

'99 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

**N₂ 기체를 첨가한 CF₄+O₂ 플라즈마의 광학적 진단과
핵연료 물질 건식제염 기술개발**

**Optical Diagnostics of N₂ Gas Added CF₄+O₂ plasma
for Improvement Decontamination Technique
of Nuclear Fuel Materials**

조 상 훈, 전 상 환, 김 용 수

한양대학교 원자력공학과
서울시 성동구 행당동 17번지

정 종 현, 민 진 영, 오 원 진

한국원자력연구소 (KAERI)
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

광학적 측정장치인 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여, CF₄, O₂ 그리고 N₂ 기체의 혼합비에 따른 RF(Radio Frequency) 플라즈마의 광학적 특성을 진단하고 핵연료 물질인 이산화 우라늄의 플라즈마 건식제염의 최적 공정조건 연구를 수행하였다. 연구에 사용된 플라즈마 기체는 CF₄, O₂ 그리고 소량의 N₂ 혼합기체이며, 금속 우라늄과 이산화 우라늄의 플라즈마 식각 반응에 지배적인 F 원자의 밀도를 이들 기체들의 혼합비에 따라 정량적으로 측정하였다. 또한, RF power 의 변화에 따른 F 원자의 밀도변화를 측정하였으며, 실제 이산화 우라늄의 식각 실험을 통하여 CF₄+O₂ 플라즈마에 소량의 질소기체의 첨가했을 때 식각율을 최대로 높일 수 있는 최적 공정조건을 도출해 내었다. CF₄ 와 O₂ 의 기체 조성비율을 4:1 로 고정시킨 후, 소량의 질소 기체를 첨가하여 플라즈마를 발생시킨 결과, 시편의 표면 온도와 RF Power 에 관계없이 질소기체의 조성비가 전체의 5 % 일 때 가장 높은 F 원자 밀도의 측정이 가능했으며, 실제 식각율도 이에 비례하여 가장 높게 나타났다. OES를 이용하여 F 원자의 측정결과, CF₄+O₂ 에 소량의 N₂ 기체를 첨가시 F 원자 밀도와 식각율 모두 약 2 배 가량 증가함을 확인하였다. 그리고 RF power 의 증가에 따른 이산화 우라늄의 식각율도 거의 선형적으로 비례하

여 증가함을 알아내었으며, 기체압력 0.35 Torr, 온도 300 °C, RF power 150 W에서 최대 2080 monolayers/min.의 에칭율을 보였다.

Abstract

A diagnosis of optical properties of N_2 added CF_4+O_2 plasma under RF power up to 200 W is carried out by using OES (Optical Emission Spectroscopy) for the improvement of nuclear fuel materials decontamination technique. Along with the optical study the enhancement of decontamination rate is investigated by intermittent weight loss measurements. In this study experimental variables are the ratio of N_2 to CF_4 gas 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 nuclear fuel decontamination 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 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, regardless of RF power and temperature, and the etching rate of UO_2 is closely proportional to the F atom density. Under the RF power of 150 W at 300 °C, the etching rate of UO_2 in the optimized $N_2/CF_4/O_2$ plasma reaches up to 2080 monolayers/min.

I. 서론

우리 나라는 세계에서 유일하게 경수로와 중수로를 모두 보유하고 있으므로 현재 경수로로부터 대량 배출되어 축적되고 있는 사용후 핵연료를 중수로에서 다시 활용할 수 있다면 자원의 재활용과 고준위 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 개발의 경우 사용후 핵 연료봉으로부터 핵연료 물질을 추출한 후 봉내에 남게 되는 TRU(초우라늄원소)의 잔류율이 0.1%미만으로 줄여야 하는 기술적 문제가 제기되고 있다⁽¹⁾. 종래의 기계적 방법으로는 그 잔류율을 1%이하로 줄일 수 없으므로 2차적인 처리과정이 필요하다. 그 2차 처리로는 기존의 재처리 과정에 많이 사용된 PUREX등 습식 제거 방법이 있을 수 있으나 이 경우 처리과정에서 고준위 방사성 폐기물이 다량 발생해 다시 폐기물의 처리 및 처분문제가 야기될 수밖에 없고 국내 여건상 어려움이 있다.

