

RF 플라즈마를 이용한 금속 코발트와 몰리브데늄의 표면 식각 연구

서용대, 김용수, 정종현*, 오원진*

한양대학교 원자력공학과, *한국원자력연구소

A Study on Surface Etching of Metallic Co and Mo in R.F. Plasma

Y. D. Seo, Y. S. Kim, C. H. Jung*, W. Z. Oh*

Department of Nuclear Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-Dong,
Sungdong-Ku, Seoul 133-791, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 7, Taejon 305-606, Korea

Abstract

Recently plasma etching research has been focused on the metal surfaces in the nuclear industry. In this study, surface etching reaction of metallic Co and Mo, principal contaminants in the spent nuclear components, in CF_4/O_2 gas plasma has been experimentally investigated to look into the applicability and the effectiveness of the technique for the surface decontamination. Experimental variables are CF_4/O_2 ratio and substrate temperature between 290°C and 380°C. Experimental results show that the optimum gas composition is 80% CF_4 - 20% O_2 and the metallic Co and Mo are etched out well enough in the temperatures range. Cobalt starts to be etched above 350°C and the etching rate increases with increasing substrate temperature. Maximum rate achieved at 380°C under 220 W r.f. plasma power is 0.06 $\mu m/min$. On the other hand, the metallic Mo is etched easily even at low temperature and the reaction rate drastically increases as the substrate temperature goes up. Highest rate obtained under the same conditions is 1.9 $\mu m/min$. OES (Optical Emission Spectroscopy) analysis reveals that the intensities of F atom and CO molecule reach maximum at the optimum gas composition, which demonstrates that the principal reaction mechanism is fluorination and/or carbonyl reaction. It is confirmed, therefore, that dry processing technique using reactive plasma is quite feasible and applicable for the decontamination of surface-contaminated parts or equipments.

1. 서 론

초고집적 회로 개발 요구에 따라 최근 반도체분야에서는 플라즈마를 이용한 Ta과 Mo 같은 금속

전도 물질의 식각 연구가 활발히 수행되고 있다.¹⁻⁴⁾

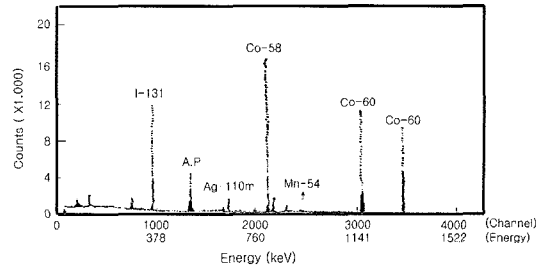
한편 원자력 분야에서도 제염 설비도 줄이고 2차 폐기물의 양도 획기적으로 줄이면서도 기존의 습식처리⁵⁾에서와 같은 제염 효과를 얻을 수 있는

건식 제염 방법의 필요성에 따라 플라즈마를 이용한 금속 재료의 표면 처리가 관심의 대상으로 떠오르고 있다.

원자로 운전 중에 원자로 1차 계통의 배관·기기류 등 주요 기기 부품들은 Co, Fe, Ni, Cr 등과 같이 냉각수와의 화학반응을 통해 방사화한 부식 생성물(corrosion product)이나 우라늄의 핵분열에 의해 생성되는 Mo, Tc, Ru, Rh와 같은 핵분열 생성물(fission product)의 부착 또는 침착에 의해 오염될 수 있다. 이들 핵종에 의한 오염이 표면에 국한될 경우 표면의 오염만을 선택적으로 제거할 수 있다면 모재의 제염 처리가 불필요해짐에 따라 엄청난 폐기물 감용 효과와 모래의 재활용 그리고 공정의 축소에 따른 지대한 경제적 효과를 거둘 수 있다.

