2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

이온 보조 식각 플라즈마 공정을 이용한 금속 표면의 제염

Metal Surface Decontamination by Ion-Assisted Plasma Processing

전상환, 임병주, 이효철, 김용수
한양대학교
서울특별시 성동구 행당동 17
정종헌, 오원진
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

이 연구에서는 금속 방사성 오염물질의 표면제염을 위해서 DC 바이어스 전압을 인가한 RF 플라즈마를 이용하여 원자력 발전소에서 사용되는 기기류 및 부품류의 주된 오염 물질인 코발트와 몰리브데늄을 대상으로 표면 식각 실험을 수행하였다. 실험의 변수로는 CF_4/O_2 비율과 시편 표면 온도 및 바이어스 전압을 조절하였는데 실험 결과 최적의 기체 비율은 80% CF_4 – 20% O_2 이며 시편 표면의 온도에 따라 식각율이 결정되었다.

코발트의 경우 DC 바이어스 전압을 인가하지 않으면 350℃ 이하에서는 거의 식각되지 않았지만 350℃부터 반응이 시작되어 시편 표면 온도가 증가함에 따라 식각율도 증가하였다. 코발트의 식각율을 증가시키기 위해 DC 바이어스 전압을 인가한 결과 300℃부터 식각 반응이 활발히 일어났으며, -300V DC 바이어스 전압을 인가한 경우 최대 식각율은 380℃, 220 W RF 플라즈마에서 0.43 μm/min 이었다.

한편 금속 몰리브덴은 낮은 온도에서도 쉽게 식각 반응이 일어났고 시편 표면 온도가 증가함에 따라 식각율은 급격히 상승하였다. 몰리브덴의 경우 식각율이 코발트에 비해 바이어스 전압의 영향을 덜 받았고, 동일조건으로 바이어스 전압을 인가하였을 때의 식각율은 2.09μm/min 였다.

식각실험 과정을 OES(Optical Emission Spectroscopy)로 분석한 결과 Fluorine 원자와 CO 분자의 강도가 80% CF_4 – 20% O_2 일 때 최대값을 나타내고 있어서 최대 식각조건과 일치하고 있는데 이는 식각의 주요 반응이 fluorination 혹은 carbonyl 반응이라는 것을 나타낸다. 실험후 시편은 SEM과 AES 분석을 수행하였다.

Abstract

Experimental research on the surface cleaning of metallic specimen in r.f. plasma with dc bias voltage applied is conducted to demonstrate the applicability and effectiveness of plasma decontamination processing. Metallic Co and Mo, principal contaminants in the spent nuclear components, are chosen as specimens. Experimental variables are CF_4/O_2 ratio, substrate temperature between 290 ℃ and 380 ℃, and bias voltage (–300 V). Results show that the optimum gas composition is 80% CF_4 - 20% O_2 and the metallic Co and Mo are etched depending on the temperature. Without dc bias voltage, cobalt rarely to be etched under 350 ℃, and the rate increases with increasing substrate temperature above the temperature. On the other hand, metallic Mo is etched easily even at low temperature and the reaction rate drastically increases as the substrate temperature goes up.

To enhance the cobalt reaction rate, dc bias voltage was applied to the cobalt specimen. It is found that the bias voltage lowers the initiation temperature of etching reaction. Vigorous cobalt etching reaction takes above 300 ℃. With –300 V dc bias voltage maximum etching rate of cobalt had reached 0.43 ㎛/min. at 380 ℃ under 220 W r.f. plasma power. OES analysis reveals that the intensities of F atom and CO molecule reach maximum at the optimum gas composition, which demonstrates that the primary reaction mechanism is fluorination and/or carbonyl reaction. To support these results, SEM and AES analysis are followed

1. 서 론

플라즈마를 이용한 금속 표면 제염 공정은 건식 제염기술로서 현재 이용되고 있는 습식 제염 기술에 비해 2차 폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있고 제염 공정을 단순화 시킬 수 있다는 장점을 지니기 때문에 원자력 분야에서 크게 각광 받고 있는 기술이다. 원자력 발전소의 1차 계통의 주요 장비 및 부품들은 초우라늄원소(TRU), 부식 생성물(CO, Fe, Ni, Cr), 핵분열 생성물(Mo, Tc, Ru, Rh)들의 흡수 및 흡착으로 인해 오염된다. 이러한 오염 물질들이 플라즈마 제염 기술을 이용해서 선택적으로 제거될 수 있다면 장비 및 부품들의 재활용이 가능하며 방사성 폐기물의 양을 현저히 줄일 수 있고 처리 공정의 단순화로 경제적 측면에서도 경쟁력 있는 기술이다. 현재 여러 연구자들에 의해 U과 Pu의 플라즈마 제염 기술이 연구 중에 있는데 이 기술의 기본 원리는 fluoride 기체(O_2F_2, ClF_3, CF_4/O_2, 등등)를 이용한 fluorination 반응으로 U, PU를 휘발성의 fluorine 화합물(UF_6 혹은 PuF_6)로 바꾸어 제거하는 것이다(J.G. Malm et al., 1984;E.B. Munday and D.W. Simmons, 1993; E.B. Munday, 1993; K. Tatenuma et al.,1998). 이와 더불어 부식 생성물과 핵분열 생성물을 녹는점과 끓는점이 낮고 휘발성과 승화성이 강한 fluorine 또는 carbonyl 화합물로 바꾸는 연구도 수행되어왔다(J.C. Bailer et al., 1973).

