2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

TRU 제염 응용을 위한 이산화우라늄과 삼원계 $CF_4/O_2/N_2$ 플라즈마 기체 반응 연구

Uranium Dioxide Reaction in a Ternary $CF_4/O_2/N_2$ Plasma Gas for the TRU Decontamination Application

전 상 환, 김 용 수

한 양 대 학 교
서울특별시 성동구 행당동 17 번지

정 종 헌, 오 원 진

한 국 원 자 력 연 구 소
대전광역시 유성구 덕진동 150 번지

요 약

본 연구에서는 CF_4/O_2 기체 플라즈마를 이용한 이산화우라늄 (UO_2) 건식 식각 반응 연구에서 얻어진 반응률을 향상시키고 최적 공정 조건을 찾기 위하여 위 반응에 N_2 기체를 소량 첨가한 $CF_4/O_2/N_2$ 혼합 기체에 의한 R.F.(Radio Frequency) 플라즈마의 식각 반응 실험을 수행하였다. CF_4와 O_2의 조성 비율은 선행 연구에서 도출된 최적의 비인 4 : 1 로 고정시킨 후, 소량의 N_2 기체를 첨가하여 플라즈마를 발생시킨 결과 N_2 기체를 CF_4/O_2 기체의 5% 가량 첨가하였을 때, 가장 높은 반응률을 보였다. 그리고 시편 온도와 R.F. 출력에 비례하여 식각률이 증가하였다. 또한 금속우라늄과 이산화우라늄의 식각 반응에 지배적인 역할을 하는 불소 원자의 밀도를 정량적으로 측정하기 위하여 광학적 측정 장치 (OES, Optical Emission Spectroscophy)를 이용하여 플라즈마 진단을 수행하였다. 기체 조성에 따라 변화하는 불소 원자의 밀도를 관찰한 결과, 불소 원자에서 방출되는 특성 파장이 N_2 기체를 약 5% 첨가했을 때 이 특성파장의 세기가 CF_4/O_2 기체만을 사용한 플라즈마에서 보다 약 2 배 증가하였고, R.F. 출력에 따라서도 증가하였다.

Abstract

To advance the reaction rate of UO_2 with CF_4/O_2 R.F. plasma, experiments with N_2 added CF_4/O_2 plasma under R.F. power were carried out. Along with those experiments by intermittent weight loss measurements, an optical study is investigated. In this study, experimental variables are the ratio of N_2 to CF_4/O_2 gas, substrate temperature, and plasma power. The ratio, CF_4/O_2, is maintained to be four since it is reported to be the optimum in the binary gas mixture system for UO_2 etching process. It is found that when small amount of N_2 is added to CF_4/O_2 plasma, the etching rate can be enhanced almost twice compared to that of CF_4/O_2 plasma without N_2 gas. And it is proportional to plasma power and substrate temperature. Optical emission spectra focused on the fluorine density is thoroughly analyzed to support the results since the fluorine atom plays a significant role in the chemical etching of UO_2 in the mixture gas plasma. It revealed that the fluorine atom density reaches a maximum at the optimized $N_2/CF_4/O_2$ plasma, regardless of the R.F. power and temperature, and the etching rate of UO_2 is closely proportional to the fluorine atom density.

I. 서론

우리나라는 세계에서 유일하게 경수로와 중수로를 모두 보유하고 있다. 경수로에서 발생하는 대량의 사용후핵연료에 포함되어있는 ~ 1.5wt% 가량의 핵분열성 물질을 회수하여 중수로에서 다시 사용할 수 있다면 자원의 재활용과 핵연료 주기 기술 자립 기반을 닦을 수 있는 획기적인 전기를 마련할 수 있을 것이다. 이때 경수로에서 사용한 핵연료 물질을 중수로에 사용하기 위하여 회수하고 난 후에, 탈피복관에 잔류하는 초우라늄원소 (TRU, transuranic elements)가 문제가 되고 있는데 [1,2], 종래의 방법으로는 용매추출법 (PUREX, plutonium uranium reduction extraction process) 등의 습식법이 있다 [3,4]. 이 방법의 경우 TRU 와 피복관이 강하게 결합하고 있는 경우에도 산을 이용하여 제염 대상물질을 용이하게 제거할 수 있다는 장점이 있지만, 설비와 공정이 복잡하고 시간이 오래 걸리며 2 차의 다량의 고준위 방사성 폐기물이 다시 발생한다는 문제를 안고 있다.

이러한 문제를 해소하고 보다 효율적인 제염 공정 개발을 위하여 플라즈마 기술을 적용하여 이산화우라늄의 식각 반응을 연구하였다. 이미 반도체 산업에서 고집적회로 제작에 적용되고 있는 저온 플라즈마를 이용한 건식 식각 방법을 잔류 TRU 제거에 활용한다면 습식 제거 방법에서 야기되는 문제를 해소함과 동시에 잔류율 0.1% 미만의 제거율을 달성할 수 있을 것으로 판단된다. 플라즈마 식각 기술의 장점으로는 높은 식각률과 선택적 식각 그리고 식각 반응의 미세 조정 등을 들 수 있는데, 무엇 보다도 본 연구에서는 습식 공정에서 야기되는 다량의 고준위 화학 폐기물의 발생이 없다는 것이 특징이다 [5]. 최근 미국, 일본 등의 원자력 선진국을 중심으로 방사성 폐기물과 핵연료의 처리에 플라즈마 식각 방법이 도입되어 성공적으로 활용되고 있는데, 건식 제염 방식일 뿐만 아니라 뛰어난 제거율과 용이한 반응 조절성으로 원자력 산업에서의 응용 가능성이 점차 부각되고 있다.