현재 U와 Pu의 경우 여러 가지 불소함유 가스(O_2F_2 , ClF_3 , CF_4/O_2 , etc.)를 이용하여 불화반응(fluorination reaction)을 통해 휘발성 불소화합물(UF_6 혹은 PuF_6 형태)로 전환 제염하는 연구 개발이 활발히 진행중이다.⁶⁻⁹⁾ 또한 부식생성물이나 핵분열생성물의 경우 낮은 용융점과 비등점, 그리고 휘발 및 승화성의 특성¹⁰⁾을 갖고 있는 카보닐화합물로 변환시켜 오염 핵종을 제염하는 연구도 시도되고 있다. 특히 Co의 경우 스테인레스 스틸 혹은 인코넬과 같은 원자로 구조 재료의 주요 오염원으로 플라즈마에 의한 금속 Co의 에칭이 가능할 경우 플라즈마를 이용한 방사성 폐기물 건식 제염 기술 개발 연구에 있어 큰 전기를 마련할 수 있을 것으로 판단된다. Fig. 1은 최근 국내에서 교체된 증기 발생기 전열관의 오염 핵종을 γ -spectroscopy를 이용하여 성분분석을 수행한 결과로 다양한 Co의 동위원소가 주요 방사성 핵종임을 보여주고 있다.

따라서 이 연구에서는 부식생성물의 대표적인 원소인 Co와 핵분열생성물의 대표적 원소 Mo를 선택하여 r.f. 플라즈마를 이용한 건식 에칭 제염 기초 연구를 수행하였다.

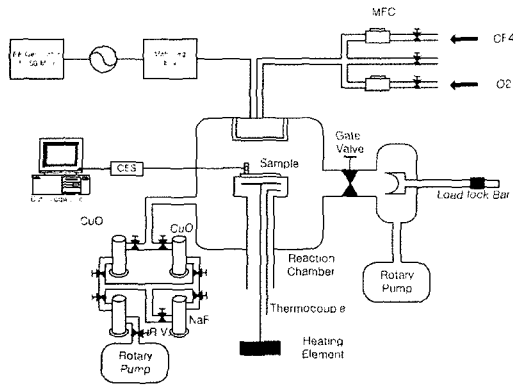


Nuclide	Half Life	Specific Activity
I-131	8.0d	15,745 Bq/g
Co-58	70.9d	54,039 Bq/g
Mn-54	312.2d	5,010 Bq/g
Co-60	5.27y	60,520 Bq/g
Ag-110m	249.8d	3,600 Bq/g

Fig. 1. γ -spectroscopy results of spent nuclear steam generator tube.

2. 실험

연구의 목적에 따라 고주파 (13.56 MHz) 출력을 가해 CF_4/O_2 혼합기체에 플라즈마를 발생시켜 시료 물질인 코발트와 몰리브데늄과 계속적인 반응을 유지할 수 있도록 반응 실험 장치를 설계 제작하였다(Fig. 2). 반응로는 샤워 헤드와 시편 고정판을 전극으로 한 평판 다이오드 형태로 샤워 헤드 위쪽으로 혼합 기체가 주입된다. 시편 고정판 아래에는 열원과 온도를 조절하기 위한 열전대가 장착되어 있고 전극간의 간격은 상하 조절이 가능하나 실험 중에는 그 간격을 5cm로 일정하게 유지시켰다. 시편의 온도는 최고 600°C까지, r.f. 출력발생기의 출력은 600 W까지 조절이 가능하도록 설계되었다. 반응 기체인 CF_4 기체와 O_2 기체는 99.999%의 고순도 기체로 유량은 모두 미세유량제어기에 의해 정밀 조절될 수 있으며 실험 중 반응 용기의 압력은 0.45 Torr로 유지하였다. 또한 이 실험 장치는 저진공 플라즈마를 유지한 채 피제염물의 장입과 인출을 자유롭게 하기 위하여 수동으로 바(bar)를 이용해 오염물 및 제염용 시편을 장입/인출할 수 있도록 load-lock cell을 장착하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Schematic and (b) photograph of reactive ion etching apparatus.

2. 1. 시편준비

대학 연구 여건상 방사성 동위원소를 직접 사용할 수 없기 때문에 방사선을 내지 않는 순도 99.8% 이상의 순수 금속 시편을 사용하였다. 시편은 모두 저속 다이아몬드 절단기로 1mm가량의 얇은 사각형태나 디스크 형태로 절단한 후 입도수 600의 연마지로 거울 표면처럼 표면을 연마하였고, 준비된 시편들은 실험 직전 아세톤을 넣은 초음파 세척기로 세척을 한 다음 수분제거를 위해 진공 용기 내에서 200℃로 약 10분간 가열하였다.

