Research on Radiation Shielding Film for Replacement of Lead(Pb) through Roll-to-Roll Sputtering Deposition

Sung-Hun Kim[1], Jung-Sup Byun[2], Young-Bin Ji[2,*]

[1]Department of Biomedical Engineering, Inje University
[2]Gimhae Biomedical & Industry promotion Agency

Received: May 15, 2023. Revised: June 26, 2023. Accepted: June 30, 2023.

ABSTRACT

Lead(Pb), which is currently mainly used for shielding purposes in the medical radiation, has excellent radiation shielding functions, but is continuously exposed to radiation directly or indirectly due to the harmfulness of lead itself to the human body and the inconvenience caused by its heavy weight. Research on shielding materials that are human-friendly, lightweight, and convenient to use that can block risks and replace lead is continuously being conducted. In this study, based on the commonly used polyethylene terephthalate (PET) film and the fabric material used in actual radiation protective clothing, a multi-layer thin film was realized through sputtering and vacuum deposition of bismuth, tungsten, and tin, which are metal materials that can shield radiation. Thus, a shielding film was produced and its applicability as a radiation shielding material was evaluated. The radiation shielding film was manufactured by establishing the optimized conditions for each shielding material while controlling the applied voltage, roll driving speed, and gas supply amount to manufacture the shielding film. The adhesion between the parent material and the shielding metal thin film was confirmed by Cross-cut 100/100, and the stability of the thin film was confirmed through a hot water test for 1 hour to measure the change of the thin film over time. The shielding performance of the finally realized shielding film was measured by the Korea association for radiation application (KARA), and the test conditions (inverse wide beam, tube voltage 50 kV, half layer 1.828 mmAl) were set to obtain an attenuation ratio of 16.4 (initial value 0.300 mGy/s, measured value 0.018 mGy/s) and damping ratio 4.31 (initial value 0.300 mGy/s, measured value 0.069 mGy/s) were obtained. by securing process efficiency for future commercialization, light and shielding films and fabrics were used to lay the foundation for the application of films to radiation protective clothing or construction materials with shielding functions.

Keywords: Roll-to-Roll Sputtering Deposition, Shielding Rate, Radiation Protective Clothing, Bismuth, Tungsten, Shielding Film

I. INTRODUCTION

방사선에 대한 피폭은 인체에 매우 유해하므로 최대한 제한적으로 이루어져야 하지만 현재 병원의 방사선사와 의사, 원전관계자, 비파괴 검사원 등의 방사선을 직, 간접적으로 다루는 사람들은 업무 특성상 필요에 의해 방사선에 노출되어 있다[1,2]. 방사선과 관련된 직업종사자와 주위 환경의 피폭을 합리적으로 줄일 수 있도록 최적의 시설과 장비가 필요하며 불가피한 의료 피폭일자라도 환자의 진료 부위를 제외한 건강조직을 최대한 보호할 수 있어야 한다. 현재 방사선 차폐소재로 주로 사용되는 납(Pb) 소재는 방사선 차폐 기능으로는 뛰어난 소재이나 납 자체가 가지고 있는 인체 유해성이 문제가 되어 점차적으로 적용분야가 좁아지고 있다[3]. 방사선 피폭위험을 차단함과 동시에 납 소재를 대체하여 인체 친화적인 차폐소재를 연구하여 방사

* Corresponding Author: Young-Bin Ji E-mail: ybji@gbia.or.kr Tel: +82-55-310-1481
Address: 80-59, 80-59, Golden root-ro, Juchon-myeon, Gimhae-si, Gyeongsangnam-do, Republic of Korea

선을 이용함에 있어 방사선 피폭으로부터 인간의 건강 및 안정성 증진을 위하여 방사선을 차폐 할 수 있는 다양한 금속물질을 스퍼터링 박막구현 기술을 통해 다층박막 방사선 차폐필름에 대한 연구개발이 절실히 요구되는 상황이다[4]. 본 연구의 목적은 납을 대체할 수 있는 경량화가 가능한 다층박막 방사선 차폐필름을 개발하기 위한 선행연구로 의료분야용 방사선 방호복에 사용되는 납을 대체하기 위한 무납(Pb-Free) 및 방사선 차폐가 가능한 금속을 활용하여 polyethylene terephthalate (PET) 필름 및 섬유원단 상에 Roll-to-Roll 형태의 진공증착 방식으로 구현된 차폐소재를 제작하여 이에 대한 성능평가를 진행하여 가볍고 사용이 편리한 차폐소재에 대한 연구를 진행하고자 한다[5].

