

## 반응성 플라즈마를 이용한 금속코발트의 표면 식각 반응 연구

전상환, 박동민, 진동식, 김용수, 원휘준\*, 문제권\*, 정종현\*

한양대학교, 서울시 성동구 행당동 17번지

\*한국원자력연구원, 대전시 유성구 덕진동 150번지

shjeon@hanyang.ac.kr

### 1. 서론

방사성 금속 표면의 표면 제염 공정으로 특히 표면 고착성 오염에 적용성이 뛰어난 것으로 알려져 있는 플라즈마 제염 기술의 제염 효율을 증진시키기 위한 실험을 수행하였다. 원자력 시설에서 발생하는 배관과 밸브 기기 등의 금속 폐기물의 주요 오염 핵종은 부식생성물인 코발트로  $^{60}\text{Co}$  핵종은 반감기가 5.27년으로 길고 1.17 MeV 및 1.33 MeV의 고에너지  $\gamma$ -ray를 방출한다. 따라서 플라즈마 제염 기술을 개발하기 위하여 여러 연구자들이 다양한 플라즈마 출력과 이온보조식각 등의 기법을 도입하여 코발트 금속 혹은 금속표면의 코발트 산화막의 제염 연구를 수행하여 왔다. 이 연구에서는 실용화를 위한 연구가 진행되고 있는 플라즈마 제염 기술의 보다 높은 제염율 달성을 위하여 기존 연구에서 사용되었던  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  기체와 함께  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ,  $\text{NF}_3$  등의 기체 플라즈마를 이용하여 대표적인 오염 핵종인 코발트의 표면 식각율 측정 실험을 수행하였다. 종래의 플라즈마 제염 연구에서는 주로 기체 혼합비를 조절하고와 이온보조식각반응을 이용하여 반응율을 높이고자 하였으나 이 연구에서는 사용기체를 달리하여 반응율을 획기적으로 증가시켰다. 또한 표면 식각 반응에서 발생하는 반응 생성물의 성분을 분석하여 플라즈마와 코발트의 반응기구를 분석하고자 하였다.

### 2. 실험 및 결과

저진공 플라즈마 반응 장치를 이용하여  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ ,  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ ,  $\text{NF}_3$  기체의 r.f 플라즈마를 발생시키고 350°C에서 420°C까지 일정한 시편 온도에서 지름 10 mm 두께 1 mm 금속 코발트 디스크의 반응율을 반응 전후 중량으로 측정하였다. 이때  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  및  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  기체의 유량은 40 sccm:10 sccm을 유지하였고  $\text{NF}_3$ 는 두 기체의 총유량과 동일한 50 sccm을 유지하였으며 r.f.출력은 220 W로 고정하였다. 또한 동일한 조건에서 코발트 분말 시료를 이용하여 플라즈마 반응 시킨 후 반응생성물을 콜드트랩에 흡착시켜 구성 성분을 AES 분석하였다.