2. 2. 실험 절차 및 방법

먼저 실험은 CF₄/O₂의 비를 조절하면서 가장 식각율이 높은 CF₄/O₂비를 찾아내는 것으로부터 시작하였다. 실험시편을 플라즈마 반응 용기에 넣어 시편의 온도를 380℃로 고정하고, r.f. 출력을 변화시켜 가며 10, 15, 20, 25%의 O₂ 기체 물분율에서 각각 120분씩 반응시켜 반응 전후의 질량 차이를 측정하였다. 다음은 시편지지대의 온도를 350℃, 290℃로 낮추어 동일한 실험을 반복적으로 수행하였다. 이러한 과정을 통해 얻어진 온도에 따른 최적 CF₄/O₂ 비 플라즈마의 진단을 위해 여러 조건들에서 OES (Optical Emission Spectroscopy) 분석도 병행하였다. 이러한 예비실험후 본격적인 시편 표면 온도에 따른 최대 반응 식각율을 도출하기 위해 CF₄/O₂비와 r.f. 출력을 최적비인 4.0와 220 W로 각각 고정하고 표면 온도를 290℃, 350℃, 380℃로 변화시켜 주면서 각각 120분씩 반응시켜 식각율의 온도 의존성 실험을 수행하였다. 모든 표면 식각 실험은 플라즈마 반응 전후의 질량 차이를 10⁻⁵g 까지 측정할 수 있는 전자저울(model : BP210D, Satorius)를 이용해 측정하였으며, 이 질량차를 mg/dm²로 나타내었다.

3. 결과 및 논의

3. 1. Co 식각 실험 결과

금속 코발트의 혼합기체 조성비에 따른 표면 식각 반응 조사는 CF₄/O₂ 기체의 최적 조성비를 찾는 것으로부터 시작하였다. Fig. 3은 r.f. 출력 220 W, 온도 380℃, CF₄/O₂ 혼합기체 총 유량 100 sccm, 반응시간 120분씩 일 때 O₂ 물분율을 13, 15, 17, 20, 23, 25% 등으로 변화시킴에 따라 나타난 식각 실험 결과이다. 그림에서 보듯이 20% O₂ 물분율에서 가장 높은 반응율을 나타내며 따라서 이때의 O₂ 물분율이 CF₄/O₂ 혼합기체 플라즈마와 코발트 반응에 있어 최적값임을 알 수 있다.

다음은 온도에 따른 영향을 살펴보기 위해 r.f.

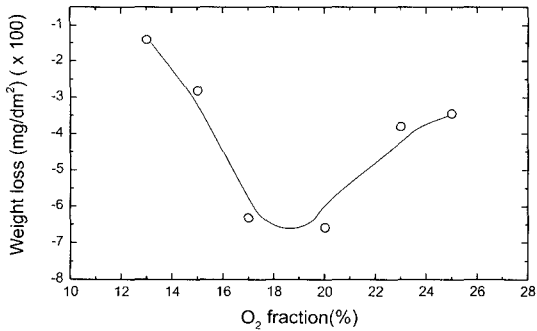


Fig. 3. Co etching reaction rate vs. O₂ mole fraction at 380°C (total flow rate: 100 sccm, reaction time: 120 min.)

출력을 220 W로 고정하고 위 실험 결과에서 얻어진 최적 CF₄/O₂ 비에서 온도를 290, 350, 380°C로 변화시켜주면서 각각 120분씩 반응시켰다. Fig. 4의 실험결과에서 알 수 있듯이 코발트 반응은 온도에 대한 의존성이 매우 커 290°C에서는 식각 반응이 거의 일어나지 않다가 350°C부터 반응이 진행되기 시작하며 380°C에서는 높은 식각율(0.06 μm/min)을 보이고 있다.

