

기술현황분석보고서

ZrC-TRISO 피복입자 핵연료 제조를 위한 ZrC  
증착공정 연구 현황

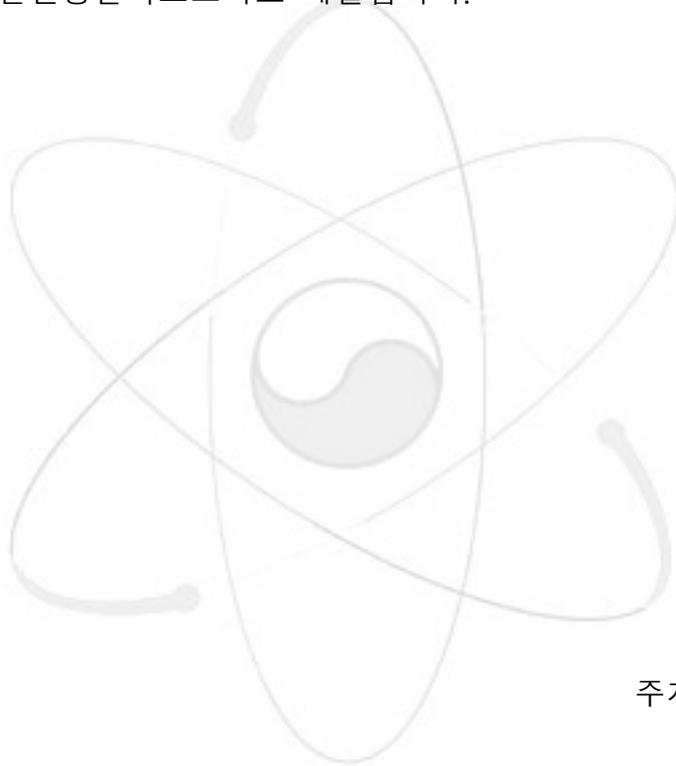
A State of the Art Report  
on  
The fabrication process of ZrC for the ZrC-TRISO coated  
particle fuel

*KAERI*

## 제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 “ZrC-TRISO 피복입자 핵연료 제조를 위한 ZrC 증착공정 연구 현황”에 관한 기술현황분석보고서로 제출합니다.



2006년 6월

주저자 : 정 총 환

공저자 : 박 지 연

김 원 주

이 영 우

김 시 형

박 종 훈

## 요 약

고온가스냉각로는 지름이 1 mm이하인 TRISO 피복 입자를 핵연료로 사용한다. 피복 입자는 직경이 0.5 ~ 0.8mm의 구형인 우라늄 산화물의 연료핵 (kernel)과 이를 에워싸는 열분해 탄소 (pyrolytic carbon : PyC) 및 탄화물 세라믹스 (SiC or ZrC) 코팅층으로 구성되어 있다. 본 보고서는 고온가스냉각로용 피복입자 핵연료 개발을 위한 TRISO 피복공정 중에서 ZrC 증착공정에 대한 기술현황을 분석하고 예비실험 결과에 대하여 정리하였다.

Zirconium carbide (ZrC)는 전이금속 탄화물로서 높은 경도, 고융점, 높은 전기전도도 및 고강도의 특성을 가지고 있기 때문에 상온 및 고온에서 기계 구조적인 특성이 요구되는 엔지니어링 세라믹스로 이용될 수 있다. 따라서 핵분열과 화학적인 안정성 뿐만 아니라 고온 기계 구조적인 특성이 요구되는 TRISO 피복입자의 고밀 피복층으로 SiC를 대체하여 적용할 수 있다. 피복입자 핵연료 제조를 위한 TRISO 코팅은 피코팅물을 부상시켜 유동층을 형성한 채 화학증착을 하는 유동층 화학증착 (fluidized bed chemical vapor deposition : FBCVD) 공정이 적용된다.

일반적인 화학증착 공정에서는 증착하려는 물질의 전구체를 확보하는 것이 매우 중요하며, 양질의 증착층을 얻기 위해서는 반드시 선행되어야 한다. 화학증착 ZrC에 대한 일반산업의 응용은 거의 보고되고 있지 않다. 따라서 양질의 전구체가 상용화되어 있지 않으며, ZrC 코팅공정을 위해서는 필수적인 개발항목으로 그 중요성을 강조해도 지나치지 않다. 현재까지 알려진 ZrC-TRISO 피복입자 제조를 위한 ZrC 화학증착 공정도 ZrC 전구체로 적용될 염의 종류에 따라 Iodide process, Chloride process 및 Bromide process로 분류하고 있다.

본 기술현황분석보고서에서는 TRISO 피복입자 핵연료의 SiC 증착층을 대신할 ZrC 증착층에 대한 국외 연구기관의 제조공정 및 특성 등을 분석 정리 소개하였고, 공정별 ZrC 증착기구 및 방법에 대하여 서술하였으며, SOGASMIX-PV 프로그램을 이용하여 온도에 따른 화학종의 열역적인 거동을 평가하여 화학양론적인 조건이 잘 맞는 ZrC 증착조건을 예비선정한 결과를 제시하였다. 아울러 당 연구팀에서 수행한 ZrC 코팅에 관한 예비실험 결과를 기술하였다.

## 목 차

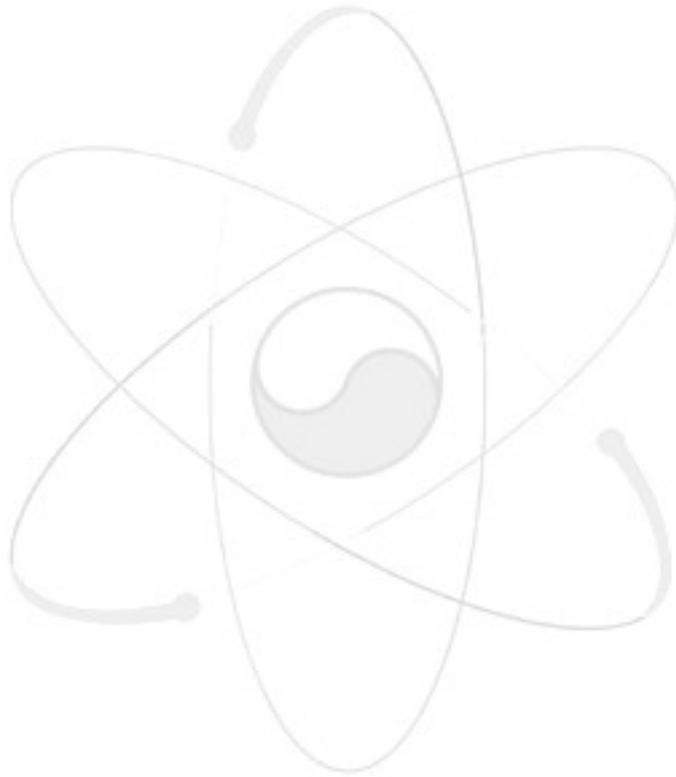
요 약 .....	i
목 차 .....	ii
그림목차 .....	iii
표목차 .....	iv
1. 서 론 .....	1
2. 본 론 .....	3
2-1 유동층을 이용한 ZrC 증착 방법 .....	3
2-1-1. Chloride process .....	3
2-1-2. Iodide process .....	8
2-1-3. Bromide process .....	10
2-1-4. 공정 요약 .....	14
2-2. 열역학적계산에 의한 평형상 분석 .....	15
2-2-1. Introduction .....	15
2-2-2. SOLGASMIX의 원리 .....	15
2-2-3. SOLGASMIX-PV의 실행 .....	21
2-2-4. SOLGASMIX-PV를 이용한 분석 .....	23
2-3. ZrC 증착 공정변수평가 및 예비실험 결과 .....	26
2-3-1. ZrCl <sub>4</sub> sublimation 장치 .....	26
2-3-2. Disk형 기판을 이용한 증착예비시험 및 특성 분석 .....	27
3. 결 론 .....	30
Reference .....	31

## 그 립 목 차

Fig. 1. ZrCl <sub>4</sub> reactor .....	4
Fig. 2. ZrCl <sub>4</sub> vaporizer .....	5
Fig. 3. ZrCl <sub>4</sub> powder feeder .....	6
Fig. 4. Triso coated particle with ZrC .....	7
Fig. 5. Coated particle with graded C-ZrC-C alloy coat .....	7
Fig. 6. Experimental apparatus for coating microspheres with carballoy .....	8
Fig. 7 Effect of changes in (a) deposition temperature and (b) hydrogen supply rate on deposition carballoy .....	10
Fig. 8. Experimental apparatus of bromide process .....	11
Fig. 9. Thermodynamic calculation results ; (a) effect of ZrBr <sub>4</sub> supply on the deposition of ZrC/C (C <sub>f</sub> : free carbon) and (b) a map of deposition products. ....	12
Fig. 10. Effect of methane flow rate .....	13
Fig. 11. Effect of the input gas ratio (α) of H <sub>2</sub> /Zr-source gas in ZrCl <sub>4</sub> system .....	24
Fig. 12. Effect of the input gas ratio (α) of H <sub>2</sub> /Zr-source gas in ZrBr <sub>4</sub> system .....	25
Fig. 13. Effect of the input gas ratio (α) of H <sub>2</sub> /Zr-source gas in ZrI <sub>4</sub> system .....	25
Fig. 14. Schematic diagram of ZrCl <sub>4</sub> vaporizer .....	26
Fig. 15 ZrC 코팅장비 .....	27
Fig. 16 XRD pattern of ZrC coated surface by the CVD process (Z-08) .....	28
Fig. 17. SEM micrograph of coated ZrC cross-section (Z-06) .....	29

## 표 목 차

Table 1. Typical Physical and Mechanical Properties of Zirconium Carbide .....	1
Table 2. Chemical species considered in the thermo-dynamic equilibrium calculations .....	23
Table 3. 공정변수에 따른 ZrC 증착 실험내용 .....	27



## 1. 서론

탄화 지르코늄 (Zirconium carbide, ZrC)은 전이금속 탄화물로서 높은 경도 (high hardness), 고융점 (high melting point), 높은 전기전도도 (electrical conductivity) 및 고강도 (high strength) 등의 우수한 특성 때문에 엔지니어링 세라믹스로의 응용할 수 있다. 대부분의 탄화물계 세라믹스는 고온 산화분위기에서의 탄소의 이산화탄소 형성이나 Zr의 산화로 인한 지르코니아 ( $ZrO_2$ )의 형성으로 활용에 제약을 받는다 [1]. Table 1에 ZrC의 일반적인 물성을 나타내었다.

Table 1. Typical Physical and Mechanical Properties of Zirconium Carbide.

Density ( $g.cm^{-3}$ )	6.73 ~ 6.78
Fracture Toughness $K_{Ic}$ ( $MPa.m^{0.5}$ )	2.8
Bend Strength (MPa)	990
Hardness (GPa)	24.4
Electrical Conductivity (Ohm.cm)	$78 \times 10^{-6}$
Melting Point ( $^{\circ}C$ )	3400 ~ 3540

대표적인 탄화물인 탄화규소(SiC)와는 달리, ZrC는 아직까지 상업적으로 광범위한 사용처를 찾지는 못하였지만, 여러 분야에 적용 가능한 재료이다. Field Emitters로 사용될 수 있는 물리화학적 성질을 지니고 있으며, 현재는 TRISO 피복입자 핵연료를 위한  $UO_2$  입자 피복재료로 많은 연구가 진행 중이다. 또한 초고온 구조재료로서의 적용 가능성이 많이 연구되고 있다. 특히 융점이 높고, 열충격 저항성이 크며, 고상에서의 상변화가 없기 때문에  $2200 \sim 3000^{\circ}C$  의 고온에서 사용되는 burning rocket engine 재료나 산화방지 코팅이 없는 열차단재 등에 사용 가능하다 [1].