그림 1은 고리 1호기의 인출 전열관의 인코넬 튜브의 γ-spectroscopy 결과로, 주요 오

염 핵종이 코발트 동위원소로 나타나고 있다. 그림에서 보듯이 금속 코발트는 원자로 1차 계통의 배관·기기류 등 주요 부품의 주된 오염 물질이다. 따라서 플라즈마를 이용한 금속 코발트 식각 실험이 성공인 결과를 얻는다면 방사성 폐기물의 건식 제염 기술은 큰 전환점이 될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 CF_4/O_2 RF 플라즈마에 바이어스 전압을 인가한 이온 보조 식각반응을 이용하여 금속성 오염물질 제염의 향상을 도모하였으며 이를 위해 부식 생성물과 핵분열 생성물을 대표하는 금속 코발트와 몰리브데늄의 플라즈마 식각실험을 수행하였다.

2. 실 험

플라즈마 식각 실험을 위해서 CF_4/O_2 혼합기체 플라즈마에 바이어스 전압을 인가해서 금속의 식각 반응이 가능한 실험장치를 설계 및 제작하였다(그림 2). 이 실험 장치의 플라즈마 반응용기는 다이오드 형태이고 평행한 전극 사이에 600W 까지 RF 출력을 공급할 수 있다. 전극과 시편 사이의 거리는 상하 15cm까지 조절이 가능하며, 이 실험에서는 전극간 거리를 5cm로 고정한 채 실험을 수행하였다. 시편은 시편 지지대 아래에 있는 할로겐 램프를 이용해서 1200℃까지 가열할 수 있으며 500V까지 바이어스 전압을 인가할 수 있다. CF_4/O_2 기체는 반응용기로 주입하기 전에 mass flow controller를 이용하여 미세하게 유량을 조절하였고 실험 중 반응 용기 내 압력은 0.45 Torr로 유지하였다.

<u>시편제작</u>

시편은 순도 99.8% 비방사성 코발트와 몰리브데늄 금속을 bulk 형태로 사용하였다. 지름이 각각 1cm와 0.5cm인 코발트와 몰리브데늄을 low speed diamond saw를 이용하여 두께 1mm 디스크 형태로 절단한 후 시편 표면을 균일하게 하기위해 입도 수 600의 연마지로 polishing 하여 아세톤으로 세척한 후 습기를 제거하기 위해 200℃ 에서 10분 동안 baking 하였다.

<u>실험 절차</u>

CF_4/O_2 혼합기체를 식각 기체로 선택하고 최적의 CF_4/O_2 혼합비율을 찾기 위해 CF_4/O_2 비율을 변화시키면서 시편의 식각율을 측정하였다. 우선, 시편의 온도를 380℃ 로 유지한 채 O_2 의 몰분율을 변화시켰고, 이 때 RF 출력은 220 W, 반응 시간은 120분으로 고정하였다. 최적의 CF_4/O_2 혼합기체 비율을 찾은 후 350℃ 에서 290℃까지 온도를 낮추면서 앞의 실험을 반복하였다. 또한 금속 시편 표면에 바이어스 전압을 인가한 경우의 식각율 변화를 살펴보기 위하여 동일 조건의 플라즈마에서 -300V, 60mA의 DC 바이어스 전압을 시편에 인가하여 실험을 수행하였다. 플라즈마 상태를 진단하고 측정하기 위해 OES(Optical Emission Spectroscopy, SD2000, Ocean Optics Inc.) 분석을 하였고 또한 주요 반응 역학에 대해 조사했다. 식각율은 10^{-5}g까지 분석가능한 electro-micro balance(BP210D,

Satorius)을 이용하여 반응전후의 무게변화를 측정하여 단위는 μm/min 으로 환산하였다. 식각 실험 후 반응기구를 확인하기 위하여 시편 표면을 SEM 분석 하였고 잔류물질을 AES 분석을 통해 확인하였다.

