

CF₄/O₂ 혼합기체 플라즈마를 이용한 이산화 우라늄의 표면식각반응

민진영, 김용수

한양대학교 원자력공학과

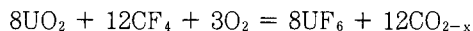
Surface Reaction of Uranium Dioxide with CF₄/O₂ Mixture Gas Plasma

J. Y. Min, Y. S. Kim

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

Abstract

The etching reaction of UO₂ in CF₄/O₂ gas plasma is examined as functions of CF₄/O₂ ratio, plasma power, and substrate temperature at up to 370 °C under the total pressure of 0.30 Torr. It is found that the highest etching rate is obtained at 20% O₂ mole fraction, regardless of r. f. power and substrate temperature. The existence of the optimum CF₄/O₂ ratio is confirmed by SEM, XPS and XRD analysis. The highest etching reaction rate at 370 °C under 150W exceeds 1000 monolayers/min., which is equivalent to 0.4 μm/min. The mass spectrometry analysis results reveal that the major reaction product is uranium hexa-fluoride UF₆. Based on the experimental findings, dominant overall reaction of uranium dioxide in CF₄/O₂ plasma is determined:



where CO_{2-x} represents the undetermined mix of CO₂ and CO.

1. 서 론

현재 국내에서 가압경수형 원자로로부터 대량 배출되어 축적되고 있는 사용후핵연료를 중수형 원자로에서 다시 활용할 목적으로 진행되고 있는 경·중수로 연계 핵연료 주기 기술 개발의 경우 사

용후핵연료봉으로부터 핵연료 물질을 추출한 후 봉 내에 남게 되는 이산화 우라늄을 포함한 초우라늄원소(Transuranic Elements)의 잔류율을 0.1% 미만으로 줄여야 하는 기술적 문제가 제기되고 있다¹⁾⁻³⁾. 종래의 기계적 절단 방법으로는 절단 사용후 핵연료 피복관의 잔류 핵연료 물질을 0.1%이

하로 줄일 수 없으므로 2차적인 처리과정이 필요하다. 2차 처리로는 기존의 재처리 과정에 많이 사용된 PUREX (Plutoium Uranium Recovery by EXtraction) 등 습식 제거 방법이 있을 수 있으나 처리 과정에서 고준위 방사성 폐기물이 다량 발생해 다시 폐기물의 처리 및 처분 문제가 야기될 수밖에 없어 국내 여건상 많은 어려움이 따른다. 따라서 불소가 첨가된 기체 플라즈마를 이용한 식각 기술이 2차 재염 처리 공정으로 제안되었다⁴⁾.

이산화 우라늄의 불화 반응은 핵연료 제조시 기체 확산 공정중의 중요한 반응 과정이며 또한 사용후핵연료의 재처리에도 사용될 중요한 공정 반응으로 잘 알려져 있다⁵⁻⁷⁾. 그러나 기존의 불화 반응 연구 결과는 온도와 압력등 반응조건에 따라 많은 차이를 보이고 있다. 800K 이하의 낮은 온도와 1기압 F_2 분위기에서 질량 결손 측정 방법을 이용한 연구 결과는 최종 기체 반응 생성물들은 UF_6 와 O_2 이며 반응 중간 단계로 $(UO_2)F$ 와 UO_2F_2 와 같은 생성물들이 발생한다고 밝힌 반면⁸⁻¹⁰⁾ 1000K 이상의 높은 온도, 낮은 압력(10^{-7} ~ 10^{-4} Torr)의 F_2 분위기에서의 준평형 모델 연구에서는 주로 UF_4 와 불소원자가 생성되며 UF_6 나 UF_3 의 생성은 억제되는 것으로 나타났다^{11,12)}. 또 다른 연구자들은 분자 빔을 이용하여 1000K 이상의 높은 온도와 극고진공 상태에서 불화 반응 동력학 연구를 수행하였는데 역시 반응물은 UF_4 이며 반응 확률은 10^{-2} 정도라고 주장하였다¹³⁾.