TRISO 피복입자 핵연료의 고밀도 SiC층은 비교적 열적, 내방사선적 특성이 우수하여 고온가스냉각로 핵연료 피복층의 하나로 적용되고 있지만, 1700°C이상의 온도에서 SiC의 열분해와 이로 인한 구조적 변화와 상변화를 나타내므로 핵연료의 구조적인 안정성에 문제점을 발생시킬 수 있다. 또한 Pu-239로부터 생성되는 핵분열생성물인 Pd와 반응하여 Pd<sub>2</sub>Si를 형성하여 부식되는 약점과 고온에서 핵분열 생성물인 Cs-137의 포획력이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 SiC층을 대신할 코팅 층으로 고온에서의 안정성이 우수하며 핵분열생성물과의 반응성이 적은 ZrC가 제안되었다 [2,3]. ZrC는 SiC에 비하여 고온 안정성이 뛰어나고 핵분열 생성물의 담지 능력이 매우 우수하며 [4], 용점이 높고, 탄소와 2850°C의 고온에서 공융반응 (eutectical melting) 을 일으킴으로 SiC 층을 대체할 물질로 연구되고 있다.

핵연료 피복을 위한 TRISO 코팅은 FBCVD (fluidized bed chemical vapor deposition) 공정으로 코팅원료재료의 유동층을 이용하여 구형의 핵연료 물질을 부상시켜 증착한다. ZrC 코팅의 방법으로 여러 가지 방법들이 연구되어 왔으나 그 중에 성공적으로 ZrC 코팅층을 얻은 방법은 Iodide process, Chloride process, 그리고 Bromide process이 알려져 있다. 이 방법들은 ZrC층을 얻기 위한 전구체의 생성 방법에 따라 구분된다.

본 기술현황분석보고서에서는 유동층 내에서 ZrC Triso 코팅법에 대한 자료를 정리하고 화학종에 관한 열역학적 계산 및 ZrC 코팅에 관한 실험결과를 정리하였다.

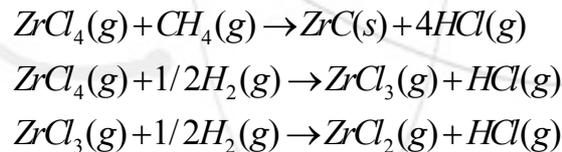
## 2. 본 론

### 2-1 유동층을 이용한 ZrC 증착 방법

일반적인 화학증착 공정에서는 증착하려는 물질의 전구체 특성이 증착층의 성능에 크게 영향을 미치기 때문에 적절한 전구체의 선정은 양질의 코팅층을 얻기 위한 코팅공정 개발을 위해서는 필수적인 개발항목으로 그 중요성을 강조해도 지나치지 않다. 현재까지 알려진 ZrC-TRISO 피복입자 핵연료 제조를 위한 ZrC 화학증착 공정 개발에도 다양한 전구체가 활용되거나 개발 중에 있다. 현재까지 알려진 대표적인 ZrC 전구체로는 다양한 Zr-염이 있으며, 염의 종류에 따라 iodide process, chloride process 및 bromide process가 개발되고 있다. 각 공정에 대한 특징을 아래에 정리하였다.

#### 2-1-1. Chloride process [5]

ZrC 또는 ZrC-C 복합체를 Zirconium halide와 수소화합물 기체와 반응하여 제조하려면 일반적으로 아래의 식에 따라서 반응이 일어난다.



ZrC를 형성하는 속도는 아래와 같으며, 율속단계는 표면에서 halide의 분해속도가 좌우한다.

$$R = \frac{P_{CH_4} P_{H_2}^{(n-2)/2} P_{Salt}}{P_{HCl}^n} A \exp(-B/T)$$

$$n = (4P_{ZrCl_4} + 3P_{ZrCl_3} + 2P_{ZrCl_2}) / P_{ZrCl_4}$$

$$P_{salt} = P_{ZrCl_4} + P_{ZrCl_3} + P_{ZrCl_2}$$

ZrCl<sub>4</sub> 는 상온에서는 고체 상태이며, 300 ~ 331°C에서 승화하지만, 정확한 가스 상의 승화온도를 알기가 어렵다. ZrCl<sub>4</sub> 가스 상을 반응관내로 이송하는 것은 여러 방법이 있으며, 다양한 공정이 시도되었다. 먼저 ZrC 코팅을 위해서는 Zr-염으로 ZrCl<sub>4</sub>를 생산하여야 하며, 만드는 방법은 화학반응을 통하여 ZrCl<sub>4</sub>를 생산하는 방법과 ZrCl<sub>4</sub> powder를 승화시켜 carrier 가스로 반응기 안쪽으로 공급하는 방법이 있다.

화학 반응에 의해 ZrCl<sub>4</sub>를 생산하는 방법은 Fig. 1 에서 보는 바와 같이 Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 등과 같은 반응 가스를 승화온도상태로 유지하여 Zr 스펀지에 통과시켜 ZrCl<sub>4</sub> 기체를 생성한다. Reynolds [6]와 Ikawa [7]등의 보고에 의하면 이 방법으로 ZrC를 증착 시킬 경우 Carbon-Zirconium carbide composite가 ZrC와 함께 증착 된다고 보고하고 있다. Zr reactor를 사용하여 Zr 스펀지로부터 ZrC를 증착 할 때 단일상 ZrC의 증착보다 ZrC-C alloy 형태인 zirconium carballoy가 증착됨으로 단일 상의 ZrC를 증착하기 위하여 다른 방법이 요구되었다.

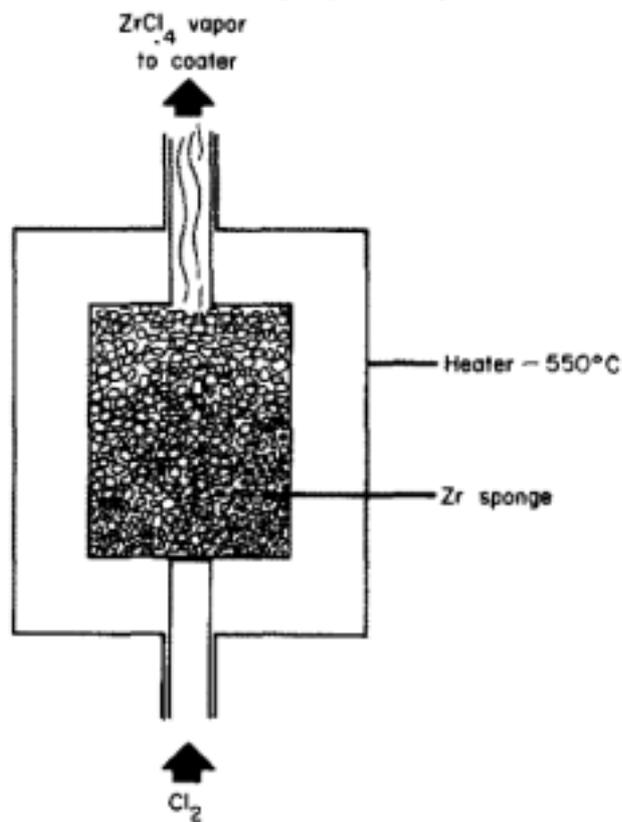


Fig. 1. ZrCl<sub>4</sub> reactor.

Fig. 2는  $ZrCl_4$  분말을 승화온도이상에서 승화시켜 하중계(load cell)의 정밀한 하중측정으로 승화량을 조절하여, 반응기로  $ZrCl_4$  기체를 주입하는 방법의 도식적인 모습이다. 이 공정은 Wallace가 사용한 방법으로 [8] 핵연료의 냉각재 통로내부와 저밀도의  $ZrC$  섬유 절연재를 합성하는데 사용한 방법이다 [9,10]. 이 방법을 사용할 때  $ZrCl_4$  가스의 흐름속도는 사용한  $ZrCl_4$  분말의 상태 (입경이나 비표면적),  $ZrCl_4$  분말표면과 sweep 가스의 속도에 따른 반응양상, sweep 가스의 냉각속도,  $ZrCl_4$  분말의 온도에 따른 승화속도 및  $ZrCl_4$  분말 자체의 온도에 따라 영향을 받는다. 또한  $ZrCl_4$ 의 입도 분포에 따라  $ZrCl_4$  가스의 국부적인 유량이 변화하게 되며, 반응기에 들어가는 가스의 이송속도가 변화하게 되면  $ZrCl_4$  vaporizer의 온도가 변하게 된다. 따라서 반응기 내로 공급되는  $ZrCl_4$  가스의 양을 일정하게 유지하기 힘들다는 단점이 있다.

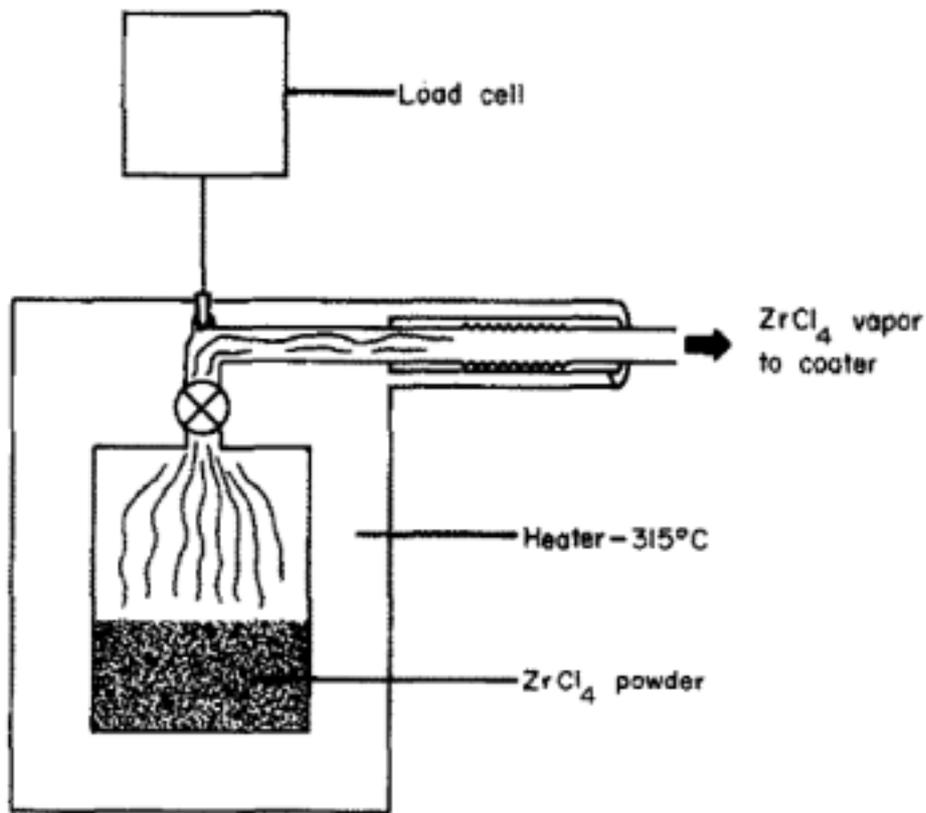


Fig. 2.  $ZrCl_4$  vaporizer.