3. 실험 결과 및 논의

금속 코발트의 실험 결과

CF_4/O_2의 최적 혼합 비율을 도출하기 위하여, 식각반응이 원활히 일어나는 조건인 380℃ 에서 RF 출력을 220 W로 고정하고 두 기체의 몰분율을 변수로 금속 코발트의 식각실험을 수행하였다(그림 3). 실험 결과 O_2 몰분율이 20% 일 때 최고의 식각율을 나타냈다. 또한, 온도에 의한 식각률 평가를 위하여 80% CF_4 , 20% O_2 혼합 비율로 동안 동일한 RF 출력에서 380℃ 부터 290℃ 까지 시편 온도를 감소시키면서 반응율을 측정하였다. 290℃ 에서는 식각반응이 거의 일어나지 않았고, 350℃ 부터 식각 반응이 일어나기 시작했으며 온도를 상승시킴에 따라 식각율도 급격히 증가하였다. 최고 식각율은 380℃ 에서 0.06μm/min. 이었다. 바이어스 전압을 인가하여 식각율 변화를 비교해본 결과 바이어스 전압이 시편의 반응온도를 낮춘다는 사실을 알 수 있었다. -300V DC 바이어스 전압을 인가하였을 때에는 290℃ 에서도 식각이 활발히 일어났으며 350℃ 에서는 식각율이 20배 증가하여 380℃에서 0.43μm/min. 의 결과를 얻었다(그림 4). 실험 시편은 SEM (Scanning Electron Microscopy, JSM-6340F, JEOL) 을 통해 표면 구조 분석을 하였다. 그림 5b)~그림 5d)는 반응전의 매끄러운 표면이 반응 후 매우 거칠어졌다는 것을 보여주고 있다.

AES (Auger Electron Spectroscopy)를 이용한 표면 원소 분석을 통해 식각의 반응 기구를 조사하였다. 그림 6a)는 표준 코발트 spectrum(Kenton D.Childs et al, 1995)과 일치하는 코발트 시편의 AES spectrum 이다. 그림 6b)는 658 eV Auger electron의 peak가 반응 후 증가했다는 것을 보여준다. 이는 Fluorine 원자의 결합 에너지는 659 eV 인데, AES spectrum의 분해능이 1 eV보다 작기 때문에 코발트의 658 eV peak 와 fluorine 원자의 659 eV peak가 겹쳐서 발생한 것으로 추정된다. 이것은 반응 후 물리브덴의 표면 분석을 통해 더욱 확실히 알 수 있었다. 이와 같은 사실들은 fluorine 원자는 fluorides 형태로 시편 표면에 존재하며, 표면의 주요한 반응은 fluorination 반응이라는 것을 실험적으로 입증하고 있다.

금속 몰리브데늄의 실험 결과

플라즈마 기체의 혼합 비율을 변화시키면서 금속 몰리브데늄의 식각율을 관찰하였다. 그림 7은 코발트와 마찬가지로 220W RF 출력에서 최적의 O_2 몰분율이 20% 라는 것을 보여준다. 온도를 증가시킴에 따라 반응율과 식각율이 크게 증가한다는 것을 알 수 있었다. 실제 몰리브데늄은 열적, 기계적으로 매우 안정한 내열성 금속(m.p.: 2,617℃)이기 때문에 높은 반응율을 예상하지 못했지만 380℃, 220 W의 RF 출력에서 바이어스 전압을 인가하지

않았을 때에는 최대 식각율은 1.9μm/min. 이었다. 몰리브데늄의 경우 식각율이 바이어스 전압의 영향을 덜 받는것으로 나타났는데 동일조건으로 바이어스 전압을 인가하였을 때의 식각율은 2.09μm/min 였다(그림 8).

이와 같은 연구를 통해 몰리브데늄은 일정한 반응 조건이 되면 화학적으로 매우 쉽게 반응한다는 것을 알 수 있었고, SEM 분석을 이용해서 반응 전후의 표면 구조 분석을 한 결과 시편 표면 전체에서 격렬한 반응이 일어났음을 확인했다(그림 9).

OES (Optical Emission Spectroscopy) 분석

CF_4/O_2 혼합기체 플라즈마와 코발트, 몰리브데늄과의 반응 기구를 살펴보기 위해 OES(Optical Emission Spectroscopy, SD2000, Ocean Optics, Inc.)를 이용하여 플라즈마를 진단하였다. O_2의 몰분율 함수로 fluorine 원자, 산소 원자, CO 분자의 spectrum 세기를 측정한 결과 그림 11과 같이 불소(F)와 일산화탄소(CO)의 세기가 O_2 몰분율 20%에서 최대값을 갖는다는 것을 결과를 얻었다. 이 결과와 fluorine 원자/분자의 강한 화학적 친화력을 고려해 볼 때 주요 표면 반응은 fluorination 라는 것을 알 수 있다. 플라즈마에서 발생된 CO는 매우 낮은 녹는점과 높은 증기압력을 갖는 carbonyl 화합물을 형성 하고 이는 fluorination 반응을 보조하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

고리 1호기 인출 전열관의 γ-spectroscopy 분석 결과 코발트와 몰리브데늄 핵종은 원자로 1차 계통 내 기기 및 부품류의 주요 오염물질이라는 사실을 확인하였고, 플라즈마를 이용한 오염된 금속 표면 제염의 효율성 및 응용성을 입증하기 위해 DC 바이어스 전압을 인가한 CF_4/O_2 혼합기체 플라즈마를 사용하여 금속 코발트와 몰리브데늄의 표면 식각율을 연구하였다.

실험결과는 두 금속 모두 O_2 몰분율이 20% 일 때 가장 높은 식각율을 나타내었다. 한편, 바이어스 전압을 인가하지 않은 경우 코발트는 시편온도가 350℃ 이상일 때만 식각 반응이 일어났으며 몰리브데늄은 상대적으로 낮은 온도에서도 식각 반응이 잘 일어났다. 코발트의 반응율을 증가시키기 위해 코발트 시편에 바이어스 전압을 인가하였고, 바이어스 전압은 표면 반응 초기 온도를 낮추었다. 코발트 시편에 바이어스 전압을 인가한 경우 300℃ 이상의 온도에서 활발하게 식각 반응이 일어났다.

