.4	2.8	1.7	1.5	1.2	1.0	0.9
분말	1.0	4.4	8.1	9.2	6.6	4.0	2.8	2.1	1.6	1.3	1.1

현재 발표되어 있는 논문들에 의하면 상용화되어 쓰이고 있는 TLD중 하나인 TLD-900(Harshaw)이나 CaSO₄:Tm TLD의 에너지 의존성은 10정도로 알려져 있다.[Cesare Bacci and Cladio Furetta. 1980] Table 5에서 보면 KAERI Teflon 소자의 에너지 의존성은 9.6, 분말의 경우는 9.2로 나타났다. Teflon 소자의 경우는 약 100 keV 이상의 에너지 영역에서는 비교적 좋은 에너지 의존성을 보이지만 저 에너지 영역에서는 에너지 의존성이 좋지 못하다. 따라서 Teflon 소자를 이용하여 TLD로 제작하여 이용시, 100 keV 이하의 에너지를 갖는 방사선을 측정하고자 할 때는 보정인자를 구해서 보정 해주거나 TLD 배지 제작시 필터를 이용하여 에너지에 대한 보정을 해주어야 한다.

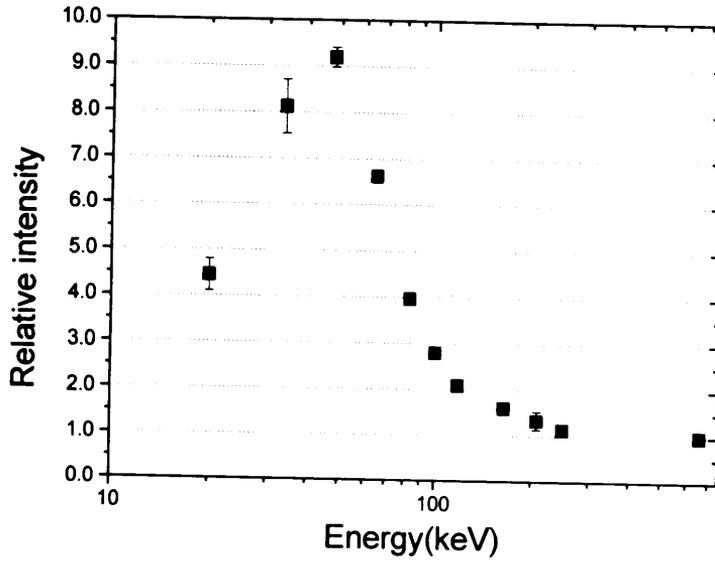


Fig. 11. Relative energy response of CaSO₄:Dy phosphor normalized to ¹³⁷Cs

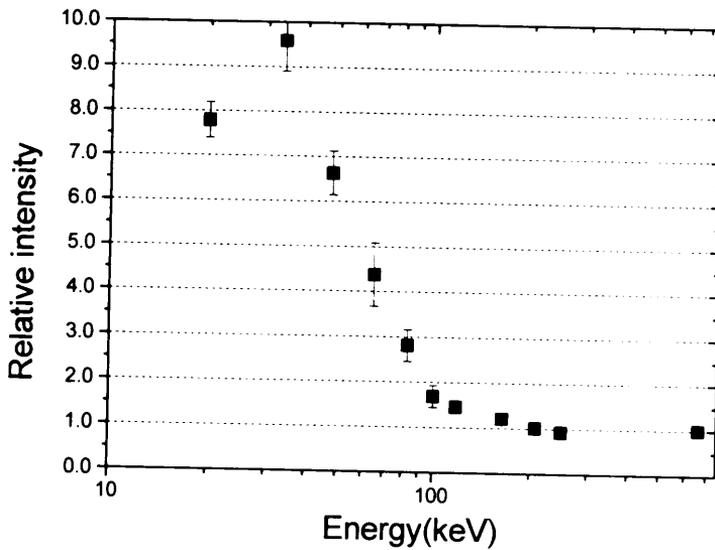
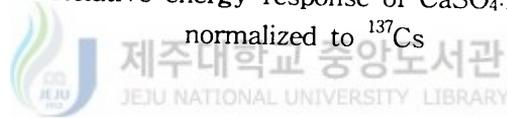


Fig. 12. Relative energy response of CaSO₄:Dy Teflon pellet normalized to ¹³⁷Cs

2. 선량 의존성

CaSO₄:Dy TL 물질을 방사선 측정 선량계로 사용하기 위해서는 감도가 선량에 대해 선형적 이어야하며 그 선형성을 보이는 선량의 넓이가 넓을수록 유리하다. 일반적으로 대부분의 TL 물질은 고선량에서 초선형성을 보인다.[V. K. Mathur, A. C. Lewandowski, N. A. Guardala, J. L. price. 1999] CaSO₄:Dy TL 물질의 선량에 대해 선형성을 보이는 선량의 범위를 알아보기 위한 다음과 같은 실험을 하였다. 분말은 감도가 최대가 되는 나알크기인 100-200 μm 의 시료를 400 °C에서 1시간 열처리를 한 것을 준비하고 CaSO₄:Dy Teflon 소자는 100개를 260 °C에서 1시간 열처리 한 것을 준비하였다. 준비한 시료를 10⁶ Gy - 1 Gy 까지 각각 10개씩 ¹³⁷Cs 를 이용하여 조사하였고 1 Gy - 10⁴ Gy 까지는 ⁶⁰Co를 이용하여 조사시켰다. ¹³⁷Cs 를 이용하여 조사시에는 4mm두께의 PMMA판을 덮고 조사를 시켰으며 ⁶⁰Co를 이용하여 조사시킬때는 4mm두께의 PMMA판 2개를 덮고 조사를 시켰다. 여기서 1 Gy의 선량을 중복 조사시킨 이유는 선원에 따라 선량에서 약간의 차이가 생길 수 있으므로 그 값을 보정해 주기 위해서이다. 조사시킨 후 판독할 때는 감도에 직접적인 영향을 주지 않는 저온피크는 제외하고 주피크만을 판독한 값을 이용하여 평가한다. 선량에 대한 감도 측정 시에는 저선량의 경우에는 백그라운드 선량 수준과 거의 비슷하여 고선량 일때에 비해 백그라운드 선량이 TL 감도에 미치는 영향이 상대적으로 크다. 대부분의 경우 조사 당한 TL 소자의 판독 후 잔류 선량은 조사선량의 약 1/100 수준인데 10⁶ Gy - 10³ Gy의 저선량에서는 잔류 선량의 감도가 조사 선량의 1/10로 측정되었다. 잔류선량이 높다는 말은 그만큼 조사선량에 비해 백그라운드의 기여도가 높다는 것을 의미한다. 따라서 이러한 백그라운드의 영향을 최소화하기 위해 10⁶ Gy - 10³ Gy 에서는 백그라운드를 측정하여 전체 TL 감도에서 그 부분만큼은 제한 값을 평가에 이용하였다. TL물질이 선량에 대해 직선성을 보이는 영역을 측정된 결과를 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다.