이러한 회석가스의 영향으로 인하여 반응기 내로 들어가는 반응가스의 양이 일정하지 않은 단점을 보완하여, Fig. 3 에서 보는 것처럼 Auger를 이용하여  $ZrCl_4$  가스의 양을 조절하는 방법이 고안 되었다. 이 방법은  $ZrCl_4$  분말의 일정량을 drive motor를 구동하여 진동방법으로  $ZrCl_4$ 를 혼합하여 Auger를 이용하여,  $ZrCl_4$  분말을 mixing chamber로 공급하고 Ar을 이송가스로 하여  $ZrCl_4$ 를 반응기 내로 공급한다. 일반적으로 순수한 ZrC층을 얻기 위해 사용되는 hydrocarbon은  $CH_4$ 가 주로 사용 된다.  $ZrCl_4$ 를 이용하여 유동화 반응기 내에서 코팅을 할 경우에 고려해야 할 것은 코팅 물질의 충분한 유동, 유입 가스의 비와 온도 조건이며, 이에 대한 최적화가 필요하다. 순수한 ZrC 증착 층을 얻기 위해서 auger speed가 혼합 가스 중 C/Zr의 비를 맞추기 위해 최적화 되어야만 Carbon-ZrC alloy의 생성을 피할 수 있다. ZrC-C 경사 조성층을 얻기 위해서는  $CH_4$  대신  $C_3H_6$ 를 Ar과 혼합하여 사용한다.

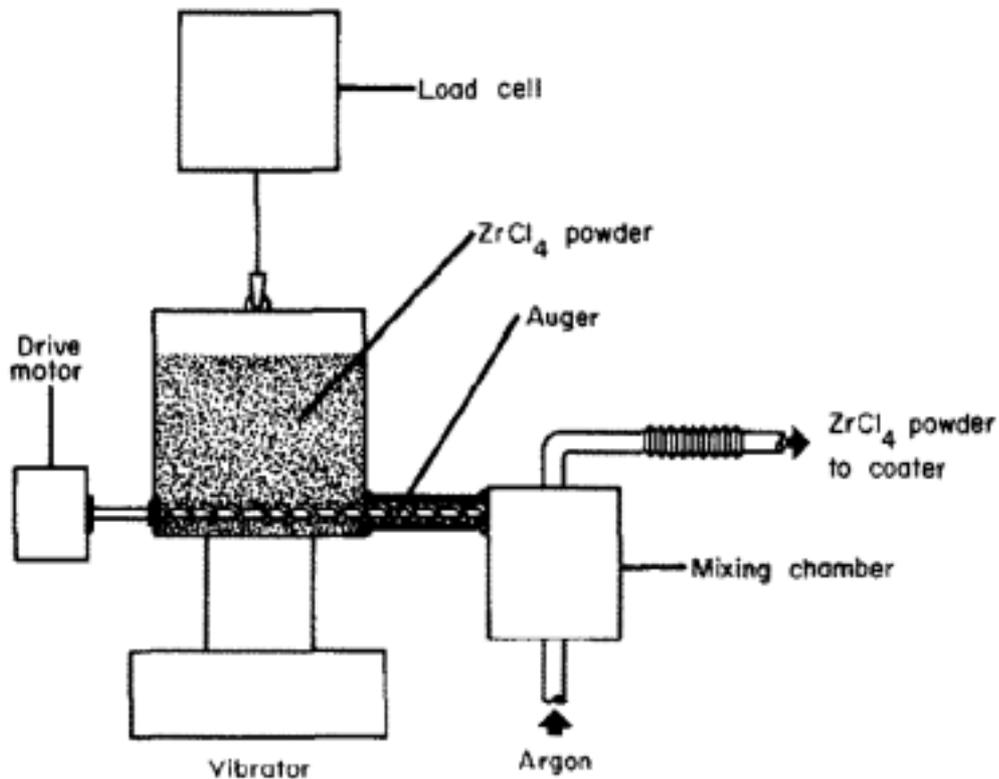


Fig. 3.  $ZrCl_4$  powder feeder.

$C_3H_6$ 는 isotropic carbon 층을 형성시키고  $ZrCl_4$ 와 반응하여  $ZrC$ 를 형성시키는 수율이 아주 낮음으로 점차적으로  $C_3H_6$ 의 양을 Pure  $ZrC$ 가 증착 될 때까지 줄임으로 경사 조성층을 얻을 수 있다. Fig. 4와 5 에서는 순수한  $ZrC$  TRISO coating 층과 경사조성 C- $ZrC$ -C층을 보여주고 있다.

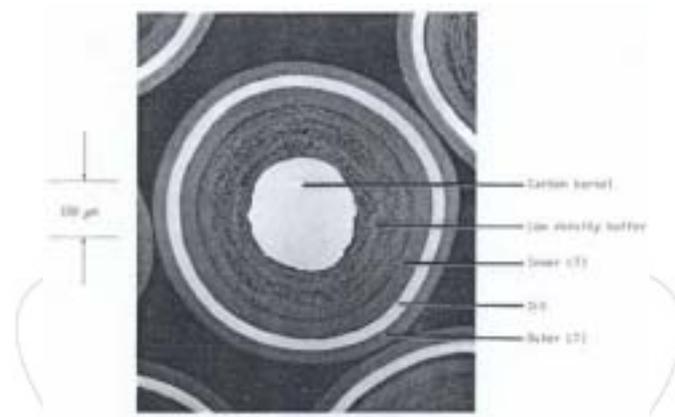


Fig. 4. Triso coated particle with  $ZrC$

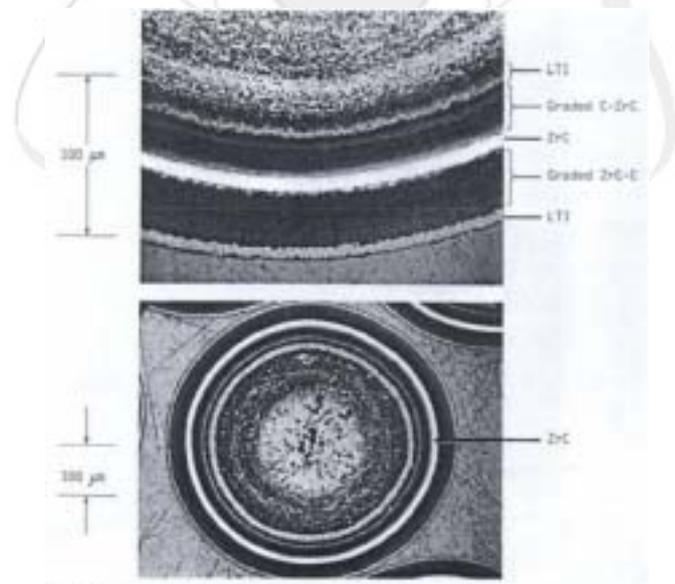


Fig. 5. Coated particle with graded C- $ZrC$ -C alloy coat.

2-1-2. Iodide process [10]

ZrCl<sub>4</sub>를 이용하여 유동층 내에서 ZrC를 형성시키는 방법은 여러 실험을 통하여 구상의 핵연료를 코팅하는데 적합한 것으로 보고되고 있다. 하지만 ZrCl<sub>4</sub>를 이용한 chloride 공정으로 증착 시키는 방법은 1400°C 이상의 고온에서 이루어진다. 따라서 1400°C 미만의 낮은 온도에서 ZrC 코팅을 위해 iodide process가 개발되었으며, iodide process를 이용하면 1100°C 정도의 낮은 증착온도에서도 ZrC를 증착할 수 있다 [11].

Fig. 6 처럼 CH<sub>3</sub>I (Methyl iodide)를 0°C에서 Ar을 이용하여 증기화 한 후에 CH<sub>3</sub>I+Ar 혼합가스를 Zr 스펀지에 통과시키면 ZrI<sub>4</sub>와 CH<sub>3</sub><sup>+</sup> radical이 생성되고 Ar과 H<sub>2</sub>가 혼합된 가스와 만나서 유동층 내로 공급되어 유동층 내에서 ZrC를 증착한다.

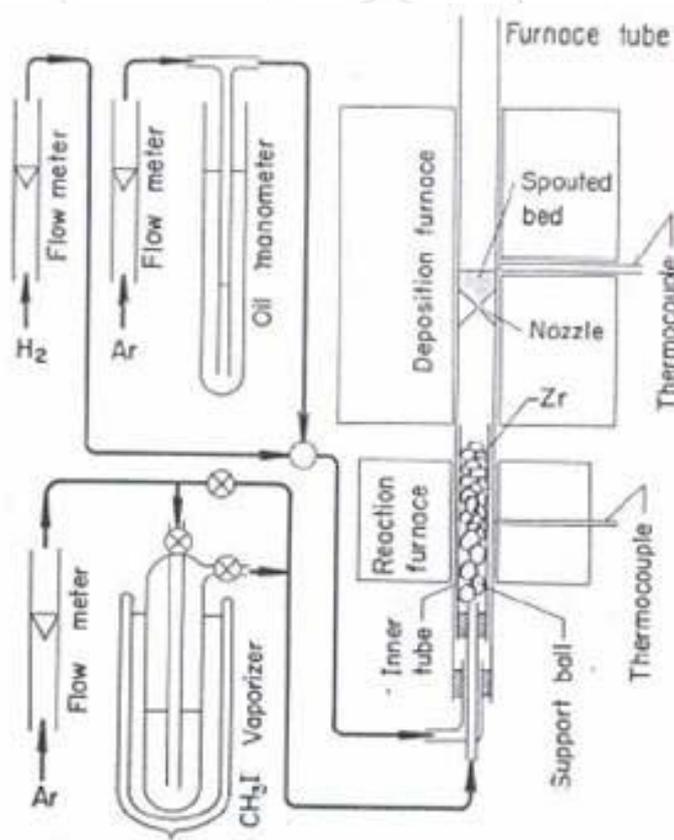
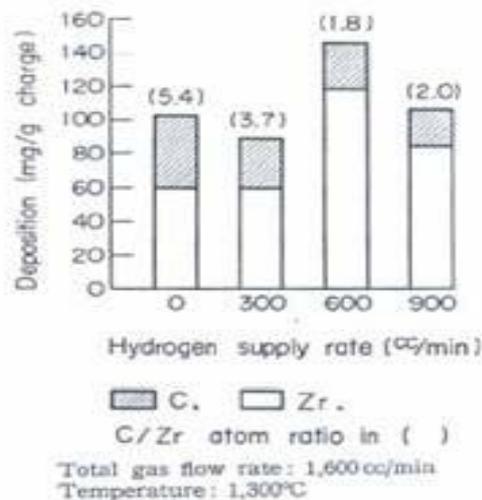


Fig. 6. Experimental apparatus for coating microspheres with carballoy

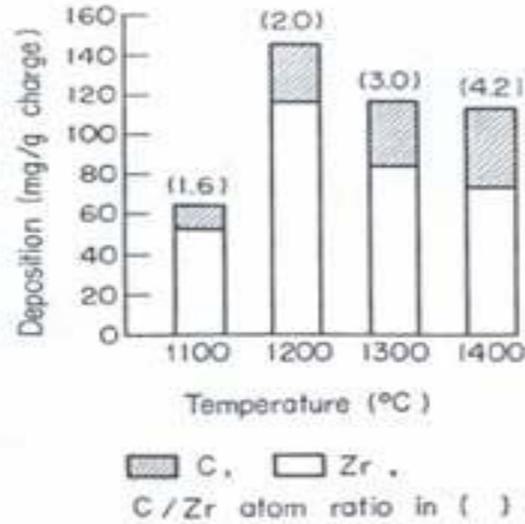
Iodide 생성효율은 미세구에 증착된 ZrC 증착 수율을 통하여 알 수 있고, Fig. 7에서 보는 것처럼 전체적인 증착 효율은 증착 조건(증착온도 또는 수소 공급률 등)에 따라 민감하게 변화하며, 전 증착 영역에 대하여 10~20%의 수율을 나타낸다. carbon의 수율은 요오드의 수율 보다 다소 떨어지는 것으로 나타났다.