따라서 본 연구에서는 기체 플라즈마를 이용한 핵연료 물질의 원활한 제거를 위한 기초연구로 반응조건이 기존 연구와 다른 CF_4/O_2 플라즈마 분위기에서의 이산화 우라늄 표면식각반응과 식각율에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

연구의 목적에 따라 CF_4/O_2 혼합기체에 고주파(13.56Mhz) 출력을 가해 플라즈마를 발생시킨 후 이 플라즈마와 시료 물질인 이산화 우라늄이 계속적인 반응을 유지하도록 반응 실험 장치를 설계 제

작하였다(Fig. 1). 반응 용기는 다이오드형으로 샤워 헤드 위쪽으로 혼합 기체가 주입되고 이 샤워 헤드와 시편 고정판 사이에 고주파 출력이 작용해 혼합기체 플라즈마를 발생하게 된다. 시편 고정판 아래에는 열원과 온도를 조절하기 위한 열전쌍이 장착되어 있고 진공 용기내 플라즈마 샤워 헤드와 시편 간의 간격은 5cm로 일정하게 유지시켰다. 시편의 온도는 최고 800°C까지, 고주파 출력 발생기는 600W까지 조절되도록 설계하였다. 반응 기체인 CF_4 기체와 O_2 기체는 99.999%의 고순도 기체로 유량은 모두 질량 흐름 제어기에 의해 미세 조절될 수 있다.

본 실험의 시편은 천연 이산화 우라늄 펠렛을 0.35mm 가량의 얇은 원판형태로 절단 후 입도 수 600의 연마지로 연마하고 아세톤(acetone)을 넣은 초음파 세척기로 세척하고, 고진공에서 200°C로 약 10분간 수분 제거를 한다. 실험중 반응용기의 압력은 0.30Torr로 유지하고 고주파 출력은 반응용기내의 온도 조절 문제로 150W 이하로 하여 실험을 수행하였다.

반응기체와 반응생성물은 미세구멍(orifice)을 통해 곧바로 사중극자 질량분석기(quadrupole mass spectrometer, model HAL-3F/PIC, Hiden Anal. Ltd.)로 검출하여 PC에 의한 데이터 처리기를 통하여 분석되었다. 식각반응속도는 $10^{-5}g$ 까지 측정

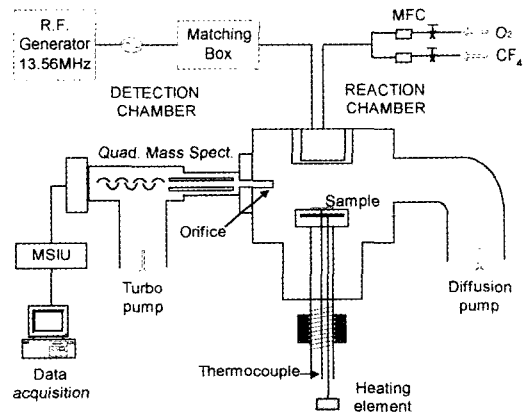


Fig. 1. A schematic of plasma etching reaction apparatus

할 수 있는 전자저울(BP210D, Satorius)을 사용하여 반응 전후의 질량차로 결정되며 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{식각반응율} = \frac{N_a}{\left(\frac{N_a \rho}{M}\right)^{\frac{2}{3}}} \frac{\Delta w}{A} \frac{1}{t} \quad (\text{분자층/min.})$$

Δw ; 반응전후의 질량 차(g)

A ; 시편의 반응 총면적 (cm²)

t ; 플라즈마 반응 시간 (min.)

N_a ; 아보가드로 수, 6.022045 × 10²³ (#/mol)

ρ ; 이산화 우라늄 밀도, 10.96 (g/cm³)

M ; 이산화 우라늄 분자량, 270.03 (g/mol)

3. 결과 및 고찰

먼저 이산화 우라늄의 에칭 반응 실험은 고주파 출력 100W와 150W으로 여러 가지 CF₄/O₂비에 따라 시편 표면온도를 370°C까지 몇몇 온도에 따라서 100분간 반응을 시켜 수행하였다.