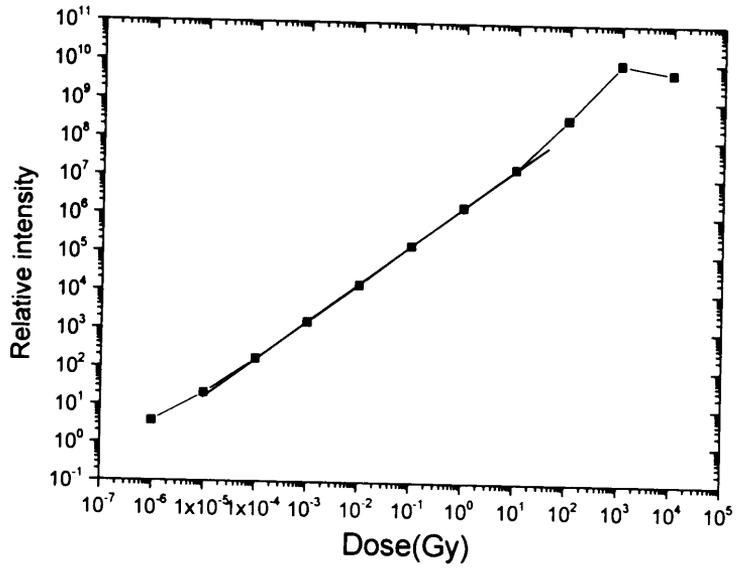


Fig. 13. Dose response of CaSO₄:Dy phosphor

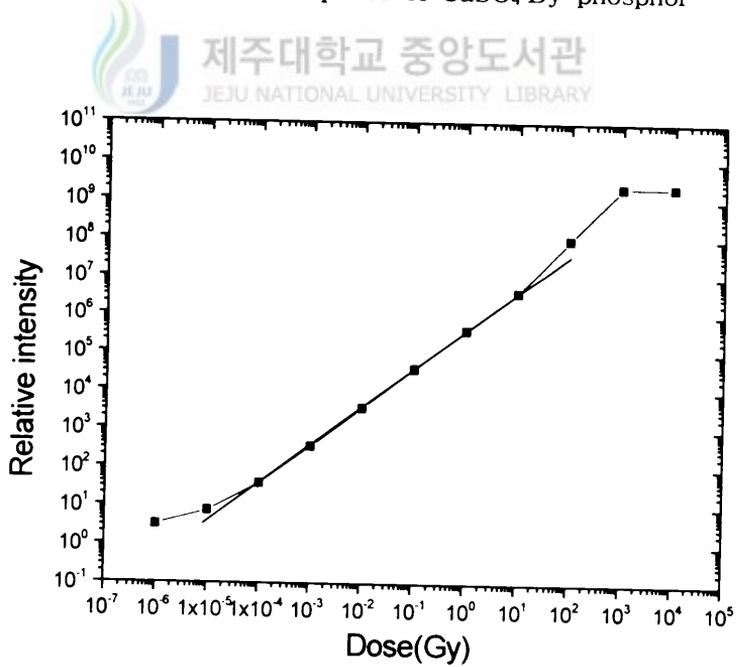


Fig. 14. Dose response of CaSO₄:Dy Teflon pellet

Fig. 13과 Fig. 14에서 알 수 있듯이 소자와 분말의 경우에 10^{-4} Gy부터 10 Gy 까지는 거의 완전한 선형성을 이루고 있음을 알 수 있고 분말의 경우는 10^{-5} Gy 까지도 거의 선형적이라 볼 수 있다. 대부분의 CaSO_4 계열 TL물질의 경우 선량에 대해 직선성을 보이는 영역이 10^{-4} Gy부터 10 Gy까지임에 비교해 볼 때[C. Furetta and J. W. N. Tuyn. 1986] KAERI에서 제조된 TL물질의 선량 의존성은 우수함을 알 수 있다. 선량이 10 Gy를 넘으면서는 소자와 분말 두 경우모두 supralinearity가 나타나고 분말의 경우는 10^3 Gy가 넘으면 오히려 그 감도가 감소하는 saturation 영역이 나타나는 것을 알 수 있다.[Cladio Furetta and Pierfranco Gennai. 1981] Fig. 15는 분말의 경우, 백그라운드 선량 수준인 10^6 Gy와 10^5 Gy에서 TL 감도 측정시 발광곡선과 백그라운드를 측정한 발광곡선을 비교한 것이다. 분말의 경우는 10^6 Gy에서도 발광 곡선의 주피크가 뚜렷이 구분되므로 10^6 Gy 수준의 저선량 평가에도 적합함을 알 수 있다. 반면에 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ Teflon 소자의 경우는 Fig. 16에서 보는 것처럼 10^5 Gy에서도 주피크가 뚜렷이 구분되지 않고 백그라운드와 비슷한 양상을 보이므로 소자를 이용하여 10^5 Gy 정도의 저선량을 측정하고자 할 때는 보다 정밀한 분석과정이 필요하게 된다. 그러나 ICRP 75[1999]의 권고치에 의하면 일반인의 연간 허용선량률은 1 mSv/yr, 작업자의 경우는 20 mSv/yr로서 선질계수를 고려하지 않을 때 각각 1 mGy, 20 mGy에 해당한다. 방사선 피폭 관리의 대상자가 대부분 작업자임을 볼 때 개인선량계로서 $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ Teflon 소자를 TLD로 제작하여 사용하여도 충분히 안정성을 만족할만한 수준이다. Teflon 소자의 경우에 분말의 경우보다 저선량에서의 감도가 좋지 않은 이유는 시료의 질량 차이에서 기인한다고 볼 수 있다. 분말의 경우는 10 mg 이었고 Teflon 소자의 경우는 전체 질량이 14 mg 정도인데 함량비가 Teflon : $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ powder = 7:3으로 순수 분말의 약 절반 정도여서 상대적으로 감도가 떨어지기 때문이다.

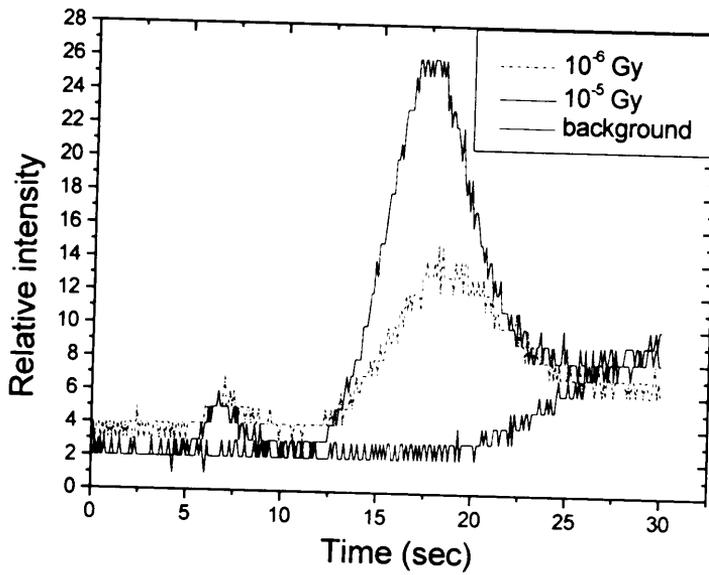


Fig. 15. Glow curve of CaSO₄:Dy phosphor at low dose

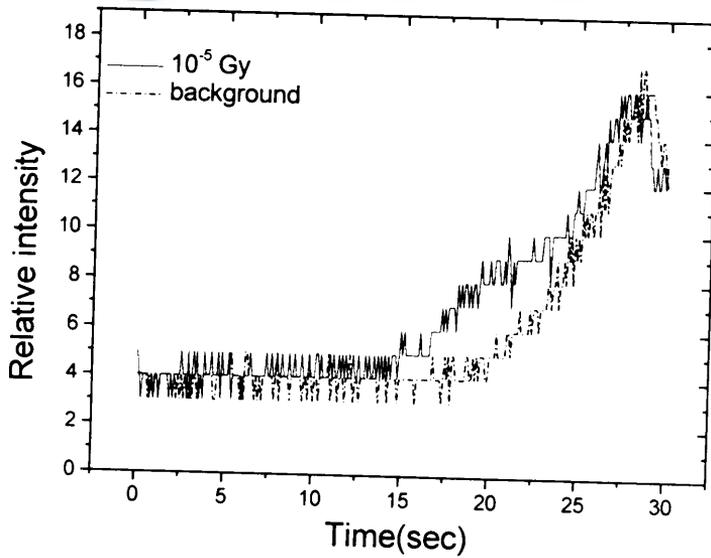


Fig. 16. Glow curve of CaSO₄:Dy Teflon pellet at 10⁵Gy

선량의 선형성을 좀 더 자세히 알아보기 위해 거의 선형성을 보이는 구간(10^{-4} - 10 Gy)의 평균값을 1로 정하여 상대적인 값(RER)을 나타내어 보면 Fig. 17, Fig. 18 과 같다. 선량 의존성 실험 결과 소자의 경우는 분말에 비해 저선량 측정에서 감도가 다소 떨어지지만 현재 상용화된 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon 소자의 선형성 범위 10^{-4} - 10 Gy를 만족하는 것으로 나타났다.