Fig. 7 (a)는 carbon과 zirconium의 증착에 대한 증착온도 변화를 나타낸 것으로, 증착온도증가에 따라 carbon의 증착은 증가하고, C/Zr ratio가 증착온도가 올라갈수록 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 기판에 수소를 첨가 하지 않고 ZrC 층을 증착 시켰을 경우와는 반대의 현상이다. Methyl chloride process에서 수소의 양이 증가하면 카본의 양이 감소하고 지르코늄의 양이 증가 하였는데 이와 같은 현상으로 설명할 수 있다 [12]. 수소의 농도가 증가함으로 인하여 카본과 지르코늄의 증착 온도가 높거나 낮은 영역으로 이동하였다고 할 수 있다. 이러한 수소의 영향을 알아보기 위하여 수소 양의 변화에 따른 증착된 ZrC층의 분석한 결과 Fig. 7 (b)에서 보는 것처럼 Zr은 수소의 첨가와 관계가 없는 것으로 나타났고, carbon의 증착은 수소의 양이 증가할수록 감소하였는데, 수소의 농도가 증가할수록 carbon의 dehydrogenation을 방해함으로써 카본의 증착이 감소하였다.

Iodide process는 낮은 온도에서 ZrC를 증착 할 수 있다는 장점이 있지만 모든 증착물에서 carbon의 양이 과량인 조성으로 증착막이 형성되어, 즉,  $1 \ll C/Zr$  ratio를 나타내어 carballoy가 형성된 것을 알 수 있었다. 따라서 iodide 공정은 증착층이 화학양론적 조성을 갖는 ZrC 증착에는 부적합한 공정으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 7. Effect of changes in (a) deposition temperature and (b) hydrogen supply rate on deposition of carballoy

### 2-1-3. Bromide process [13]

Bromide process는 Fig. 8. 과 같이 Br+Ar 가스를 Zr 스펀지와 반응온도 400 ~ 800°C에서 반응하여 먼저 ZrBr<sub>4</sub> 기체상을 생성한 후에, CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> 가스를 혼합하여 유동층에서 ZrC를 증착 시키는 방법이다.

Zr+C+H+Br 다성분계 화학평형상의 열역학적인 고찰을 통하여 다른 process 와 대비되는 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다 [14].

1. 메탄 (CH<sub>4</sub>)의 농도가 순수한 ZrC 단일상의 증착을 결정한다.
2. ZrBr<sub>4</sub> 농도는 C/Zr ratio를 1.0으로 감소시키며, ZrC-C의 2상영역의 증착량을 증가시킨다. 하지만 ZrBr<sub>4</sub> 농도는 단상의 ZrC 증착 영역에는 큰 영향을 주지 못한다.
3. 단상의 ZrC 증착 영역은 혼합 가스의 넓은 조성 영역에 걸쳐 존재한다.

4.  $H_2$ 는  $ZrC-C$ 의 2상의 공존영역에서 carbon의 생성을 억제하고  $ZrC$ 의 증착을 증가 시킨다. 하지만 단상의  $ZrC$  증착 영역에서는 큰 영향을 주지 못한다.

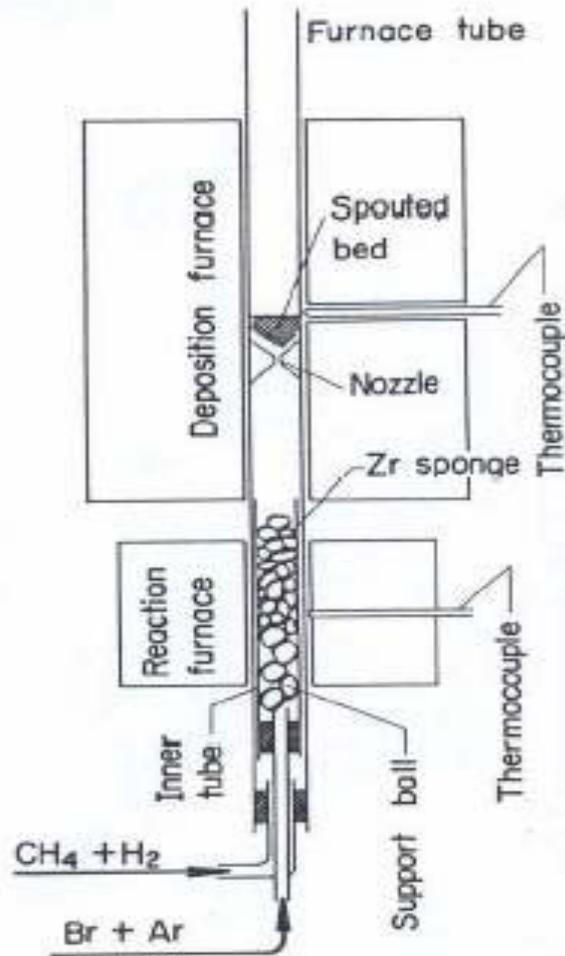


Fig. 8. Experimental apparatus of the bromide process

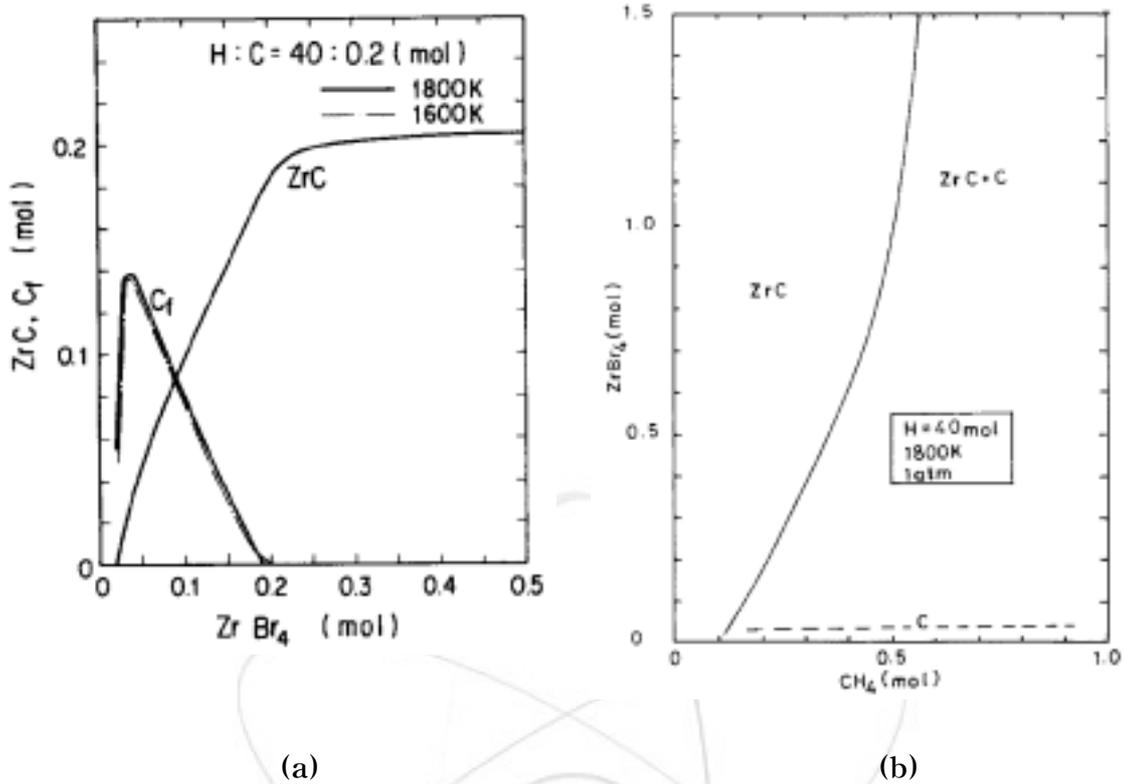


Fig. 9. Thermodynamic calculation results ; (a) effect of  $ZrBr_4$  supply on the deposition of ZrC/C ( $C_f$  : free carbon) and (b) a map of deposition products.

Fig. 9. 는 열역학적 계산결과를 plot한 것이다. 반응가스인  $CH_4$ ,  $ZrBr_4$ 를 조절하여 단일상의 ZrC를 얻을 수 있고, ZrC 단일 상의 분포가 넓은 것을 알 수 있다. 따라서 Zr-C-H-Br 계에서 화학양론적인 ZrC를 쉽게 얻을 수 있다. Bromide 방법으로 ZrC를 코팅할 경우 대부분의 실험 결과가 C/Zr 비 1.0인 값을 나타내는 것을 알 수 있으며, Fig. 10. 에서 보듯이  $H_2$ 의 양이 증가 할수록  $CH_4$ 의 열분해가 적어짐으로 증착율은 떨어지지만 화학양론적인 변화가 없음을 알 수 있다.  $CH_4$ 의 양이 증가하면서 약 80 cc/min 근처를 기점으로 증착량의 변화가 일어나는데, 이것은  $CH_4$ 양이 증가함으로 인해  $CH_4$ 에 포함되어 있는  $H_2$  농도가 증가함으로써 inhibitor로 작용하여 기인한 것이다. 그리고  $H_2$ 의 양이 증가하면서 증착량이 떨어 지는데 이것은  $H_2$ 의 양이 증가함으로써 발생하는 hydrocarbon의 열분해를 억제하여 증착에 참여하는 탄소의 농도가 감소하기 때문에 일어나는 현상이다. 이러한  $H_2$ 와 hydrocarbon에 의한 inhibit effect는 모든 ZrC 증착에서 공통적으로 나타나는 현상이다. 하지만 bromide process는 단일상의 ZrC가 넓은 영역에 걸쳐 분포하고

C-ZrC 경사조성층도  $\text{CH}_4$ ,  $\text{ZrBr}_4$ 의 양을 조절함으로 쉽게 얻을 수 있으므로 가장 효율적인 방법이라 할 수 있다.

