

DLC 증착 폴리카본네이트재료의 감마선조사 효과

The Effects of Gamma-Irradiation on DLC Thin Film-Deposited Polycarbonate

박광준, 조영환, 민덕기, 노성기

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

진억용

아주대학교
경기도 수원시 팔달구 원천동 산5

요 약

DLC(diamond-like carbon) 박막증착 폴리카본네이트(polycarbonate) 시편을 고준위 감마선에 조사시켜 방사선 조사효과를 관찰하였다. 이를 위하여 폴리카본네이트 시편에 DLC 증착은 플라즈마 화학증착(plasma enhanced chemical vapor deposition : PECVD) 시스템을 이용하였으며, 감마선 조사는 KAERI의 고준위 방사선 조사시설을 이용하였다. 각각의 시편에 대한 조사선량은 똑같이 10^6 rad로 하였다. DLC 증착 및 미증착 시편의 여러 가지 물성변화중 감마선조사로 인해 생성된 자유라디칼(free radical)의 상대적인 량(relative concentration)은 감마선조사후 4시간 및 2개월 경과시점에서 EPR(electron paramagnetic resonance) 스펙트럼을 분석하여 결정하였다. EPR 분석결과로부터, DLC 증착을 하지 않은 시편의 2개월 경과후 라디칼농도변화는 초기의 측정시점에 비해 4 % 정도로 크게 줄어든 반면, DLC증착 시편의 경우 약 60 %로 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 결국 이러한 값은 방사선산화 저항성이 DLC 박막층에 의해서 증가될 수 있다는 것을 확인시켜 주는 것이다.

Abstract

DLC(Diamond-like carbon) thin film-deposition polycarbonate specimens were irradiated by high level gamma-ray and made observation of their irradiation effects. In order to do that, diamond-like carbon thin films were deposited on polycarbonate specimens by plasma-enhanced chemical vapor deposition system, and then those specimens are irradiated in the high level irradiation facility in KAERI at the same dose rate of 10^6 rad. Relative concentration of free radicals generated during irradiation of the DLC-deposited and undeposited specimens was determined by the analysis of EPR(electron paramagnetic resonance) spectrum at the elapsed time of 4 hours and 2 months after irradiation of those specimens. As a result of the analysis, it was found

that the radical concentration in the DLC-undeposited specimen at the elapsed time of 2 months reduced rapidly in 4 % compared with that at the elapsed time of 4 hours, whereas the concentration in the DLC-deposited specimens decreased slowly in the vicinity of 60 %. Consequently, DLC thin film-deposition polycarbonate specimens resulted in the increase of radiation-oxidation resistance.

1. 서론

이온화 방사선(ionizing radiation)은 폴리머재료의 분자구조(molecular structure) 및 거시적인 성질(macrosopic properties)을 변화시킬 수 있다. 대부분의 경우 폴리머의 물리적 성질을 변화시키는데 필요한 흡수방사선량(absorbed radiation dose)은 유리, 세라믹 또는 금속의 경우보다 상당히 낮다. 그럼에도 불구하고, 많은 방사선 환경에서 폴리머재료가 사용되는 것은 그것이 탄성(elasticity), 경량(light weight), 가공성(formability)등과 같은 여러 가지 특성을 갖고 있기 때문이다. 그러한 경우 가능한 한 방사선 저항이 큰 폴리머재료를 요구하게 된다. 예를 들어 우주선(space vehicles)의 경우, 폴리머재료는 방사선 환경에서 사용되며, 이 분야 응용을 위해서 폴리머재료의 방사선-유도 퇴화에 대한 광범위한 평가방법이 연구되어 왔다.¹⁾ 원자력발전소는 폴리머재료가 방사선 환경에서 대규모로 사용되는 또 다른 곳이다. 관련분야는 원자력선/잠수함, 실험로, 그리고 규모가 큰 가속기를 사용하는 핵물리시설등이다. 폴리머재료가 사용되는 곳은 케이블 절연(cable insulation), 씰(seals), 가스켓(gasket), 파이프(pipes), 호스(hoses), 방사선 차폐, 코팅(coatings), 전기하우징(electrical housings), 구조물(structural components) 등이다. 원자력발전소 격납건물(containment buildings)내 안전장비는 많은 폴리머재료를 갖고 있다. 그러한 재료의 성질 및 성능에 대한 장기방사선유도노화(long-term radiation-induced aging) 진행효과(ongoing effects)는 최근 상당한 관심거리가 되고 있다.²⁾

방사선저항 재료의 또 다른 주요 응용분야는 음식물 살균(sterilization) 또는 하수처리(sewage treatment)와 같은 방사성 물질취급 또는 여러 가지 목적으로 방사선 조사를 하는 산업시설 등이다. 그리고 방사성 폐기물 저장 및 처분을 위한 설계계획(schemes)은 폴리머재료 포장(encapsulation)이나 격납(containment)을 수반하게 된다.^{3,4)} 최근 플라스틱 주사기(syringes), 튜브(tubing), 바이얼(vials) 등과 같은 병원 및 의료사용용 살균처분장비 공급산업은 소독용 압력용기처리(autoclaving)나 에틸렌 산화처리(ethylene oxide treatment)와 같은 오래된 살균기술로부터 방사선으로 전환되고 있다.