OES와 AES 분석 결과 주요 반응은 fluorination이며 carbonyl 반응은 이 주요 반응을 보조하는 역할을 수행한다는 것을 알 수 있었다.

이러한 연구를 통해 플라즈마를 이용한 금속 표면의 제염 기술은 오염된 금속 조각이나 부품을 제염하는데 매우 효과적이라는 결론을 내릴 수 있다. 특히 높은 온도에서 높은 플라즈마 출력을 공급한다면 더 효율적이고 효과적인 식각 반응이 기대되며, 이는 플라즈마 제염기술의 상용화에 한층 기여할 수 있을 것이다.

Reference

1. E. B. Munday : K/TCD-1076, Oak Ridge K-25 Site (1993)
2. E. B. Munday and D. W. Simmons : K/TCD-1048, Oak Ridge K-25 Site (1993)
3. Kenton D. Childs et al, Handbook of Auger electron Spectroscopy 3rd edition, Physical Electronics, Inc., (1995) 88
4. K. Tatenuma, Y. Hishinuma, and S. Tomatsuri : Nucl. Tech., V. 124 (1998) 147
5. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, S. R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson : Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, New York, (1973) 1053
6. J. G. Malm, P. G. Eller, and L. B. Asprey : J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 2726
7. J.J. Barghusen, A. A. Jonke, N. M. Levitz, M. J. Steindler and R. C. Vogel, Fluid-Bed Fluoride Volatility Processing of Spent Fuel Reactor Materials, Processing of Spent Fuel Reactor Materials, Progress in Nuclear Energy, Series Ⅲ, Vol. 4,Process Chemistry, C. E. Stevenson, E. A. Mason, A. T. Gresky (eds.), Pergamon Press, (1970)347