플라즈마 제염 방식의 효율성을 보다 향상시키는 방안으로 이미 사용 기체의 혼합 비가 $CF_4:O_2$ = 4:1 최적화 되어있는 CF_4/O_2 플라즈마에 소량의 N_2 기체를 첨가한 실험을 수행하였다. 이 때 다양

한 플라즈마 변수들의 변화에 따른 이산화우라늄의 식각률 변화를 관찰하였고 또한 플라즈마 내의 원자 혹은 분자들이 여기된 상태에서 기저 상태로 천이하는 과정에서 방출하는 빛의 양을 정량적으로 측정하는 광학적 측정 장치 (OES)를 이용하여 우라늄 식각의 지배적인 역할을 하는 F 원자의 농도를 측정함으로써 플라즈마 변수에 따라 식각률을 최대로 높일 수 있는 공정 조건을 도출하고자 하였다.

II. 실험 장치 및 절차

본 연구에서는 CF_4/O_2 플라즈마에 소량의 N_2 기체를 첨가하였을 때 이산화우라늄의 최적의 식각 조건과 최대 식각률을 알아보기 위하여, $CF_4/O_2/N_2$ 혼합 기체를 이용하여 R.F. 플라즈마를 발생시킨 후 이를 시료물질과 반응시켰다. 이러한 목적에 따라 혼합기체 플라즈마가 시료 물질인 이산화우라늄과 지속적인 반응을 유지할 수 있도록 그림 1 과 같은 실험 장치를 사용하였다. 그림 2 는 실험 장치의 개략도인데, 이 실험에는 플라즈마 반응 용기와 그 외부에 있는 광학 분석기 (OES, optical emission spectroscopy, Ocean Optics, Inc.)를 사용하여 플라즈마 식각 실험과 광학적 진단을 수행하였다. 그림 3 에 이 장치의 개략도를 나타내었다. 샤워헤드 위쪽에서 혼합 기체가 정밀유량 조절기 (mass flow controller, MKS)로부터 주입되면 샤워헤드와 시편 고정판 사이에 13.56 MHz 의 R.F. 출력이 작용하여 혼합 기체 플라즈마가 발생하게 된다. 시편 고정판에는 열선이 몰딩되어있고 고정판의 중앙에는 3mm 의 구멍을 통하여 열전대 (thermocouple)가 시편 표면과 접촉하여 온도를 조절할 수 있도록 되어있다. 반응용기 내의 용적은 16 liter 이고 샤워헤드와 시편간의 간격은 약 10cm 가량 상하 조절이 가능하며, 압력은 직결형 펌프 (rotary pump)를 사용할 경우 10^{-3} Torr 까지, 기체 확산 펌프 (diffusion pump)를 사용할 경우 10^{-6} Torr 까지 압력을 유지할 수 있다. 시편의 온도는 최대 800 ℃까지 조절이 가능하도록 설계되었다. R.F. 출력발생기의 최대 출력은 600 W 이며 반응 기체인 CF_4, O_2 와 N_2 는 순도가 99.999%인 것을 사용하였으며 정밀 유량 조절기에 의해 0.5 sccm (standard cc per minute)부터 100sccm 까지 유량이 제어된다. 직결형 펌프 앞의 공압 밸브와 반응 용기 사이에는 수동 앵글 밸브를 설치하여 실험 목적에 따라 반응 용기 안의 압력과 혼합 기체의 체류시간의 조절이 가능하다.

본 실험에 사용된 시편은 이산화우라늄 펠렛인데, 저속 다이아몬드 절단기 (low speed diamond saw)를 이용하여 0.35mm 가량의 얇은 디스크 형태로 절단한 후 입도수 600 의 연마지로 표면을 고르게 한 후 아세톤에 담가서 초음파 세척기로 세척한 후 수분 제거를 위하여 플라즈마 용기 내에서 200 ℃로 약 20 분간 가열하였다. 이 때 이산화우라늄의 산화를 방지하기 위하여 플라즈마 용기 내부는 기체 확산 펌프를 이용하여 진공 상태를 유지하였다.