이들 실험 결과를 직접적으로 살펴보기 위해 코발트 금속 시편 표면의 반응 전후 변화를 SEM을 이용해 분석하였다. Fig. 5a)는 실험 전 시편의 표면 모습이며 5b)는 반응 후 변화된 표면 사진이다. 이 그림에서 보듯이 반응 전 거울과 같은 시

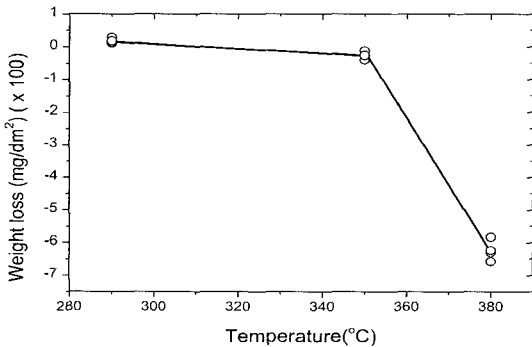
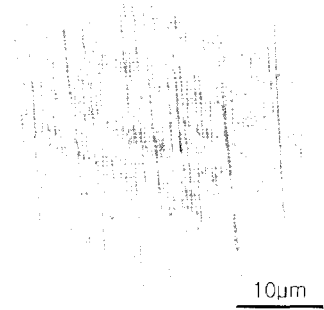


Fig. 4. Co etching rate vs. substrate temperature under 220 W r.f. power. (total flow rate: 100 sccm, reaction time: 120 min., 20% O₂ mole fraction)

(a)



(b)

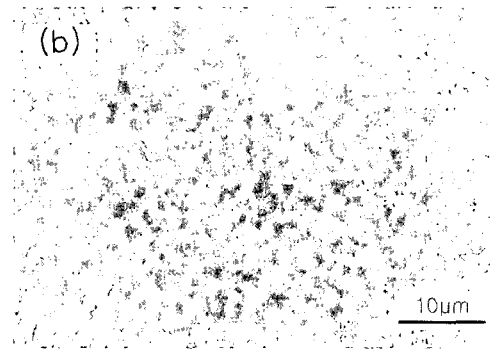


Fig. 5. Co surface morphology by SEM (a) before reaction (b) after reaction with CF₄/O₂(20%) gas plasma.

편 표면이 반응이 진행됨에 따라, 전체적으로 거친 표면 형상으로 보아 격렬한 반응이 전체 표면에서 동시에 진행된 것을 알 수 있다.

3. 2. Mo 식각 실험 결과

금속 몰리브데늄의 기체 조성비에 따른 반응을 실험도 금속 코발트 실험과 동일한 방법으로 수행하였다. Fig. 6은 r.f. 출력 220 W, 온도 380°C, CF₄/O₂ 혼합기체 총 유량 100 sccm, 반응시간 120분 일 때 O₂의 물분을 변화(10, 15, 20, 25%)에 따른 실험결과이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 금속 코발트 결과에서처럼 O₂의 물분율이 20%일 때가 CF₄/O₂ 혼합기체 플라즈마와 몰리브데늄의 최대 반응을 위한 최적비임을 알 수 있다.

이 반응의 온도 의존성을 살펴보기 위해 최적 조성비인 20% O₂ 물분율에서 r.f. 출력을 220 W

로 고정하고 반응시간을 각각 120분씩으로 하여 온도를 290°C, 350°C, 380°C로 변화시키면서 실험을 수행하였다. Fig. 7에서 나타나 있듯이 기본적으로 금속 몰리브데늄의 반응율은 매우 높으며 온도가 증가함에 따라 식각율은 선형적으로 증가함을 알 수 있으며 이를 Arrhenius 도식으로 나타내었다. 그림에서 알수 있듯이 380°C에서의 식각율은 1.9 $\mu\text{m}/\text{min}$ 에 이르는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 금속 몰리브데늄은 용점이 2,617°C로 열적으로 매우 안정적이며 기계적으로도 강한 성질을 갖고 있어 내화금속(refractory metal)으로 분류되고 있지만 이 실험을 통해 화학적 반응에는 매우 취약할 수 있다는 사실을 확인하였다.

