'97 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

핵연료물질의 플라즈마 에칭 연구

민 진영, 김 용수, 이 동욱, 양 용식
한양대학교

양 명승, 배 기광, 이 재설, 박 현수
한국원자력연구소

요 약

핵연료 물질인 금속 우라늄과 이산화 우라늄의 플라즈마 기체에 의한 에칭 연구가 수행되었다. 연구에 사용된 플라즈마 기체는 CF_4와 O_2의 혼합기체이며 CF_4/O_2의 혼합비, 시편 표면의 온도, R·F power, 그리고 압력에 따른 에칭율을 측정하였다. U-metal의 경우는 R·F power를 50W로 고정하고 아주 낮은 O_2의 성분비와 반응시간에 따른 에칭 정도를 질량결손으로 계산하였다.

UO_2의 에칭에 있어서는 CF_4/O_2의 비가 4:1에서 가장 높은 에칭율을 보였으며 그 에칭율은 최대 1000 monolayers/min 이었으며 U-metal의 경우 그 에칭율은 UO_2와 비교하여 10배 가량 낮은 것으로 나타났다.

1. 서론

본 연구에서는 건식에칭 방법임에도 불구하고 높은 에칭율과 뛰어난 반응 조절성을 가져 이미 반도체 산업에서 고집적 회로의 제작을 위해 개발되어 사용하고 있는 저온 플라즈마와 핵연료 물질의 반응 연구를 수행하였다.

연구에 사용된 시료 핵연료 물질은 금속 우라늄과 이산화 우라늄이며 사용된 플라즈마 가스는 CF_4 와 O_2의 혼합기체이다. 일반적으로 가스를 전리 시키게 되면 매우 반응도가 높은 radical, ion등의 입자들이 생성된다. 본 연구는 F_2 기체가 우라늄과의 반응성이 뛰어난 점에 착안하여 반응도가 높은 CF_4 가스에 적당한 비율의 O_2 가스를 사용하여 금속 우라늄과 이산화 우라늄 에칭에 가장

적당한 플라즈마를 생성한다. 이때 O_2는 우라늄과의 반응 후 잔류하게 되는 탄소의 제거를 위해 주입되었다.

UO_2의 불화 반응은 핵연료 우라늄 제조에 있어서 기체 확산 공정의 중요한 과정 중 하나이며 또한 사용 후 핵연료의 재처리에 있어서도 중요한 공정 중의 하나이다. UO_2/F_2의 반응은 현재까지도 다양한 응용에 이용하기 위하여 많은 연구가 있어 왔다. Iwasaki 와 Vandenbussche에 의해 낮은 온도(500~800°K)에서 비교적 높은 압력(~1atm)의 F_2 분위기에서 질량 결손을 측정하는 기초 반응 연구를 수행하였다. D.R. Olander는 Molecular beam을 이용하여 이 기구를 규명하는 연구를 수행한 예가 있다. 또한 J.C. Martz에 의해 CF_4/O_2 플라즈마를 이용해 Pu와 PuO_2를 에칭 하는 연구를 수행하였다. 상온에서 R.F. power를 50W로 하고 $CF_4/10\%O_2$의 분위기에서 0.1~0.6Torr으로 압력을 조절하여 Pu와 PuO_2를 에칭 속도를 비교, 연구하였다.

본 연구에서는 핵연료 물질 건식 처리를 위한 최적 CF_4와 O_2 기체의 조성비를 찾아내고 그 에칭율을 확보하고 시편 표면의 온도, 쳄버내의 압력 등을 변화시켜 주면서 실험을 수행하였고, 우라늄과의 직접적인 반응 기구의 규명을 위해 U-metal을 이용한 실험도 수행하였다.

2. 실험

CF_4/O_2 혼합기체 플라즈마에 의한 UO_2, U-metal 에칭 실험 장비의 개요는 Ref. 8에 잘 기술되어 있다.

본 실험의 시편은 UO_2 와 depleted Uranium metal 을 사용하였다. 시편의 준비는 0.35mm 가량의 얇은 disk 형태로 cutting 한 후 grit # 600 의 sandpaper 로 polishing 하여 acetone 을 넣은 초음파 세척기로 세척하고 UO_2의 경우는 200°C 에서 약 10 분간 수분 제거를 위한 backing 을 해주었다.

이렇게 준비된 시편은 electro-micro balance 를 이용하여 무게를 측정하고 플라즈마 chamber 내에 삽입한다. Chamber 내의 불순물 제거를 위해 diffusion pump 로 6×10^{-6} Torr 이하로 진공을 시켜준 후 실험하고자 하는 시편 표면의 온도를 유지하면서 적합한 비의 CF_4/O_2 혼합 가스를 전체 50sccm 의 flow rate 로 흘려가면서 chamber 내의 압력을 대략 0.30 Torr 으로 유지시켜준 상태에서 R.F Power 를 주입한다.

