2003 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

CF_4/O_2 플라즈마 이용 금속 코발트와 몰리브데늄 식각율에 대한 바이어스 전압 영향 연구

The Effect of Bias Voltage on the Metallic Co and Mo Etching Rate in CF_4/O_2 Plasma

구민, 전상환, 서용대, 윤상필, 김용수

한양대학교
서울특별시 성동구 행당동 17번지

요 약

방사화한 부식 생성물이나 핵분열 생성물 폐기물의 오염 핵종 제염처리를 위하여 플라즈마를 이용한 식각 실험을 수행하였다. 주요 부식 생성물인 금속 코발트 핵종과 핵분열 생성물인 금속 몰리브데늄을 선택하였으며 CF_4/O_2 플라즈마와 더불어 시편에 DC 바이어스 전압(-300 V, 60 mA)을 인가하여 이온 보조 식각 반응을 유도하였다. 그 결과 350 ℃ 이하에서는 반응이 일어나지 않고 이 온도를 넘어서면서 식각을 일으켰던 코발트의 경우 300 ℃에서 최대 0.004 ㎛/min 의 식각율을 보였으며 350 ℃에선 바이어스 전압을 인가하지 않은 경우 보다 약 20배 가량 높은 식각 반응이 일어났다. 하지만 몰리브데늄의 경우 코발트와는 다르게 DC 바이어스 전압의 영향은 거의 없었는데 이는 몰리브데늄의 경우 바이어스 전압에 의한 이온 보조 식각 반응 보다 CF_4/O_2 기체 플라즈마에 의한 화학적 식각 반응 자체가 현저하게 큰 이유라고 판단된다.

Abstract

Experimental research on the surface cleaning of metallic specimen in CF_4/O_2 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. Results show 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 increasing of cobalt had reached 20 times at 350 ℃. On the other hand, metallic Mo is etched easily even at low temperature with no bias voltage effect.

1. 서 론

원자로 운전 중에 원자로 1차 계통의 배관·기기류 등 주요 기기 부품들은 냉각수 내의 부식물질이 방사선에 의해 방사화한 Co, Fe, Ni, Cr 등과 같은 부식 생성물(CP; Corrosion Product)이나 우라늄의 핵분열에 의해 생성되는 Mo, Tc, Ru, Rh와 같은 핵분열 생성물(FP; Fission Product)의 부착 또는 침착에 의해 오염될 수 있다. 이들 핵종에 의한 오염이 표면에 국한될 경우 표면의 오염만을 선택적으로 제거할 수 있다면 모재의 제염 처리가 불필요해짐에 따라 엄청난 폐기물 감용 효과와 모재의 재활용 그리고 공정의 축소에 따른 지대한 경제적 효과를 거둘 수 있다. 하지만 방사화한 부식 생성물이나 핵분열 생성물 폐기물의 오염 핵종 제염처리 시 산을 이용하여 제염 대상물을 세척하는 이전의 습식처리는 제염설비, 제염공정, 2차 폐기물 등을 고려해볼 때 그 적용에 한계가 있다. 이러한 문제를 해소하고 보다 효율적인 제염 공정 개발을 위하여 플라즈마 기술을 적용한 건식 제염 연구는 관심을 모으고 있다. 이에 F_2 기체는 우라늄(TRU핵종)과의 반응성이 뛰어난 점에 착안하여 반응도가 높은 CF_4 가스를 선택하고, 여기에 적당한 비의 O_2 가스를 주입하면 이 혼합기체가 플라즈마를 발생하면서 부식 생성물 · 핵분열 생성물과 결합하여 카보닐 화합물을 형성할 수 있는 CO도 생성한다는 점에 착안하여 주요 부식 생성물인 코발트 핵종과 핵분열 생성물인 몰리브데늄의 CF_4/O_2 혼합기체를 사용한 플라즈마 식각 실험을 수행하였다. 이에 본 연구에서는 이 두 금속의 식각율 향상을 도모하고자 위 반응에 DC 바이어스 전압을 인가하여 이온 보조 식각 반응을 유도하였으며 CF_4와 O_2의 기체 조성 비율을 최적의 비인 4:1로 고정시킨 후 -300 V, 60 mA의 DC 바이어스 전압을 시편에 인가하여 실험을 수행하였다.