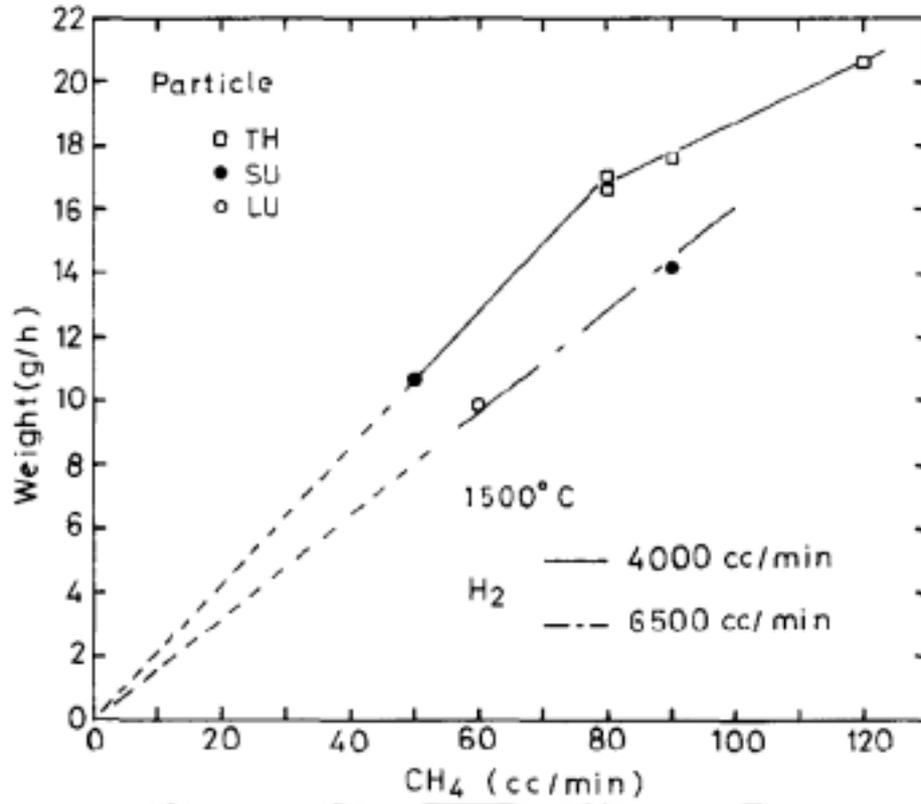


Fig. 10. Effect of methane flow rate.

#### 2-1-4. 공정 요약

핵연료 피복층을 구성하는 SiC층을 ZrC층으로 대체하려는 많은 공정연구가 진행되고 있다. 다양한 제조공정 연구 중에서 ZrC 피복층을 위한 Zr-전구체에 대한 연구는 매우 중요하며, 전구체의 종류에 따라 iodide process, chloride process, 및 bromide process가 개발되고 있다. 세가지 공정에 대한 특징을 아래에 요약하였다.

1. Iodide process : 1100°C의 낮은 온도에서 ZrC 증착특성이 우수하고 별도의 hydrocarbon을 공급해 주지 않아도 된다는 공정상의 장점이 있지만, 증착층의 화학양론적인 조성을 얻을 수 없다는 물성적인 단점을 지닌 공정이다.
2. Chloride process : 단일상의 ZrC 층을 얻기 위하여 가장 많이 사용되는 방법이다. 하지만 전체 공정상에서 고체의 Zr-chloride 원료를 승화시키는 방법의 공정상의 난점때문에 공급원료의 공급량이 최적화하기가 어렵다. 따라서 단상의 ZrC층을 보다는 carballoy를 이용한 경사조성층 증착을 하는데 적합하다.
3. Bromide process : C/Zr ratio를 1.0에서 Zr-C two-phase region까지 다양한 조성을 얻을 수 있다. 그리고 단상의 ZrC가 넓은 혼합 가스 조성 영역에 걸쳐 존재함으로 비교적 쉽게 화학양론적 ZrC를 얻을 수 있지만, 유독가스를 사용하는 단점이 있다.

Chloride process와 bromide process를 이용하여 ZrC 증착할 경우 수소의 농도가 높을수록 hydrocarbon의 열분해를 억제함으로써 ZrC층 내의 C의 양을 감소시켜 증착율을 떨어뜨린다. 그리고 공급되는 hydrocarbon의 양과 종류에 따라 단상의 ZrC층을 얻을 수 있는 영역이 존재함으로써 이를 위한 최적유량을 찾아야 단상의 ZrC 코팅층을 얻을 수 있다.

## 2-2. 열역학적계산에 의한 평형상 분석

### 2-2-1. INTRODUCTION

고온 반응평형 연구에서 여러 가지의 가스 상등을 고려하여 열역학적 평형을 계산하는데, 고온에서 형성되는 가스 상이 많아질수록 평형조성을 결정하기가 어렵게 된다. 따라서 이러한 복잡한 평형계의 계산을 위하여 적당한 프로그램의 필요성이 대두되었고, 이에 대한 연구가 진행되었다.

계의 자유에너지를 최소화하여 평형조성을 계산한다는 방법에 기초하여 SOLGAS program이 개발되어 이상기체와 순수 응축상을 생성하는 계에 대해서만 적용하였다. 그러나 실제의 고온계에서는 비화학양론 조성의 고체상이나 immiscible melts가 존재하고 이러한 응축상의 조성은 온도, 압력, 기상의 조성에 따라 변하는 값을 가지게 된다. Non-ideal mixture가 존재하는 계의 평형을 계산하기 위하여 SOLGAS를 확장한 SOLGASMIX이 개발되었다. 이를 발전시켜 일정한 압력 뿐만 아니라 일정한 부피에서도 평형을 계산하도록 수정 보완한 SOLGASMIX-PV가 계속하여 개발되었다. 이 프로그램에서는 최대 20개의 원소와 99개의 화학종 및 10가지의 혼합물에 대한 평형계산이 가능하다.

SOLGASMIX-PV 기능을 요약하면 다음과 같다.

- 가. 주어진 system에서 free energy가 가장 낮은 열역학적 평형조성을 계산할 수 있다.
- 나. Thermal CVD에서 증착이 가능한 반응조건의 범위를 제시할 수 있다.
- 다. 증착 조건에 따른 Thermodynamic yield의 변화를 제시할 수 있다.
- 라. 따라서 CVD process의 조건 설정 및 결과 해석에 유용한 역할을 할 수 있다.

### 2-2-2. SOLGASMIX의 원리

평형계산의 원리는 그 시스템에서 얻어질 수 있는 모든 물질들의 열역학 data를 이용하여 자유에너지가 최소가 되는 조건을 찾는 것이다.

#### ◎ Basic Equations

계의 총 자유에너지 (total free energy G) :

$$G = \sum_i x_i g_i = \sum_i x_i (g_i^0 + RT \ln a_i)$$

$i$  : chemical species

$x_i$  : number of moles of  $i$ th species

$g_i$  : chemical potential of  $i$ th species

$g_i^0$  : chemical potential in the standard state

$a_i$  : activity

1개의 gas phase와  $q$ 개의 liquid, solid mixtures 그리고  $s$ 개의 pure condensed phase로 구성된 system에서 이상적인 조건을 설정하였을 때, 설정된 system 하에서 dimensionless quantity  $\frac{G}{RT}$  는:

$$\begin{aligned} \frac{G}{RT} = & \sum_{p=1}^1 \sum_{i=1}^{m_p} x_{pi} \left[ \left( \frac{g^0}{RT} \right)_{pi} + \ln P + \ln \left( \frac{x_{pi}}{X_p} \right) \right] \\ + & \sum_{p=2}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} x_{pi} \left[ \left( \frac{g^0}{RT} \right)_{pi} + \ln \left( \frac{x_{pi}}{X_p} \right) \right] + \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} x_{pi} \left( \frac{g^0}{RT} \right)_{pi} \end{aligned}$$

$p$  : phase

$x_{pi}$  :  $p$ th phase에 있는  $i$ th species의 몰수

$X_p$  :  $p$ th phase의 총 몰수 (  $X_p = \sum_{i=1}^{m_p} x_{pi}$  )

$p=1$  for gaseous phase,  $a_i = P \left( \frac{x_i}{X} \right)$

$p=2 \sim q+1$  for solid and liquid mixtures,  $a_i = \frac{x_i}{X}$

$p=q+2 \sim q+s+1$  for pure condensed phases,  $a_i = 1$

$G/RT = F(X)$ 로 놓고,  $F(X)$ 를 initial amounts  $Y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ 에서 Taylor series로 전개하면,

$$\begin{aligned}
 Q(X) = & F(Y) + \sum_{p=1}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} [c_{pi} + \ln(\frac{y_i}{Y_p})](x_i - y_i) + \\
 & \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} y_i (\frac{x_i}{y_i} - \frac{X_p}{Y_p})^2 \\
 & + \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} (\frac{g^0}{RT})_{pi} (x_i - y_i) \\
 & ( c_{pi} = \frac{g^0}{RT} + \ln P, \text{ mixture인 경우 } P=1 )
 \end{aligned}$$

여기서 아래의 Mass balance condition을 만족하여야 하는데,

$$\sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} v_{pij} x_{pi} = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, l)$$

$v_{pij}$  :  $p$  phase,  $i$  chemical species에 있는  $j$ 원소의 개수

$b_j$  :  $j$ 원소의 총 몰수

$l$  : system에 존재하는 총 원소 종류의 수

Mass balance constrained minimum을 구하기 위해서는 Lagrange Multiplier를 사용하여야 한다.

$f(x,y,z)$ ,  $g(x,y,z)$ 가 continuous partial derivatives를 가지고,  $f$ 가  $g$ 에 constrained될 경우

$$\nabla f(x, y, z) = \lambda \nabla g(x, y, z) \quad , \quad g(x,y,z)=0$$

이 식을 만족하는  $\lambda, x, y, z$ 는  $f$ 의 maximum or minimum value를 구성한다.

Lagrange multiplier로  $G/RT = F(X)$ 의 mass balance constrained minimum value를 구하면,

$$\nabla \cdot Q(X) - \sum_{j=1}^l \pi_j \nabla \cdot \left( \sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} v_{pij} x_{pi} - b_j \right) = 0$$

$\pi_j$  : Lagrange multiplier

⇒ pure condensed phase의 경우

$$\left( \frac{g^0}{RT} \right)_{pi} - \sum_{j=1}^l \pi_j v_{pij} = 0 \quad (p=q+2, q+3, \dots, q+s+1 ; i=1) \quad (1)$$

⇒ gas, mixture의 경우

$$\left[ c_{pi} + \ln \left( \frac{y_{pi}}{Y_p} \right) \right] + \left[ \frac{x_{pi}}{y_{pi}} - \frac{X_p}{Y_p} \right] - \sum_{j=1}^l \pi_j v_{pij} = 0 \quad (p=1, 2, \dots, q+1)$$

$$\rightarrow x_{pi} = -f_{pi} + y_{pi} \left[ \left( \frac{X_p}{Y_p} \right) + \sum_{j=1}^l \pi_j v_{pij} \right], \quad ($$

$$f_{pi} = y_{pi} \left[ c_{pi} + \ln \left( \frac{y_{pi}}{Y_p} \right) \right], \quad (2)$$

→ p phase의 모든 i에 대하여 summation

$$\sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^{m_p} y_{pi} \pi_j v_{pij} = \sum_{i=1}^{m_p} f_{pi} \quad (p=1, 2, \dots, q+1) \quad (3)$$

initial amounts  $Y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ 가 mass balance를 충족시키도록 하는 correction term

$$C_j = \sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} v_{pij} y_{pi} - b_j$$

correction term과 (2)식을 mass balance condition에 대입

$$\sum_{p=1}^{q+1} \sum_{k=1}^l \pi_k \gamma_{\pi k} + \sum_{p=1}^{q+1} \left[ \left( \frac{X_p}{Y_p} \right) - 1 \right] \sum_{i=1}^{m_p} v_{pi} y_{pi} + \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} v_{pi} y_{pi} = \sum_{p=1}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} v_{pi} f_i - C_j \quad (4)$$

$$\gamma_{pi} = \sum_{i=1}^{m_p} (v_{pij} v_{pik}) y_{pi} \quad , \quad (j = 1, 2, \dots, l)$$

(4), (3), (1)식에서 (  $l+q+s+1$  )개의 linear eq.이 만들어진다.