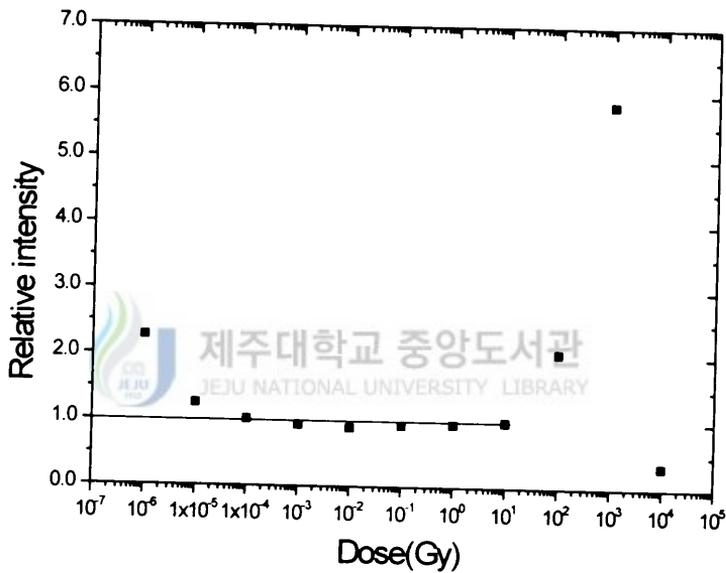


Fig. 17. Relative Dose Response of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor

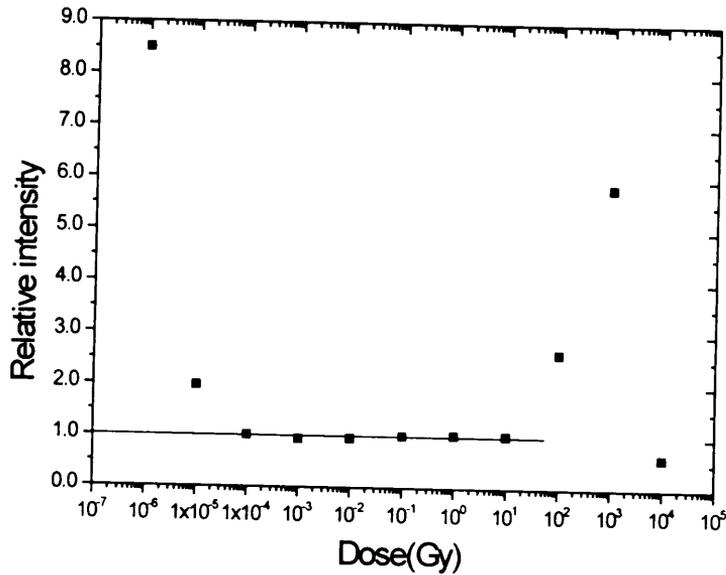


Fig. 18. Relative Dose Response of CaSO₄:Dy Teflon pellet



3. CaSO₄:Dy TL 물질의 재사용성 및 감도의 재현성

개인 피폭 선량계로서 TLD가 갖고 있는 장점 중 하나가 바로 재사용성인데 이는 단순히 여러번 사용할 수 있다는 것만을 말하는 것이 아니라 반복 사용할 경우에 그 감도가 원래대로 재현이 되는 것인지가 중요하다. 일반적으로 CaSO₄:Dy 분말의 경우 재사용시 열처리 조건은 400 °C, 1시간이고, CaSO₄:Dy Teflon 소자의 경우는 260 °C에서 1시간 열처리를 하면 원래의 감도가 회복된다.

3.1 CaSO₄:Dy 분말의 재사용성

우선 400 °C에서 1시간 열처리한 CaSO₄:Dy 분말을 4 mGy의 방사선량으로 조사시킨다. 방사선에 조사된 분말은 판독기에서 10 °C/sec율로 300 °C까지 온도를 올려 판독하게 된다. 이 과정에서 분말에 축적되어 있던 방사선에 대한 정보는 발광

곡선으로 나타나게 되고 대부분의 방사선 정보는 사라지게 되어 TL 분말은 원래의 성질을 거의 회복하게 된다. 이렇게 조사 후 특별한 열처리가 없이 판독 과정만을 거쳐도 TLD 물질의 원래 성질이 어느 정도 회복된다. 특별한 열처리가 없을 때 재사용성을 알아보기 위해 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말을 10 mg씩, 시료 개수는 5개를 취하여 조사, 판독과정만을 11회까지 반복하는 실험을 하였다. 그 결과는 Fig. 19에 나타내었다. Fig. 19에서보면 분말은 판독 횟수에 관계없이 그 감도가 거의 일정하게 됨을 알 수 있다. 그래프에서 1회 판독치의 값이 이후 판독치에 비해 조금 낮게 측정됨을 볼 수 있는데 이는 1회 판독 전에 시료에 축적되었던 백그라운드를 미리 측정한 후에 조사시켰기 때문에 잔류선량이 없는 상태였고, 이후부터는 이전과정에서의 조사, 판독 과정에서 잔류선량이 어느 정도 남았기 때문에 1회 때보다 조금씩 높은 값을 유지하게 되었다. 이런 잔류 선량은 어느 정도 이상이 되면 저선량 측정에 있어서 오차의 원인이 되기 때문에 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말을 TL 물질로 이용하여 저선량 측정에 적용하기 위해서는 잔류선량의 값을 가능한 한 낮추어야 한다. 그 방법의 하나가 열처리(annealing)를 하는 것이다. 분말의 경우에는 제작조건에서 제시했듯이 열처리 온도는 400 °C에서 1시간이다.

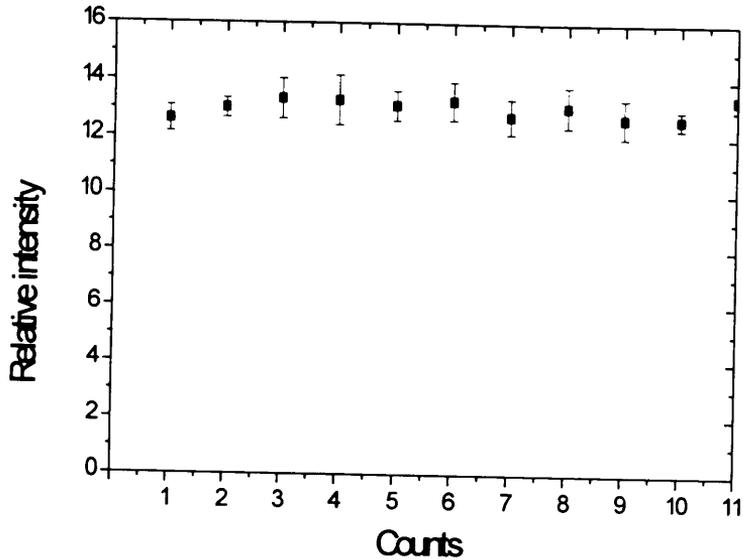


Fig. 19. Reusability of CaSO₄:Dy phosphor

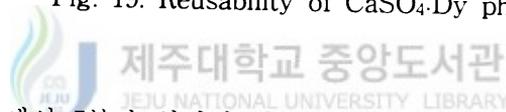


Fig. 20은 400 °C에서 5분간 열처리 한 분말시료의 7회 관독치를 보여주는 그래프이다. 시료는 위와 동일한 시료이고 다만 조사,관독 과정을 한번 할 때마다 400 °C에서 5분간 열처리를 한다는 조건이 첨가되었다. 처음 열처리 온도인 750 °C보다 낮은 온도에서 열처리를 하게 되면 TL물질은 본래의 화학적 구조는 유지하면서 방사선에 의해 불안정한 상태로 남아있던 전자뎃을 안정 시켜주므로 거의 원래 상태의 전자뎃을 회복하게 해 주는 효과가 있다. Fig. 20에서 보면 열처리가 없을 때와는 반대로 1회 관독 후 2회 관독때 그 감도가 조금 낮아짐을 볼 수 있는데 그 이유는 열처리 과정에서 잔류선량이 거의 사라졌기 때문이다. 그리고 열처리를 하지 않았을 때보다 그 감도가 전체적으로 낮은 이유도 마찬가지로 축적되어 있던 백그라운드선량이나 잔류선량이 대부분 사라졌기 때문이다. 이 결과는 열처리를 함으로써 방사선의 측정 하한을 낮출 수 있음을 말해준다. 열처리를 한 경우에도 열처리를 하지 않았을때와 마찬가지로 감도가 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 따

라서 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL 분말의 재사용성은 좋다고 할 수 있다.