이렇게 준비된 시편은 10^{-5} g 까지 측정가능한 초정밀 전자 저울 (BP 210 D, Sartorius)을 이용하여 무게를 측정하고 플라즈마 용기 내에 삽입된다. 반응을 시키기 전에 플라즈마 용기는 플라즈마의 순도를 유지하기 위하여 기체 확산 펌프를 이용하여 1.6×10^{-6} Torr 이하의 고진공에서 200 ℃로 baking 하였고 그 후 적합한 비의 $CF_4/O_2/N_2$ 기체를 흘려주면서 정해진 시편 온도를 유지하였다. CF_4 와 O_2 기체를 각각 40 sccm 과 10 sccm 공급하여 혼합 비율을 4 : 1 로 고정하고 압력은 0.3 Torr 로 유지하였다. 이 상태에서 0 ~ 6 sccm 의 N_2 기체를 첨가하고 R.F. 출력을 50 ~200 W 로 인가

하여 플라즈마를 발생시킨 후 60 분간 실험을 수행하였다. 식각 실험과 병행하여 광학적 측정 장치를 이용한 플라즈마 진단을 수행하였다. 앞서 연구 하였던 CF_4/O_2 기체 플라즈마에 대해서 식각 실험에서와 마찬가지 방법으로 CF_4 와 O_2 의 비를 변화 시키면서 관심 원자들의 피크를 관찰하였고, 이 때 가장 최적의 결과를 보인 조성에서 소량의 N_2 기체를 첨가하면서 이산화우라늄 식각의 주된 etchant 인 불소 원자의 피크를 관찰하였다. 이 실험에서 플라즈마 기체를 시편과 반응 시키지는 않았으며 R.F. 플라즈마의 출력은 100 W 로 유지하였고, 데이터의 취득은 Ocean Optics 사의 OOIBase Operating Software 를 사용하였다.

III. 결과 및 토의

저자는 CF_4 와 O_2 기체 플라즈마를 이용하여 식각 반응을 시킨 결과 [5])를 토대로 CF_4/O_2 기체에 소량의 N_2 기체를 첨가하는 방법을 도입하여 종전의 방법보다 향상된 식각 반응의 조건을 찾고자 이 실험을 수행하였다.

그림 4[6])에서 나타나듯이 CF_4/O_2 의 몰비가 4 일 때 식각에 있어 최적의 조건을 이룬다는 사실의 원인을 분석하기 위하여 광학적 측정 장치인 OES 를 이용하여 기체의 혼합비에 따른 R.F. 플라즈마의 광학적 특성을 진단하였다. CF_4 와 O_2 기체를 이용한 플라즈마에서 발생하는 불소 원자의 특성 파장을 기체의 혼합비에 따라 관찰하였다. 그림 5 에서 보듯이 O_2 기체가 20%를 차지하는 부근에서 가장 높은 불소 원자의 특성 파장이 검출되고 있는데 이는 이산화우라늄 식각 반응 실험 결과에서 얻어진 최적의 혼합비와 일치하고 있다. 이 사실은 불소 원자 수에 따라 식각률이 변화한다는 사실을 보여주고 있다.

다음으로, 최적화된 CF_4/O_2 기체의 몰비의 조건에서 소량의 질소 기체를 첨가 하여 이산화우라늄의 식각 실험을 수행하였다. 실험은 혼합 기체 조성, 시편의 표면온도, R.F.출력 변화에 따른 반응률 변화를 반응 전후의 질량 차로 측정하였다. 그리고 이 질량 차를 다음 식을 이용하여 분당 식각 monolayer 수로 환산하였다.

$$\text{Molecular Layer Etching Rate} = \frac{N_a / M}{(N_a \boldsymbol{r} / M)^{2/3}} \frac{x}{A} \frac{1}{t} \ \text{(monolayers/min)}$$

x = 반응전후의 질량 차(g), A = 시편의 반응 총면적(cm^2), t = 플라즈마 반응 시간(min)

Na = 6.022045×10^{23} (/mol), ρ = 10.96(g/cm^3), M = 270.03(g/mol)

그림 6 은 R.F. 플라즈마 출력을 100 W, 반응 시편 표면의 온도를 300 ℃로 일정하게 유지하면서 혼합 기체 조성에 따른 식각률이다. CF_4 와 O_2 기체의 총 유량은 50 sccm 으로 고정하였고 N_2 기체를 3 sccm 씩 증가 시키며 첨가하여 12 sccm 까지 첨가하여 보았다. CF_4 와 O_2 기체만을 사용한

플라즈마와의 반응에서는 식각률이 약 600 monolayers/min 으로 이 값은 선행 연구에서 수행했던 100 W, 290 ℃의 유사한 조건에서의 식각률과 비슷한 결과이다. N_2 기체를 약 5% 가량 첨가했을 때의 실험에서는 약 1200 monolayers/min 까지 식각률이 증가하여 소량의 N_2 기체를 첨가함으로써 약 2 배 가량으로 식각률이 증가하는 결과를 얻었다. 그리고 CF_4와 O_2 기체에 N_2 기체를 첨가했을 때의 불소 원자의 수를 관찰하기 위하여 CF_4와 O_2 기체의 혼합 비를 4:1 로 고정하고 총 유량은 50 sccm 으로 유지하면서 N_2 기체를 소량 첨가하면서 불소 원자로부터 방출되는 특성 파장의 밀도의 변화를 관찰하였다. 그림 7 은 이 실험의 결과 이다. 이산화우라늄의 식각 실험 결과와 마찬가지로 N_2 기체를 5% 첨가하면 불소 원자에서 방출되는 특성 파장이 약 2 배 가량 증가하는 것으로 나타났다.