실험결과는 Fig. 2a)와 b)로 나타냈는데 고주파 출력과 시편 표면의 온도에 관계없이 20% O₂의 몰분율에서 가장 식각율이 높다는 것을 알 수 있다. 이 최적 몰비에서 확보된 식각율은 온도 370°C, 150W 고주파 출력, 0.30Torr의 압력에서 최대 1000 분자층/min.(=0.4μm/min.)로 나타냈는데 이는 반도체공정에서 실리콘 웨이퍼의 반응율과 비견될만하다. 또한 이 그림에서 시편 표면의 온도와 고주파 출력이 증가함에 따라 식각반응율도 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 실험전과 최적의 기체 조건인 20% O₂와 10% O₂, 40% O₂에서의 실험 후 시편 표면을 나타낸 SEM (Scanning Electronic Microscope)에 의한 미세구조 사진이다. Fig. 3b)에서 보여지듯 최적의 기체 조건(20% O₂)에서의 반응후 표면은 전체적으로 반응이 진행되어 거칠어 졌으며, 또

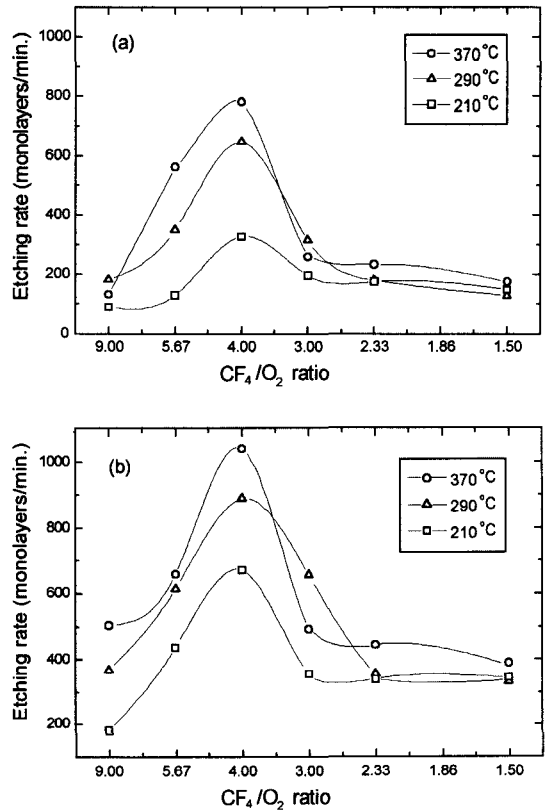


Fig. 2. Etching reaction rate vs. O₂ mole fraction (a) 100W r.f. plasma (b) 150W r.f. plasma

한 작은 결정립이나 취약한 구조를 갖는 결정입계를 따라 식각이 격렬하게 일어나 위치에 따라 소공 (pit)들이 생성됨을 알 수 있다. 최적의 조건에서보다 낮은 O₂ 몰분율(10% O₂)과 높은 O₂ 몰분율(40% O₂)에서는 Fig. 3c)와 d)에서 보여지듯 주로 결정입계만을 따라 반응이 진행되었고 이들 중 40% O₂에서 좀더 반응이 원활히 진행되었다.

일반적으로 UO₂의 불화 반응은 표면에 UO₂F₂가 생성되는 선행 단계를 거쳐 진행된다고 알려져 있다^{9),14)}. 이 연구에서는 이 중간 생성물을 확인하기 위하여 반응전과 반응후의 시편 표면을 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용한 분석을 수행하였다(Fig. 4). Fig. 4의 각 원소 피크를 자세히 나타낸 Fig. 5a)에서 보듯이 반응전 UO₂ 시편