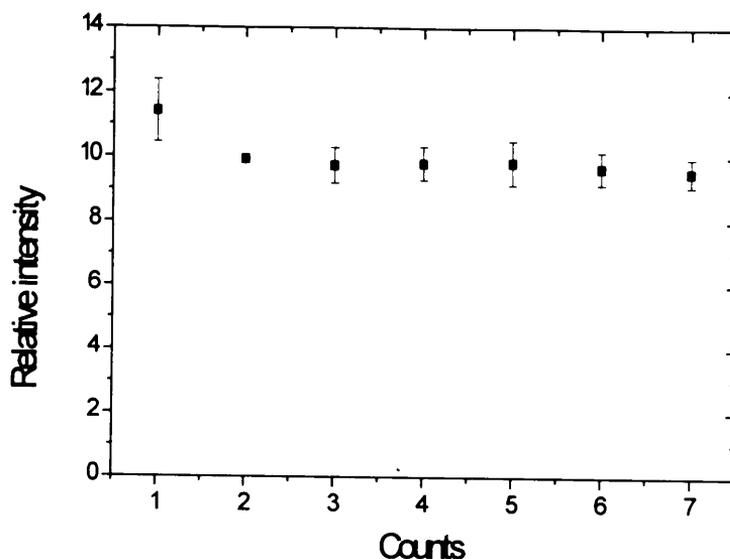


Fig. 20. Reusability of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL phosphor (600 °C, 5min annealing)

3.2 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon 소자의 재사용성 및 감도의 재현성

$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon 소자의 재사용을 실험한 결과를 Fig. 21과 Fig. 22에 나타내었다. 우선 직경이 4.5 mm인 소자를 두께 0.4 mm, 0.8 mm, 두 가지로 제작한 후 260 °C에서 1시간동안 열처리하여 $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ β -선원으로 1.7 mGy 조사시킨 후 판독기를 이용하여 판독하고 다시 조사, 판독의 과정을 되풀이하면서 그 감도의 변화를 살펴보았다. 이때 판독 후 재조사전에 전기로에서 열처리를 하지 않았으며 그 과정을 60회까지 반복하였으나 Fig. 21과 Fig. 22에서 보듯이 그 감도의 변화는 거의 없었다.

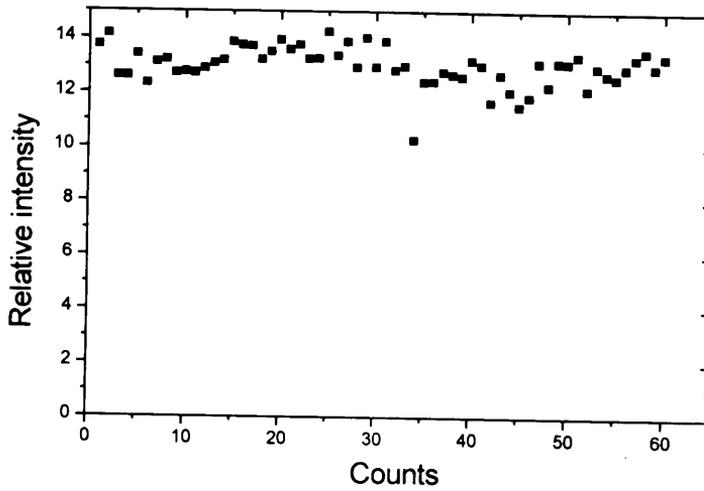


Fig. 21. Reusability of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon pellet, thickness of 0.8 mm

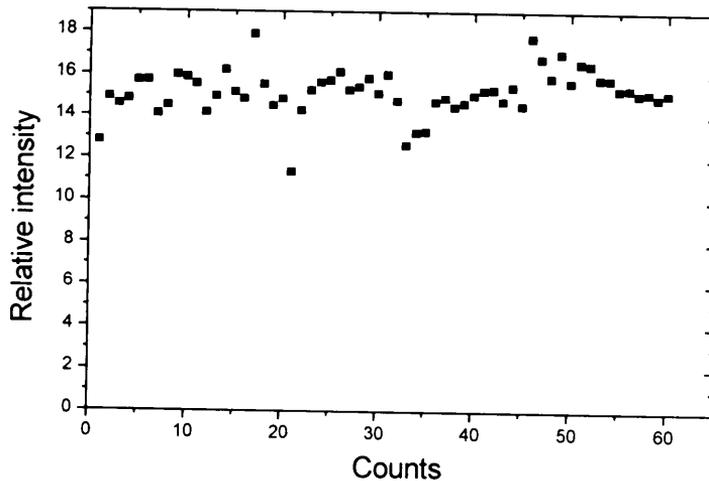
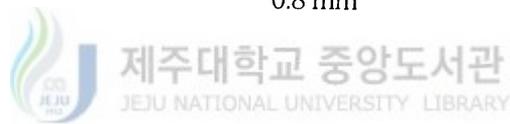


Fig. 22. Reusability of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon pellet, thickness of 0.4 mm

재사용성과 관련해서 고선량에 피폭당한 후의 소자도 열처리를 하면 원래 감도가 회복되는지 알아보기 위한 실험을 위해 우선 10 Gy, 10^2 Gy, 10^3 Gy, 10^4 Gy의 고선량을 조사시킨 소자를 각 5개씩 준비하였다. 선량이 높기 때문에 잔류선량의 효과적인 제거를 위해 400 °C 에서 20분간 열처리를 한 후 잔류선량을 측정하였다. Fig. 23은 고선량 조사 후 400 °C에서 열처리 한 소자와 고선량에 조사시키지 않았던 소자를 저선량에 조사시켜 감도를 비교한 그림이다.

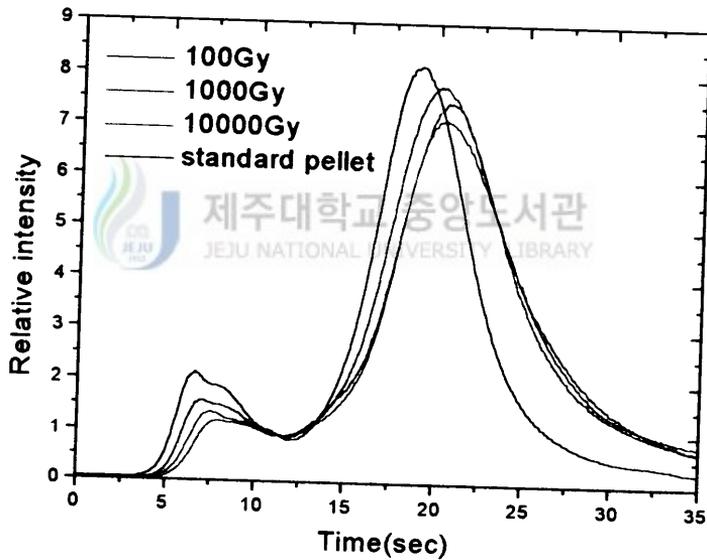


Fig. 23. Comparison of glow curves after high dose irradiation (400 °C, 20min annealing)

Fig. 23에서 보듯이 고선량에 피폭되지 않았던 소자의 발광곡선이나 고선량 조사 후 400 °C에서 20분 열처리한 소자의 발광 곡선은 기본적으로 같은 형태를 보이고 감도 또한 비슷함을 알 수 있었다. 따라서 소자가 고선량에 피폭당한 후에도 400

℃ 정도의 고온에서 열처리를 하면 다시 사용해도 문제가 없음을 알 수 있다.