그림 8 의 실험 결과는 R.F. 플라즈마 출력에 따라 이산화우라늄의 식각률이 비례하여 증가 함을 보이고 있다. CF_4와 O_2만을 사용했던 기존 연구 결과와 비교해 보면 N_2 기체를 소량 첨가 하면 R.F. 플라즈마 출력에 상관 없이 N_2 기체를 첨가하였을 때의 식각률이 CF_4와 O_2 기체만을 사용했을 때의 식각률 보다 약 2 배 가량으로 증가하는 결과가 나타났으며 증가율 기울기가 다소 증가하는 경향으로부터 출력의 증가가 N_2에 의한 불소 원자 밀도 증가에 더 민감하게 작용하고 있는 것으로 보인다. 이어서 수행한 불소 원자에서 방출되는 특성 파장의 밀도의 관찰에서는 그림 9 에서 보듯이 R.F. 플라즈마의 출력이 증가함에 따라 특성 파장의 크기가 커졌고, 소량의 질소 기체를 첨가하면 출력에 관계 없이 특성 파장의 밀도가 약 2 배 가량 증가하였다.

온도 증가에 따른 이산화우라늄의 식각 실험에서는 그림 10 에서와 같이 온도에 비례하여 식각률도 증가하고 있고 질소를 5% 첨가하였을 때 CF_4/O_2 결과 보다 온도에 관계없이 약 2 배 가량 식각률이 향상된 결과를 보이고 있다.

IV. 결론

본 연구는 핵연료 물질 건식 제염기술의 핵심 과제인 제염율을 높이는데 그 목적이 있다. 따라서 CF_4/O_2 기체 플라즈마을 이용한 이산화우라늄 식각 반응 [6]에 의해 도출된 제염율을 향상시키고 그 반응기구를 규명하고자 하였다.

식각률 향상을 위하여 CF_4 와 O_2 기체에 제 3 의 기체인 N_2 기체를 CF_4/O_2 기체에 대해 0 ~ 12 % 첨가하였는데, 실험 결과 N_2 기체를 5% 첨가하면 식각률이 약 2 배 가량 증가하였다. 즉, CF_4/O_2 기체를 사용한 150 W, 290 ℃의 조건인 기존 방법에서는 식각률이 약 1000 monolayers/min 였으나, 유사한 조건에서 N_2 기체를 첨가한 결과 약 2000 monolayers/min 로 식각률이 증가하였다. 식각 실험과 병행해서 수행한 광학적 측정 장치(OES, Optical Emission Spectroscopy)를 이용한 플라즈마 진단 결과, N_2 기체를 소량 첨가하면 불소 원자가 약 2 배 가량으로 많이 생성된다는 것을 확인할 수 있었는데 이러한 결과는 표면 식각 반응이 동력학적으로 선형 반응이므로 불소 원자 밀도 증가가 그대로 식각률의 상승으로 나타날 것으로 예측했던 바와 일치된다. N_2 기체를 첨가하였을 때, 이산화우라늄의 식각률은 CF_4/O_2 기체만을 사용한 결과와 마찬가지로 시편의 온도와 R.F. 플라즈

마의 출력에 따라 증가하는 결과를 보였다. 그리고 N_2 기체의 영향은 온도나 출력에 상관없이 식각률을 약 2배 가량으로 증가 시키고 있다. N_2 기체의 반응 기구에 관해서 향후 더욱 진전된 연구가 진행될 것을 기대한다.

따라서, 이 연구 성적을 토대로 할 때 실제의 응용에 있어, 비교적 경제적이고 안전한 N_2 기체를 소량 첨가 하면 반응률이 2배 이상으로 증가하고, 반응온도와 플라즈마 출력을 충분히 높여 보다 효율적으로 제염 대상물질을 제거할 수 있다는 결과는 핵연료 물질의 플라즈마를 이용한 건식 제염 기술의 상용화에 한층 기여할 것으로 기대된다.

참고 문헌

1) J. A. Partrige, R. E. Lerch, and G. P. Bosuego, *Decontamination of TRU Contaminated Metals,* HEDL-TC-1503, August (1979).

2) W. D. Bond, U. C. Mailen, and G. E. Michaels, *Evaluation of Methods for Decladding LWR Fuel for a Pyroprceccing-Based Reprocessing Plant,* ORNL/TM-12104 (1992).

3) P. A. Haas, D. D. Lee, and J. C. Mailen, *Reaction of Uranium Oxides with Chlorine and Carbon or Carbon Monoxide to Prepare Uranium Chlorides,* ORNL/TM-11792, November (1991).

4) 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,* Progress in Nuclear Energy, Series III, Vol. 4, Process Chemistry, C. E. Stevenson, E. A. Mason, A. T. Gresky (eds.), Pergamon Press, (1970) 347.

5) J.W. Coburn, *IEEE Trans. on Plasma Science*, 19 (1991)1048.

