2000 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

제염 공정 개발을 위한 CF_4+O_2/N_2 플라즈마의 광학적 진단과 이산화우라늄 식각 반응 연구

Optical Diagnostics of N_2 Gas Added CF_4+O_2 Plasma and Study on UO_2 Etching Reaction

전 상 환, 서 용 대, 김 용 수

한양대학교 원자력공학과

서울시 성동구 행당동 17 번지

정 종 헌, 오 원 진

한국원자력연구소 (KAERI)

대전광역시 유성구 덕진동 150 번지

요 약

원자력발전소의 설비나 기기류 등이 이산화우라늄에 의해 오염이 된 경우 이를 보다 효율적으로 제염하기 위하여 플라즈마를 이용한 건식제염 공정 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 광학적 측정 장치인 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 CF_4, O_2 그리고 N_2 기체의 혼합 비에 따른 RF(Radio Frequency) 플라즈마에서 이산화우라늄의 식각 반응에 지배적인 역할을 하는 F 원자 파장의 특성을 광학적으로 진단하고, 이산화우라늄의 식각 반응률을 측정하였다. 또한 질소 기체를 첨가하였을 때 식각률을 최대로 높일 수 있는 공정 개발의 위하여, CF_4와 O_2의 기체 조성비율을 4:1 로 고정시킨 후, 소량의 질소 기체를 첨가하여 플라즈마를 발생시킨 결과, 질소기체의 조성비가 CF_4+O_2 가스의 약 5 %일 때 가장 높은 F 원자 밀도의 측정이 가능했으며, 실제 식각율도 이에 비례하여 나타났다. OES 를 이용하여 F 원자의 측정결과, CF_4+O_2에 소량의 N_2 기체를 첨가하면 F 원자의 밀도와 식각율이 모두 약 2 배 가량 증가함을 확인하였다.

Abstract

A diagnosis of optical properties of N_2 added CF_4+O_2 plasma under RF power is carried out by using OES (Optical Emission Spectroscopy) along with the investigation of decontamination rate enhancement for the development of nuclear fuel materials decontamination technique. In this study experimental variables are the ratio of N_2 to CF_4+O_2 gas. 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 the process. It is found that when small amount of N_2 is added to CF_4+O_2 plasma the decontamination rate can be enhanced almost twice compared to that of CF_4+O_2 plasma without N_2 gas. The optimum ratio of N_2 to CF_4+O_2 turns out to be 5% based on the gas volume. Optical emission spectra focused on F atom density is thoroughly analyzed to support the results since the fluorine atom is believed to play a significant role in the chemical etching of UO_2 in the mixture gas plasma. It is revealed that fluorine atom density reaches maximum at the optimized $N_2/CF_4/O_2$ plasma, and the etching rate of UO_2 is closely proportional to the F atom density.

I. 서론

현재 국내 경수로로부터 대량 배출되어 축적되고 있는 사용 후 핵연료를 중수로에서 다시 활용할 수 있다면 자원의 재활용과 고 준위 방사성 폐기물의 처리라는 두 목적의 달성과 함께 핵연료 주기 기술 자립기반을 닦을 수 있는 획기적인 전기를 마련할 수 있을 것이다. 현재 이러한 목적으로 진행되고 있는 경·중수로 연계 핵연료 주기 기술 개발(DUPIC)의 경우 사용 후 핵연료 봉으로부터 핵연료 물질을 추출한 후 봉 내에 남게 되는 TRU(초우라늄원소)의 잔류율을 0.1%미만으로 줄여야 하는 기술적 문제가 제기되고 있다[1,2]. 종래의 기계적 방법으로는 그 잔류율을 1%이하로 줄일 수 없으므로 2 차적인 처리과정이 필요하다. 그 2 차 처리로는 기존의 재처리 과정에 많이 사용된 PUREX 등 습식 제거 방법이 있을 수 있으나 이 경우 처리과정에서 고준위 방사성 폐기물이 다량 발생해 다시 폐기물의 처리 및 처분 문제가 야기될 수밖에 없고 국내 여건상 어려움이 있다.

