

금속 표면 제염을 위한 코발트의 플라즈마 반응 기구 연구

전상환, 박동민, 김용수, 진동식*, 최왕규**, 정종현**, 오원진**

한양대학교, 서울시 성동구 행당동 17번지

*(주)한빛파워서비스, 서울시 구로구 구로동 235번지 한신IT타워 413호

**한국원자력연구원, 대전시 유성구 덕진동 150번지

shieon@hanyang.ac.kr

플라즈마를 이용한 제염 공정 개발을 위하여 CF_4/O_2 , SF_6/O_2 , NF_3 등 다양한 플라즈마 기체에 대한 금속 표면 오염 핵종의 제염 효율 대한 면밀한 실험이 수행되어 왔다. 지금까지의 실험 결과 플라즈마 출력, 반응 온도 등의 공정변수를 최적화시키고 이온 보조 식각 반응을 도입하였을 때 최대의 제염 효율이 도출 된다는 결과를 얻었다. 이 연구에서는 코발트 핵종에 대하여 여러 조건에서 플라즈마와 표면 반응 할 때 반응 기구를 AES (Auger electron spectroscopy)와 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 통하여 밝혀냈다.

실험은 금속 코발트 디스크 시편을 이용한 플라즈마 에칭실험과 금속 코발트 분말을 이용한 반응 생성물 분석으로 진행되었다. R.F. 출력을 이용하여 CF_4/O_2 , SF_6/O_2 , NF_3 기체 플라즈마를 발생시키고 금속 코발트 표면을 에칭하였다. 반응율은 시편의 무게 감소를 측정하여 이를 두께로 환산하였다. 또한 동일한 조건에서 분말 시편을 반응시킨 후 기체 상태로 발생한 반응 생성물을 반응 용기 내부에 제작 설치한 cold trap에 흡착시켜 성분을 분석하였다. cold trap 표면에 흡착된 반응 생성물은 AES와 XPS 분석을 통하여 구성 성분과 함께 구성 성분의 binding energy 측정을 통해 결합상태를 확인하였다.

금속 코발트 디스크 에칭 실험 결과 CF_4/O_2 , SF_6/O_2 , NF_3 기체 플라즈마 모두 시편 표면 온도가 350 °C부터 에칭 반응이 일어나기 시작하였으며 온도가 증가할수록 비슷한 기울기를 유지하며 에칭율이 증가하였다. 무게 감소를 두께로 환산한 반응율은 420 °C, NF_3 기체에서 17.12 $\mu\text{m}/\text{min.}$, SF_6/O_2 와 CF_4/O_2 기체에서 각각 2.56 $\mu\text{m}/\text{min.}$ 과 1.14 $\mu\text{m}/\text{min.}$ 으로 NF_3 기체가 가장 우수한 제염 효율을 나타내었다(그림 1).

표면 에칭 실험에 이어서 반응 기구를 확인하기 위하여 cold trap에 수집된 코발트 분말의 플라즈마 반응 생성물에 대한 분석을 수행하였다. 표면 에칭 시험과는 달리 원활한 반응 생성물 발생을 위하여 분말 시편을 사용하였다.

그림 2 AES 분석 결과는 세 가지 기체 조건에서 감도에 의한 강도 차는 있었으나 동일한 peak가 관찰되었다. 613, 632, 659 eV 의 불소와 658, 718, 777 eV의 코발트 peak가 검출되었는데, 분석에 사용된 AES 기기의 분해능 한계로 인해 1 eV 에너지 차의 코발트 658 eV peak는 불소의 659 eV peak와 중첩되어 standard peak에 비해 증폭되어 나타났다. 불소와 코발트 외에 510 eV의 산소 peak가 나타나고 있는데, NF_3 에 의한 반응생성물에서도 동일한 peak가 관찰되는 점은 CF_4/O_2 , SF_6/O_2 에서 사용된 공정기체가 반응에 참여했다고 하기보다는 반응 후 반응용기 외부에서 산소와 반응한 것으로 사료된다. 따라서 코발트의 플라즈마 반응 생성물은 불소와 코발트의 화합물임을 확인하였다.

구성 원소를 확인한 후 결합 형태를 찾아내어 반응 기구를 도출하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. XPS 분석에서는 탄소, 산소, 불소, 코발트 4종의 원소가 검출되었다. 각각의 결합에너지를 살펴보면 그림 3 탄소는 에너지의 shift가 관찰되지 않아 반응에 반응후 탄소가 단독으로 표면에 흡착된 것이며 이는 XPS 분석에서 일반적으로 발생하는 현상이다. 그림 4의 Co_{2p} 의 결합에너지는 코발트 기준 에너지보다 높은 781 eV에서 측정되었다. 그러나 이 에너지는 CoF_2 , CoF_3 , CoO 화합물의 결합에너지와는 차이가 있어 직접 화합물 형태를 판단 할 수 없었다. 따라서 이와 함께 검출된 산소와 불소의 결합에너지를 분석하였다. 그림 5와 6에서 볼 수 있듯이 산소와 불소의 결합에너지 또한 기준에너지보다 낮은 쪽으로 이동되어 있어 이는 금속과의 결합을 의미하고 있다. 그런데 코발트 화합물의 기준에너지를 조사해 본 결과 CoF_2 가 H_2O 와 물리적 결합을 할 때