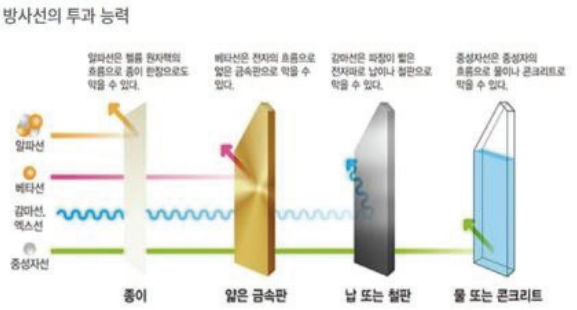


Fig. 1. Penetrability of Radiation[8].

Fig. 1과 같이 감마선, 엑스선은 대부분 납 또는 철판을 사용하여 차단하고 있는 실정으로 일반적으로 방사선을 방어하는 입장에서 인체에 방사선이 노출되지 않도록 차폐하는 것이 매우 중요하다. 방사선 차폐가 가능하다고 알려진 비스무트, 텅스텐, 주석 등의 차폐금속을 통해 구현되는 다층박막은 여러 겹의 금속박막을 벽돌 쌓듯이 연속적으로 구현하면서 투과물질을 근원적으로 차단하는 기술로 방사선 및 전자파, 기체, 수분 등에 대한 차단성이 향상된 고분자 소재를 모재로 하여 기존의 금속 및 세라믹 재료에 비해 가볍고 가공이 용이한 소재로 전자, 의료, 자동차, 에너지, 군수산업 등에서 사용될 수 있다[6]. 방사선 고 차단성 다층 차폐필름은 납 대체 방사선 차폐소재를 연구함으로써 기존의 원자로 외에 병원, 또는 실험실에서 사용되고 있는 방사선 차단 의복용 소재로도 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

II. MATERIAL AND METHODS

1. 방사능 차폐 금속물질 선정

납을 대체할 수 있는 방사선 차폐 금속물질 선정과 추후 차폐필름으로 제작되었을 때 균일한 차폐효과와 형태 안정성, 무게, 유연성 등을 확보할 수 있는 나노 다층박막 구조의 연성필름에 적합한 차폐금속물질을 선정하였다. 기존의 납이 방사선 차폐에 주로 사용되는 이유는 금속원소로 전자 밀도가 높고 원자량이 크기 때문에 강한 에너지가 들어올 경우 납의 원자와 전자가 자체적으로 그 에너지를 흡수하기 때문이다[7]. 납보다 밀도가 큰 물질들은 금, 백금, 우라늄, 플루토늄 등과 희소원소(아메리슘, 버클륨, 퀴륨)인데 수급이 어렵고 가격적인 측면에서 단가가 높기 때문에 상대적으로 저렴하고 구하기가 쉬운 납으로 방사선을 차폐하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 이러한 납을 대체하고자 방사선차폐가 가능한 후보물질 중에서 스퍼터링 공정이 가능하게 금속화된 형태의 제작이 용이하며 수급이 원활한 비스무트와 텅스텐을 활용하여 차폐필름의 연구를 진행하였고 기본물성은 Table 1과 같다. 특히 텅스텐은 납 보다 방사선 차폐율이 높으며 납중독과 같은 부작용이 없는 것으로 알려져 있다[7].