- ① → unknown quantity  $\pi_j$   $l$ 개,  $(X_p/Y_p - 1)$   $q+1$ 개, pure condensed phase  $x_{pi}$   $s$ 개의 계산이 가능  
 → gas, mixture에서의  $x_{pi}$ 는 (2)에서 계산  
 ⇒ free energy를 최소로 하는 조성  $x_{pi}$ 가 모두 계산된다.

#### ◎ Iterative Procedure

- initial amounts  $Y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ 에 대하여 얻어진  $x_{pi}$ 를 새로운  $Y$ 로 하여 다시  $x_{pi}$ 를 계산한다.
- 계산된  $x_{pi}$ 가  $10^{-20}$ 보다 작으면 다음 iteration시 zero로 취급하고,
- $(X_p/Y_p - 1)$ 가  $10^{-8}$ 보다 작으면 iteration을 중단한다.

#### ◎ Handling of Condensed Phases

- Iteration시 고려되고 있는 condensed phase들에 관하여 Gibbs phase rule
- 일정한  $\pi_j$ 를 얻은 후, 고려되지 않은 mixture에서 화학종들에 대한 hypothetical activity test 수행

$$\ln a_i = - (g^0/RT)_i + \sum v_{ij} \pi_j$$

이 activity에서 계산된 mole fraction들의 합이 1보다 크면, mixture는 다시

고려되어야 함

- pure condensed phase에 대하여 hypothetical activity test를 수행

◎ Basic Thermodynamic Data

- system의 total free energy의 계산을 위해서는  $(g^0/RT)_{pi}$  data가 필요하다.

$$(i) \frac{g^0}{RT} = \frac{\Delta_f G^0}{RT} = \frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c + dT + eT^2 + f \ln T$$

$\Delta_f G^0$  : reference state에서 원소들로부터 화학종 생성에 필요한 Formation free energy

$$(ii) \frac{g^0}{RT} = \frac{G^0 - H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta_f H_{298}^0}{RT}$$

$\Delta_f H_{298}^0$  : 298K reference state에서의 Heat of formation

→  $G^0 - H_{298}^0$ 는 heat capacity에서 계산됨

→ SOLGASMIX-PV에서는 (ii)를 사용

◎ SOLGASMIX-PV에서의 JANAF Table 구성

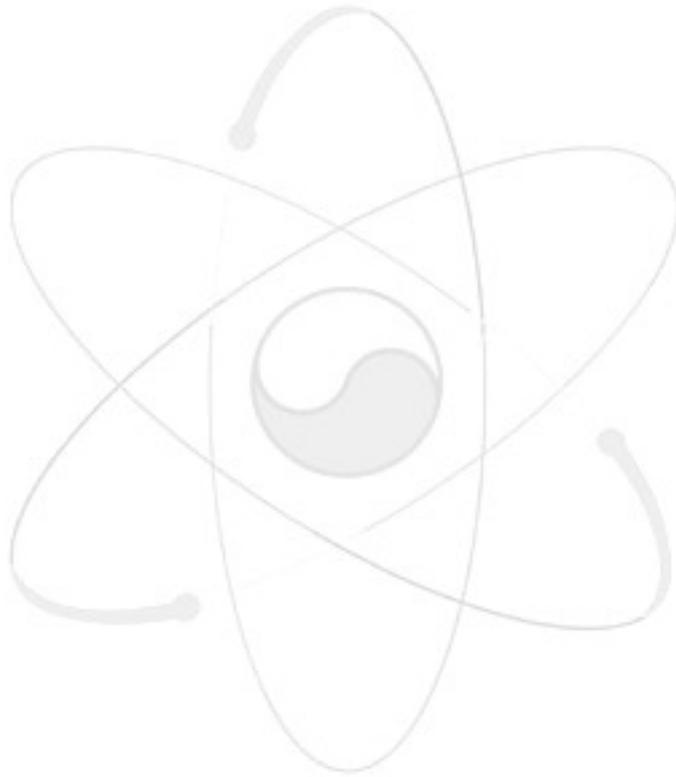
- chemical species의 화학식
- chemical species의 phase

$$C_p = A_1 + A_2 T + A_3 T^2 + A_4 T^3 + A_5 T^4$$

- low reference 온도에서의  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  값
- high reference 온도에서의  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  값

- low reference 온도에서의 reference enthalpy, reference entropy 값
- high reference 온도에서의 reference enthalpy, reference entropy 값

: SOLGASMIX-PV는 두 온도 구간에서의  $C_p$  fitting data를 사용



2-2-3. SOLGASMIX-PV의 실행

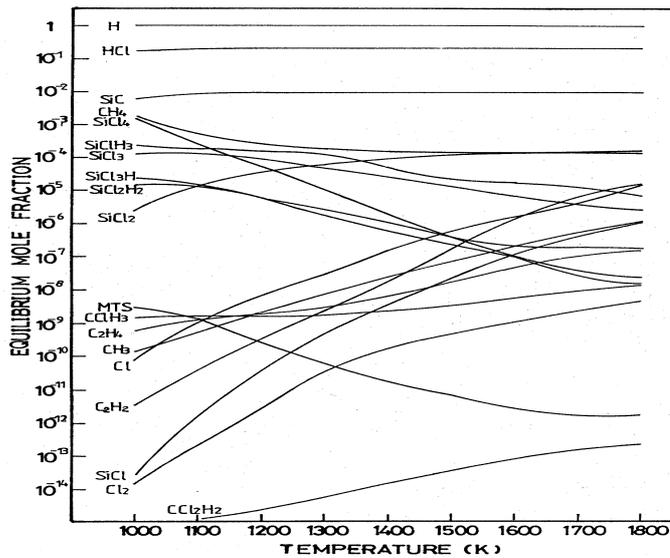
< SOLGASMIX-PV 활용의 예 >

- total system pressure = 300torr,  $CH_3SiCl_3$  input fraction = 0.01인

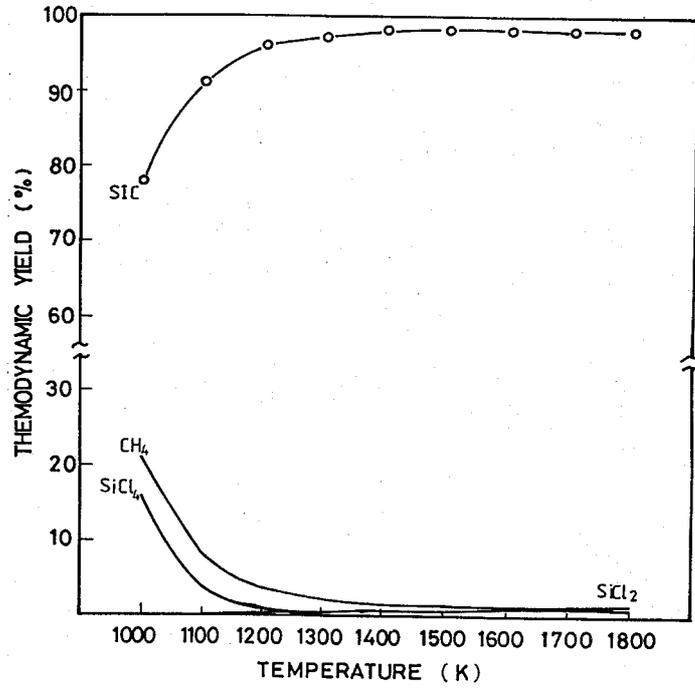
$CH_3SiCl_3 - H_2$  system에서의 Equilibrium mole fraction

SPECIES	TEMPERATURE ( °K )								
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
SiC	.78E-2	.91E-2	.96E-2	.97E-2	.98E-2	.98E-2	.98E-2	.98E-2	.98E-2
SiCl	.43E-13	.25E-11	.61E-10	.76E-9	.57E-8	.30E-7	.12E-6	.42E-6	.13E-5
SiCl <sub>2</sub>	.37E-5	.15E-4	.37E-4	.63E-4	.85E-4	.10E-3	.11E-3	.12E-3	.14E-3
SiCl <sub>3</sub>	.11E-3	.13E-3	.90E-4	.53E-4	.29E-4	.16E-4	.90E-5	.54E-5	.38E-5
SiCl <sub>4</sub>	.16E-2	.39E-3	.71E-4	.13E-4	.25E-5	.57E-6	.14E-6	.45E-7	.17E-7
SiClH <sub>3</sub>	.35E-3	.26E-3	.17E-3	.10E-3	.53E-4	.32E-4	.18E-4	.11E-4	.80E-5
SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	.15E-4	.12E-4	.73E-5	.39E-5	.19E-5	.37E-6	.34E-6	.31E-6	.21E-6
SiCl <sub>3</sub> H	.35E-4	.18E-4	.71E-5	.25E-5	.89E-6	.33E-6	.13E-6	.61E-7	.33E-7
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	.45E-8	.12E-8	.27E-9	.73E-10	.23E-10	.85E-11	.37E-11	.25E-11	.19E-11
CClH <sub>3</sub>	.17E-8	.21E-8	.23E-8	.28E-8	.37E-8	.53E-8	.74E-8	.99E-8	.11E-7
CCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	.12E-15	.12E-14	.31E-14	.79E-14	.18E-13	.46E-13	.10E-12	.21E-12	.35E-12
CH <sub>3</sub>	.16E-9	.74E-9	.28E-8	.99E-8	.33E-7	.10E-6	.29E-6	.71E-6	.14E-5
CH <sub>4</sub>	.21E-2	.82E-3	.38E-3	.23E-3	.17E-3	.15E-3	.13E-3	.12E-3	.10E-3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	.46E-11	.57E-10	.50E-9	.43E-8	.35E-7	.25E-6	.16E-5	.79E-5	.27E-4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	.78E-9	.12E-8	.20E-8	.42E-8	.99E-8	.25E-7	.62E-7	.13E-6	.22E-6
Cl	.79E-10	.10E-8	.82E-8	.45E-7	.19E-6	.69E-6	.21E-5	.55E-5	.13E-4
Cl <sub>2</sub>	.14E-13	.17E-12	.11E-11	.49E-11	.17E-10	.52E-10	.13E-9	.31E-9	.66E-9
HCl	.22E-1	.27E-1	.29E-1						
H <sub>2</sub>	.99E00	.99E00	.99E00	.99E00	.99E00	.99E00	.99E00	.99E00	.99E00

-  $CH_3SiCl_3 - H_2$  system에서의 Equilibrium mole fraction



-  $CH_3SiCl_3 - H_2$  system에서의 Thermodynamic yield



:  $CH_3SiCl_3 - H_2$  mixture에서 SiC 증착시 1350K이상의 온도를 선택

## 2-2-4. SOLGASMIX-PV를 이용한 분석

각각의 Zr 전구체로  $ZrCl_4$ ,  $ZrBr_4$  및  $ZrI_4$ 를 사용한 경우의 열역학 평형계산에 고려되는 화학종을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Chemical species considered in the thermo-dynamic equilibrium calculations.