4. CaSO₄:Dy TL 물질의 저선량 한계 (LLD)

저선량 한계라 하는 것은 TLD 물질을 이용해서 측정할 수 있는 선량의 최소량을 말하지만 실제로 그 한계를 측정하는 것은 어렵기 때문에 다음과 같이 일반화되어 쓰이는 방법을 이용하여 구하였다[A. R. Lakshman and M. T. Jose. 1993].

4.1 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 저선량 한계

- 1) 직경 4.5 mm, 두께 0.4 mm의 CaSO₄:Dy Teflon 소자 25개를 260℃에서 1시간 동안 열처리하여 준비한다.
- 2) 열처리하여 준비한 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 선량을 판독하여 영선량이라고 한다.(zero dose : D₀)
- 3) CaSO₄:Dy Teflon 소자 25개에 대해 영선량을 판독한 후 그 평균값의 표준오차(σ)를 구한다.
- 4) 영선량 판독이 끝난 CaSO₄:Dy Teflon 소자에 ⁹⁰Sr-⁹⁰Y β 선원으로 13 mGy를 조사시킨 후 판독하여 적분값을 구한다.
- 5) 4)에서 구한 선량과 적분값의 비를 이용하여 영선량의 표준오차에 대한 선량을 환산하여 구한다.
- 6) 일반적으로 5)에서 구한 표준오차에 해당하는 선량의 3배(3 σ)에 해당하는 선량을 저선량 한계로 정한다.

Table 6. TL intensity of CaSO₄:Dy Teflon pellet at 0 Gy and 13 mGy

	TL 감도					평균
	영선량 (zero dose)	146	271	221	239	
170		182	259	244	127	
165		373	269	141	145	
156		191	265	126	253	
200		295	338	144	150	
13 mGy 조사선량		134403	125647	116060	116520	123582
	132511	135896	106140	121481		

이번에 행한 실험에서 25개의 소자에 대한 D₀의 평균값에 대한 σ 는 69이고 Table 6의 수치를 이용하여 저선량 한계를 구한다.

σ 에 해당하는 선량 x 는

$$13 \text{ mGy} : 123582 = x \text{ mGy} : 69$$

$$x = 7.3 \mu \text{ Gy}$$

$$\text{저선량 한계 } D_{LLD} = 3 * \sigma$$

$$\therefore D_{LLD} = 3 * 7.3 = 22 (\mu \text{ Gy})$$

현재 쓰이고 있는 TLD 물질중 CaSO₄:Dy 계열의 경우, 저선량한계는 약 32.93 μ Gy인 것에[C. Ross Haring. 1992][A. R. Lakshman and M. T. Jose. 1993] 비교해 볼 때 저선량 한계 특성이 우수함을 알 수 있었다. LLD가 22 μ Gy라는 것은 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 선량 의존성을 실험하는 실험에서 피크가 구분되기 시작하는 선량이 약 10 μ Gy라는 점과도 거의 일치한다. 저선량 한계의 측정은 TL 물질의 성질과 밀접하지만 관독기에서 발생하는 잡음 신호나 적외선 등에 의한 영향

도 무시할 수 없다. 판독기 자체에서 발생하는 잡음이나 적외선 영역의 영향을 줄일 수 있다면 저선량의 한계는 더 낮아질 수 있을 것으로 본다.

4.2 CaSO₄:Dy 분말의 저선량 한계

- 1) 분말은 400 °C에서 1시간 열처리한 것으로 11개 시료를 준비한다.
- 2) 열처리한 분말을 방사선에 조사시키기 전에 영선량을 측정하여 평균값 및 표준오차 σ 를 구한다.
- 3) 영선량을 측정한 분말을 ¹³⁷CS 선원을 이용하여 0.01Gy의 선량을 조사하여 TL 강도를 측정하여 평균값을 구한다.
- 4) 3)에서 구한 TL 강도의 평균값과 선량의 비를 이용하여 σ 에 해당하는 선량을 구하고 그 선량의 3배를 저선량 한계로 구한다.

위의 방법에 따라 측정한 값을 보면 $\sigma = 33$ 이었고 0.01Gy에 해당하는 TL 강도의 평균은 368282로 측정되었다. 저선량 한계인 3σ 에 해당하는 선량은 비례식에 의하여 $2.7 \mu\text{Gy}$ 로 계산되었고 이 값은 상용화된 CaSO₄:Dy 분말의 저선량 한계값과 비교할 때 비슷한 값이다.

5. CaSO₄:Dy TL 물질의 감쇠 특성

5.1 CaSO₄:Dy 분말의 감쇠 특성

TL 물질로서 이용하기 위해 고려되어야 하는 조건 중에 중요한 조건이 감쇠 특성이다. TLD가 그 특성상 대개 3개월 이상의 기간동안에 피폭 받은 양을 측정하는 것이기 때문에 감쇠가 너무 많이 일어난다면 그 효용성이 떨어진다. CaSO₄ 계열 TL 물질은 방사선에 피폭된 후 약 하루 동안 대부분의 감쇠가 일어나는 것처럼 CaSO₄:Dy TL 분말의 경우도 마찬가지이다. 일반적으로 감쇠는 고온에서 더 크게 일어난다. CaSO₄:Dy TL 분말의 고온에서의 감쇠 특성을 알아보

기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말시료를 준비하여 400°C 에서 1시간 열처리 한 후 ^{137}CS 선원으로 1Gy의 선량을 조사시켜 두 그룹으로 나누어 각각 70°C 와 25°C 의 상온에 보관하면서 시간의 경과에 따른 감도의 감쇠를 측정하였다. Fig. 24는 각각 조사직후, 27시간, 3개월 경과 후의 감도를 측정한 발광 곡선을 비교한 것이다. 조사 직후의 곡선과 27시간 후의 곡선을 비교해보면 저온피크 부분은 약 하루 동안에 뚜렷이 감소되었음을 알 수 있지만 주피크의 변화는 거의 없다. 그리고 3개월 후의 곡선과 비교해보면, 저온피크는 거의 대부분 사라졌으며 주피크도 조금 감소되었음을 알 수 있다. 저온피크는 광전효과 등의 조사 방사선 외의 원인에 의한 경우가 많으므로 감도 측정시에는 제외하는 것이 선량 평가 있어서 보다 정확하다. 따라서 대부분 조사 후 약 하루가 지나 저온피크가 거의 사라진 후의 감도를 기준값으로 정하여 사용하거나 조사후 판독전에 주피크가 나타나는 온도인 220°C 이전의 120°C 에서 10분정도 열처리를 하여 저온피크를 없애고 감도를 측정하는 방법을 택한다. 이 실험에서는 조사후 하루째의 감도를 1로 정하여 감쇠율을 평가하는 방법을 택하였다. Fig. 25는 70°C 와 25°C 상온에서의 3개월간 감도의 감쇠 양상을 나타낸 것이다. 그 결과를 보면 27시간 후의 값을 기준으로 하였을 때 25°C 상온의 경우 3개월간 6.3%, 70°C 의 경우 30%의 감쇠를 보였다. 그러나 70°C 정도에서 TLD를 이용하는 경우는 극히 제한된 상황임을 고려한다면 $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 분말의 감쇠 특성은 좋은 것으로 나타났다.