이미 반도체 산업에서 고집적 회로의 제작을 위해 개발되어 사용하고 있는 저온 플라즈마를 이용한 건식 식각 방법을 잔류 TRU 의 제거에 활용한다면 습식 제거 방법에서 야기되는 문제를 해소함과 동시에 목표 TRU 제거율을 무난히 달성할 수 있을 것으로 판단된다. 최근 일본 등 일부 원자력 선진국을 중심으로 방사성 폐기물과 핵연료의 처리에 플라즈마 식각 방법이 도입되고 있다. 특히 이 방법은 건식 식각 방법임에도 불구하고 높은 식각율과 뛰어난 반응 조절성으로 원자력 산업에서 응용 가능성이 점차 크게 부각되고 있다.

일반적으로 기체를 전리시키게 되면 매우 반응도가 높은 radical, ion 등의 입자들이 생성된다. 플라즈마 식각 기술의 장점으로는 높은 식각율, 선택적 식각 그리고 식각 반응의 미세조정 등을 들 수 있는데 무엇보다도 습식 공정에서 우려되는 다량의 화학 폐기물 발생의 문제가 없다는 것이특징이다[3]. 이미, 우리는 이전의 논문[4]에서 F_2 기체가 우라늄과의 반응성이 뛰어난 점에 착안하여 반응도가 높은 CF_4 가스에 적당한 비(20%)의 O_2 가스를 주입하여 UO_2 식각에 최적의 플라즈마 공정조건을 도출하였으며, 방전된 CF_4 로부터 dissociation 된 F 원자와 이온결합을 하고 있는 UO_2 의 U 와의 결합으로 UF_6 가 생성하여 식각된다는 화학적 반응 mechanism 을 규명하였다.

따라서 본 연구에서는 이산화우라늄의 식각율을 증가 시키기 위해 기존 결과인 CF_4:O_2의 비가 4:1로 이미 최적화 되어 있는 CF_4+O_2 plasma에 소량의 N_2 기체를 첨가하였을 때, 다양한 플라즈마 변수들의 변화에 따른 이산화우라늄의 식각율의 변화에 대한 연구를 수행하였다. 또한 이러한 플라즈마 반응의 진단을 위해 플라즈마 내의 원자 혹은 분자 등이 여기된 상태에서 기저 상태로 천이 되는 과정에서 방사하는 빛의 양을 정량적으로 측정하는 광학적 진단 방법중의 하나인 OES를 이용하여 우라늄 식각의 지배적인 etchant 인 F 원자의 농도를 측정함으로써 다양한 플라즈마 변수들에 따른 이산화우라늄의 식각율을 최대로 높일 수 있는 최적 공정조건을 도출하고자 하였다.

II. 실험 장치 및 절차

CF_4+O_2 플라즈마에 소량의 N_2 기체를 첨가하였을 때 이산화 우라늄의 최적 식각 조건과 최대 식각 율을 알아보기 위하여, CF_4, O_2에 소량의 N_2 기체를 혼합하여 RF 플라즈마를 발생시킨 후 이 플라즈마와 시료 물질인 이산화우라늄이 계속적인 반응을 유지하도록 반응 실험 장치를 설계 제작하였다(그림 1). 그림 2는 실험장치 반응 용기의 개략도인데 샤워헤드 위쪽으로 혼합 기체가 주입되고 이 샤워헤드와 시편 고정판 사이에 RF power 가 작용해 혼합기체 플라즈마를 발생하게 된다. 시편 고정판 아래에는 열원과 이 온도를 조절하기 위한 thermocouple이 장착되어 있다. 본 장치의 진공 용기 내에 플라즈마 샤워헤드와 시편간의 간격은 약 10cm 가량 상하 조절 가능하며, 압력은 diffusion pump 사용 시 최대 10^{-6}Torr, 시편의 온도는 최고 800℃ 까지 조절이 가능하도록 설계하였다. RF 출력 발생기의 최대 출력은 600W이며 반응 기체인 CF_4 기체와 O_2 기체는 99.999%의 고 순도 기체로 유량은 모두 정밀 유량 조절기에 의해 1sccm 부터 100sccm까지 조절된다. 본 장치의 반응기 내 용적은 16054cm3이다. 본 실험의 시편은 이산화우라늄 pellet을 사용하였고 0.35mm 가량의 얇은 디스크형태로 절단한 후 입도수 600의 연마지로 polishing하여 아세톤을 넣은 초음파 세척기로 세척하고 고진공 상태에서 200℃로 약 20분간 수분 제거를 위해 가열하였다.