2. 실험 방법 및 절차

시편 준비

실험 여건상 방사성 동위원소를 직접 사용할 수 없기 때문에 식각 조건이 더 까다로운 bulk 형태의 순수 금속을 사용하였다. 각 시편의 순도는 99.8 % 이상의 시편을 사용하였다. 지름 10 mm의 코발트와 5 mm의 몰리브데늄 금속봉을 저속 다이아몬드 절단기(low speed diamond cutter)로 1mm의 얇은 디스크 형태로 절단한 후 입도 수 1200의 연마지와 융단으로 표면을 고르게 하여 아세톤과 알코올로 세척하였다.

실험 절차

우선 CF_4와 O_2 기체의 비는 최적의 식각율을 보인 4:1로 고정 시키고 금속 시편에 -300 V, 60 mA의 DC 바이어스 전압을 인가하여 실험을 수행하였다. 이때 바이어스 전압 단자가 연결된 시편 고정판은 금(Au)판으로 제작하여 산소 환경에서의 부식이 발생되지 않도록 하였다. 플라즈마의 r.f 출력은 220 W, CF_4와 O_2 기체의 총유량은 100 sccm, base pressure 5×10^{-3} Torr, working pressure 0.47 Torr 조건에서 각 시편 온도를 300 ℃ ~ 400 ℃로 변화시키며 60분간 실험을 수행하였다(그림 1 참조). 이를 통하여 바이어스 전압을 인가하지 않는 CF_4/O_2 플라즈마에 의한 화학적 반응 방식과 식각율의 차이를 비교함에 따라 DC 바이어스 전압의 영향을 평가하고자 하였다. 식각율은 시편 반응 전후의 질량 차이를 측정해 $\mu m/\min$으로 환산하였다.

3. 결과 및 토의

코발트

먼저 CF_4/O_2 기체의 총유량을 100 sccm , 시편의 온도는 380 ℃ 조건에서 O_2의 몰분율 변화에 따른 코발트의 식각 반응 결과, O_2의 몰분율이 20 %일 때 가장 큰 식각율을 나타내고 있다(그림 2). 바이어스 전압 영향 평가 결과 DC 바이어스 전압을 인가하지 않는 경우 300 ℃에서 식각 반응이 전혀 일어나지 않았으며 350 ℃에서 0.002 $\mu m/\min$의 무게 감소가 발생하였고 400 ℃에선 최대 0.05 $\mu m/\min$의 식각율을 보였다. 하지만 온도 변화를 일치시키며 DC 바이어스 전압(-300 V, 60 mA)을 인가한 결과 전혀 식각 반응이 발생하지 않았던 300 ℃에서 최대 0.004 $\mu m/\min$의 식각율을 보였으며 350 ℃에선 바이어스 전압을 인가하지 않은 경우의 식각율 보다 약 20배 가량인 최대 0.04 $\mu m/\min$의 식각 반응이 일어났다. 400 ℃에서 최대 0.43 $\mu m/\min$의 식각 반응율을 보였다(그림 3). 이들 실험에 따른 표면 미세조직의 변화를 SEM(Scanning Electron Microscope)을 통하여 관찰하였다(그림 4).