Table 1. Physical properties of elements

Element symbol	Atomic number	Density(g/cm^3)
Pb	82	11.34
Bi	83	9.78
W	74	19.25

2. 차폐금속별 다층박막구현 증착

본 연구에서는 필름에 금속증착을 진행하고 있는 ㈜리노펙이 보유한 롤투롤 스퍼터링 연속증착 장비를 활용하여 다층박막을 구현하였다. 본 장비는 격벽으로 분리된 Two 드럼형태로 된 롤투롤 장비로 내부에 6개의 캐소드(cathode)를 장착하고 있어 동시에 6가지의 다층박막을 동시에 구현할 수

있다. 진공 챔버 내부에 박막을 구현하기 위한 기재를 부착하고 외부에서 각 캐소드별로 전원공급장치(TruPlasma DC4020)를 사용하여 4 kW ~ 15 kW 인가 전력을 제어함으로써 방사선 차폐필름을 제작하였다. PET필름(두께 188 μm)과 실제 방사선 방호복에 적용되는 섬유원단을 기재로 하여 차폐물질 후보군인 비스무트, 텅스텐, 주석 3가지의 금속물질을 사용하여 Base기재와 금속 박막의 부착력과 시간에 따른 박막의 산화정도에 따른 변화를 측정하여 최적화된 박막구현 증착조건을 확립하였고 롤 구동속도와 인가전압을 변경함으로써 구현된 금속별, 두께별 차이에 따른 차폐성능을 측정하고자 한다. 구현된 박막의 균일도는 폭 1,400 mm 기준으로 좌우편차 ± 1% 이하 수준으로 제작되었고 구현된 박막이 공기 중에 노출되면서 차폐성능의 저하되는 것을 방지하기 위하여 고내식성을 가진 물질인 니켈크롬(NiCr)을 추가적으로 증착함으로써 차폐필름에 적용되는 다층박막으로 구조를 설계하였다. 구현된 산화막의 두께측정은 기판에 내열테이프를 부착하여 박막구현 후, 내열테이프를 제거함으로써 기판위의 박막 단차를 발생시켜 탐침이 기판 표면을 긁고 지나가는 방식인 alpha-step, P11 (KLA-Tencor)을 사용하여 측정하였다.

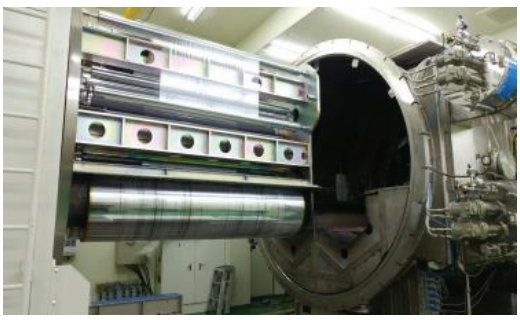


Fig. 2. Roll-to-Roll Sputtering Equipment.

3. 감쇠비(차폐율) 측정평가

3.1. 규격 및 측정기준.

한국 산업규격에서 제시한 X선 방호용품류의 납당량을 기준으로 KS C IEC 61331-1:2014 시험방법으로 (사)한국방사선진흥협회에서 재료의 감쇠특성을 측정할 예정으로 일반적으로 납당량 시험은 동일조건하에서 그 물질이 나타내는 선량률의 감쇄와 동등한 감쇄를 나타내는 납 두께를 말하며 단위는 mmPb로 나타난다. 식약처에서는 방사선 방어용 앞치마는 납당량이 0.25 mmPb 이상이어야 한다고 규정하고 있고 앞치마의 방어 납당량은 KS A 4025 (X선 방어용품류의 납당량 시험)의 규정에 따라 시편의 5개 이상에 대하여 측정하고 최저치가 0.25 mmPb 이상이어야 한다고 규정하고 있다.

(a) Ionized survey meter (b) Thin film holder

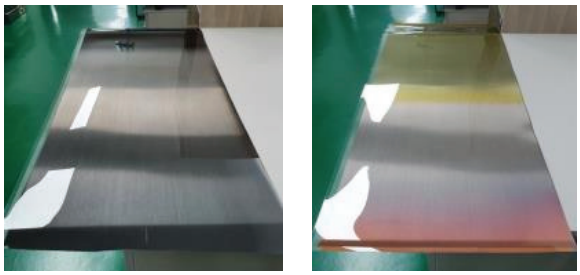
Fig. 3. Shielding Film Performance Measurement.