이렇게 준비된 시편은 10^{-5} g 까지 측정 가능한 초정밀 electro-micro balance를 이용하여 무게를 측정하고 플라즈마 용기 내에 삽입된다. 용기내의 플라즈마의 순도를 유지하기 위해 기체확산펌프로 1.6×10^{-6} Torr 이하의 고진공하에서 정해진 시편 표면의 온도를 유지하면서 적합한 비의 CF_4와 O_2 혼합 기체를 각각 40sccm과 10sccm을 흘려 기체의 혼합 비율을 4:1로 고정시킨 후, 압력을 대략 0.3 Torr로 유지시켜주었다. 이 상태에서 RF Power를 100 W로 고정시킨 후 소량의 질소기체를 0~6sccm 영역에서 변화 시키면서 플라즈마를 발생시켰다. 이때 광학적 진단 장비인 OES를 이용하여 플라즈마에서 발생하는 가시광선영역의 빛을 optical fiber로 받아들여 파장별로 분석하였다. 특히 반응 기체 중에서 질소의 조성비를 변화 시켜가면서, F 원자의 특성 파장의 peak 인 703.7nm의 세기를 정량적으로 측정하였다. 이러한 광학적 진단을 통하여 얻어진 최적 조건에서 시료에 대해 60 분간 식각 실험을 시행한 후, 시편의 질량 변화를 측정하는 실험을 수행하였다.

III. 결과 및 토의

CF_4+O_2 의 기체 조성비는 4:1, 시편 표면 온도를 300℃, RF power는 100 W 로 고정시키고 N_2 기체의 몰분율을 0, 3, 5, 7, 10 %로 변화 시켜 플라즈마 발생 시 반응용기의 시창으로부터 나오는 가시광선 영역대의 빛의 세기를 측정하였다. 이때, F(703.7nm) 원자의 농도가 최대가 되는 N_2 기체의 최적 몰비를 찾아내었다. 그리고 플라즈마 반응의 식각율은 반응 전후의 질량 차이를 측정하고 이 질량차를 다음의 식을 이용하여 분당 식각 monolayers 수로 환산하여 계산하였다.

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

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 3에는 시편 표면 온도를 290℃, 반응시간은 100 min, RF power 는 100 W 로 고정시키고 N_2 기체는 첨가하지 않았을 때의 결과이다. 여기에서 알 수 있듯이 이산화우라늄의 최대 식각율은 O_2 기체의 비가 20 % 일 때 최대로 나타났다.

그런데 그림 4에서 보는 바와 같이, CF_4+O_2 기체의 조성비를 4:1 로 고정시키고 N_2 기체의 양을 변화 시키면서 RF power가 100 W 일 때, 플라즈마 내에 발생하는 F 의 빛의 세기를 normalize 하여 표시한 결과를 보면 N_2 기체를 5%가량 첨가했을 때 F의 빛의 세기가 가장 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 이러한 결과를 토대로 이산화우라늄 식각 실험을 수행한 결과 동일한 조건에서 최대의 식각율을 보였다. 여기에서 알 수 있듯이 이산화우라늄 식각의 주요 etchant 인 F 원자의 농도가 최대일 때 이산화우라늄의 식각율도 최대가 됨을 확인하였다. 이러한 공정 조건 하에서 이산화우라늄의 식각율은 순수한 CF_4+O_2(4:1) 플라즈마에 비하여, 물론 온도가 10℃정도 높지만 F 원자의 농도와 식각율 모두 약 2 배 가량 증가된다는 사실을 확인하였다.