몰리브데늄

CF_4/O_2 기체의 총유량은 100 sccm , 시편의 온도는 380 ℃ 조건에서 O_2의 몰분율을 변화시키며 이에 따른 몰리브데늄의 식각 반응 실험 결과, 코발트와 마찬가지로 O_2의 몰분율이 20 %일 때 가장 큰 식각율을 나타내고 있다(그림 5). 몰리브데늄의 식각 실험 결과 코발트에 비하여 높은 식각율을 보이고 있으며 코발트의 경우와

는 다르게 DC 바이어스 전압의 영향이 나타나지 않았다(그림 5). 이는 몰리브데늄의 CF_4/O_2 기체 플라즈마에 의한 화학적 식각 반응이 현저하게 크기 때문에 DC 바이어스 전압의 영향이 나타나지 않는 것으로 판단된다(그림 6). SEM 사진에서 거친 식각 부위를 볼 수 있으며 DC 바이어스 전압의 인가 전후 모두 크게 식각 반응이 일어났음을 확인할 수 있다(그림 7).

4. 결론

본 연구에 있어 CF_4와 O_2 기체 플라즈마를 이용하여 식각 반응을 시킨 결과를 토대로 하여 CF_4와 O_2 기체에 DC 바이어스 전압을 인가하는 방법을 고안함으로써 종전의 방법보다 향상된 식각 반응율을 도출하고자 하였다. 그 결과 금속 코발트의 경우 반응이 전혀 일어나지 않았던 300 ℃에서 식각 반응을 보였으며 최대 20배의 식각율이 향상되었다. 하지만 몰리브데늄의 경우 코발트와는 다르게 DC 바이어스 전압의 영향은 거의 없었는데 이는 몰리브데늄의 경우 바이어스 전압에 의한 이온 보조 식각 반응 보다 CF_4와 O_2 기체 플라즈마에 의한 화학적 식각 반응 자체가 현저하게 큰 이유라고 판단된다. 그러므로 이 연구 결과를 토대로 금속 제염물에 대한 실제의 응용에 있어 DC 바이어스 전압을 인가함으로써 반응율의 증가를 유도할 수 있으며 경제적으로 적정한 반응 온도와 플라즈마 출력을 찾는다면 보다 효율적으로 제염 대상 물질을 제거 할 수 있다. 따라서 본 연구는 주요 부식 생성물인 코발트 핵종과 핵분열 생성물인 몰리브데늄의 플라즈마를 이용한 건식 제염 기술의 상용화에 한층 기여할 것으로 기대된다.

참고문헌

[1] J.W. Coburn and H.F. Winters, Ion-and Electron-Assisted Gas-Surface Chemistry An Important Effect in Plasma Etching, J. Appl. Phys., 50, 5 (1979) 3189.
[2] 서용대, 김용수, 정종헌, 오원진, RF 플라즈마를 이용한 금속 코발트와 몰리브데늄의 표면 식각 연구, 한국표면공학회지, V.34 (2001)
[3] Kaken, Inc. Mito-Institute, Ibaraki Univ., Japan, Newly Developed Decontamination Technology Based on Gaseous reactions Converting to Carbonyl and Fluoric Compounds, Nuclear Technology V. 124, (1998)
[4] Alfred Frill, Cold Plasma in Materials Fabrication, IEEE Press, New York, (1994).
[5] D.M. Manos, D.L. Flamm, Plasma Etching, Academic Press, (1988)