6) Y. Kim, J. Min, K. Bae, and M. Yang, *Uranium Dioxide Reaction in CF_4/O_2 RF Plasma*, J. Nucl. Mater., 270 (1999)253.

그림 1 플라즈마 식각 반응 장치

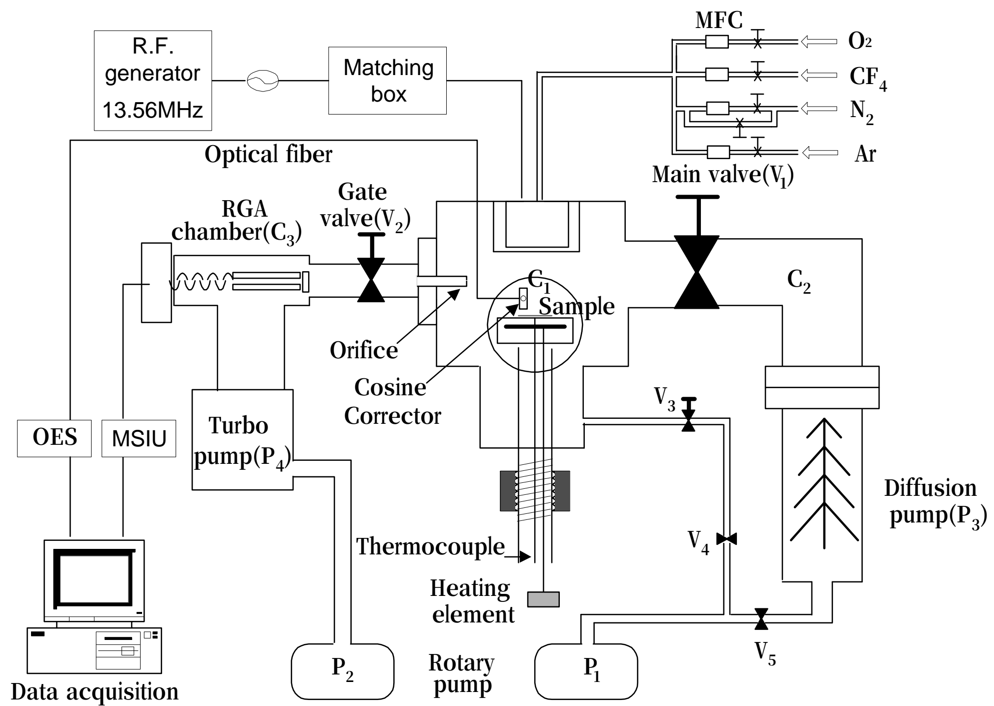

그림 2 플라즈마 식각 반응 장치의 개략도

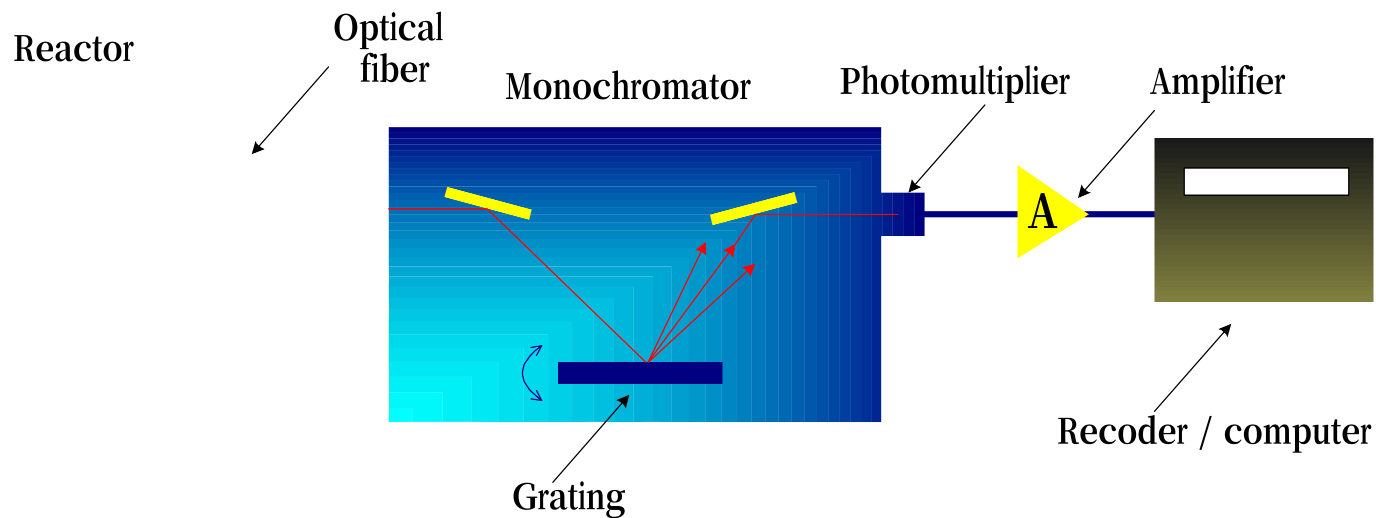