방사선-유도 폴리머의 퇴화에 관한 초기 연구는 매우 높은 선량율과 불활성 분위기에 서의 방사선 조사 및 두꺼운 시료의 조사에 주로 초점을 맞추었다. 그러나 최근의 연구는 공기중에서 저선량율로 조사하거나 그렇지 않으면 대기에 장기간 노출시킨후 조사시키는 경우에 초점을 맞추고 있다. 여기에서 재료 퇴화거동, 퇴화속도 및 퇴화기구(degradation mechanisms)는 산화화학(oxidative chemistry)에 따라 크게 달라진다.

본 연구에서는 폴리머재료의 표면에 DLC 박막(thin film)을 증착시켜 공기중에서의 방사선조사효과를 관찰하였다. 이러한 방법은 지금까지 주로 안정화 첨가제를 사용하여 방사선 저항을 개선시킨 것과는 전혀 다른 새로운 방법이다.

2. 실험

(1) DLC 증착

폴리카보네이트판에 DLC 박막(Diamond-Like Carbon Thin Film)은 그림1과 같은 커패시티브형(capacitive type) PECVD(Plasma-Enhanced Vapor Deposition) 시스템을 사용하여 증착시켰다. 증착조건은 표1과 같이 증착시스템 압력, 시간, 사용기체를 고정시켰으며, 단지 바이어스 전압만을 변화시켰다.

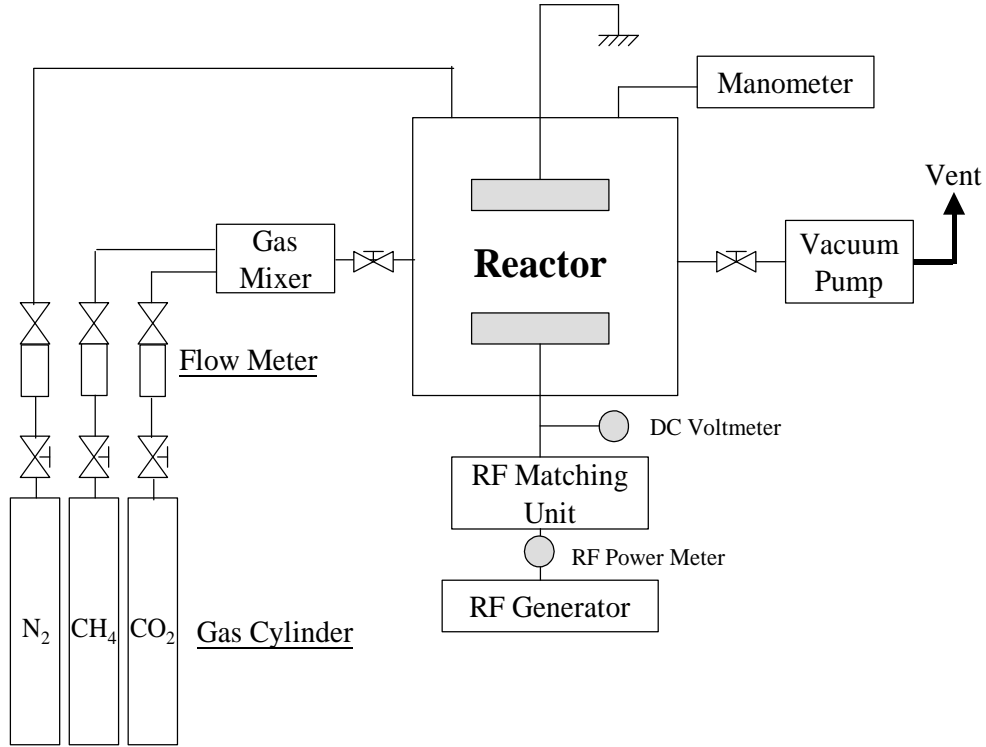


그림1. DLC 박막 증착을 위한 PECVD 시스템의 개요도.