본 실험을 통하여 CF_4+O_2 플라즈마에 N_2 기체를 첨가했을 때, 이산화우라늄의 최적 식각 공정 조건과 최대 식각율, 그리고 광학적 진단을 통한 원인 분석을 수행하였다. 그림 3 의 결과에서 알 수 있듯이, CF_4+O_2 의 기체의 비를 4:1 로 고정시키고 소량의 N_2 기체를 첨가하여 플라즈마를 발생시킨 후에 OES 를 이용하여 F(703.7nm) 원자의 emission intensity 를 측정하였다. 측정결과 N_2 기체를 5% 가량 첨가했을 때 가장 높은 F atom intensity 를 얻었으며, 그림 4 의 결과에서와 같이, 동일한 조건에서 가장 높은 이산화우라늄의 식각율을 보였다. 이산화우라늄 식각에 결정적인 역할을

하는 F 원자의 밀도와 식각율은 같은 공정 조건하에서 기존의 CF_4+O_2 의 공정에 비해 약 2 배 증가함을 알아내었다. CF_4+O_2 플라즈마에 N_2 기체를 첨가했을 때 보다 높은 식각율을 보인 이유는 N_2 기체들이 이산화우라늄 식각의 주요 etchant 인 F 원자의 수의 증가에 기여한 것으로 보인다.

IV. 결론

본 연구는 핵연료 물질 건식제염 기술 개발의 가장 핵심인 TRU 잔류율을 0.1% 미만으로 낮추는데 그 목적이 있다. 그러므로 이산화우라늄의 경우 식각율을 높이기 위해 기존의 CF_4+O_2 플라즈마 기체에 안정하고 비 독성이며, 비교적 경제적인 N_2 기체를 소량 첨가함으로써 약 2 배정도 제염율을 높이는 결과를 얻어내었다. 따라서 이러한 실험 결과들이 핵연료 물질의 건식 제염 기술의 상용화에 더 한층 기여할 수 있을 것이며, 동시에 좀 더 높은 압력과 고출력의 플라즈마를 이용한다면 핵연료 물질인 이산화우라늄 함유 화합물과 TRU 의 제거율을 짧은 시간내에 보다 효율적으로 99.9% 수준 이상까지 높일 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 불활성 기체에 가까운 N_2 기체의 이러한 경향성으로 보아, CF_4+O_2 플라즈마에 다른 제 3 의 불활성 기체 (Ar 혹은 He)의 특성조사를 통해 추가적인 건식 제염 연구가 필요하다고 사료된다.

참고 문헌

1. W.D. Bond, J.C. Mailen and G.E. Michaels, ORNL/TM (1993), 12104.

2. J.A. Partrige, R.E. Lerch, and G.P. Bosuego,

Decontamination of TRU contaminated Metals, HEDL-TC-1503, Auguest(1979)

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

4. Yong-soo Kim, Jin-young Min, Ki-kwang Bae, and Myung-seung Yang,

Journal of Nuclear Materials, 270 (1999), 253.