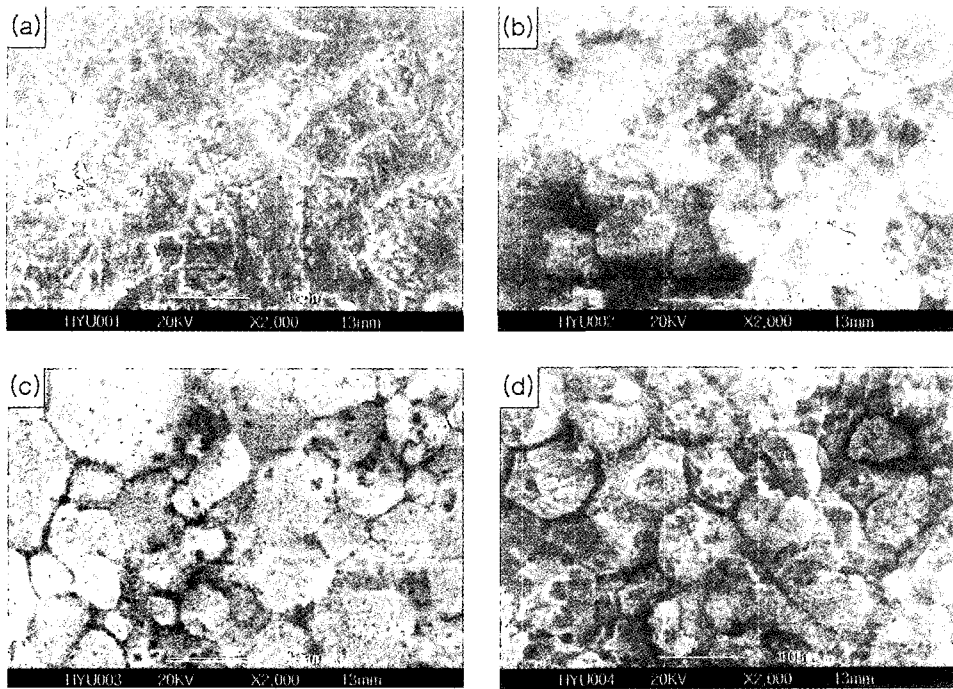


Fig. 3. UO_2 surface morphologies by SEM (a) before reaction (b) 80% CF_4 -20% O_2 (c) 90% CF_4 -10% O_2 (d) 60% CF_4 -40% O_2 plasma reaction

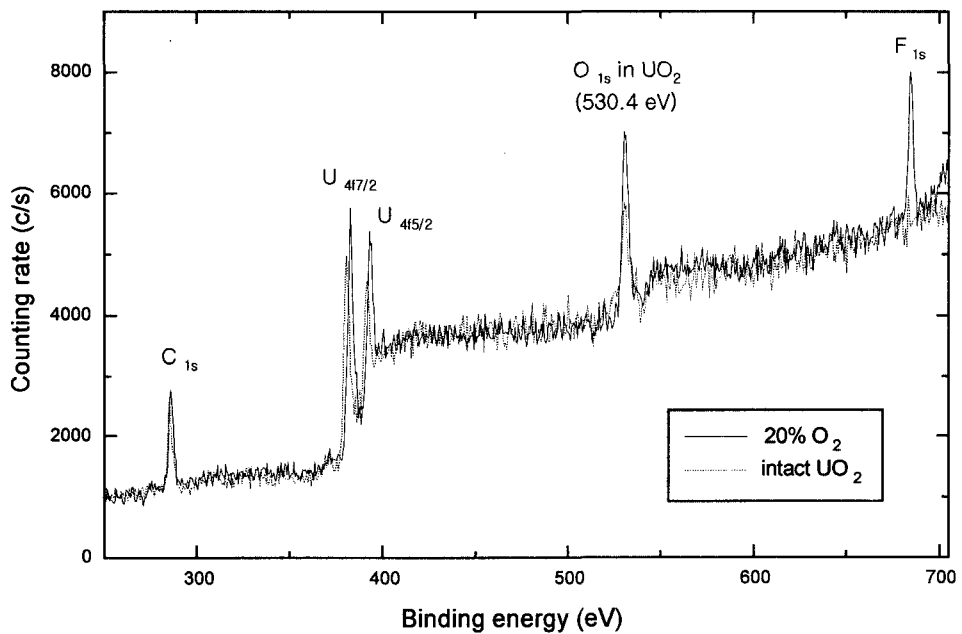


Fig. 4. XPS spectrum of UO_2 specimen before and after reaction (Bind energy of O_{1s} in UO_2 is used as a binding energy reference)