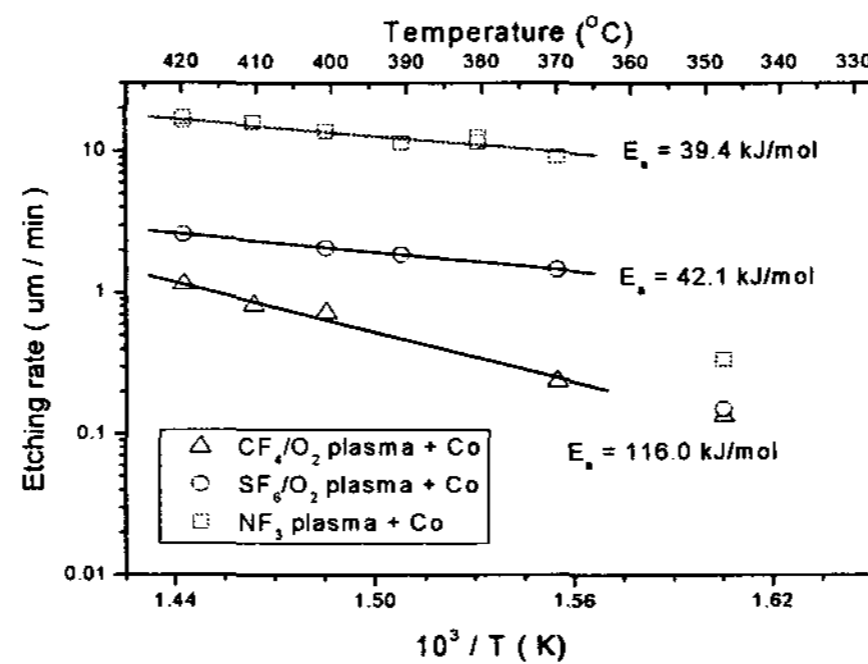


Fig. 1 Co etching rate vs. various substrate temperatures in  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ ,  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ , and  $\text{NF}_3$  Plasma.

Fig. 1은 반응 전후 무게감소를 두께 단위로 환산한 식각률 결과이다. 각각의 기체조건에서 모두 350°C부터 반응이 일어나기 시작하여 가장 활발한 반응이 일어나고 있는 420°C에서의 반응율은  $\text{NF}_3$  기체에서 17.12  $\mu\text{m}/\text{min}$ .,  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ 와  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  기체에서 각각 2.56  $\mu\text{m}/\text{min}$ .과 1.14  $\mu\text{m}/\text{min}$ .이다.

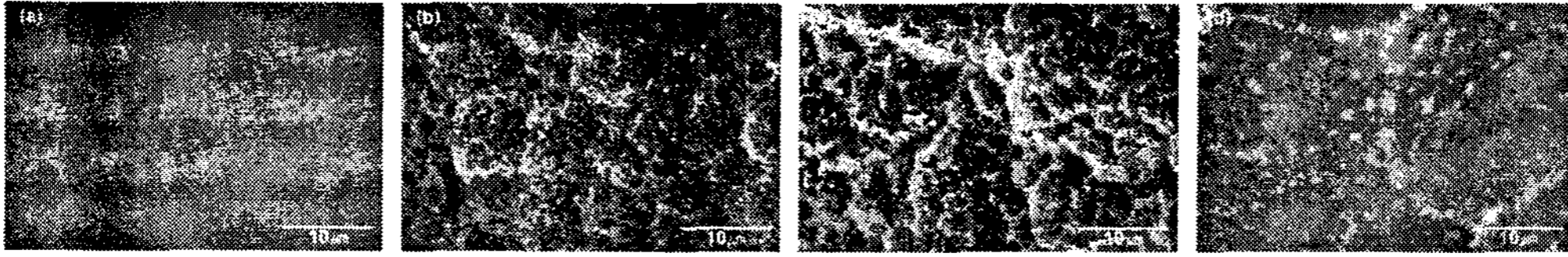


Fig. 2 SEM micrographs of surface morphology changes after surface reaction at 420°C.  
 (a) intact (b) 80%CF<sub>4</sub>/20%O<sub>2</sub> (c) 80%SF<sub>6</sub>/20%O<sub>2</sub> (d) 100%NF<sub>3</sub>

Fig. 2는 반응면의 미세구조이다. CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>에서는 코발트 표면에서 결합이 약한 부분을 중심으로 반응이 일어났으며 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>에서는 이러한 현상이 심화되었다. NF<sub>3</sub>에서는 시편의 표면 전체로 확대되어 가장 활발한 반응의 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