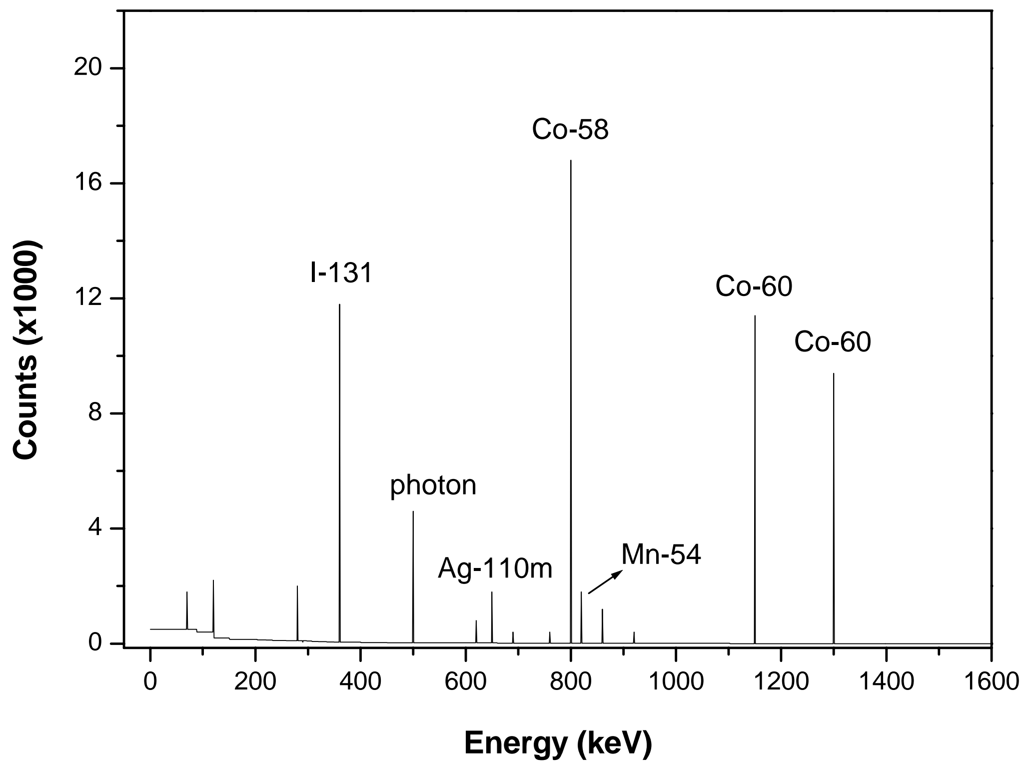


Figure 1. γ-spectroscopy results of spent nuclear steam generator tube

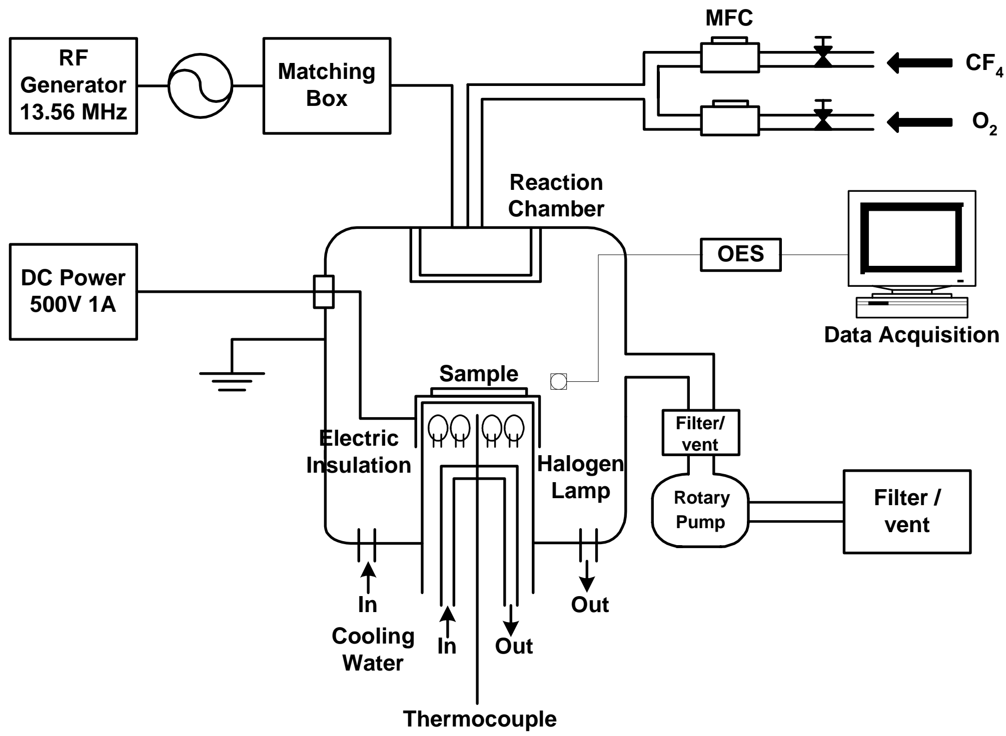


Figure 2. Schematic of reactive ion etcher apparatus

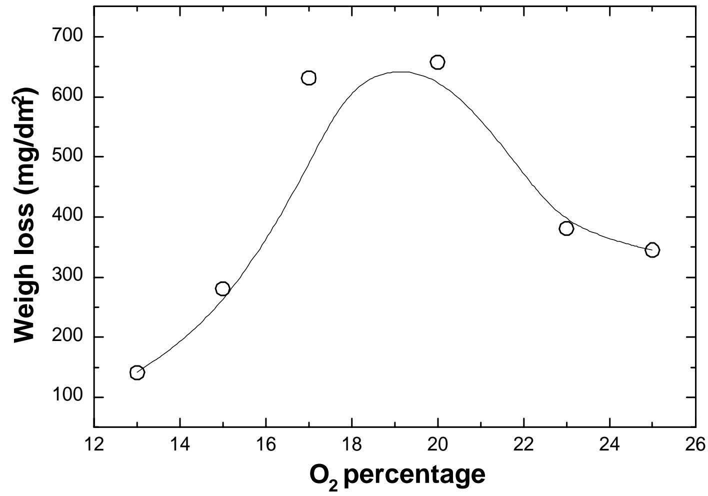


Figure 3. Co etching reaction rate vs. O_2 mole fraction at 380℃
(total flow rate: 100sccm, reaction time: 120min.)

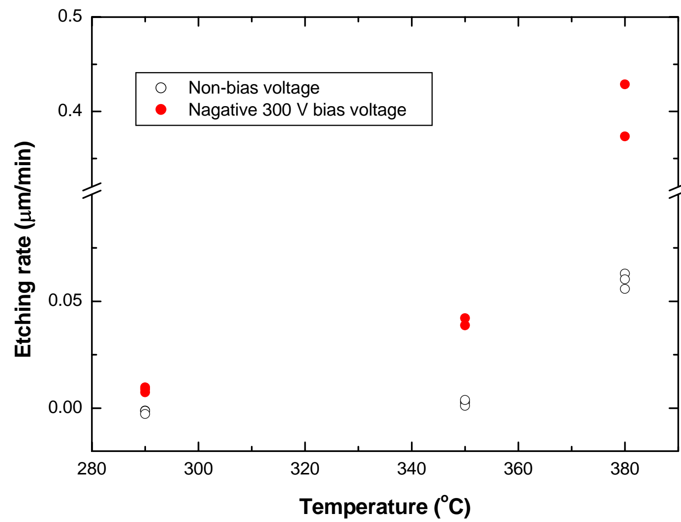


Figure 4. Co etching rate vs. substrate temperature under 220 W r.f. power.
(total flow rate: 100 sccm, reaction time: 120 min., 20 % O2 mole fraction)