표면에서는 F_{1s} 피크가 나타나지 않지만 반응후 UO₂에서는 F_{1s} 피크가 뚜렷이 나타나는 것으로 이는 UO₂F₂로 추정되는 불소화합물이 반응중 시편 표면에 형성됨을 알 수 있으며, Fig. 5b)에서는 U_{4f7/2}와 U_{4f5/2} 두 개의 피크가 반응전 UO₂의 두 U 피크보다 결합에너지가 약 3eV 높은 위치에 나타나고 있는데 이는 UO₂F₂의 두 개의 U 피크가 UO₂의 두 피크보다 결합에너지가 2.9eV 높은 곳에서 피크가 나타난다는 기존의 연구와 거의 일치하고 있어 선행생성물 UO₂F₂의 존재를 확인시켜 주고 있다¹⁵⁾.

반응을 위해 주입되는 CF₄의 분해에 의해 생성되는 탄소원자는 시편 표면에 침적 잔류하게 되어 우라늄의 불화 반응을 억제하게 되는데, CF₄와 함께 주입되는 O₂ 기체는 이들 잔류 탄소원자와 반응을 하여 CO 또는 CO₂ 형태의 휘발성 기체를 생성

하여 탄소원자를 제거하는 역할을 한다. 따라서 최적의 CF₄/O₂ 조건보다 O₂의 몰분율이 적게되면 O가 충분하지 않아 잔류 탄소원자를 충분히 제거할 수 없으므로 표면에 잔류하는 탄소원자의 농도는 최적조건에서보다 높게 될 것이다. XPS 분석 결과를 확인할 수 있었는데, Fig. 6a)에서 보통 최적의 조건에서보다 낮은 O₂ 몰분율에서는 탄소원자의 농도가 높게 나타나고 있다.

최적의 조건에서보다 높은 O₂ 몰분율에서는 표면 우라늄원소의 높은 산화 반응성으로 CO 또는 CO₂ 생성 대신에 과다한 산소가 이산화 우라늄과 반응을 하여 UO_{2+x}의 hyper-stoichiometry로 변화하여 휘발성의 우라늄 불소화합물의 생성을 방해하게 된다. 이러한 사실은 Fig. 6b)의 XRD(X-ray Diffractometry) 분석 결과 잘 나타나고 있는데,

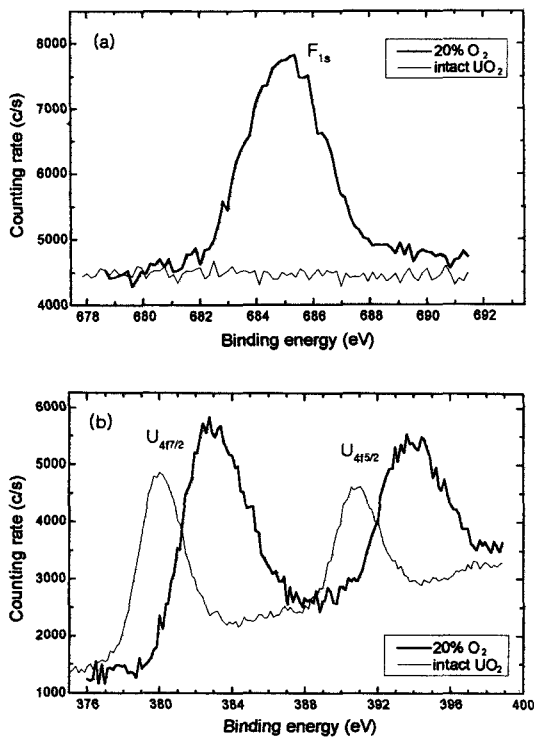


Fig. 5. (a) F_{1s} peak in detail (b) U_{4f7/2} and U_{4f5/2} peaks in detail in Fig. 4