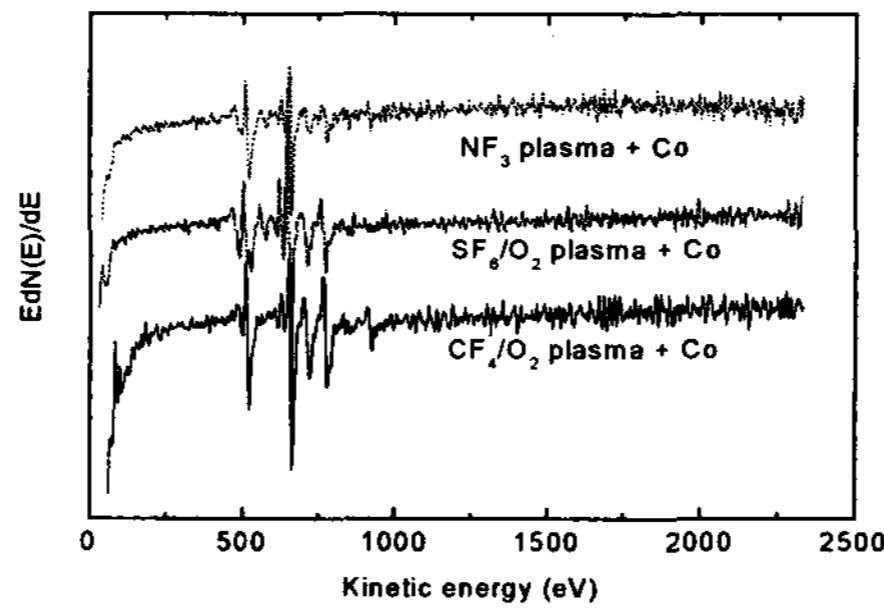


Fig. 3 Differentiated AES spectrum of reaction products of Co in reactive plasmas.

Fig. 3은 콜드트랩에 흡착된 반응 생성물의 AES분석 결과이다. 모든 기체 플라즈마 조건에서 동일하게 510 eV의 산소, 613, 632, 659 eV의 불소와 658, 718, 777 eV의 코발트가 검출되었다. NF<sub>3</sub> 기체 조건에서도 산소가 검출되고 있는 것은 식각 반응 후 반응 용기 외부에서 산소가 시료와 반응한 결과로 금속 코발트의 플라즈마 반응 기구는 불화 반응으로 사료된다.

### 3. 결론

본 연구 결과에서 코발트가 CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub> 반응성 플라즈마와 식각 반응을 할 때 NF<sub>3</sub>의 효율이 가장 우수한 것으로 밝혀졌다. 420°C 조건에서 NF<sub>3</sub>의 반응율이 17.12 μm/min.으로 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>의 2.56 μm/min.에 비해 약 7배 그리고 CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>의 1.14 μm/min. 보다 15배 높은 결과이다. 불소 원자의 농도가 높은 조건에서 반응율이 높아진 것으로 반응기구가 코발트의 불화반응이라는 결과를 다시 한번 뒷받침하고 있다. 반응성 플라즈마 기체에 대한 코발트의 식각 반응의 활성화 에너지를 도출한 결과는 CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 및 NF<sub>3</sub> 기체에서 각각 116.0 kJ/mol, 42.1 kJ/mol, 39.4 kJ/mol의 결과를 얻었다. 일반적인 플라즈마 식각 조건 보다 상당히 고온인 420 °C에서도 CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 기체의 코발트 식각 반응율은 약 1 μm/min.에 불과했으므로 금속코발트의 반응성 플라즈마와 식각반응에 대한 활성화 에너지는 상대적으로 원활한 반응이 일어났던 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>와 NF<sub>3</sub> 결과에서 도출된 39~42 kJ/mol이라 할 수 있다. 반응 생성물의 AES 성분 분석 결과 그 구성 원소는 산소와 불소 그리고 코발트임이 밝혀졌다. 이 결과로부터 식각 반응은 기본적으로 불화반응이라 할 수 있다. 코발트는 불소와 반응하여 CoF<sub>2</sub>와 CoF<sub>3</sub>를 형성하는데 CoF<sub>2</sub>의 녹는점은 1127°C이며 CoF<sub>3</sub>는 927로 매우 높아서 일반적인 환경에서 불소원자와 반응을 시킨다 하더라도 식각 반응이 일어나기는 어려운 물성을 지니고 있다. 하지만 불안정한 상태로 존재하는 플라즈마의 촉매 반응과 낮은 압력의 공정조건이 반응용기 내에서 플라즈마와 금속코발트의 식각 반응을 가능하게 한 것으로 사료된다. 이 연구를 통해서 플라즈마 제염 공정의 반응율이 월등히 향상된 조건을 찾아냈으며 그 반응기구는 기본적으로 불화반응이라는 사실이 밝혀졌다. 보다 명확한 반응기구를 찾아내기 위한 연구가 진행 중이다.