III. RESULT

1. 기재별 차폐필름 박막구현

Fig. 4-(a)의 경우는 비스무트 금속을 사용하여 가광선투과율 약 0% 기준 두께로 두껍게 박막을 구현하였을 경우와 구현된 비스무트 단일막에 추가로 산소를 공급하여 산화박막이 추가된 다층박막으로 구현한 PET 차폐필름이다. Fig. 4-(b)는 실질적으로 방호복에 적용되어지고 있는 원단소재를 기재로 하여 비스무트 금속을 다양하게 두께별로 코팅한 원단으로 스퍼터링 박막에 추가로 액상화된 비스무트를 코팅하여 차폐성능을 높일 수 있도록 샘플을 제작하였다.

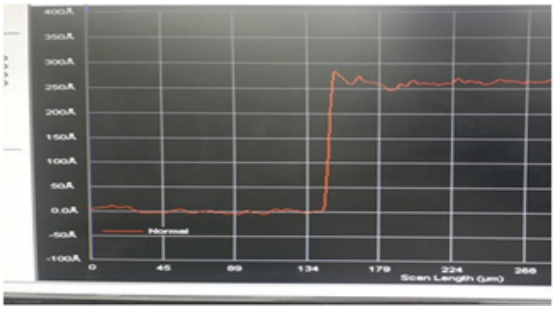
구현된 산화막의 두께정도를 파악하기 위하여 alpha step, P11 (KLA-Tencor)을 사용하여 샘플의 박막두께를 측정한 결과 산소의 공급은 200 sccm으로 동일하였고 속도 0.3 M/min의 경우, 80 nm, 1 M/min의 경우 25 nm 수준의 두께의 산화막이 구현됨을 확인하였다. 다층으로 구현된 산화막의 두께가 두꺼울수록 비스무트 박막과의 굴절율 차이를 발생시켜 방사선 차폐성능이 향상되었음을 확인하였다.



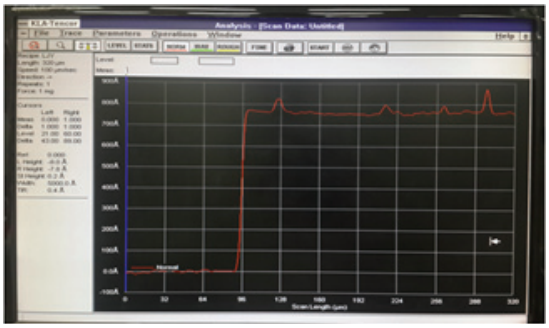
(a) PET(188um) Bismuth / Oxide multi-layer thin film

(b) Bismuth coating fabric by thickness

Fig. 4. Shielding Film Samples along Substrate.



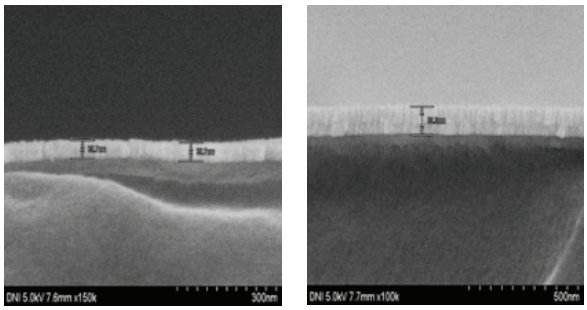
(a) 1 M/min, thickness 25 nm



(b) 0.3 M/min, thickness 80 nm

Fig. 5. Oxidation Film Thickness by Roll Driving Speed.

롤투롤 스퍼터링 증착을 통하여 구현된 비스무트(Bi) 차폐필름의 육안적인 박막형태 및 두께를 대략적으로 확인하기 위하여 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 촬영을 진행하였다. 결과로 박막구현 전 가시광선투과율 이 약 93% 수준인 고투명한 PET필름을 기재로 하여 가시광선투과율 5%, 0% 수준으로 두 가지로 샘플을 제작하였고, 측정결과 가시광선투과율 약 5%의 경우, 두께 39 nm정도의 금속이 구현되었고 가시광선투과율 약 0% 수준의 경우, 두께 90 nm 정도의 비스무트 박막이 구현되었음을 육안으로 확인하였다.