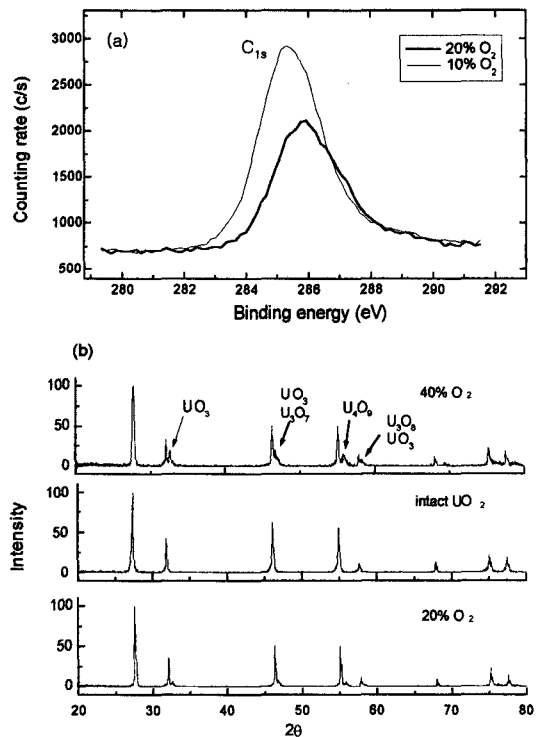


Fig. 6. (a) C_{1s} peak in detail in Fig. 4 (b) XRD patterns of UO₂ specimen before and after reaction

그림에서 U_4O_9 , U_3O_7 , U_3O_8 등이 최적의 조건에서 보다 높은 O_2 몰분율(40% O_2)에서 분명하게 나타나고 있다.

마지막으로 반응생성물을 확인하기 위해 반응기체와 반응생성물을 검출 용기 내에서 사중극자 질량분석기로 분석하였다. Fig. 7(a)와 (b)는 질량분석 결과이다. Fig. 7(a)에서는 COF_2 , COF , F_2 , F 등의 불소가 포함된 화합물들이 반응전 CF_4/O_2 혼합기체 플라즈마에서 나타남을 볼 수 있는데, 이는 다른 선행연구 결과와 잘 일치한다¹⁶⁾. Fig. 7(b)는 식각반응에서 생성된 불화 우라늄 생성물들인데 보기에는 UF_5 가 주요 반응 생성물로 보여지지만 UF_5 의 열역학적인 불안정성과 UF_6 의 분열 패턴($0.004 UF_6^+$, $1.000 UF_5^+$, $0.262 UF_4^+$, $0.283 UF_3^+$, $0.332 UF_2^+$)¹⁷⁾ 등으로 볼 때 주요 반응 생성물은 육불화 우라늄(UF_6)으로 결론지을 수 있으며 UF_4 와 UF_5 은 불안정한 중간생성물로 발생되는 것으로 여겨진다.

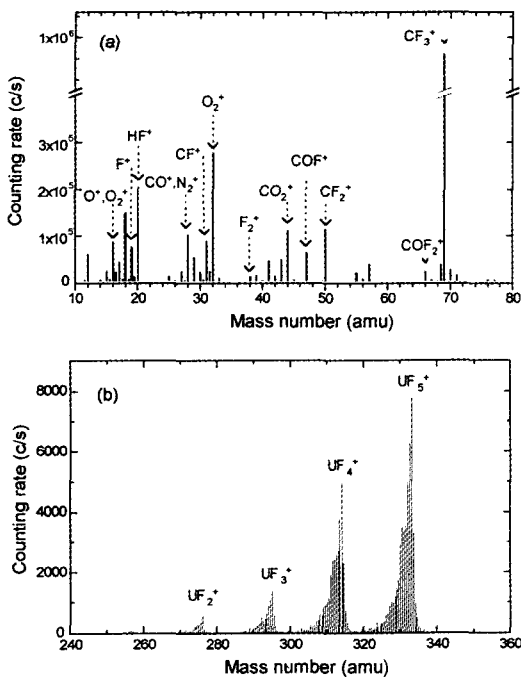
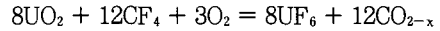


Fig. 7. (a) Reactants discharged in CF_4/O_2 plasma and (b) reaction products of UO_2 in CF_4/O_2 plasma

따라서 이산화 우라늄의 불화 식각반응에서 최적의 기체비와 UF_6 이 주요생성물이라는 결과로부터 CF_4/O_2 플라즈마에 의한 이산화 우라늄의 전체 식각반응은



으로 나타낼 수 있다. 여기서 CO_{2-x} 는 CO 와 CO_2 의 혼합을 나타낸 것이다.