U-metal 에 대한 실험은 U-metal의 경우 flammable 온도가 약 150°C 이므로 실험을 100°C 이하에서 수행하고 O_2의 mole fraction 도 0.03이하로 제한되었다.

3. 실험 결과 및 논의

UO_2의 에칭 실험은 우선 시편 표면 온도를 200°C, R.F. power는 50W로 고정해 두고 O_2 의 mole fraction을 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40의 형식으로 변화 시켜주면서 각각 실험을 100분씩 수행하였다. 그리고 시편 표면 온도는 200°C로 계속 고정해 두고 R.F. power를 100W, 150W인 경우에도 O_2 의 mole fraction을 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40의 형식으로 변화 시켜주면서 각각 실험을 수행하였다. 다음으로는 시편 표면 온도를 300°C로 올려 위와 같은 방법으로 CF_4/O_2 기체의 비를 변화시켜 주면서 R.F. power를 50W 100W. 150W인 경우에 대해서 각각 실험을 수행하였다.

반응 에칭률은 플라즈마 반응 전후의 질량 차이를 측정하고 이 질량 차를 다음의 식을 이용하여 분당 에칭 monolayer수로 환산하였다.

$$\text{Molecular layer etching rate} = \frac{(N_a/M)}{(N_a\rho/M)^{2/3}}\frac{w}{At} \quad \text{(monolayers/min)}$$

반응 전후의 질량 차 = W(g)
시편의 반응 총면적 = A(cm^2)
플라즈마 반응 시간 = t(min)
Na = 6.022045 x 10^{23} (/mol)
ρ = 10.96(g/cm^3)
M = 270.03(g/mol)

CF_4/O_2 기체의 조성비를 변화시켜가면서 수행한 실험 결과 fig.1,2,3에서 보는 바와 같이 R.F. power와 시편 표면의 온도에 관계없이 0.2 O_2의mole fraction부근에서 가장 에칭율이 높다는 것을 알 수 있고 이때 에칭율은 최대 1000 monolayers/min까지 나타났다. 이는 UO_2와 반응 후 남게 되는 UO_2의 oxygen원자가 전리된 CF_4의 carbon원자와 결합을 함으로서 주입되는 O_2의 역할이 줄어드는 것으로 보인다. 그리고 0.1 O_2의mole fraction부근에서는 시편 표면의 온도가 200°C일 때만 R.F. power에 큰 영향을 받지 않지만 시편 표면의 온도가

300°C, 400°C일 때는 R.F. power에 크게 좌우됨을 알 수 있다. R.F. power가 높을수록 에칭율은 크게 나타났지만 50W에서는 O_2의 mole fraction에 관계없이 거의 일정하게 낮은 에칭율을 나타냈다.

U-metal의 에칭 실험은 O_2의 mole fraction이 0, 0.01, 0.02, 0.03 일 때 각각 수행하였다. 그리고 O_2의 mole fraction이 0.03 일 때 에칭 시간에 따른 질량결손을 시간에 따라 측정하였다. 그 결과는 fig.4,5에 주어지는데 O_2의 mole fraction이 높아짐에 따라 거의 linear하게 질량결손이 증가함을 알 수 있다. 그리고 에칭 시간에 따라서는 시간이 지남에 따라 거의 saturation 되는 경향을 보여준다. 이때의 에칭 정도는 UO_2와 비교하여 10배 가량 낮은 것으로 나타났다. U-metal의 에칭 실험 결과 O_2의 mole fraction이 증가함에 따라 에칭 정도도 증가하지만 어느 정도의 시간이 지나면 더 이상 에칭 되지 않고 시편 표면에 막이 형성되는데 이 막이 에칭을 방해하는 역할을 하고 이 막은 carbon 막으로 추정된다. O_2 의 mole fraction이 0.03 이상 주입되면 oxygen은 U-metal과 반응을 하여 UO_2를 형성하고 carbon과는 거의 반응을 못하고 carbon은 계속 시편 표면에 축적되어 carbon막을 형성한다.

O_2 의 mole fraction을 50sccm흘려주었을 때의 압력은 0.30Torr이고 R.F. power를 100W로 올려 플라즈마 상태로 가스가 전리됐을 때의 압력은 0.33Torr으로 0.03Torr가량의 압력이 상승하고, R.F. power를 150W로 올렸을 때의 압력은 0.34Torr으로 0.04Torr가량의 압력이 올라감을 알 수 있었다. 이는 R.F. power가 상대적으로 높을수록 전리되는 입자의 수가 많아졌기 때문임으로 보인다.

4. 결론

UO_2와 CF_4/O_2 혼합 기체 플라즈마와의 반응에서는 O_2의 mole fraction이 0.2에서 최대로 높은 에칭율을 보였고 최대 1000 monolayers/min까지 나타났고 U-metal의 에칭 실험 결과 O_2의 mole fraction이 높아짐에 따라 거의 linear하게 질량결손이 증가함을 알 수 있다. 그리고 에칭 시간에 따라서는 시간이 지남에 따라 거의 saturation 되는 경향을 나타낸다.