System	Chemical Species	
$ZrCl_4-CH_4$	Condensed Phase (9 species)	C(GR), $C_7H_8(L)$ , $C_8H_{18}(L)$ , Zr(A), Zr(B), Zr(L), ZrC(S), ZrC(L), $ZrCl_2(L)$
	Gaseous Phase (44 species)	C, CCl, $CCl_2$ , $CCl_3$ , $CCl_4$ , CH, $CH_2$ , $CH_3$ , $CH_4$ , $CH_3Cl$ , $C_2$ , $C_2Cl_2$ , $C_2H$ , $C_2H_2$ , $C_2H_3$ , $C_2H_4$ , $C_2H_5$ , $C_2H_6$ , $C_3$ , N- $C_3H_7$ , I- $C_3H_7$ , $C_3H_8$ , $C_4$ , N- $C_4H_{10}$ , I- $C_4H_{10}$ , $C_5$ , $C_6H_5$ , $C_6H_6$ , $C_7H_8$ , $C_8H_{16}$ , N- $C_8H_{18}$ , I- $C_8H_{18}$ , O- $C_{12}H_9$ , $C_{12}H_{10}$ , Cl, $Cl_2$ , H, HCl, $H_2$ , Zr, $ZrCl_4$ , ZrCl, $ZrCl_2$ , $ZrCl_3$
$ZrBr_4-CH_4$	Condensed Phase (9 species)	$Br_2(L)$ , C(GR), $C_7H_8(L)$ , $C_8H_{18}(L)$ , Zr(A), Zr(B), Zr(L), ZrC(S), ZrC(L)
	Gaseous Phase (41 species)	Br, $Br_2$ , C, CH, $CH_2$ , $CH_3$ , $CH_4$ , $C_2$ , $C_2H$ , $C_2H_2$ , $C_2H_3$ , $C_2H_4$ , $C_2H_5$ , $C_2H_6$ , $C_3$ , N- $C_3H_7$ , I- $C_3H_7$ , $C_3H_8$ , $C_4$ , N- $C_4H_{10}$ , I- $C_4H_{10}$ , $C_5$ , $C_6H_5$ , $C_6H_6$ , $C_7H_8$ , $C_8H_{16}$ , N- $C_8H_{18}$ , I- $C_8H_{18}$ , O- $C_{12}H_9$ , $C_{12}H_{10}$ , H, HBr, $H_2$ , Zr, ZrBr, ZrBr <sub>2</sub> , ZrBr <sub>3</sub> , ZrBr <sub>4</sub> , CBr, CBr <sub>4</sub> , HZr
$ZrI_4-CH_4$	Condensed Phase (9 species)	C(GR), $C_7H_8(L)$ , $C_8H_{18}(L)$ , $I_2(L)$ , Zr(A), Zr(B), Zr(L), ZrC(S), ZrC(L)
	Gaseous Phase (40 species)	C, CH, $CH_2$ , $CH_3$ , $CH_4$ , $C_2$ , $C_2H$ , $C_2H_2$ , $C_2H_3$ , $C_2H_4$ , $C_2H_5$ , $C_2H_6$ , $C_3$ , N- $C_3H_7$ , I- $C_3H_7$ , $C_3H_8$ , $C_4$ , N- $C_4H_{10}$ , I- $C_4H_{10}$ , $C_5$ , $C_6H_5$ , $C_6H_6$ , $C_7H_8$ , $C_8H_{16}$ , N- $C_8H_{18}$ , I- $C_8H_{18}$ , O- $C_{12}H_9$ , $C_{12}H_{10}$ , H, HI, $H_2$ , I, $I_2$ , Zr, HZr, ZrI, ZrI <sub>2</sub> , $I_2$ , ZrI <sub>3</sub> , ZrI <sub>4</sub>

Figure 11, 12 및 13은 각각의 공정별로 계산된 온도증가에 따른 화학종의 평형 몰분율을 SOLGASMIX-PV를 이용하여 계산하고 온도에 따라 plot하여 나타낸 것이다. 잉여탄소가 존재하지 않고 ZrC를 형성하기 위하여  $\alpha$  (Input Gas Ratio of  $H_2 / (Zr\text{-source gas} + CH_4)$  ; (Zr-source gas =  $ZrCl_4$  or  $ZrBr_4$  or  $ZrI_4$ ) 값은  $ZrCl_4$  와  $ZrBr_4$  시스템에서는  $1600^\circ C$  이상에서 500 이상이어야 함을 알 수 있다. 또한  $ZrI_4$  시스템에서는  $1200^\circ C$  이상에서 얻어짐을 알 수 있다.

$$\alpha = H_2 / (Zr\text{전구체} + CH_4)$$

$$\beta = Zr / (Zr + C) \text{ in input gas}$$

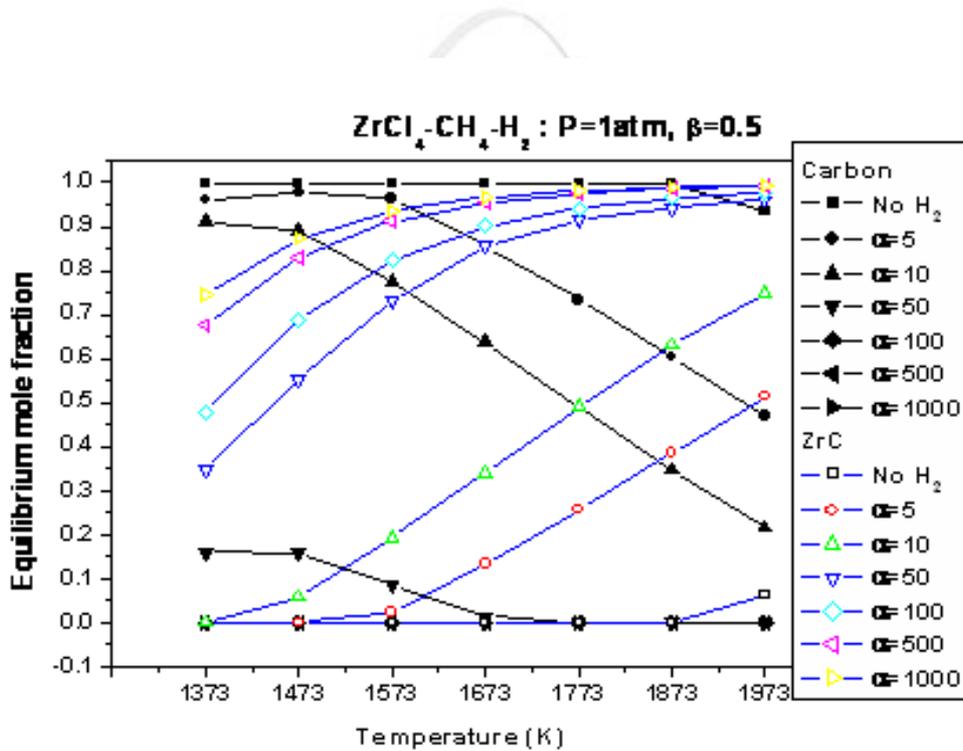


Fig. 11. Effect of the input gas ratio ( $\alpha$ ) of  $H_2/Zr$ -source gas in  $ZrCl_4$  system.

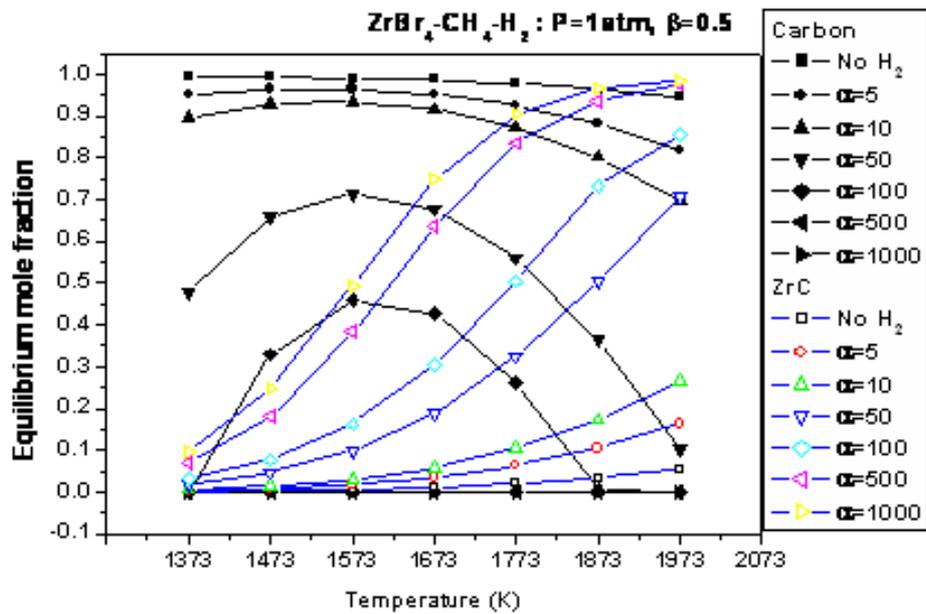


Fig. 12. Effect of the input gas ratio (a) of H<sub>2</sub>/Zr-source gas in ZrBr<sub>4</sub> system.

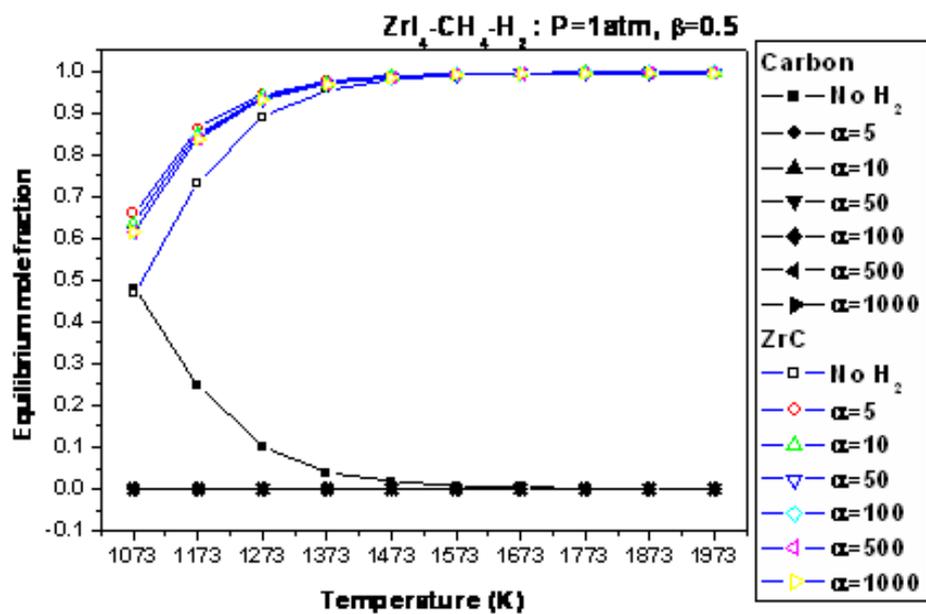


Fig. 13. Effect of the input gas ratio (a) of H<sub>2</sub>/Zr-source gas in ZrI<sub>4</sub> system.