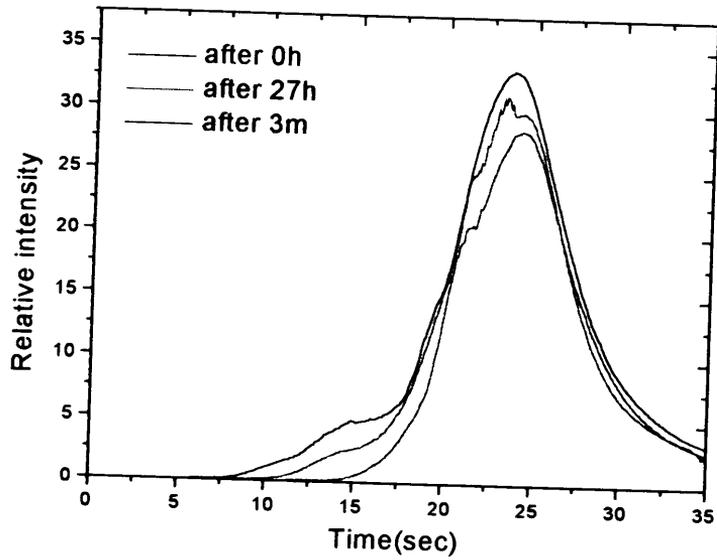


Fig. 24. Comparison of glow curves with storage time

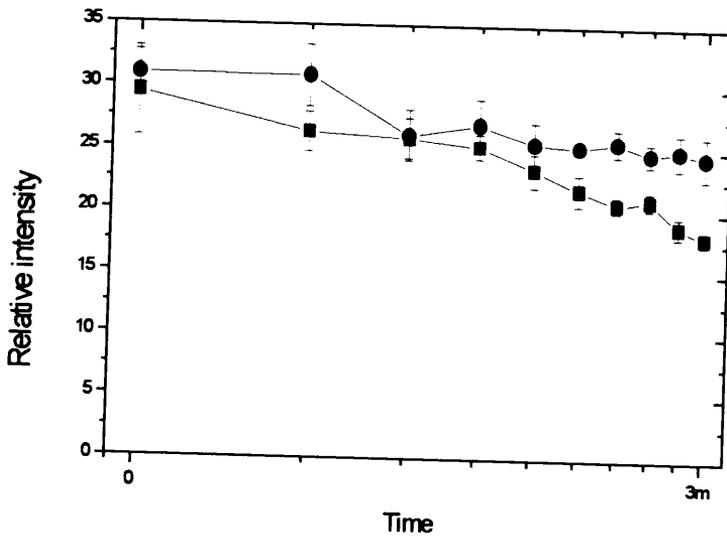
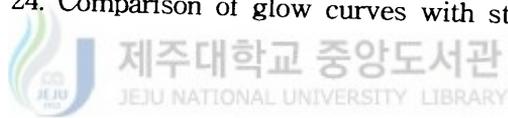


Fig. 25. Fading of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ phosphor
 (■ 70 °C, ● 25 °C)

5.2. CaSO₄:Dy 분말의 낱알크기와 감쇠와의 관계

TL 물질 중에서 CaSO₄계열 물질은 감쇠가 큰 편이다. 따라서 감쇠 특성을 개선하는 것은 CaSO₄:Dy TL 물질을 이용하여 TLD를 제작하여 사용하는데 고려되어야 할 점이다. 앞의 실험에서 CaSO₄:Dy 분말의 낱알크기가 감도에 영향을 준다는 점에 착안하여 낱알의 크기가 감도의 감쇠에 미치는 영향을 알아보기로 하였다. CaSO₄:Dy분말은 결정으로 얻어져서 분쇄 과정을 거치므로 낱알크기를 조절할 수 있다. 따라서 낱알 크기가 감쇠에 영향을 준다면 감쇠가 많이 되는 크기의 낱알을 제외하여 소자를 제작함으로써 감쇠 특성을 개선할 수 있다. 다음은 CaSO₄:Dy분말의 낱알크기에 따른 감쇠 실험 과정이다. 우선 분말제조시 초기에 얻어진 결정을 분쇄하는 과정에서 낱알의 범위가 다양하게 되도록 분쇄한다. 분쇄된 분말을 각각 750℃에서 2시간 열처리를 하고 ⁹⁰Sr-⁹⁰Y β-선원으로 13 mGy의 선량을 조사시킨다. 낱알 크기가 다른 각각의 시료를 10 mg씩, 시료의 수는 7개씩 정량하여 TL 감도를 측정한다. 이 실험은 낱알크기와 감도의 감쇠를 알아보기 위한 실험이므로 실험 시간을 단축하기 위해 70℃에서 보관하면서 13주간 감쇠 특성을 측정하였다. 알려진 데로 감도의 감쇠는 온도가 높을수록 더 빨리 더 많이 일어나므로 상온에서보다 짧은 시간내에 결과를 얻을 수 있다. Fig. 26은 분말의 낱알크기에 따른 감도 감쇠를 나타낸 그림이고 Fig. 27은 0-63 μm의 낱알 크기를 갖는 분말의 상온에서 보관시 1주일동안의 감쇠를 나타낸 것이다. 0-63 μm사이의 분말은 초기에 얻어지는 양도 적고 감쇠도 상대적으로 클 것으로 예상되어 상온에서 보관하면서 1주일동안의 결과를 측정하여 나타내었다.

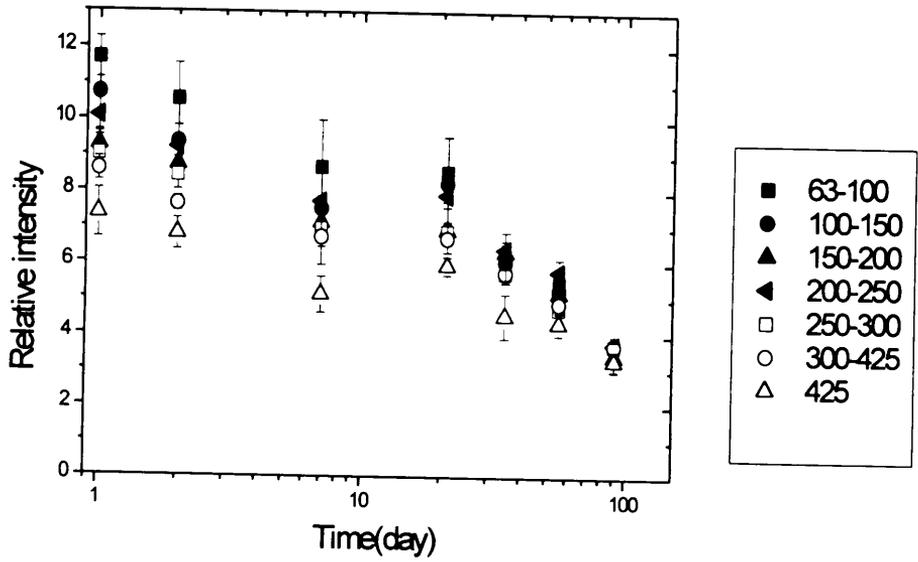


Fig. 26. Fading of CaSO₄:Dy phosphor with grain size

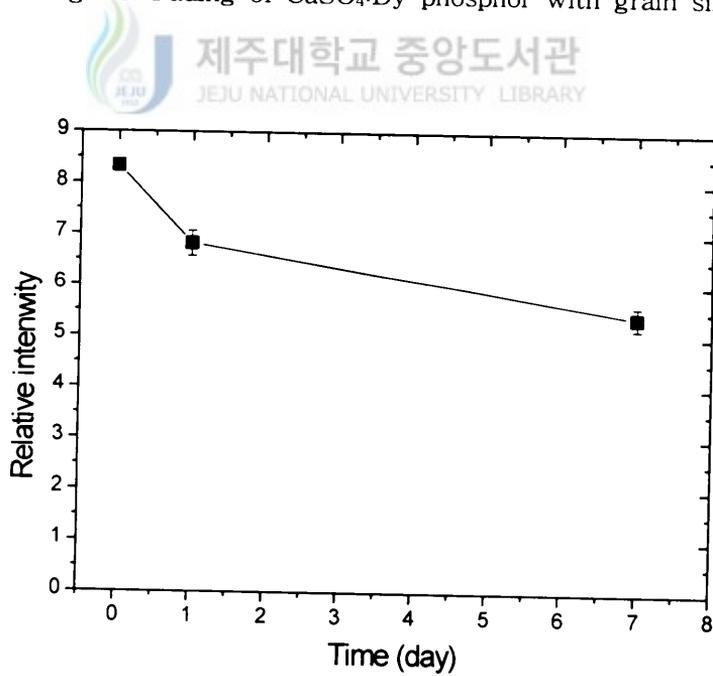


Fig. 27. Fading of CaSO₄:Dy phosphor 0-63 μ m
(grain size : 0-63 μ m, at 25 $^{\circ}$ C)