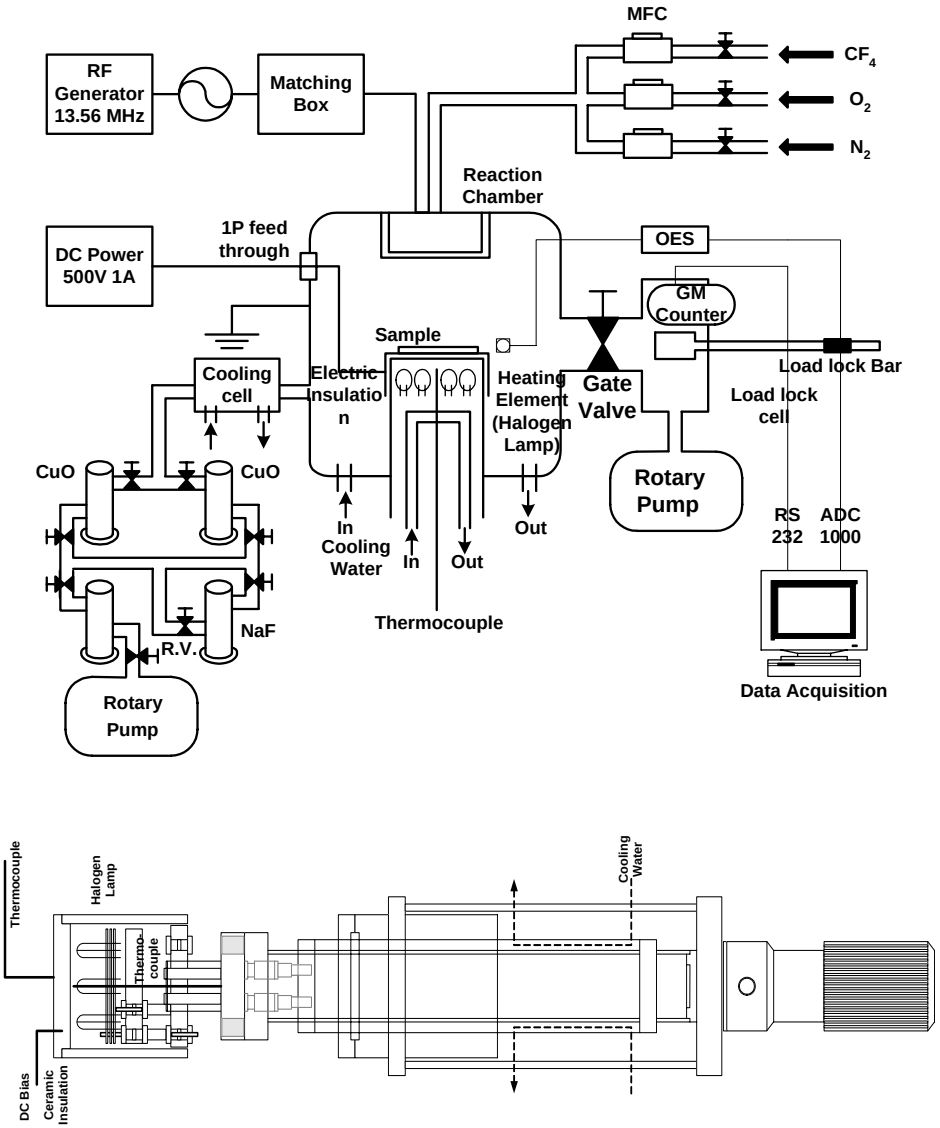

그림 1. 플라즈마 식각 반응 장치 개략도

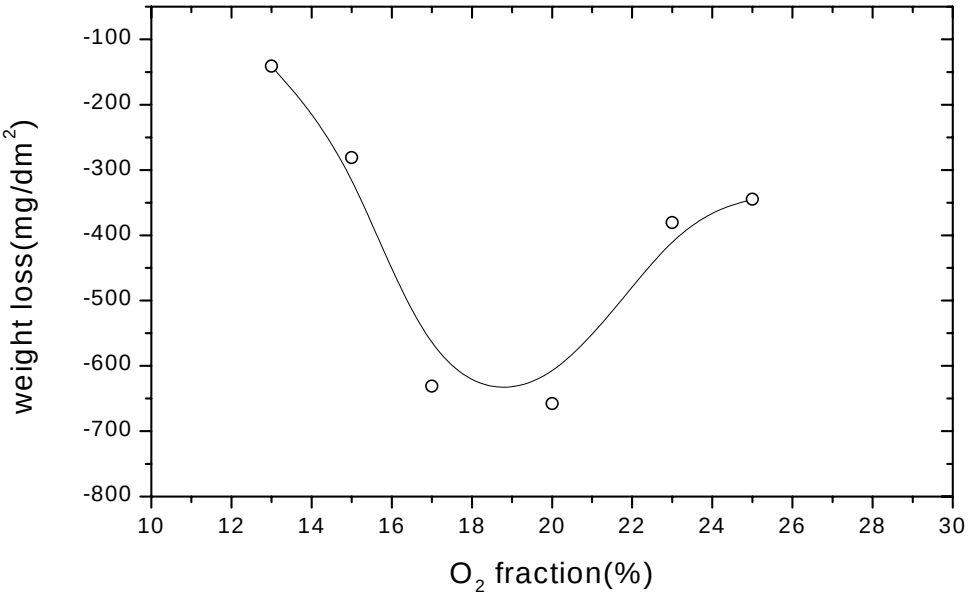

그림 2. O_2의 몰분율에 따른 코발트의 식각율
(total flow rate: 100 sccm, reaction time: 120 min.