본 연구는 이미 반도체 산업에서 고집적 회로의 제작을 위해 개발되어 사용하고 있는 저온 플라즈마를 이용한 건식에칭 방법을 잔류 TRU의 제거에 활용한다면 습식제거 방법에서 야기되는 치명적인 문제를 해결함과 동시에 목표 TRU 제거율을 무난히 달성할 수 있을 것으로 판단된다. 최근 원자력계에서도 일본등 일부 원자력 선진국을 중심으로 방사성 폐기물과 핵연료의 처리에 이 플라즈마 에칭 방법이 도입되고 있다. 특히 이 방법은 건식에칭 방법임에도 불구하고 높은 에칭율과 뛰어난 반응 조절성으로 원자력 산업에서의 응용가능성이 점차 크게 부각되고 있다.

일반적으로 기체를 전리시키게 되면 매우 반응도가 높은 radical, ion 등의 입자들이 생성된다. 플라즈마 에칭기술의 장점으로는 높은 에칭율, 선택적 에칭 그리고 미세조정이 가능하고 무엇보다도 습식 공정시 우려되는 다량의 화학 폐기물의 문제가 없다는 것이다⁽²⁾. 이미, 우리는 이전의 논문⁽³⁾에서 F₂ 기체가 우라늄과의 반응성이 뛰어난 점에 착안하여 반응도가 높은 CF₄ 가스에 적당한 비(20%)의 O₂ 가스를 주입하여 UO₂ 에칭에 최적의 플라즈마 공정조건을 도출하였으며, 방전된 CF₄로부터 dissociation 된 F 원자와 이온결합을 하고 있는 UO₂ 의 U 와의 결합으로 UF₆ 를 생성하여 식각된다는 화학적 반응 mechanism 을 규명하였다.

본 연구에서는, 반응기체의 몰비가 CF₄:O₂=4:1 로 이미 최적화 되어 있는 CF₄+O₂ plasma 에 소량의 N₂ 기체를 첨가하였을 때, 다양한 플라즈마 변수들의 변화에 따른 UO₂ 의 식각율의 변화에 대한 연구를 수행하였다. 또한 플라즈마내의 원자 혹은 분자 등이 여기된 상태에서 기저 상태로 천이 되는 과정에서 방사하는 빛의 양을 정량적으로 측정하는 광학적 진단 방법중의 하나인 OES 를 이용하여 우라늄 식각의 지배적인 etchant 인 F 원자의 농도를 측정함으로써 다양한 플라즈마 변수들에 따른 TRU 식각율을 최대로 높일 수 있는 최적 공정조건을 도출하고자 하였다.

그러므로 본 연구를 통해 원자력계의 여러 분야 즉 방사성 폐기물 및 핵연료 제조 기술 분야에 활용함으로써 핵연료 급속 산화, 동위원소 분리등 유사 연구에 직접 활용할 수 있으리라 기대된다.

II. 실험 장치 및 절차

CF₄+O₂ 플라즈마에 소량의 N₂ 기체를 첨가시 이산화 우라늄의 최적 식각 조건과 최대 식각율을 알아보기 위하여, CF₄, O₂ 에 소량의 N₂ 기체를 혼합하여 RF 플라즈마를 발생시킨 후 이 플라즈마와 시료 물질인 이산화우라늄이 지속적인 반응을 유지하도록 반응 실험 장치를 설계 제작하였다(그림 1). 그림 2 는 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 용기내 플라즈마 샤워헤드와 시편간의 간격은 약 10cm 가량 상하 조절 가능하며, 압력은 diffusion pump 사용 시 최대 10⁻⁶Torr, 시편의 온도는 최고 800°C 까지 조절이 가능하도록 설계하였다. RF 출력 발생기의 최대 출력은 600W이며 반응 기체인 CF₄ 기체와 O₂ 기체는 99.999%의 고순도 기체로 유량은 모두 정밀 유량 조절기에 의해 1sccm부터 100sccm까지 조절된다. 본 장치의 반응기 내 용적은 16054cm³이다. 본 실험의 시편은 이산화 우라늄 pellet을 사용하였고 0.35mm 가량의 얇은 disk형태로 절단된 후 grit # 600의 sand paper로 polishing하여 아세톤을 넣은 초음파 세척기로 세척하고 200°C에서 약 200분간 수분 제거를 위해 baking하였다.