Fig. 26에서 낱알크기가 63-100 μm , 100-150 μm 사이의 분말은 분쇄 과정에서 얻어지는 양이 적어서 13주째 마지막 측정시에는 측정값이 없다. 방사선 조사 초기의 감도는 앞에서처럼 낱알크기에 따른 차이를 보였고 감쇠 과정에서 감쇠폭이 다름을 알 수 있다. 그러나 56일(8주)에는 결국 초기에 낱알크기에 따라 크게 차이를 보였던 감도가 비슷하게 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 27에서 볼 수 있듯이 낱알크기가 0-63 μm 사이의 분말의 경우는 상온에서 보관할 때 1주일동안 약 30%의 감쇠가 일어남을 알 수 있다. 즉, 분말의 낱알크기가 작을수록 감도는 높은 반면 감쇠도 크게 일어나고, 낱알크기가 큰 경우는 감쇠는 적지만 상대적으로 감도가 많이 낮다. 따라서 감쇠 특성을 고려하면서 적당한 수준의 감도를 유지하기 위해서는 100 μm - 425 μm 사이의 분말을 택하여 사용한다. 특히 분말의 낱알크기가 작으면 측정오차의 범위도 커지는 것을 볼 수 있는데 낱알의 크기를 선택하여 사용한다면 측정오차도 줄일 수 있다. 조사 후 1일이 지났을 때의 값을 1로 하여 8주 동안의 각각의 낱알 크기에 따른 감쇠 값을 Table 7에 나타내었다.



Table 7. Fading of CaSO₄:Dy phosphor with grain sizes

grain (μm) Time (day)	63-100	100-150	150-200	200-250	250-300	300-425	425이상
1	1	1	1	1	1	1	1
2	0.91	0.88	0.94	0.91	0.94	0.89	0.92
7	0.74	0.7	0.77	0.77	0.77	0.78	0.7
21	0.72	0.73	0.75	0.78	0.76	0.78	0.81
35	0.52	0.57	0.68	0.64	0.64	0.67	0.58
56	0.47	0.49	0.56	0.57	0.53	0.57	0.59
91	.	.	0.37	0.37	0.41	0.43	0.45

5.3 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 감쇠 특성

KAERI에서 제조한 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 감쇠 특성을 상용화된 Teledyne Teflon 소자의 감쇠 특성과 비교하기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 먼저 두께 0.4 mm, 직경 4.5 mm의 KAERI CaSO₄:Dy Teflon 소자와 상용화된 Teledyne CaSO₄:Dy Teflon 소자를 각각 3개씩 준비하여 260 °C에서 1시간 열처리를 한 후 ⁹⁰Sr - ⁹⁰Y β-방사선원으로 약 13 mGy의 선량을 조사시킨다. 저온피크의 영향을 없애기 위해 120 °C에서 10분간 열처리를 한 후 판독하여 그 값을 기준으로 정하고 상온에서 보관하면서 150일동안 감도의 변화를 측정하였다. 감쇠 실험은 장기간에 걸쳐 실험을 하는 것이기 때문에 기준치의(조사직후 판독값) 측정오차를 최소화하기 위해 매 측정시마다 기준치를 새로 측정하여 비교하였다. Fig. 28은 150일 동안의 KAERI와 Teledyne사의 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 감도 감쇠를 나타낸 것이고 Table 8은 수치로 나타낸 것이다. Table 8과 Fig. 28에서 알 수 있듯이 저

은 피크의 영향을 제거하고 감쇠 실험을 한 결과, 새로 제조된 Teflon 소자의 감쇠 특성은 상용화된 Teledyne사 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 감쇠 특성과 비교하였을 때 비슷하였고 TLD-900의 10%/50day에 비해서도 뒤지지 않는 값이다.

Table 8. Fading of CaSO₄:Dy Teflon pellet with storage time

시간(day)	1	2	7	30	60	90
Teledyne	1	0.98	0.95	0.98	0.94	0.90
KAERI	1	0.93	0.92	0.94	0.93	0.89

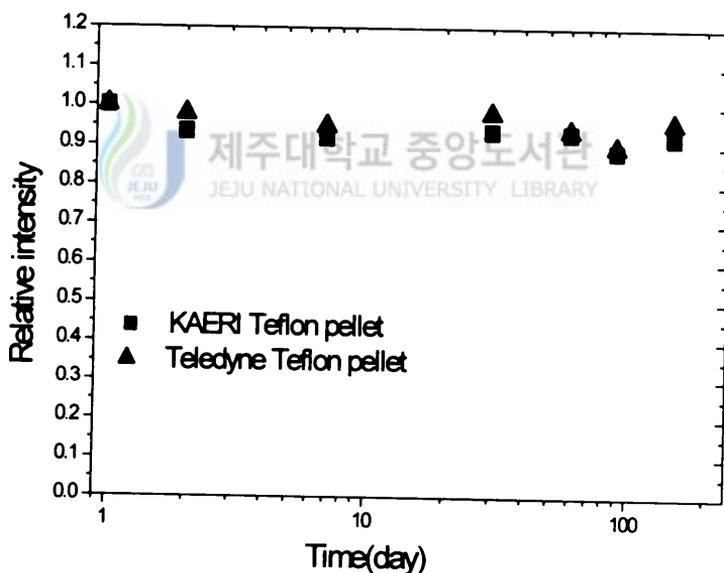


Fig. 28. Fading of KAERI and Teledyne CaSO₄:Dy Teflon pellet

V. 결 론

1. CaSO₄:Dy 분말의 제조 및 특성

CaSO₄:Dy 분말의 국내 생산을 위한 연구 결과 분말의 제조시 불순물 첨가 조건은 다음과 같았다.

- 1) Dy 첨가 농도 : 0.1 mol%
 - 2) Dy 첨가 온도 : 320 °C
 - 3) 분말의 열처리 조건 : 750 °C, 2시간
 - 4) 감도가 최대가 되는 낱알 크기 : 100 - 200 μm 그러나 63-425 μm 범위의 낱알 크기를 선택하여 사용한다면 감도도 유지하면서 감쇠 특성도 개선할 수 있었다.
- 위의 제조 조건에 따라 분말을 제조하여 특성 평가실험 결과 선량 의존성은 10⁻⁵ Gy-10 Gy까지 완전한 선형성을 이루고 저선량에서도 주피크가 뚜렷이 구분되어 저선량 평가에 적합함을 알 수 있다. 에너지 의존성 RER은 9.2였고, 저선량 한계는 2.7 μGy였다. 감쇠 특성은 조사 후 1일째 감도를 기준으로 평가한 결과 상온에서는 6.3 %/3개월, 70 °C에서는 30 %/3개월로 비교적 좋은 특성을 나타내었다.