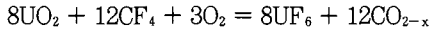
4. 결 론

CF_4/O_2 혼합 기체 플라즈마에 의한 이산화 우라늄의 식각율은 표면식각반응 실험과 SEM 분석을 통해 고주파 출력과 시편 표면의 온도에 관계없이 20% O_2 의 몰분율에서 가장 높다는 것이 밝혀졌다. 이러한 최적의 O_2 몰분율이 존재하는 이유는 XPS 분석결과 최적의 조건에서보다 낮은 O_2 몰분율에서는 잔류하는 탄소원자 제거에 산소가 충분하지 않아 CF_4 의 분해에 의해 생성된 탄소원자는 시편 표면에 침적하여 표면반응을 억제하기 때문이며, 최적의 조건에서보다 높은 O_2 몰분율에서는 XRD 분석결과 산소와 표면 우라늄원소와의 높은 반응성으로 CO 또는 CO_2 등의 휘발성 생성물 대신에 UO_{2+x} 의 hyper-stoichiometry로 변화하여 휘발성의 우라늄 불소화합물의 생성을 방해하기 때문으로 나타났다.

최적 몰비인 80% CF_4 -20% O_2 혼합기체 플라즈마에 의한 고주파 출력 150W, 온도 370°C, 0.30 Torr의 압력에서의 식각율은 최대 1000 분자층/min.까지 나타났는데 이는 0.4 μ m/min.에 해당하며 반도체 공정에서 실리콘 웨이퍼의 식각반응율과 비견할만하다. 이러한 식각반응율은 고주파 출력과 시편 표면의 온도가 증가함에 따라 증가하고 있어 단순한 온도 조절과 출력 조절만으로도 더 높은 식각율을 확보하는데는 어려움이 없을 것으로 판단된다.

잔류기체 분석 결과 주요반응 생성물은 육불화 우라늄(UF_6)이며, 따라서 실험결과 CF_4/O_2 플라즈

마에 의한 이산화 우라늄의 전체 식각반응은



으로 진행된다는 것을 알 수 있다. 여기서 CO_{2-x}는 CO와 CO₂의 혼합을 나타낸다.

참고문헌

1. H. Keil, P. Boczar and H. S. Park : Proc. Intern. Conf. Tech. Expo. on Future Nuclear Systems, Global '93, Seattle, Washington, USA (Sept. 12-17, 1993) 733
2. M. Yang, Y. Lee, K. Bae and S. Na : Proc. Intern. Conf. Tech. Expo. on Future Nuclear Systems, Global '93, Seattle, Washington, USA (Sept. 12-17, 1993) 740
3. W. D. Bond, U. C. Mailen and G. E. Michaels : ORNL/TM-12104 (1992)
4. Y. Kim, J. Min, K. Bae, M. Yang, J. Lee and H. Park : Proc. Intern. Conf. On Future Nuclear Systems, Global '97, Yokohama, Japan (Oct. 5-10, 1997) 1148
5. A. A. Jonke : Atomic Energy Rev., 3 (1965) 3
6. W. A. Rodger, R. C. Vogel and V. H. Munnecke : USAEC Report ANL-5924 (1958)
7. S. Lawroski, R. C. Vogel and V. H. Munnecke : USAEC Report ANL-6287 (1960)
8. T. Yahata and M. Iwasaki : J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964) 1863
9. M. Iwasaki : J. Nucl. Mater., 25 (1968) 216
10. G. Vandenbussche : CEA-R 2859 (1966)
11. J. C. Batty and R. E. Stickney : J. Chem. Phys., 51 (1969) 4475
12. B. Weber and A. Cassuto : Surf. Sci., 39 (1973) 83
13. A. J. Machiels and D. R. Olander : High Temp. Sci., 9 (1977) 3
14. R. C. Burk : J. Nucl. Mater., 140 (1986) 181
15. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben : Handbook of XPS, Physical Electronics Inc. (1995)
16. J. C. Martz, D. W. Hess and W. E. Anderson : Plasma Chemistry and Plasma Processing, 10 (1990) 261
17. W. C. Roman : Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1 (1981) 83