그림 3 광학적 측정장치의 개략도

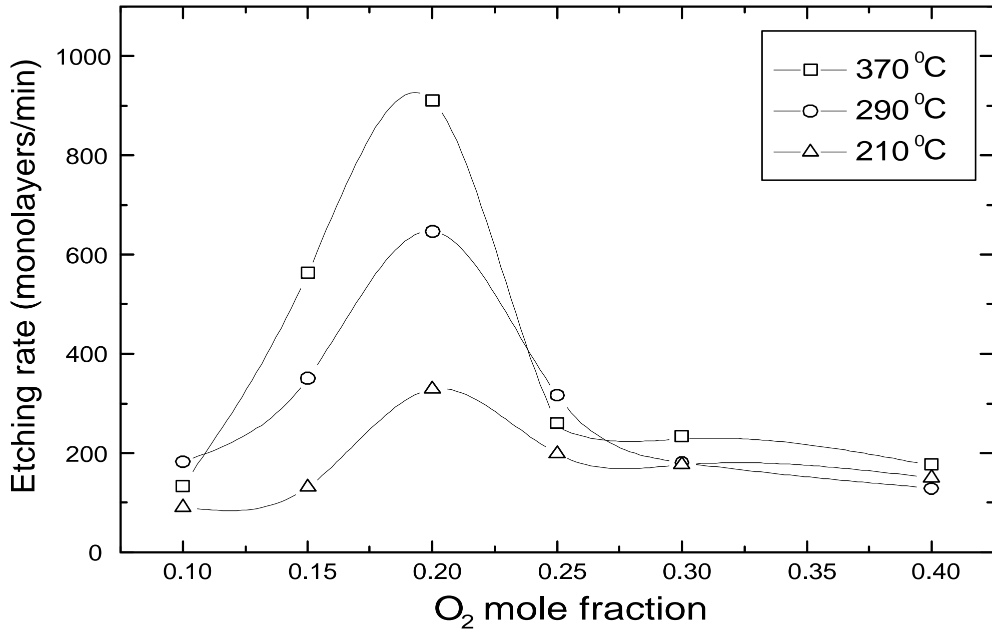

그림 4 [6] O_2 **몰비에 따른 이산화우라늄 식각률 변화**

(CF_4/O_2 total flow rate: 50 sccm)

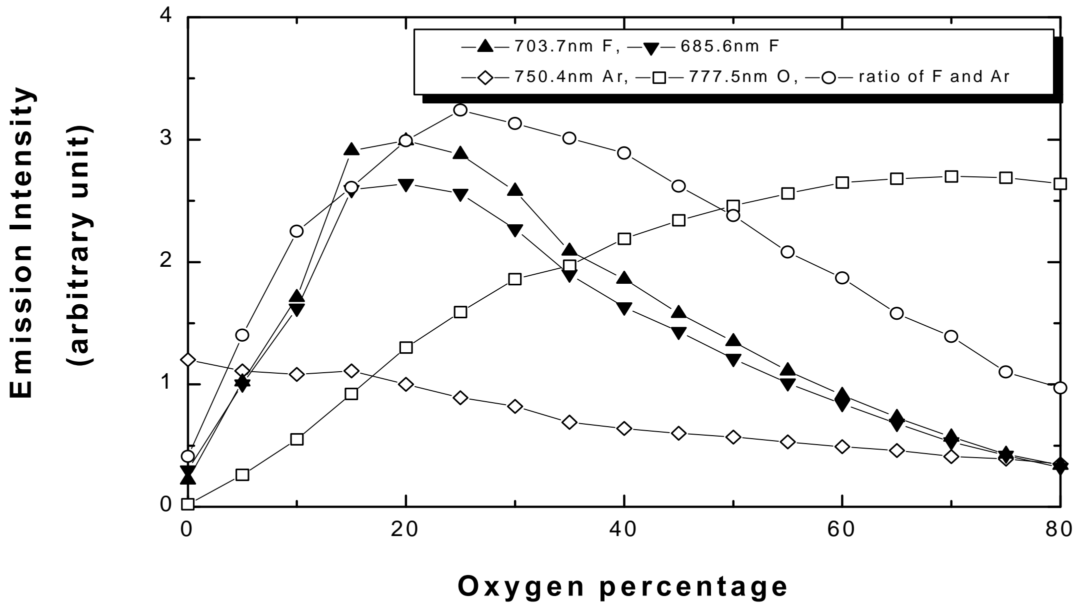

그림 5 CF_4**와** O_2 **기체 플라즈마의 광학적 진단 결과**

(total flow rate: 50 sccm, R.F. power: 100 W)