이렇게 준비된 시편은 10⁻⁶g 까지 측정 가능한 초정밀 electro-micro balance를 이용하여 무게를 측정하고 플라즈마 용기내에 삽입된다. 용기내의 플라즈마의 순도를 유지하기 위해 diffusion pump로 6×10⁻⁶Torr 이하의 고 진공하에서 정해진 시편 표면의 온도를 유지하면서 적합한 비의 CF₄ 와 O₂ 혼합 기체를 각각 40sccm과 10sccm을 흘려 기체의 혼합 비율을 4:1 로 고정시킨 후, 압력을 대략 0.3Torr으로 유지시켜주었다. 이 상태에서 0.5-5sccm 의 소량의 질소기체를 첨가하여 RF Power를 50-200 W 까지 변화시켜 가며 플라즈마를 발생시킨 후, 광량측정(actinometry)기체로 Ar 기체를 2% 정도를 주입하여 광학적 진단장비인 OES를 이용하여 플라즈마에서 발생하는

가시광선영역의 빛을 optical fiber 로 받아들여 파장별로 분석하였다. 특히 반응기체들의 조성비, RF power 등의 다양한 변수들을 변화시켜감에 따라, F 원자와 Ar 원자의 특성 peak 인 703.7nm 와 750.4 nm의 빛의 세기를 측정하여 그 상대적인 비를 계산하여 F 원자의 농도를 정량적으로 측정하였다. 이러한 광학적 진단을 통하여 얻어진 최적 조건에서 시료를 60 분간 식각 실험을 시행한 후, 시편의 질량 변화를 측정하여 실험을 수행하였다.

III. 결과 및 토의

CF₄+O₂ 의 기체 조성비는 4:1, 시편 표면 온도를 300°C, RF power는 100W로 고정시키고 N₂ 기체의 몰분율을 0, 3, 5, 7, 10 % 로 변화 시켜 가면서 플라즈마 발생시 반응용기의 view port 로 부터 나오는 가시광선 영역대의 빛의 세기를 측정하였다. 특히, F(703.7nm) 원자와 Ar(750.4nm) 원자의 세기의 상대적인 비율을 계산하여 F 원자의 농도를 측정 한 뒤, F 원자의 농도가 최대가 되는 N₂ 기체의 최적 몰비를 찾아내었다. 그리고 이 조건에서 시편 표면 온도는 300°C로 계속 고정해 두고 RF power 를 50W-200W 까지 변화시켜 가면서 F원자의 농도를 측정하였다. 그리고 플라즈마 반응 예칭율은 플라즈마 반응 전후의 질량 차이를 측정하고 이 질량차를 다음의 식을 이용하여 분당 예칭 monolayers수로 환산하여 계산하였다.

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

x = 반응전후의 질량 차(g), A = 시편의 반응 총면적(cm²), t = 플라즈마 반응 시간(min),

N_a = 6.022045 × 10²³ (/mol), ρ = 10.96(g/cm³), M = 270.03(g/mol)

그림 3 에서 보는바와 같이, CF₄+O₂ 기체의 조성비를 4:1 로 고정시키고 N₂ 기체의 양을 변화시켜가면서 RF power 가 100 W 일 때, 플라즈마 내에 발생하는 F, O, CO 의 빛의 세기를 광량측정 기체인 Ar(750.4nm) peak 의 세기로 normalize 하여 표시하였다. N₂ 기체를 5%가량 첨가시에 F 와 CO 의 빛의 세기가 가장 높게 나타남을 알 수 있었으며, 이산화 우라늄 식각의 주된 etchant 인 F 원자의 농도와 이산화 우라늄의 식각율도 최대가 됨을 확인하였다. 이러한 공정조건하에서 UO₂ 의 식각율은 순수한 CF₄+O₂(4:1) 플라즈마에 비하여 F 원자의 농도와 식각율 모두 2 배 이상 증가되었음을 알아내었다. 또한, RF power 를 50W, 100W, 150W 로 변화 시키면서 실험을 수행하였는데 전반적으로 power가 높을수록 F 원자의 농도와 예칭율이 모두 증가하는 결과를 얻었다(그림 4).