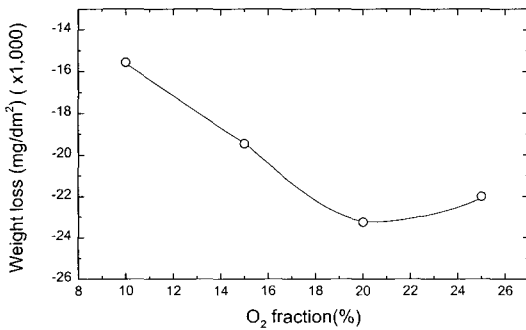


Fig. 6. Mo etching reaction rate vs. O₂ mole fraction at 380°C (total flow rate : 100 sccm, reaction time : 120.min)

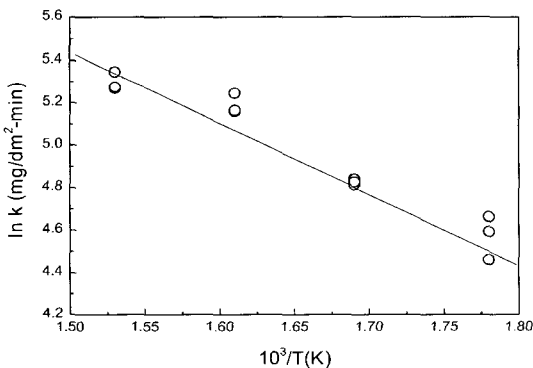


Fig. 7. Mo etching rate vs. substrate temperature under 220 W r.f. power. (total flow rate : 100 sccm, reaction time : 120 min., 20% O₂ mole fraction)

금속 몰리브데늄 시편도 플라즈마 반응 후의 표면 분석을 위해 SEM 분석을 수행하였다. Fig. 8에 몰리브데늄의 반응 전후의 모습을 나타내었는데, 반응 전 표면인 (a)와 비교하여 (b)의 표면 사진은 반응이 표면에서 전체적으로 균일하게 진행되며 특히 결정립계를 따른 반응이 주도적으로 일어났음을 보여주고 있다.

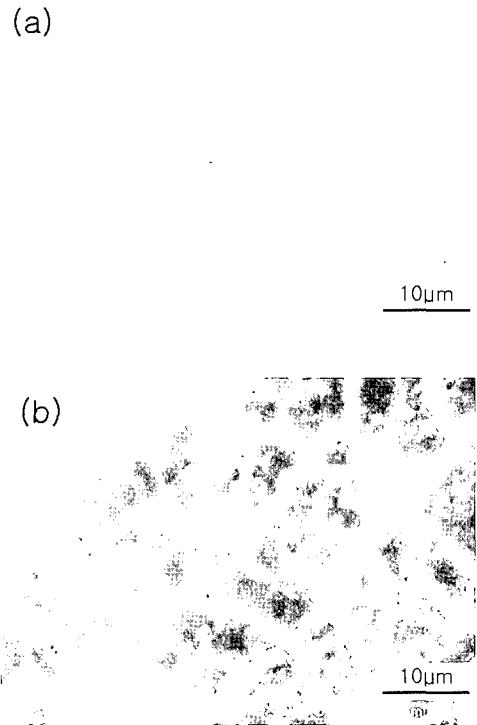


Fig. 8. Mo substrate morphology by SEM (a) before reaction (b) after reaction with CF₄/O₂ (20%) gas plasma.

3. 3. OES를 통한 분석 결과

금속 코발트와 몰리브데늄과 CF₄/O₂ 혼합기체 플라즈마의 반응 기구 분석을 위해 일차적으로 OES 분석을 통한 플라즈마 진단을 수행하였다. Fig. 9에 CF₄/O₂ 플라즈마의 O₂ 물분율을 0~80%까지의 변화시킨 OES 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 O₂ 물분율이 증가함에 따라서 O 원자(777.75nm)의 강도는 계속 증가하는 반면 불화반

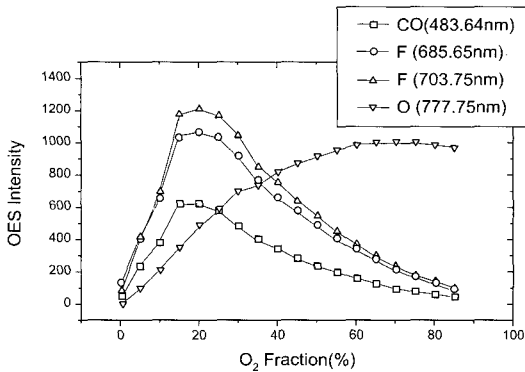


Fig. 9. Emission intensities of F, O, and CO with O₂ mole fraction.