substrate temp.: 380 ℃)

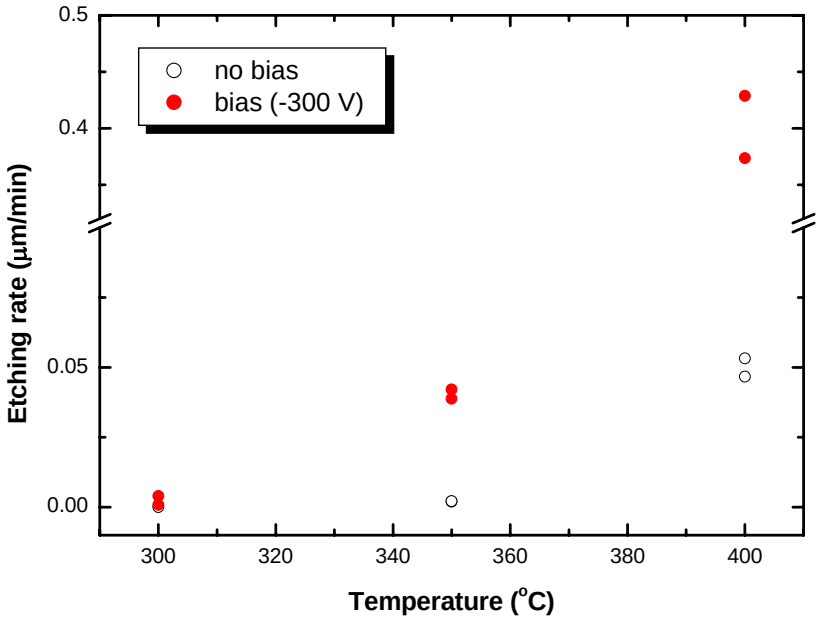

그림 3. 시편 온도 변화에 따른 코발트 식각율
(CF_4+O_2 flow rate: 100 sccm, bias voltage: -300 V,
rf plasma power: 220 W, reaction time: 60 min)