본 실험을 통하여 CF₄+O₂ 플라즈마에 N₂ 기체를 첨가했을 때, UO₂ 의 최적 식각 공정 조건과 최대 식각율, 그리고 광학적 진단을 통한 원인 분석을 수행하였다. 그림 3 의 결과에서 알 수 있듯이, CF₄+O₂ 의 기체의 비를 4:1 로 고정시키고 소량의 N₂ 기체를 첨가하여 플라즈마를 발생시킨 후에 OES를 이용하여 F(703.7nm) 원자의 emission intensity를 측정하였다. 측정결과 N₂ 기체를 5% 가량 첨가시에 가장 높은 F atom intensity를 얻었으며, 그림 4 의 결과에서와 같이, 이 조건에서 가장 높은 UO₂ 의 식각율을 보였다. UO₂ 식각에 결정적인 역할을 하는 F 원자의 밀도와 식각율은 같은 공정 조건하에서 기존의 CF₄+O₂ 의 그것에 비해 모두 2 배 이상 증가함을 알아내었다. CF₄+O₂ 플라즈마에 N₂ 기체를 첨가했을 때 보다 높은 식각율을 보인 이유는 N₂ 기체들이

CF₄의 결합을 보다 잘 끊어내어 F 원자의 수의 증가에 기여한 것으로 보인다. 그리고 N₂ 기체로 인하여 끊어진 C가 O₂ 기체가 전리되어 생긴 O 원자와 반응하여 보다 많은 CO 기체의 생성에 영향을 준 것으로 보인다. 그림 3의 CO(483.6nm) peak가 F(703.7nm) peak와 같은 경향성을 보이는 점이 이러한 우리의 결론을 더 한층 확고히 해주고 있다. 또한 RF power의 변화에 따른 식각율을 측정할 결과, power의 증가에 따라 F 원자의 밀도와 식각율이 모두 증가하는 경향성을 확인하였다. 그리고 기체의 압력이 0.35 Torr, 온도 300 °C, RF power 150 W에서 최대 2080 monolayers/min.의 에칭율을 보였다.

IV. 결론

본 연구는 핵연료 물질 건식제염 기술 개발의 가장 핵심과제인 제염율을 높이는 데 그 목적이 있다. 그러므로 기존의 CF₄+O₂ 플라즈마 기체에 안정하며 비 독성 기체이며, 비교적 경제적인 N₂ 기체를 소량 첨가함으로써, 2 배에서 공정조건에 따라 최대 3 배까지 건식제염 효과를 한층 높이는 결과를 얻어내었다. 또한, 불활성 기체에 가까운 N₂ 기체의 이러한 경향성으로 보아, CF₄+O₂ 플라즈마에 다른 제3의 불활성 기체 (Ar 혹은 He)의 특성조사를 통해 더 나은 건식 제염의 가능성을 보였다. 그러므로 이러한 실험결과들이 핵연료 물질의 건식 제염 기술의 상용화에 더 한층 기여함과 동시에 좀 더 높은 압력과 고출력의 플라즈마를 이용한다면 핵연료 물질인 이산화 우라늄 함유 화합물과 TRU의 제거율을 짧은 시간내에 보다 효율적으로 99.9% 이상 높일 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

1. W.D. Bond, J.C. Mailen and G.E. Michaels, ORNL/TM (1993), 12104.
2. J.W. Coburn, IEEE Trans. on Plasma Science, 19 (1991), 1048.
3. Yong-soo Kim, Jin-young Min, Ki-kwang Bae, and Myung-seung Yang, Journal of Nuclear Materials, 270 (1999), 253.
4. J. W. Coburn and M. Chen, J. Applied Phys. 51(6) (1980), 3134.