(a) transmittance 5%, 39 nm (b) transmittance 0%, 90 nm

Fig. 6. SEM Image of Each Transmittance on PET Film.

2. 방사선필름 차폐성능 측정

본 연구에서는 한국방사선진흥협회(정읍센터)의 공동 활용장비인 X-ray 장비를 사용하여 현재 시중에 판매되고 있는 무납 방사선 차폐소재와 본 연구에서 제작된 차폐금속이 증착된 시편을 한겹, 두겹 등으로 겹쳐가면서 X-ray 조사조건을 관전류 5 mA, 관전압 60 kV, 필터 2.5 mm 알루미늄, 단위 msv/h 로 설정하여 차폐율 측정실험을 진행하였다. 샘플이 없는 경우의 측정값은 418 msv/h로 측정되었고 이 수치를 기준으로 시중에 판매되고 있는 무납 차폐 원단 한겹의 경우, 244 msv/h로 약 50%수준의 차폐성능이 나오는 것을 확인하였다. 본 연구에서 제작된 1차 PET 기재에 비스무트 금속을 증착한 PET시편은 대략 380~400 msv/h 로 약 5~7% 차폐가 가능한 측정값을 얻었다. 1차 샘플로 기본적인 차폐성능을 확인하고 최종적으로 차폐율 50% 이상 구현하기 위하여 액상형태의 비스무트가루를 원단상에 1차 도포하고, 그 상단에 스퍼터링 증착을 통해 비스무트/텅스텐/주석을 다층으로 구현한 2차 시편으로 약 233 msv/h의 측정값을 얻었고 최종 검증을 위하여 한국방사선진흥협회(정읍센터)에서 비스무트(Bi)의 두께를 다르게 제작한 두 종의

샘플을 통해 시험성적서 발행을 위한 시험조건 (역 넓은빔, 관전압 50 kV, 반가층 1.828 mmAl)을 설정하여 감쇠비 16.4 (초기값 0.300 mGy/s, 차폐필름 통과 후 측정값 0.018 mGy/s)와 감쇠비 4.31 (초기값 0.300 mGy/s ,차폐필름 통과 후 측정값 0.069 mGy/s) 샘플을 획득하였다. 이러한 차폐성능 측정을 통하여 비스무트를 활용한 다층박막 차폐필름의 차폐효율 및 가능성을 확인하였다.

Fig. 7. Radiation X-ray irradiator

3. 시험결과 (Test results)

번호	시험항목	방사선	시험조건	측정값(mGy/s)			시험결과
				K_0	K_1	K_B	
1	감쇠비	X-ray	역 넓은빔, 관전압=50 kV, 반가층=1.828 mm Al	0.300	0.018 352	0.000 010	16.4

*측정값은 KS C IEC 61331-1:2014 표 1에 따라 1 m, 10 mA 조건의 공기커마율 근사치임

4. 시험결과 모델 (Model of test results)

$$F_{TR} = \frac{K_0 - K_B}{K_1 - K_B}$$

F_{TR} : 감쇠비(시험결과)
K_0 : 방사선 빔 안에 시험대상품목(물품)이 없는 경우의 공기커마율
K_1 : 방사선 빔 안에 시험대상품목(물품)이 있는 경우의 공기커마율
K_B : 방사선 빔 안에 차폐물질(텅스텐)이 있는 경우의 공기커마율

3. 시험결과 (Test results)

번호	시험항목	방사선	시험조건	측정값(mGy/s)			시험결과
				K_0	K_1	K_B	
1	감쇠비	X-ray	역 넓은빔, 관전압=50 kV, 반가층=1.828 mm Al	0.300	0.069 615	0.000 010	4.31