2. CaSO₄:Dy Teflon 소자의 제조 및 특성

분말에 접착매질로 Teflon을 첨가하여 소자를 제조할 때는 감도와 특성에 영향을 최소화하는 Teflon 양을 결정하여야한다. 실험 결과 CaSO₄:Dy TL분말과 Teflon 분말의 최적 함량비는 wt%로 30 : 70이었다. 이 함량비에 따라 소자를 제조할 때는 Teflon이 상온에서 점성을 갖기 때문에 액체질소 온도에서 Teflon을 완전히 분말로 만든 후 CaSO₄:Dy분말을 고르게 혼합하여 프레스로 100 MPa의 압력으로 실온에서 압착(cold pressing)하여 소자화 한다. CaSO₄:Dy Teflon 소자의 크기는 직경이 4.5 mm, 두께는 0.4 mm 또는 0.8 mm로 제조한다. 제조된 CaSO₄:Dy

Teflon 소자는 제작과정에서 첨가되었을지 모르는 불순물을 제거하고 전자빔을 안정시키기 위한 목적으로 400 °C에서 1시간동안 열처리하고 재사용시에는 260 °C에서 1시간 열처리하여 사용한다. 제작된 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 감도는 상용화된 Teledyne사의 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 1.25배였고 분말과 마찬가지로 저온피크의 크기가 상대적으로 더 작음을 알 수 있었다. 특성평가 결과, 선량 의존성은 10⁻⁴ Gy-10 Gy까지 선형성을 보였고 에너지 의존성은 9.6이었으며, 감쇠는 조사 후 1일째의 감도를 1로 했을 때 10%/5개월로 나타나 상용화된 Teledyne사 CaSO₄:Dy Teflon 소자와 비교하였을 때 성능면에서 우수하다는 것을 알 수 있다. 또 60회 반복 사용하여도 감도에는 변화가 없었으며 10⁴ Gy 이상의 고선량 조사 후에도 원래의 재사용 열처리 온도인 260 °C보다 다소 높은 400 °C에서 열처리를 하면 감도가 회복되므로 반복사용에 있어서의 문제점은 없다. CaSO₄:Dy Teflon 소자의 저선량 한계 LLD는 일반적인 계산방법인 3σ(σ: 영선량 측정시 감도의 표준오차)법에 의해 계산한 결과 22 μGy로서 이 값은 Teledyne사 CaSO₄:Dy Teflon 소자의 LLD값 32.93 μGy에 비해 우수한 값이다.

본 논문에서는 국내에서 제조한 CaSO₄:Dy TL 분말에 Teflon을 접착매질로 첨가하여 소자로 만들어 특성을 평가한 결과 상용화된 TL 물질에 비해 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 연구 결과를 토대로 이번에 제조된 TL 물질을 개인선량계로 실용화 하기 위해서는 에너지 의존성을 보상할 수 있는 적절한 필터의 제작 및 알고리즘에 대한 연구가 행해져야한다. 아울러 완전한 선량측정 기술의 자립을 위한 판독기의 개발이 행해진다면 앞으로 수년 내에 TLD를 국내에서 생산하여 개인선량의 측정 및 평가 기술을 완전 국산화 할 수 있을 것으로 본다.

참고문헌

- Burgkhardt. B, Herrera. R. and Piesch. E, 1976, Fading Characteristics of Different Thermoluminescent Dosimeters, Nuclear Instrument and Methods, 137 pp. 41-47
- Bube. R. H, 1960, Photoconductivity of solids, Willy & Sons, New York,
- Cesare Bacci and Cladio Furetta, 1980, A Preliminary Study on the Dosimetric Properties of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ ribbon(TLD-900), Health Phys. Vol. 38 pp. 21-24
- Cladio Furetta and Pierfranco Gennai, 1981, An Extensive Study on the Dosimetric Properties of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ ribbon, TLD-900, in Low Dose Region, Health Phys., Vol. 41 No. 4 pp. 674-677
- Furetta. C and Tuyn. J. W. N, 1986, Some Thermoluminescent Properties of a New Preparation of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ Phosphor, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, Vol. 37 No. 9 pp. 935-939
- Gerome. V, Lapraz. P, Iacconi. P, Benabdesselam. M, Prevost. H and Baumer. A, 1999, Thermoluminescence mechanisms in rare earth doped CaSO_4 , Radiation Protection Dosemetry, Vol. 84 No. 1 pp. 109-113
- Juan Azorin N. and Alicia Gurierrez, 1984, Personnel Dosimetry using Pellets of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ Bound in Alkaly Halides, Presented by 6th Int congress of IRPA

paper, No. 290-MEX Berlin May 7-12 pp. 1044-1047

Juan Azorin N. and Alicia Gurierrez 1989 Preparation and performance of a $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, Tm Thermoluminescent Phosphor for long-term Gamma Measurements, Health Physics, Vol. 56 No. 4 pp. 551-559

Kasa. I, 1990, Dependence of Thermoluminescence Response of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ on grain size and Activator Concentration, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 33 No. 1 pp. 299-302

Lakshman. A. R., Shinde. S. S, Bhatt. R. C and Supe. S. J, 1988, Grain Size and Dy concentration effects in Thermoluminescent $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 22 No. 3 pp. 173-177

Lakshman. A. R and Jose. M. T, 1993, Low Dose Measurements with $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon Dosimeters- A comparative Study, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 46 No. 3 pp. 181-187

Lakshman. A. R and Bhatt. R. C, 1982, Low Dose Measurements with $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Teflon Dosimeters, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, Vol. 33 pp. 707-710

Lakshman. A. R, Kher. R and Madhvanath. U, 1990, A New $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Thin Teflon TLD card incorporating an antibuckling Device for Personnel Monitoring, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 30 No. 3 pp. 179-185

- Lakshman. A.R, 1992, Recent Improvements in CaSO_4 and BaSO_4 Thermoluminescence Dosimetry Materials Radiation Protection Dosimetry, Vol. 40 No. 4 pp. 219-220
- Lloyd A. Currie, 1968, Limits for qualitative detection and quantitative determination, Analytical Chemistry, Vol. 40 No. 3 pp. 586-593
- Morgan. M.D and Stoebe. T.G, 1990, Role of Dy in the Thermoluminescence of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 33 No. 1 pp. 31-34
- Mathur. V. K, Lewandowski. A. C, Guardala. N. A, price. J.L, 1999, High Dose measurements using Thermoluminescence of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, Radiation Measurements, Vol. 30 pp. 735-738
- Prokic. M, 1991, Thermoluminescent Characteristics of Calcium sulphate solid Detectors, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 37 No. 4 pp. 271-274
- Prokic. M and Botter-Jensen. L, 1993, Comparison of main Thermoluminescent Properties of some TL dosimeters, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 47 No. 1 pp. 195-199
- Ross Haring. C, 1992, Detection and Determination Limits for Thermoluminescence Dosimetry, Health Phys., Vol. 62 pp. 223-227
- Peter L. Roverson and Douglas Carlson. T, 1992, Determining the lower limits

of Detection for Personnel Dosemetry systems, Health Physics, Vol. 62 No. 1 pp. 2-9

Rays. I. M and stoebe. T. G, 1990, Personnel dosimetry badge system for mixed radiation fields based on Teflon-embedded $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TLD material, Radiation Protection dosimetry, Vol. 32 No. 1 pp. 5-13

Srivastatva. J. K, Bhatt. B. C and Supe. S. J, 1992, Thermoluminescence characteristics of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ Doped with Dy and Cu, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 40 No. 4 pp. 271-274

Shastry. S. S, Shinde. S. S, and Bhatt. R. C, 1980, Thermoluminescence Response of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ sintered pellets, International Journal of Applied Radiation and Isotope, Vol. 31 pp. 244-245

Vohra. K. G, Pradhan. A. S and Bhatt. R. C, 1982, X-and γ -ray Response of a TLD Badge based on $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ Teflon TLD discs, Health Physics, Vol. 43 No. 3 pp. 391-397

고성진, 김승국, 노경석, 안병선, 1998, 방사선 계측학, 청구 문화사,

LiF:Mg,Cu,Na,Si Teflon TLD의 특성 및 응용에 관한 연구, 1997, 남영미, 부산대학교 이학박사 학위논문