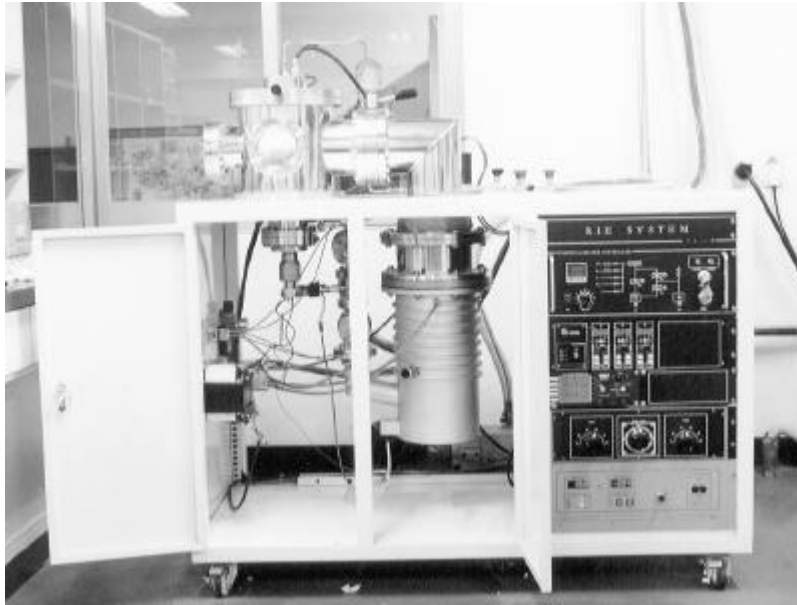


그림 1. 플라즈마 에칭 장치

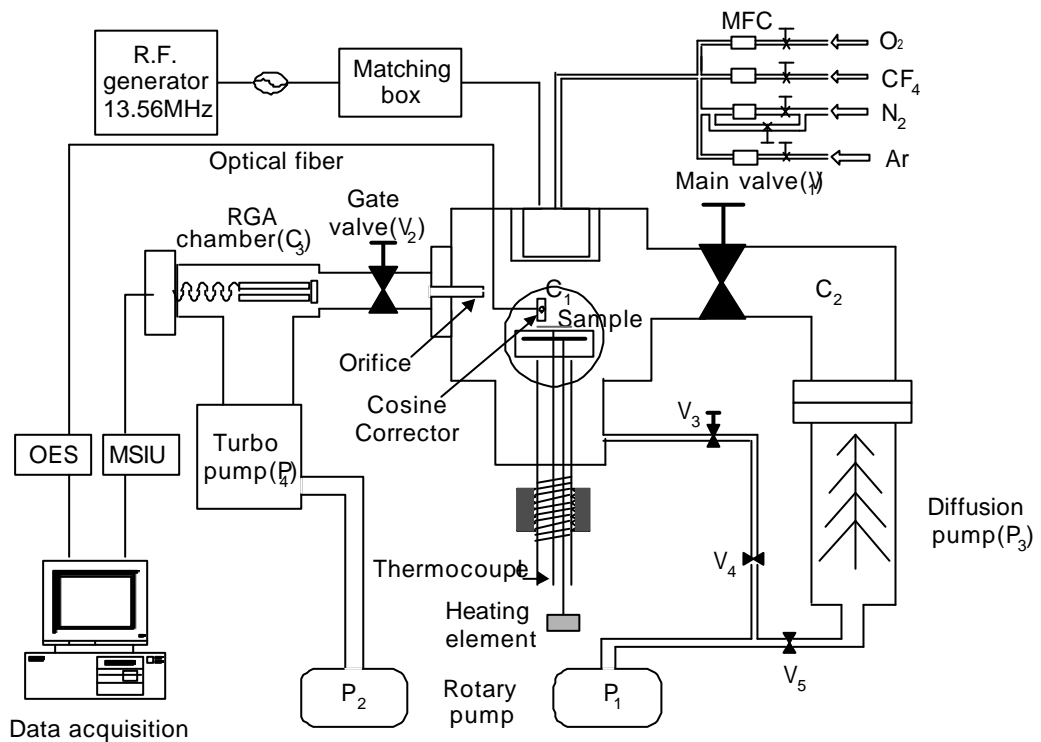


그림 2. 플라즈마 실험장치 개략도

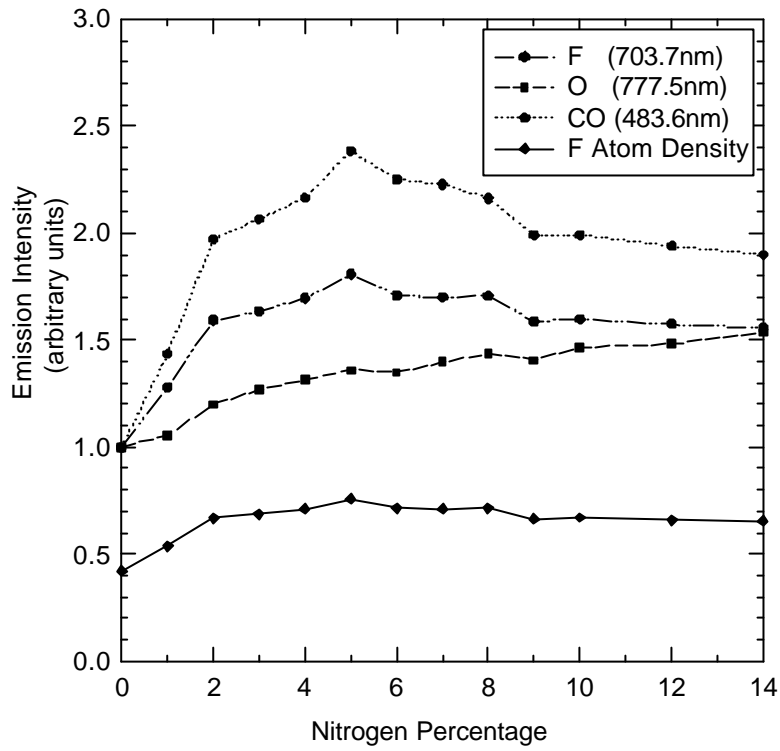