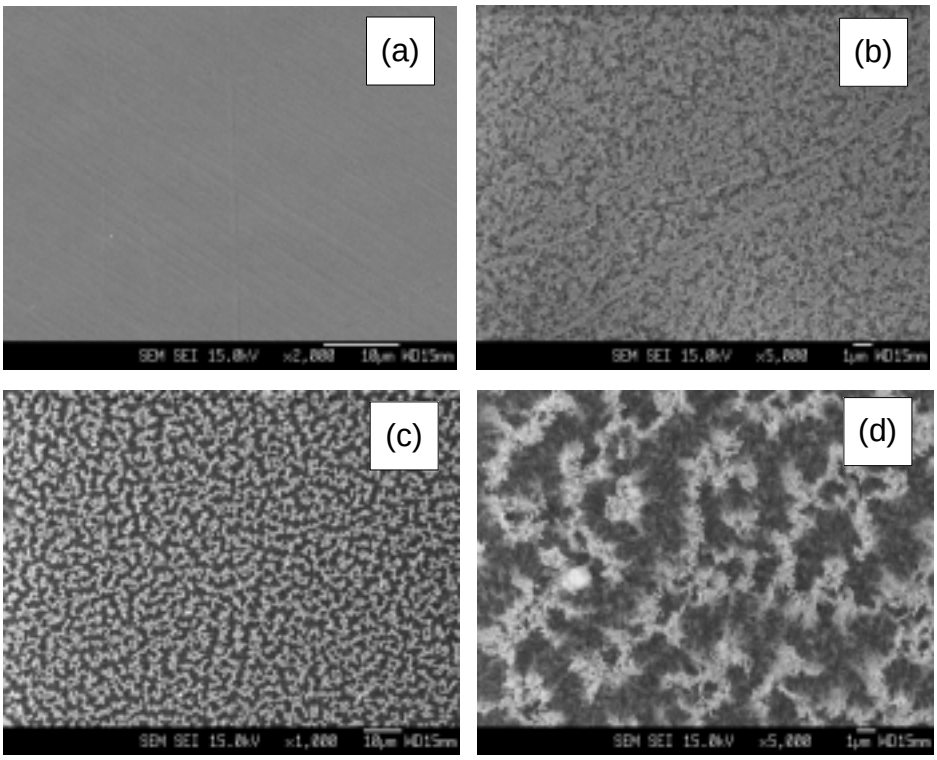

그림 4. 코발트의 morphology (350℃ 식각 반응)

(a) Intact (b) No bias voltage

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

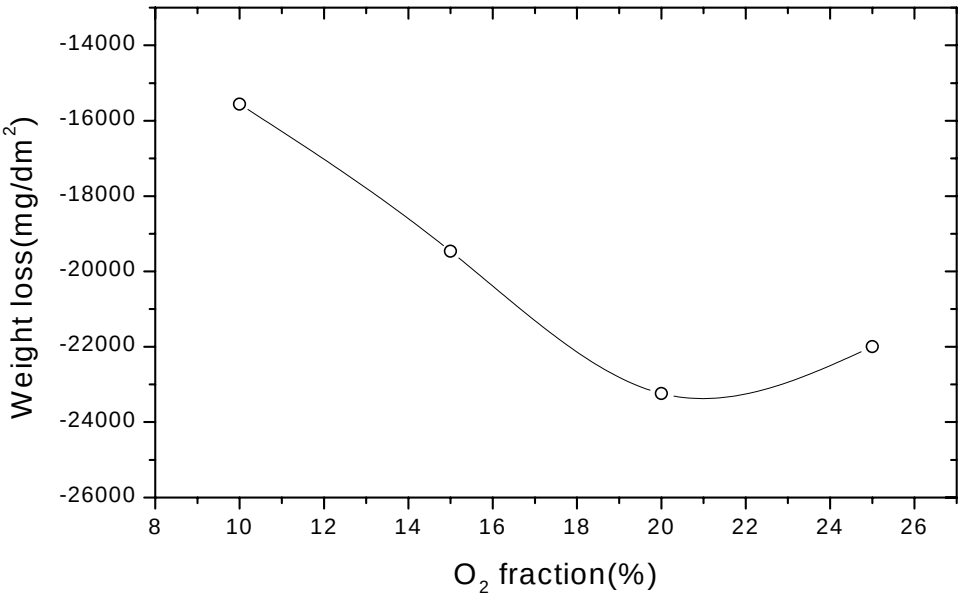

그림 5. O_2의 몰분율에 따른 몰리브데늄의 식각율
(total flow rate: 100 sccm, reaction time: 120 min.
substrate temp.: 380 ℃)