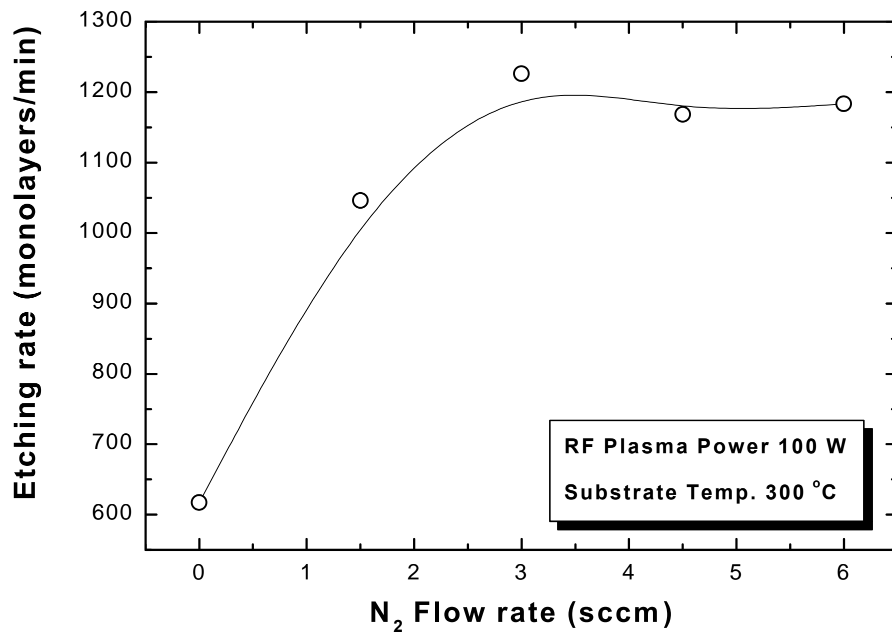

그림 6 혼합 기체의 조성에 따른 이산화우라늄의 식각률

(CF_4/O_2 flow rate: 50 sccm, reaction time 60 min)

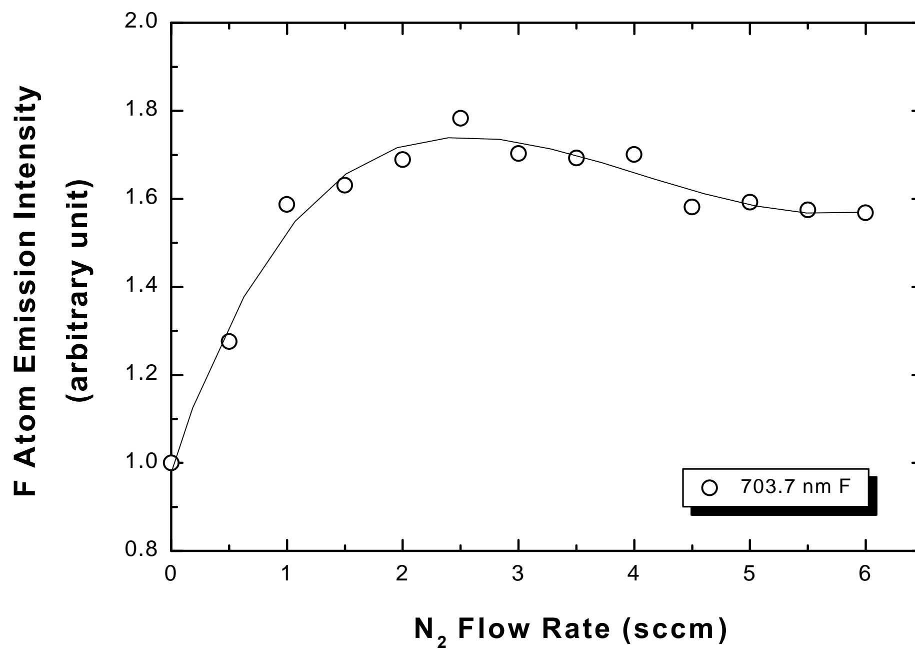

그림 7 N_2 기체를 첨가한 CF_4와 O_2 기체 플라즈마의 광학적 진단 결과

(CF_4/O_2 flow rate: 50 sccm, R.F. plasma power 100 W)

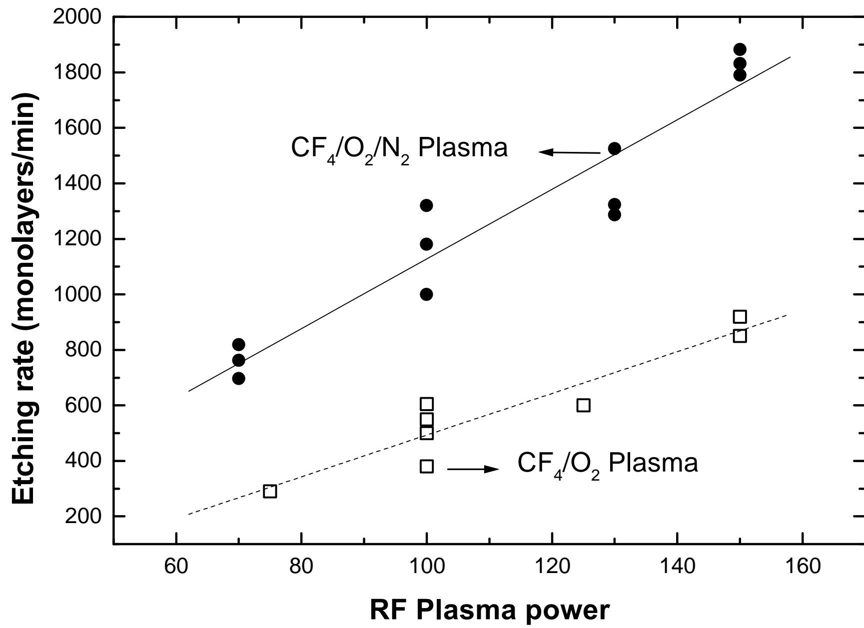

그림 8 R.F. 출력 변화에 따른 이산화우라늄의 식각률

(CF_4/O_2 flow rate: 50 sccm, N_2 flow rate: 2.5 sccm, substrate temperature: 300 ℃, reaction time: 60 min)