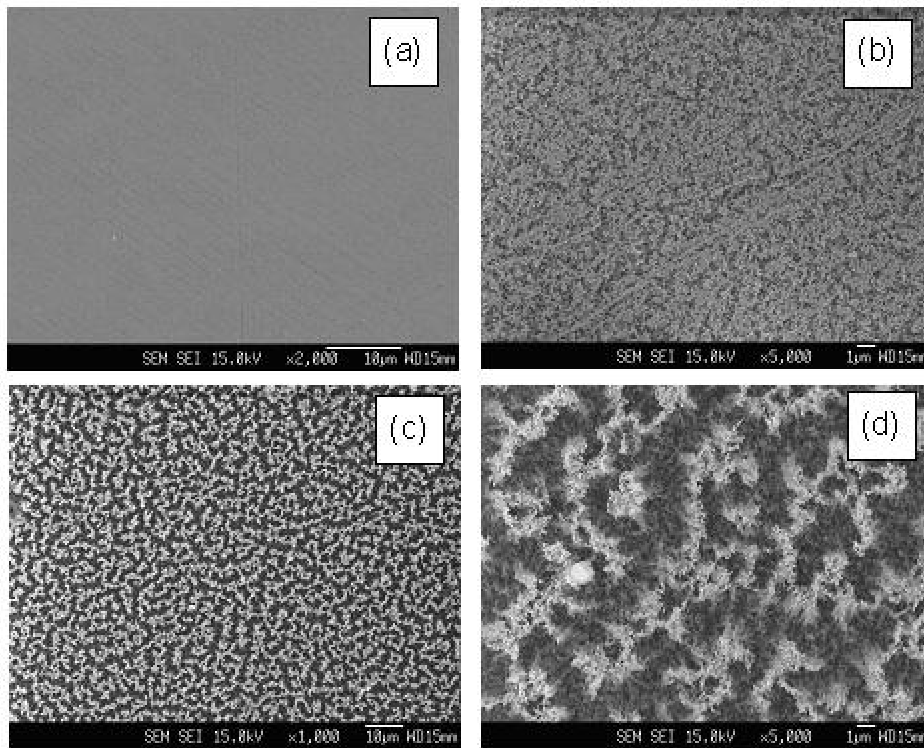
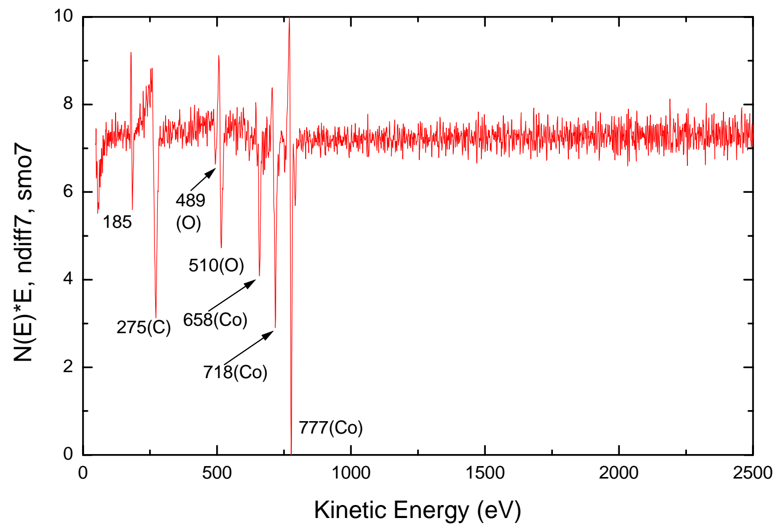


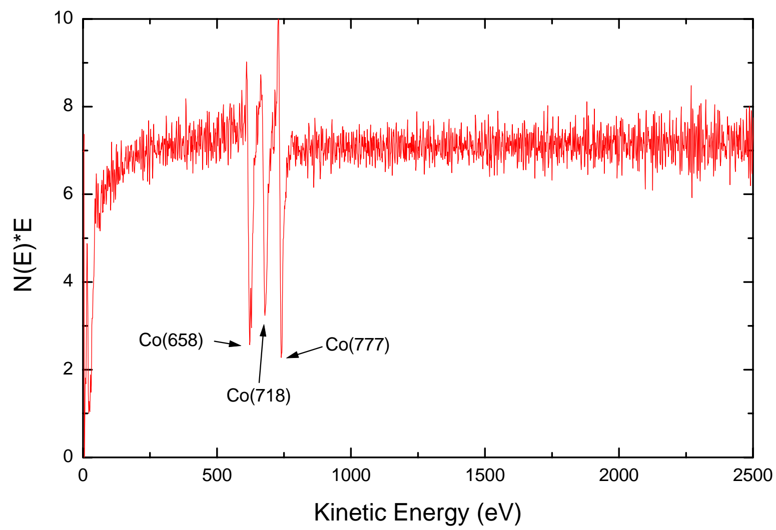
Figure 5. Co surface morphology by SEM (350℃)

(a) Intact (b) No bias voltage

(c) DC bias voltage(×1000) (d) DC bias voltage(×5000)