결론적으로 UO_2의 에칭은 O_2의 mole fraction이 0.2에서 최대로 높은 에칭율을 나타내고, U-metal과 비교하면 10배 이상 에칭 되는 것으로 보여진다. 앞으로는 잔류기체분석기 등을 이용하여 CF_4/O_2 혼합기체 플라즈마와 UO_2의

반응에 따른 kinetic 기구의 명확한 규명이 추후 과제로 남는다.

참고 문헌

[1] M.Iwasaki, J.Nucl.Mater., 25, 216(1968)

[2] G.Vandenbussche, CEA-R 2859(1966)

[3] A.L. Mechiels, and D.R.Olender, High Temp. Sci., 9, 3(1977)

[4] J.C. Martz, and D.W.Hess, Plasma Chemical Processing, LANL Anuel Review

[5] I.C. Plumb, and K.R. Ryan, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 6, 205(1986)

[6] I.C. Plumb, and K.R. Ryan, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 4, 271(1984)

[7] J.C. Martz, D.W.Hess, and W.E. Anderson, LA-UR-88-2751

[8] J.Y. Min. Proceding of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting, vol.2, P.506(1996).

[9] J.W. Coburn and H.F. Winters, J. Appl. phys. 50, 3189(1979)

[10] J.W. Coburn, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2, 1(1982)

[11] J.W. Coburn and H.F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. 16, 391(1979)

[12] C.J. Mogab, A.C. Adams, and D.L. Flamm, J. Appl. phys. 49, 3796(1979)

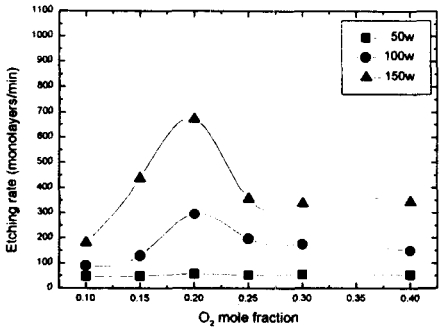

Figure 1. UO_2 Etching rate v.s. O_2 mole fraction at 200°C

(flow rate : 50sccm, reaction time : 100min.)

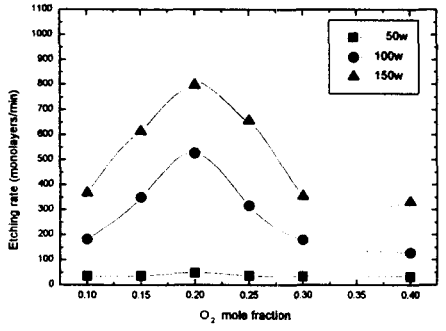

Figure 2. UO_2 Etching rate v.s. O_2 mole fraction at 300°C

(flow rate : 50sccm, reaction time : 100min.)

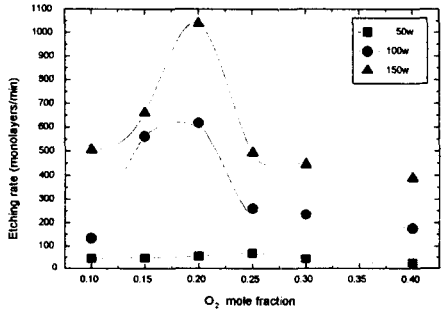

Figure 3. UO_2 Etching rate v.s. O_2 mole fraction at 400°C

(flow rate : 50sccm, reaction time : 100min.)

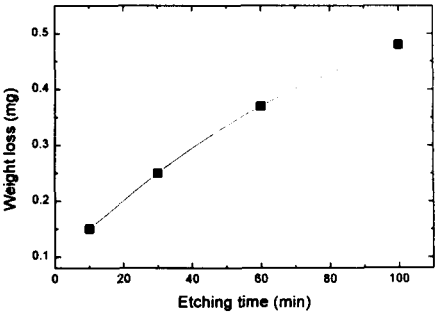

Figure 4. U-metal Weight loss v.s. reaction time at 3%O_2

(flow rate : 50sccm.)

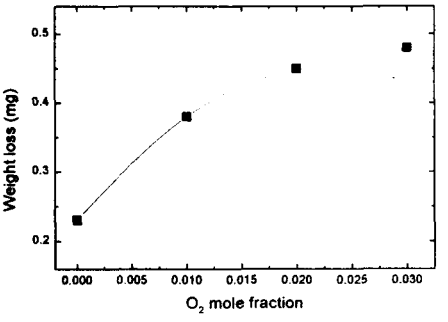

Figure 5. U-metal Weight loss v.s. O_2 mole fraction

(flow rate : 50sccm. reaction time : 100min.)