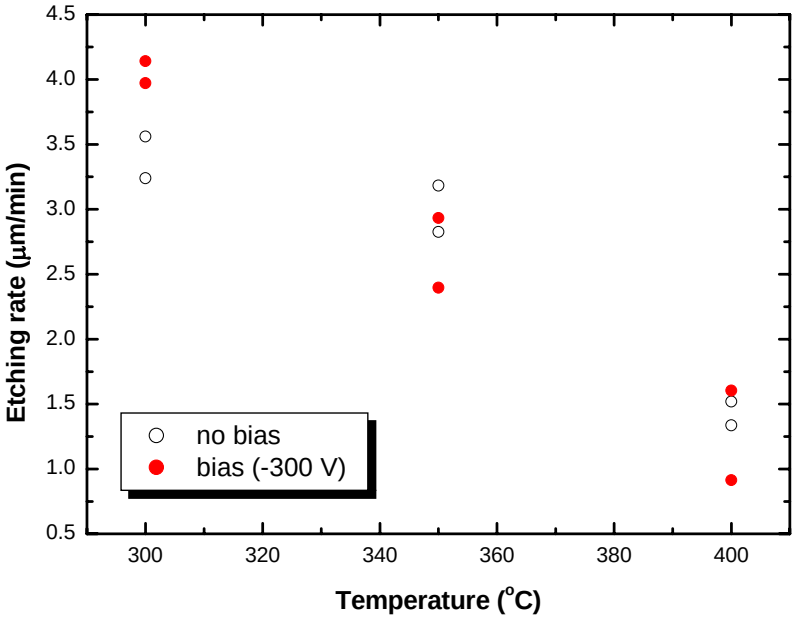

그림 6. 시편 온도 변화에 따른 몰리브데늄 식각율
(CF_4+O_2 flow rate: 100 sccm, bias voltage: -300 V,
rf plasma power: 220 W, reaction time: 60 min)

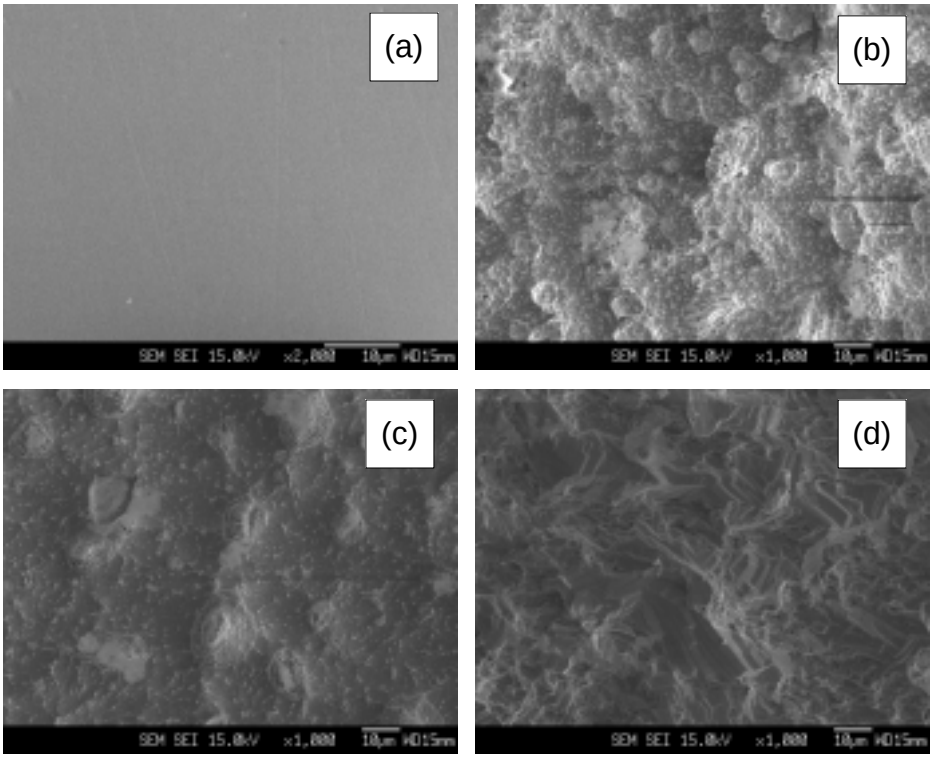

그림 7. 몰리브데늄의 morphology

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

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