표1. DLC 박막증착 폴리카보네이트 시편의 특성

구 분		폴리카보네이트 시편 (25 mm x 100 mm)			
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
증 착 조 건	시스템 압력, mTorr	300	300	300	300
	바이어스 전압, V	350	400	450	500
	기체 조성, (%)	CH ₄ (100)	CH ₄ (100)	CH ₄ (100)	CH ₄ (100)
	증착시간, min	30	30	30	30

(2) 방사선조사

DLC 박막이 증착된 폴리카본네이트 시편의 감마선조사는 KAERI의 고준위 방사선조사시설을 이용하였다. 조사는 1,173/1,332 keV의 에너지를 갖는 Co-60(약 8만 Ci)으로부터 방출되는 감마선을 이용하여 DLC 증착시편 4개와 증착되지 않은 기준시편 1개에 대하여 이루어졌다. 이때 조사선량은 모든 시편에 대하여 똑같이 10^6 rad로 하였다.

(3) 래디칼농도 측정

감마선조사 시편의 여러 가지 물성변화중 감마선조사로 인해 생성된 래디칼의 상대적인 농도는 EPR(Electron Paramagnetic Resonance) 분석기를 사용하여 측정하였다. EPR 분석용 시편은 분말 또는 부피가 작은 형태의 고체를 요구하므로, DLC/감마선조사 시편, DLC 미증착/감마선조사 시편, 그리고 DLC 미증착/감마선미조사 시편으로부터 일정량을 잘라내어 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

DLC 증착 폴리카본네이트 시편의 EPR 스펙트럼 획득은 감마선조사후 4시간 및 2개월 시점에서 수행되었다. 각 시편의 래디칼 농도변화는 EPR 스펙트럼분석과 무게측정값으로부터 표2와 같은 결과를 얻었다. 이 결과에서 보는바와 같이 DLC 증착을 하지 않고 단지 감마선조사만 시킨 S₀ 시편의 두 번째 측정시점에서의 래디칼 잔류 농도는 초기 측정시점에 비해 4.44 %로 크게 줄어든 반면, DLC 증착/감마선조사 시편의 경우 약 60 % 정도로 서서히 래디칼농도가 변화되는 것을 알 수 있다. 이러한 원인을 규명하기 위한

표2. 고준위 감마선조사 DLC 증착 폴리카본네이트 시편의 래디칼농도 변화

구 분		고준위 감마선조사 시편					미조사 시편
		S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	
상대 래디칼 농도	조사후4시간	2.53	4.21	6.40	7.30	7.33	-0.05
	조사후2개월	0.11	2.49	3.76	4.24	6.39	0.02
잔류 래디칼 농도		4.4 %	59.2 %	58.8 %	58.1 %	87.2 %	-
시편 무게		0.1164 g	0.1340 g	0.0932 g	0.0665 g	0.0854 g	-

메카니즘은 아직 알려진 바가 없기 때문에 단언하기는 어렵지만 폴리카본네이트내에 존재하는 래디칼이 그림2와 같이 주변 공기중의 산소와 반응하여 산화물을 형성시키는 것을 화학적으로 불활성인 DLC 박막층이 방해하는 것으로 생각할 수 있다. 일반적으로 폴리머재료의 방사선산화기구(radiation-oxidation mechanisms)에 의하면⁵⁾ 산소는 방사선조사로 생성된 자유래디칼과 반응하며, 그후의 퇴화반응은 다른 환경(온도상승, 자외선, 기계적 응력, 화학반응 등)에서 일어나는 반응과 유사하게 일어난다.