(a) Intact Co specimen



(b) Differential spectrum E·dN(E)/dE of etched Co specimen

Figure 6. Differential AES spectrum of Co before and after etching reaction

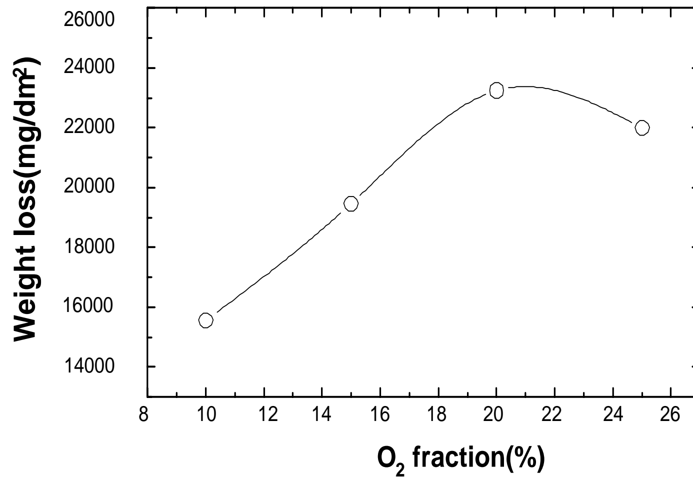


Figure 7. Mo etching reaction rate vs. O_2 mole fraction at 380℃
(total flow rate: 100sccm, reaction time: 120min.)

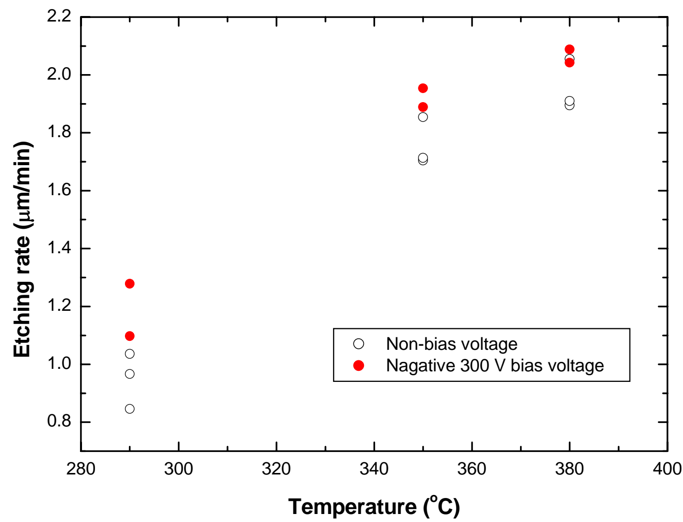


Figure 8. Mo etching rate vs. substrate temperature under 220 W r.f. power.
(total flow rate: 100 sccm, reaction time: 120 min., 20 % O_2 mole fraction)

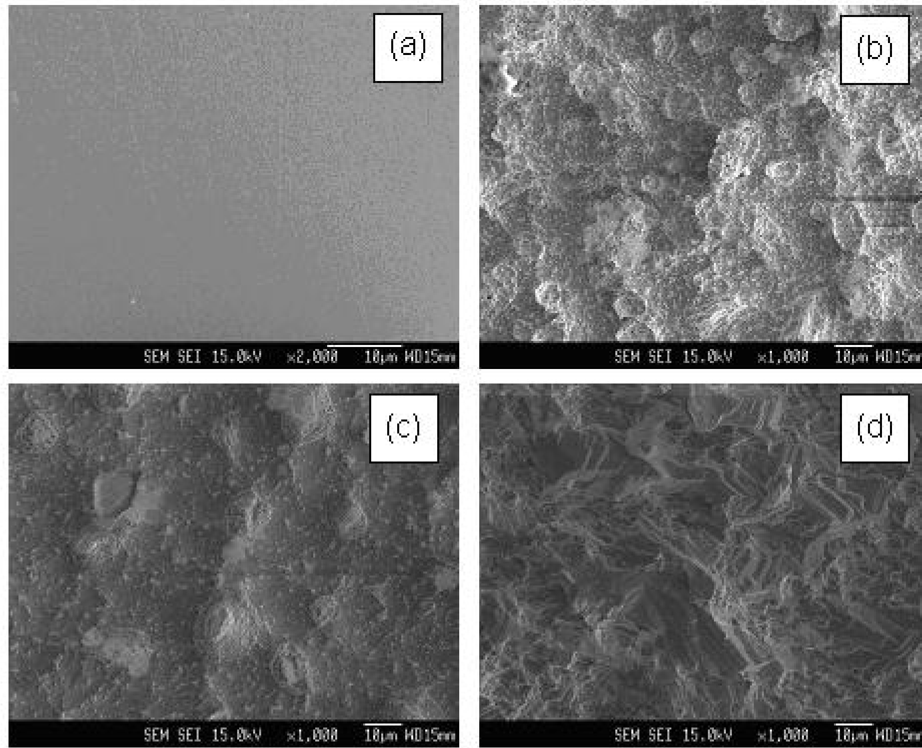
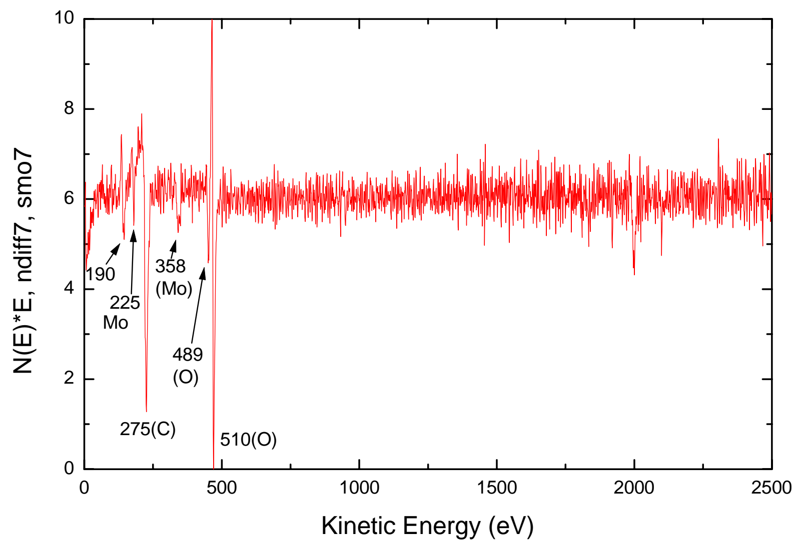