그림 1. 플라즈마 식각 장치

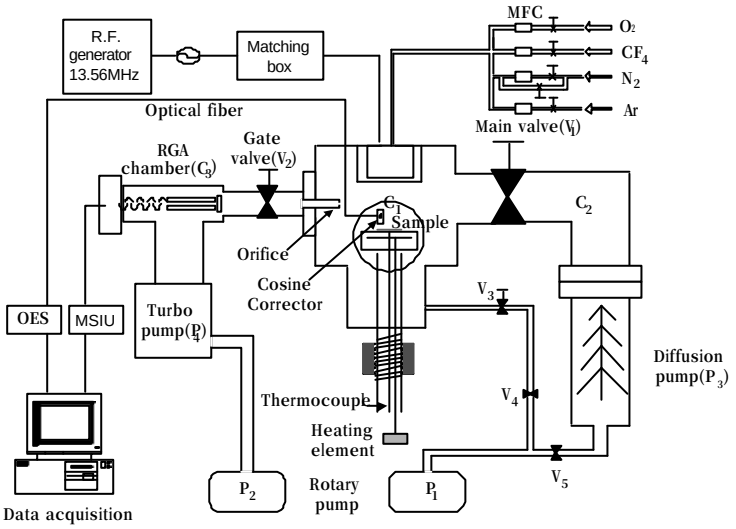

그림 2. 플라즈마 실험장치 개략도

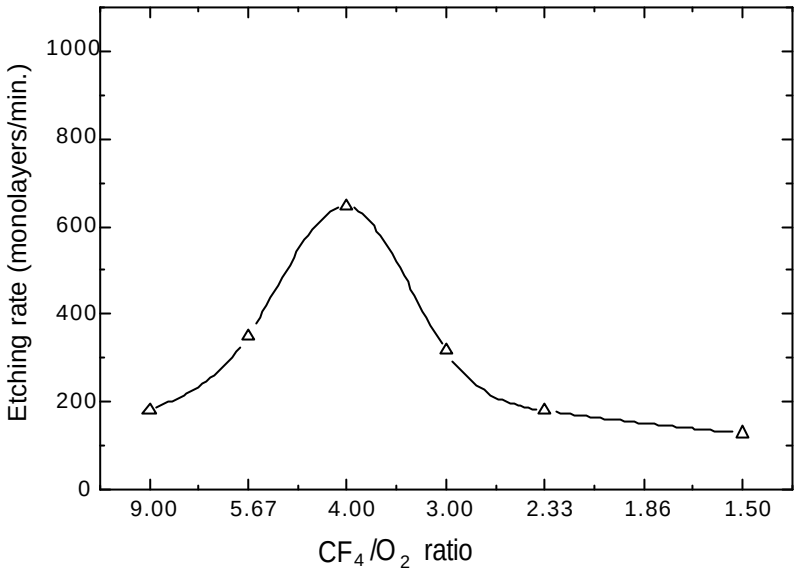

그림 3. CF_4+O_2 Plasma **에서** O_2 mole fraction **에 대한 식각률**
100 W, 290 ℃

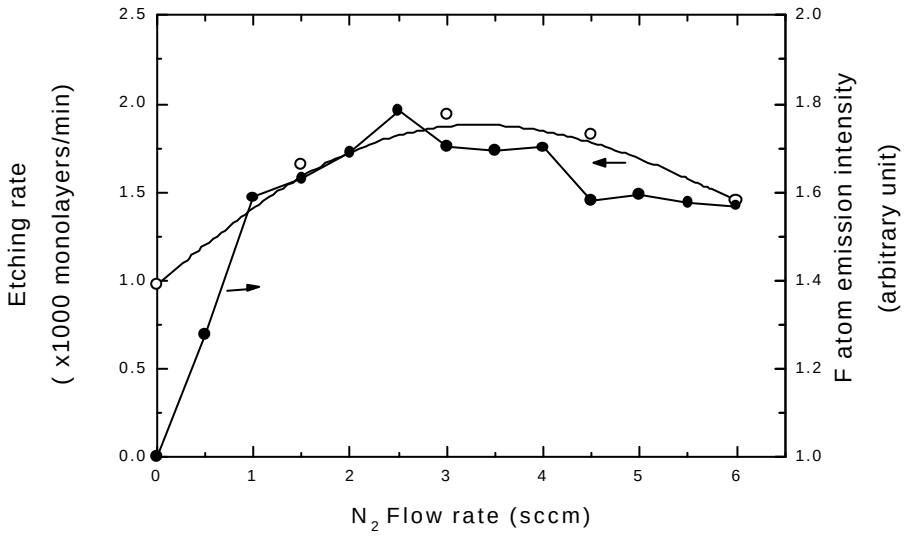

그림 4. N_2 **첨가에 따른 이산화우라늄의 식각률과** F atom Intensity
100 W, 300 ℃