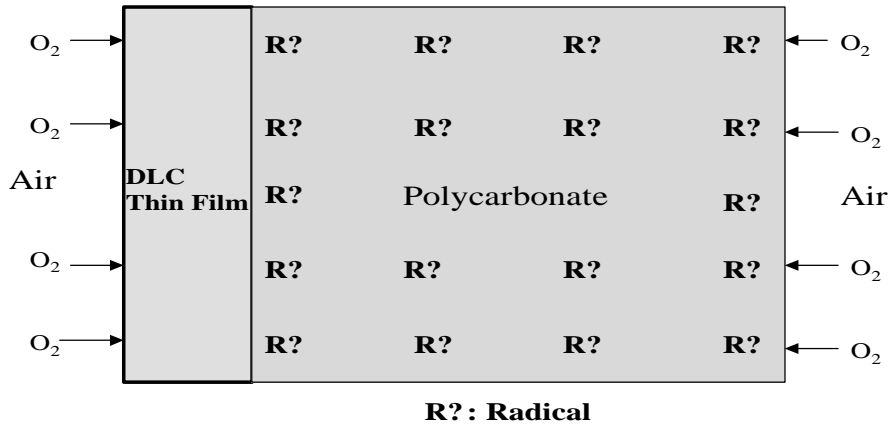


그림2. 래디칼과 산소의 반응 및 DLC 박막의 산화방지 모델

지금까지 방사선산화 저항성은 주로 폴리머재료에 안정화제(stabilizers)를 첨가하므로서 개선시켜 왔다. 그러나 래디칼과 산소의 반응이 재료의 표면근방에서 대부분 일어나기 때문에, 재료표면에 화학적으로 불활성인 박막을 코팅하므로서 방사선산화 저항성을 증가시킬 수 있다. 표2의 결과에서, DLC 증착 시편(S₁, S₂, S₃ 및 S₄)의 시간경과에 따른 래디칼 감소율이 DLC 미증착 시편(S₀) 보다 적은 것은 시편표면에서의 산화가 거의 일어나지 않으며, 조금이나마 래디칼이 감소하는 것은 시편의 DLC 코팅되지 않은 반대편면이 산소와 반응을 일으켜 소멸되기 때문이라고 생각된다. 그리고 감마선조사 직후 래디칼 생성량이 S₁, S₂, S₃ 및 S₄ 보다 S₀가 적게 나타났는데, 이것에 대한 원인은 현실점에서는 알 수 없으며 앞으로 많은 실험과 분석을 통하여 해결해야할 문제이다.

4. 결론

폴리카본네이트판에 DLC 박막을 증착한후, 고준위 감마선을 조사시켜 방사선조사 효과를 관찰하였다. 이를 위하여 폴리카본네이트 시편에 DLC 증착은 커패시티브형 플라즈마 화학증착(capacitive-type plasma enhanced chemical vapor deposition) 시스템을 사용하였으며, 이러한 시편에 대한 감마선조사는 KAERI의 고준위 방사선조사시설을 이용하였다. 각 시편에 대한 DLC 증착조건은 증착시스템 압력을 300 mTorr, 바이어스전압을 350 V, 400 V, 450 V 및 500 V, 증착시간을 30분, 그리고 증착기체로는 순수 CH₄를 사용하였다. DLC 증착 시편 및 미증착시편에 대한 감마선조사는 1,173/1,332 keV의 에너지를 갖는 Co-60 선원을 사용하였으며, 조사선량은 똑같이 10⁶ rad로 하였다.

DLC 증착/감마선조사 및 DLC 미증착(순수 카본네이트)/감마선조사 시편의 여러 가지 물성변화중 감마선조사로 인해 생성된 자유래디칼(free radical)의 상대적인 량(relative concentration)은 감마선조사후 4시간 및 2개월 경과시점에서 EPR(electron paramagnetic resonance) 스펙트럼을 분석하여 결정하였다. 이러한 시편에 대한 EPR 분석결과로부터,

DLC 증착을 하지 않은 시편의 2개월 경과후 래디칼농도변화는 초기의 측정시점에 비해 4.4 %로 크게 줄어든 반면, DLC증착 시편의 경우 약 60 %로 서서히 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 폴리카본네이트시편내에 존재하는 래디칼이 주변 공기중의 산소와 반응하여 산화물을 형성하는 것을 DLC 박막층이 방해하는 것으로 해석할 수 있다. 좀더 정확한 해석은 앞으로 더 많은 실험과 분석을 통하여 이루어질 것이다. 지금까지 폴리머재료의 방사선산화(radiation oxidation) 저항성이 안정화제 첨가로 개선시킨 것에 반해, 본 연구에서는 방사선산화 저항성이 DLC 박막층에 의해서 증가될 수 있다는 것을 실험을 통하여 확인하였다.

참 고 문 헌

1. F.Boquet and K.F.Koprowski, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-29, 1629(1982).
2. R.L. Cloug, K.T. Gillen, J.L. Campan, G. Gaussens, H. Schonbacher, T. Seguchi, H. Wilski and S. Machi, Nucl. Safety 25, 238(1984).
3. D. Johnson, S. Burnay and D. Phillips, The Effects of Gamma Radiation on Polymer Matrix Waste Forms, AERE R12081, United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell, UK, June 1986.
4. P. Soo, B. Bowerman, J. Clinton, and C. Anderson, Low-Level-Waste Package and Engineered-Barrier Study, WM-3291-1, Quaterly Report, Brookhaven National Laboratory, New York, Nov. 1986.
5. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, and G. Menges, Radiation-Resistant Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.13, John Wiley & Sons, 688(1988).