*측정값은 KS C IEC 61331-1:2014 표 1에 따라 1 m, 10 mA 조건의 공기커마율 근사치임

4. 시험결과 모델 (Model of test results)

$$F_{TR} = \frac{K_0 - K_B}{K_1 - K_B}$$

F_{TR} : 감쇠비(시험결과)
K_0 : 방사선 빔 안에 시험대상품목(물품)이 없는 경우의 공기커마율
K_1 : 방사선 빔 안에 시험대상품목(물품)이 있는 경우의 공기커마율
K_B : 방사선 빔 안에 차폐물질(텅스텐)이 있는 경우의 공기커마율

Fig. 8. Test Report by Korea Association for Radiation Application.

IV. DISCUSSION

일반적으로 방사선차폐가 가능한 금속물질인 비스무트, 텅스텐, 주석을 스퍼터링 증착을 통해 방사선 차폐필름 박막으로의 사용 가능성을 검토하였다. PET필름, 섬유원단 상에 방사선차폐후보물질 증착을 통한 1차 샘플의 경우, 약 10%수준 차폐성능을 우선 확인하였지만 여러 겹을 겹치는 과정에서 에어갭의 효과가 발생될 수 있다. 이를 방지하기 위하여 2차 차폐필름 샘플제작은 차폐성능 개선을 위하여 비스무트 분말을 액상화하여 우선 코팅한 뒤 코팅층위에 비스무트 금속을 스퍼터링 증착을 통하여 제작하였다. 이렇게 제작된 2차 차폐필름의 방사선 차폐성능을 한국방사선진흥협회 감쇄율(damping ratio)측정을 통하여 50%이상의 차폐성능을 확인하였고 추후 대면적화 및 재현성 확보를 위한 공정개선을 통한 납을 대체할 수 있는 차폐필름으로의 적용가능성을 충분히 검증하였다.

V. CONCLUSION

납 성분이 없는 무연 방사선 차폐원단을 타사에서는 차폐물질 원소인 비스무트, 텅스텐, 안티몬을 나노분말로 형성하여 합성수지 레진을 혼합, 분쇄, 분산을 실현함으로써 더 얇고, 더 가벼운 최고의 차폐성능을 가진 원단을 개발하는 형태이다. 본 연구에서는 텅스텐(W)과 비스무트(Bi), 주석(Sn)을 롤투롤 스퍼터링 증착이라는 기술로 나노두께 및 원자단위의 입자로 박막을 구현하는 기술로 추후 텅스텐(W), 비스무트(Bi) 단일막의 박막 두께 향상을 위한 스퍼터링 증착공정과 방염소재 원단상에 금속 다층박막을 통한 다기능성 원단소재의 연구를 꾸준히 진행할 계획이다. 현재는 섬유형태의 무납 방사선 보호 시트로 적용되어지고 있으나 본 기술을 도입한 방사선차폐가 가능한 얇은 필름형태의 생산이 가능해지면 방사선 보호복 뿐만 아니라 차폐가 요구되는 방호시설 외벽 및 건물의 외벽 등에 간단하게 접착처리를 통해 필름을 부착하는 형태로 다방면으로 활용되어 질 것으로 기대된다.

Acknowledgnment

이 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No.2020R1C1C100907113).

Reference

[12] Y. J. Heo, S. U. Yang, J. K. Park, "A Study on the Non-Toxic Compound-based Multi-layered Radiation Shielding Sheet and Improvement of Properties", Journal of the Korean Society of Radiology, Vol. 14, No. 2, pp. 149-155.

https://doi.org/10.7742/jksr.2020.14.2.149

[13] G. B. Kim "Radiation shielding body and its manufacture method", KR-A-10-2004-0048589, 2004.