그림 3. N₂ 기체 첨가에 따른 F, O, CO 의 emission intensity와 F 원자의 밀도

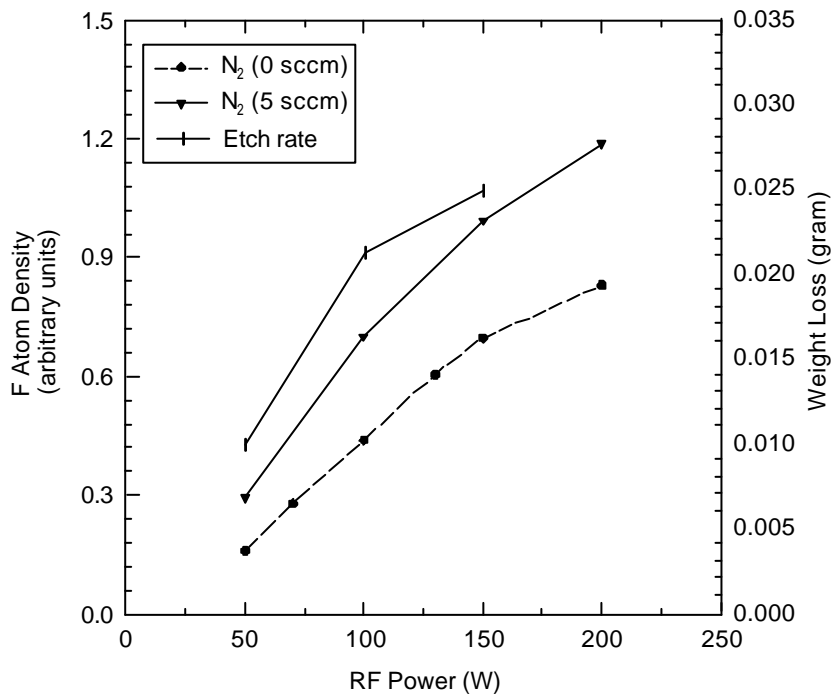


그림 4. RF power 에 따른 F 원자의 밀도변화와 식각율