응을 주도하는 불소원자 F의 강도는 20% O₂ 물분율에서 최대가 됨을 알 수 있다. 이와 함께 카보닐 반응을 주도할 수 있는 CO 분자의 강도도 역시 20% O₂ 물분율에서 최대가 되는 것으로 드러났다. 이 OES 결과는 금속 Co와 Mo의 식각 반응이 모두 O₂ 물분율 20%에서 최대의 반응율을 갖는 이유를 뒷받침 해주고 있다. 또한 Co와 Mo의 식각에 영향을 미치는 이들 화합물, 예를들면 Co₂(CO)₈과 MoF₆의 증기압(vapour pressure)은 15°C에서 각각 0.07mmHg과 12.82mmHg로 매우 높음을 알 수 있다.^{11, 12)} 결국 불화반응이 이 두 금속 식각 반응의 주요 반응일 것이라는 일반적인 견해와 함께 플라즈마 내에서 생성되는 CO에 의한 카보닐화 반응도 전체 식각반응에 기여할 수 있다는 것을 보여주고 있어 결합에너지와 증기압 등을 고려한 좀 더 철저한 연구가 뒤따라야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

원자력발전소 인출 전열관의 부식생성물 및 핵분열생성물 핵종의 건식 제염 공정 확보를 위해 금속 Co와 Mo의 CF₄/O₂ 혼합기체 플라즈마와 반응 실험을 수행하였다. 연구 결과 이 두 금속 모두 일정 온도 조건하에서 O₂의 몰비가 20% 일 때

식각 반응이 가장 원활히 일어난다는 것이 밝혀졌으며 Co의 경우 350°C 이하에서는 반응이 일어나지 않지만 이 온도를 넘어서면 식각율은 온도 증가에 따라 증가하며 Mo는 낮은 온도에서도 식각 반응이 쉽게 진행되는 것으로 나타났다. 380°C에서 식각율은 Co의 경우 최대 0.06 μm/min이며 Mo의 식각율은 매우 높아 1.9 μm/min 이었다.

따라서 이 두 핵종이 동시에 주요 오염원일 경우에도 같은 공정 조건을 이용하여 동시에 제염이 가능할 수 있다는 것이 입증되었으며 이때 사용 최적 제염 공정 조건은, 반응기체로는 20% 몰비의 CF₄/O₂ 혼합 기체를 사용하고 온도는 380°C 이상, 그리고 출력은 220 W 이상이 될 것이다. 이 실험을 통해 플라즈마를 이용한 건식 제염의 가능성을 충분히 확인할 수 있었으며 좀 더 높은 온도와 플라즈마 출력을 이용하면 짧은 시간 내에 충분히 표면제염이 가능할 것으로 판단된다.

전체 제염 반응은 두 금속 모두 불화반응이 주도하는 것으로 판단되나 OES 분석 결과 카보닐화 반응도 충분히 일어날 수 있는 것으로 판단된다. 그러므로 F와 CO의 영향 등을 고려한 전체 반응 기구의 규명과 실제 산업현장에 적용할 수 있는 실용화를 위해 추가 연구가 필요하다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학재단이 우수연구센터로 지정한 방사선안전 신기술 연구센터(Innovative Technology Center for Radiation Safety : iTRS)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. C. Martz, D. W. Hess, and W. E. Anderson : J. Appl. Phys., 67 (1990) 3609
2. Y. Igarashi, T. Yamanobe, and T. Ito : J. Electrochem. Soc., 142 (1995) L36

3. J. W. Lee, Y. D. Park, J. R. Childress, S. J. Pearton, F. Sharifi, and F. Ren : *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2585
4. Y. Kuo and S. Lee : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) L188
5. 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
6. J. G. Malm, P. G. Eller, and L. B. Asprey : *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2726
7. E. B. Munday and D. W. Simmons : K/TCD-1048, Oak Ridge K-25 Site (1993)
8. E. B. Munday : K/TCD-1076, Oak Ridge K-25 Site (1993)
9. K. Tatenuma, Y. Hishinuma, and S. Tomatsuri : *Nucl. Tech.*, V. 124 (1998) 147
10. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, S. R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson : *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, New York, (1973) 1053
11. F. Calderazzo, R. Ercoli and G. Natta : *In Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, I. Wender and P. Pino (Eds.), Interscience (1968)
12. E. R. Braithwaite and J. Haber : *Molybdenum : An Outline of its Chemistry and Uses*, Elsevier, (1994) 251