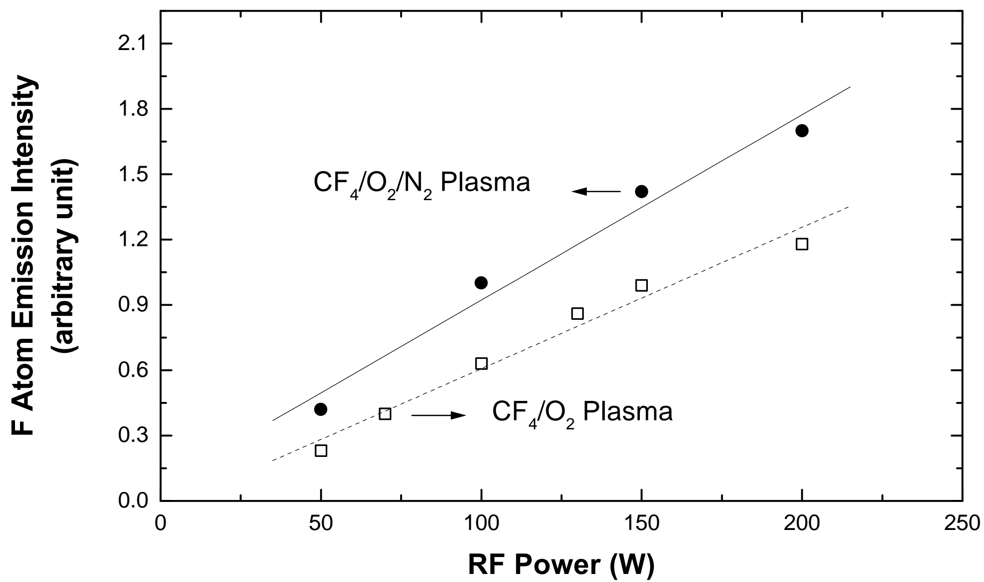

그림 9 R.F. 플라즈마 출력 변화에 따른 광학적 진단 결과

(CF_4/O_2 flow rate: 50 sccm, N_2 flow rate: 2.5 sccm)

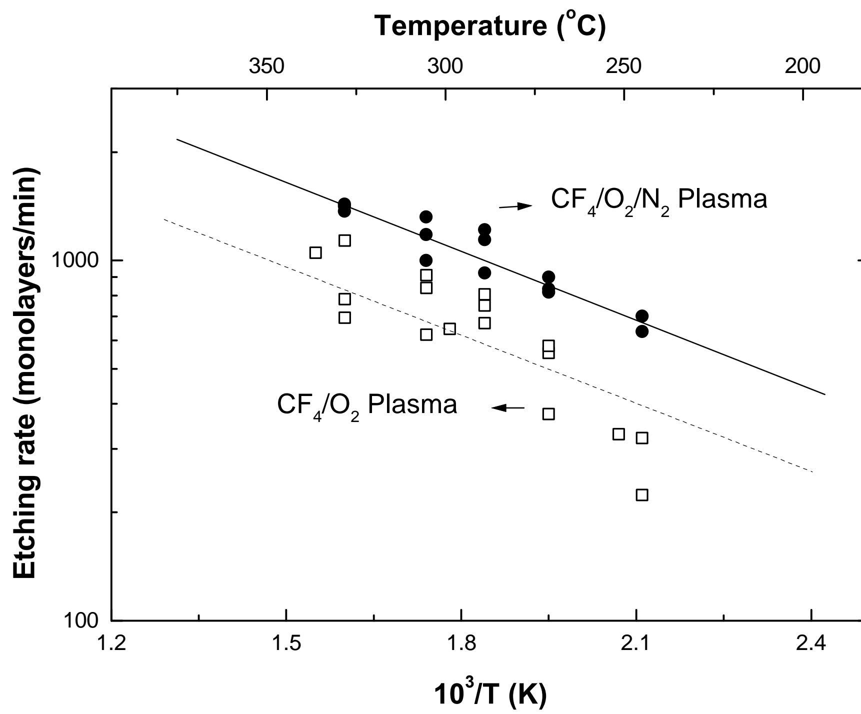

그림 10 시편 온도 변화에 따른 이산화우라늄의 식각률

(CF_4/O_2 flow rate: 50 sccm, N_2 flow rate 2.5 sccm, R.F. plasma power 100 W, reaction time 60 min)