CoF₂·4H₂O의 결합에너지는 782.6 eV이다. 이러한 결과를 토대로 XPS에서 분석된 코발트는 CoF₂·nH₂O로 반응 생성물은 CoF₂이며 반응 후 공기 중의 수증기가 CoF₂ 표면에 흡착된 것으로 판단된다. 플라즈마 반응 후 기화하지 않고 잔류하는 코발트 표면이 육안으로 관찰하였을 때 CoF₂의 색과 동일한 분홍색이라는 점과 반응 생성물의 SIMS 분석에서 수소가 검출된 것은 이러한 사실을 뒷받침하고 있다. 이러한 실험 결과로부터 코발트의 플라즈마 반응은 $Co + 2F \rightarrow CoF_2$ 임이 밝혀졌다. CoF₂의 m.p. 1200℃, b.p. 1400℃로 알려져 있지만 플라즈마의 촉매반응과 낮은 압력의 공정조건이 에칭을 가능하게 한 것으로 사료된다.

본 연구 결과에서 코발트의 플라즈마 제염 반응 기구가 불화반응임을 밝혀냈다. CF₄/O₂, SF₆/O₂, NF₃ 기체플라즈마 중 NF₃의 효율이 가장 높게 나타났던 것은 불소원자의 해리율이 나머지 기체에 비해 높은 점이 기인하고 있다. 향후 각 조건 별 플라즈마에서 OES를 이용하여 불소 농도의 정량적 측정 및 코발트와 불소 간 반응의 열역학적 평가가 수행될 것이다.

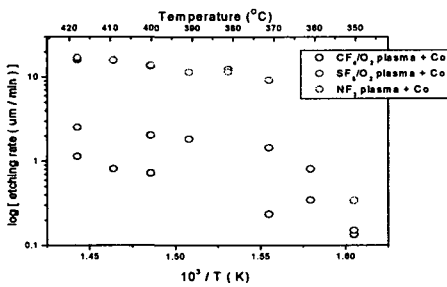


Figure 1 Co etching rate vs. various substrate temperatures in CF₄/O₂, SF₆/O₂, and NF₃ Plasma.

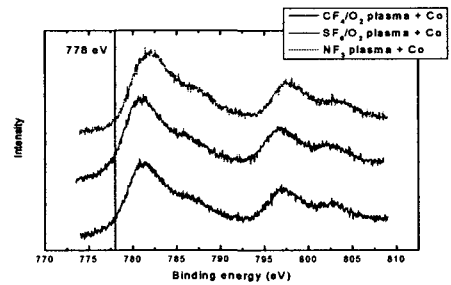


Figure 4 XPS narrow scan spectrum of reaction products of Co in plasma (Binding energy of Co2p).

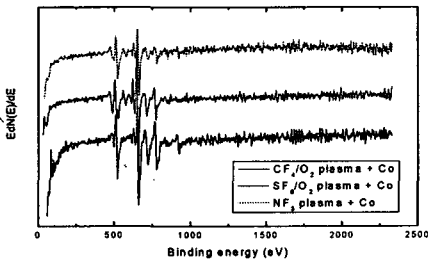


Figure 2 Differentiated AES spectrum of reaction products of Co in plasma.

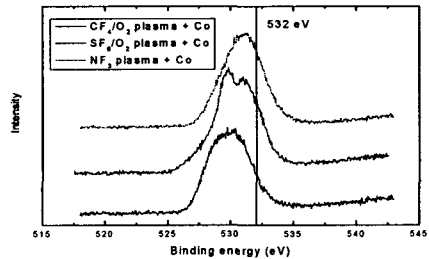


Figure 5 XPS narrow scan spectrum of reaction products of Co in plasma (O_{1s}).

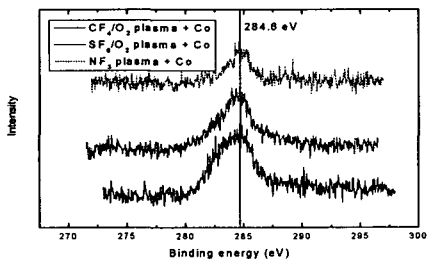


Figure 3 XPS narrow scan spectrum of reaction products of Co in plasma (C_{1s}).

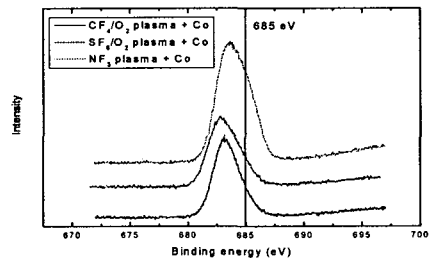


Figure 6 XPS narrow scan spectrum of reaction products of Co in plasma (F_{1s}).