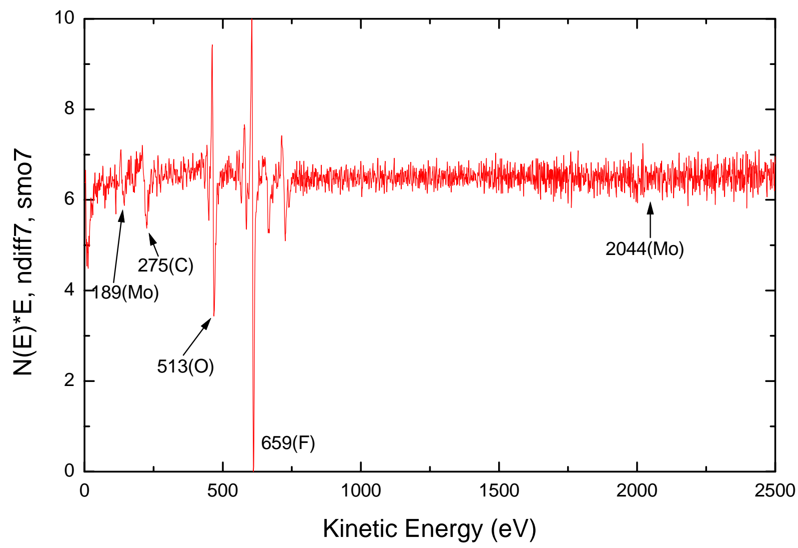
Figure 9. Mo surface morphology by SEM

(a) Intact (b) No bias voltage (at 300 ℃)

(c) DC bias voltage(at 300 ℃) (d) DC bias voltage (at 400 ℃)



(a) Intact Mo specimen



(b) Differential spectrum E·dN(E)/dE of etched Mo specimen

Figure 10. Differential AES spectrum of Mo before and after etching reaction

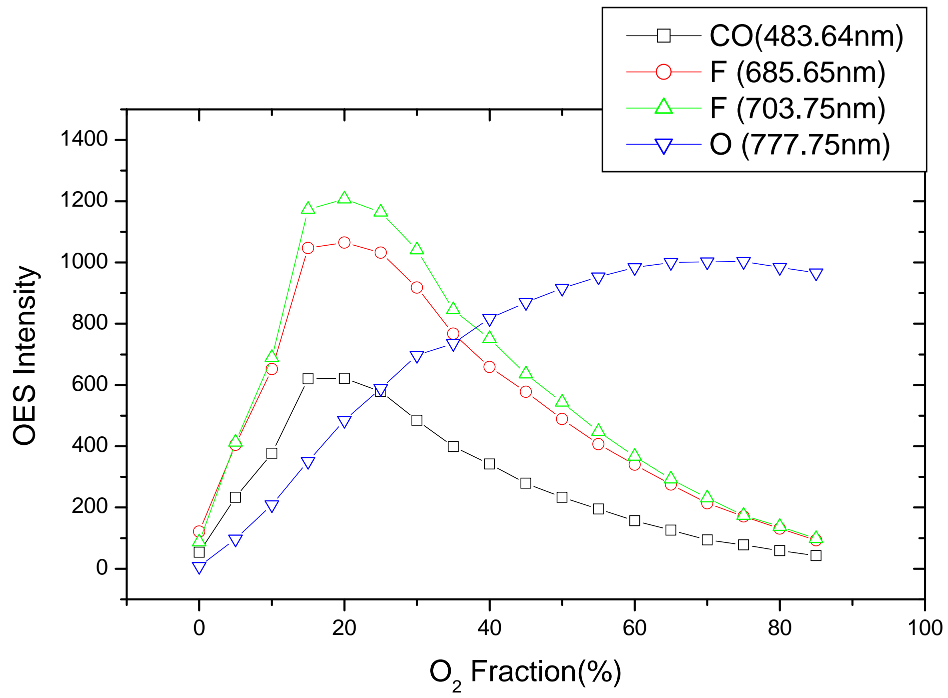


Figure 11. Emission intensities of F, O, and CO with O_2 mole fraction.