[14] S. Ch. Kim, "Effects of laminated structure and fiber coating on tensile strength of radiation shielding sheet", Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 11. No. 6, pp. 83-88, 2020. https://doi.org/10.15207/JKCS.2020.11.6.083

[15] J. H. Yun, J. A. Hou, W. G. Jang, J. H. Kim, "Preparation and Optimization of Composition of Medichttps://ejaet.com/al X-ray Shielding Sheet Using Tungsten", Polymer Korea, Vol. 43, No. 3, pp. 346-350, 2019. http://doi.org/10.7317/pk.2019.43.3.346

[16] S. Ahmed, Sh. Islam, A. Hossain, Y. Akter, Sh. Ch. Paul, A. Islam, M. Bhoumik, S. Islam, "Polyethylene Based Jute Reinforced Composite Materials for Radiation Shielding Application by Using Magnetite as Filler", European Journal of Advances in Engineering and Technology, Vol. 6, No. 9, pp. 1-11, 2019.

[17] G. B. Lee, S. Park, I. Kim, K. U. Jeong, H. K. Lee, C. Nah, "Trends of Technologies for High Performance Polymer Barriers against Radiation", Elastomers and composites, Vol. 46, No. 2, pp. 94-101, 2011.

[18] D. G. Jang, G. H. Kim, C. W. Park, "Analysis of Shielding Effect of Lead and Tungsten by use of Medical Radiation", Journal of the Korean Society of Radiology, Vol. 12, No. 2, pp. 173-178, 2018. https://doi.org/10.7742/jksr.2018.12.2.173

[19] https://kaeri.re.kr

롤투롤 스퍼터링 증착을 통한 납(Pb) 대체용 방사선 차폐필름 개발

김성헌[1], 변정섭[2], 지영빈[2,*]

[1]인제대학교 의용공학과
[2]김해의생명산업진흥원

요 약

현재 의료방사선 분야에서 차폐를 목적으로 주로 사용되고 있는 납(Pb)소재는 방사선 차폐 기능은 뛰어나지만 납 자체가 가지고 있는 인체 유해성과 무거운 무게에 의한 불편함 때문에 지속적으로 직, 간접적으로 방사선 피폭 위험을 차단함과 동시에 납 소재를 대체할 수 있는 인체 친화적인이며 가벼우면서 사용편의성을 가진 차폐소재의 연구는 지속적으로 진행되어지고 있다. 본 연구에서는 일반적으로 사용되는 PET (polyethylene terephthalate) 필름과 실제 방사선 방호복 사용되는 원단소재를 기재로 하여 방사선을 차폐할 수 있는 금속물질인 비스무트, 텅스텐, 주석을 스퍼터링 진공증착 방식을 통한 다층박막을 구현하여 차폐필름을 제작하여 방사선 차폐소재로의 적용가능성을 평가하였다. 차폐필름을 제작하기 위한 인가전압, 롤 구동속력, 가스공급량을 제어하면서 차폐물질별 최적화된 조건을 확립하여 방사선 차폐필름 제작하였다. 모재와 차폐금속박막간 밀착력 확인은 Cross-cut 100/100으로 확인하였고 시간에 따른 박막의 변화를 측정하기 위해 내열탕 테스트 1시간을 통하여 박막의 안정성을 확인하였다. 최종적으로 구현된 차폐필름의 차폐성능은 한국방사선진흥협회를 통한 실제 방사선 차폐성능을 측정한 결과 시험조건(역넓은 빔, 관전압 50 kV, 반가층 1.828 mmAl)을 설정하여 감쇠비 16.4 (초기값 0.300 mGy/s, 측정값 0.018 mGy/s)와 감쇠비 4.31 (초기값 0.300 mGy/s, 측정값 0.069 mGy/s)의 결과를 얻었다. 추후 제품화를 위한 공정효율성을 확보하여 가벼우면서 차폐성능을 보유한 필름 및 원단을 활용하여 방사선 방호복이나 차폐기능을 가진 건축자재로의 필름적용을 위한 초석을 마련하였다.

중심단어: 롤투롤 스퍼터링 증착, 차폐율, 방사선 방호복, 비스무트, 텅스텐, 차폐필름

연구자 정보 이력

	성명	소속	직위
(제1저자)	김성헌	인제대학교 의용공학과	연구원
(공동저자)	변정섭	김해의생명산업진흥원	연구원
(교신저자)	지영빈	김해의생명산업진흥원	연구원