## 2-3. ZrC 증착공정변수평가 및 예비실험 결과

### 2-3-1. ZrCl<sub>4</sub> sublimation 장치

Figure 14 는 승화되는 현상이 있는 ZrCl<sub>4</sub> 분말을 특정온도에서 일정하게 승화(sublimation)하여 일정압력을 유지하도록 고안 개발된 장치이다.

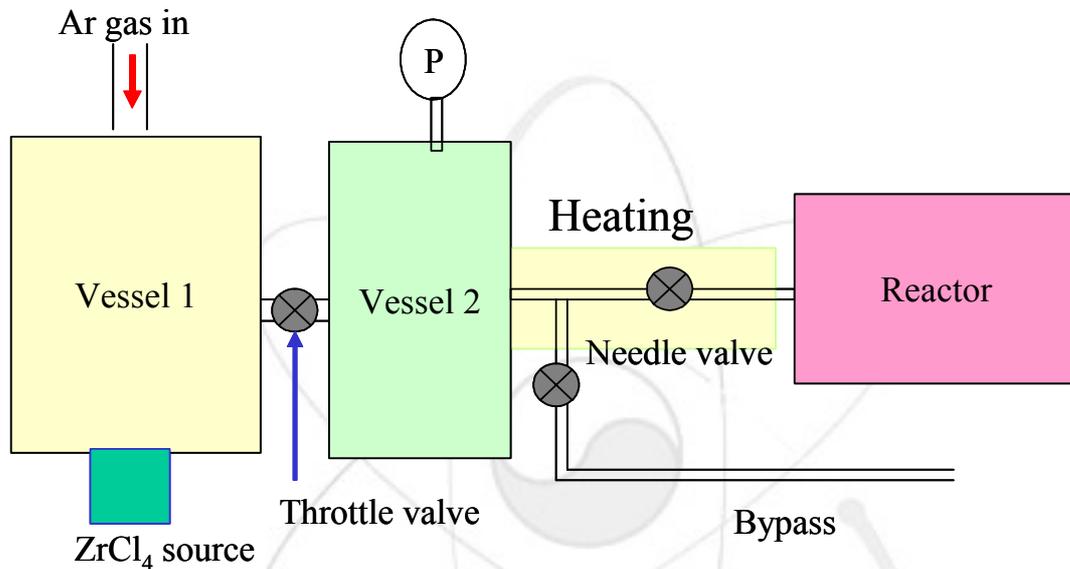


Fig. 14. Schematic diagram of ZrCl<sub>4</sub> vaporizer

ZrCl<sub>4</sub> 분말을 특정온도로 가열, 유지하면 vessel 1 내부는 ZrCl<sub>4</sub> 증기로 채워지게 되고, vessel 1의 내부압력에 따라 트로틀 밸브가 자동으로 조절되어 vessel 2로 증기가 이동한다. Vessel 2는 항상 일정한 증기압의 ZrCl<sub>4</sub> 가스상이 존재하게 되고, 일정한 증기압의 ZrCl<sub>4</sub>는 고온에서 화학양론적인 반응을 형성하게 된다. Vessel 2 내부의 증기는 정밀 밸브의 조절로 고온의 반응관 내로 이동하며, ZrC 증착반응이 일어난다. 본 연구에서 공정상의 중요한자인 ZrCl<sub>4</sub> 증기압의 조절은 매우 중요한 공정변수이고, 코팅시 증기압의 일정유지는 양질 (치밀화 및 구상도 형성등) 의 증착층을 형성하게 된다. Fig. 15는 본 연구에서 사용한 ZrC 코팅장비이다. 장비는 고온반응기, ZrCl<sub>4</sub> vaporizer 및 반응가스 공급부로 구성되어있다.



고온반응기

ZrCl<sub>4</sub> vaporizer

반응가스 공급부

Fig. 15 ZrC 코팅장비

### 2-3-2. Disk형 기판을 이용한 증착예비시험 및 특성 분석

본 증착예비 실험에서는 disk 형태의 graphite 기판을 사용하여 반응온도 1300 ~ 1500°C에서 반응시간은 30 ~ 180 분, 반응 가스는 수소, 알콘 및 메탄을 사용하였고, 각각의 실험변수에 따른 증착특성을 알아보았다.

Table 3은 증착공정 변수 확립을 위하여 수행된 예비실험의 증착조건을 요약한 표이다. 흑연으로 된 substrate를 이용하여,  $\alpha$  ( $=H_2/(ZrCl_4+CH_4)$ )는 5 이고,  $\beta$   $=Zr/(Zr+C)$  in input gas 는 0.8, 증착온도는 1400°C로 유지하여 10 torr의 반응 압력에서 ZrC 코팅을 수행하였다.

Table 3. 공정변수에 따른 ZrC 증착 실험내용

Sample ID	$\alpha$	$\beta$	T(°C)	P(torr)
Z-01	4	0.5	1300	10
Z-02	4	0.8	1400	10
Z-03	4	0.8	1400	10
Z-04	5	0.8	1400	10
Z-05	5	0.6	1400	10
Z-06	5	0.6	1500	10
Z-07	5	0.6	1400	100
Z-08	5	0.8	1400	10

Figure 16은 Z-08 실험에 대한 XRD 분석 결과이다. 기판인 graphite의 peak 이 관찰되고, ZrC의 peak가 분석되었다. ZrC 코팅층의 형성을 위한 최적의 실험조건은 여러 변수에 따라서 달라지며, 특히  $ZrCl_4$ 의 양에 따라서 반응기의 온도 및 유량 등이 변수가 된다. 현재까지는 기초적인 코팅층 형성을 위한 공정변수 확립을 위한 연구가 진행 중이며, 각각의 변수에 대한 최적의 조건이 확립되면 치밀한 ZrC 코팅을 형성하는 최적의 두께와 증착률 등이 결정될 수 있다. Fig. 17은 Z-06의 조건에서 형성된 코팅층의 미세구조이다. 코팅층 두께는  $12\ \mu\text{m}$  이고, 기공이 없는 치밀한 층이 형성되었음을 알 수 있다.

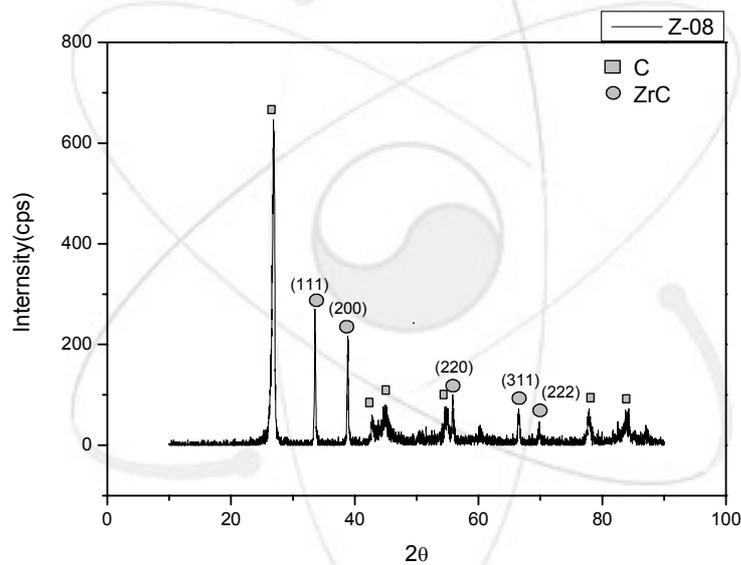


Fig. 16. XRD pattern of ZrC coated surface by the CVD process (Z-08).

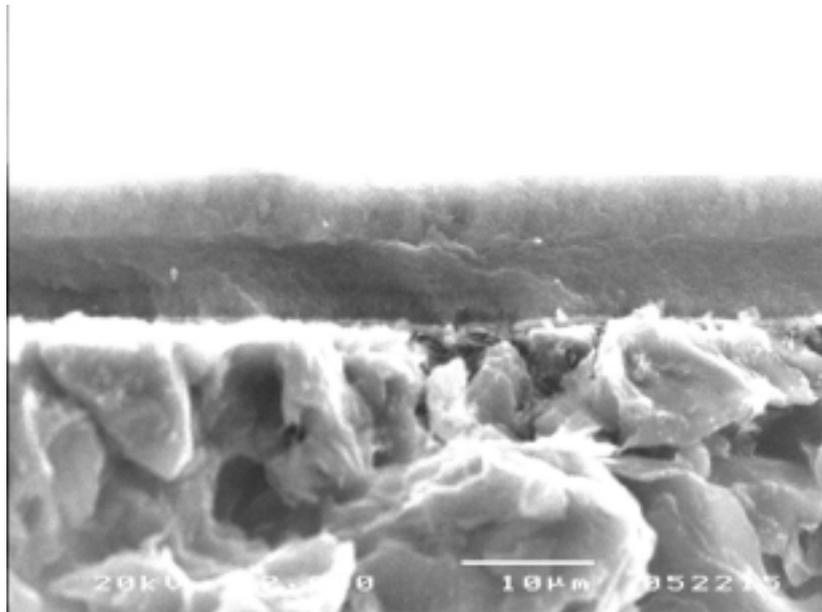


Fig. 17. SEM micrograph of coated ZrC cross-section (Z-06).

### 3. 결 론

고온가스냉각로의 핵연료는 직경이 1 mm정도인 TRISO 피복 입자를 사용하며, 피복 입자는 직경이 0.8mm이하의 구형인 우라늄 산화물의 연료핵 (kernel)과 열분해 탄소 (PyC)와 탄화물 세라믹스 (SiC or ZrC) 코팅층으로 구성되어 있다. 본 보고서에서는 고온가스냉각로용 피복입자 핵연료 개발을 위한 TRISO 피복공정 중에서 ZrC 증착공정에 대한 기술현황을 분석하고 예비실험 결과에 대하여 정리하였다. Zirconium carbide (ZrC)는 전이금속 탄화물로서 고경도, 고융점, 고전기전도도 및 고강도의 특성을 가지고 있기 때문에 상온 및 고온에서 기계 구조적인 특성이 요구되는 엔지니어링 세라믹스로 이용될 수 있으며, 핵분열과 화학적인 안정성, 고온 기계구조적인 특성이 요구되는 TRISO 피복입자의 고밀 피복층으로 SiC를 대체하여 적용할 수 있다. 피복입자 핵연료 제조를 위한 TRISO 코팅은 피코팅물을 부상시켜 유동층을 형성한 채 화학증착을 하는 유동층 화학증착 (fluidized bed chemical vapor deposition : FBCVD) 공정이 적용된다. 일반적인 화학증착 공정에서는 증착하려는 물질의 전구체를 확보하는 것이 중요하며, 양질의 증착층을 얻기 위해서는 반드시 선행되어야 한다. 화학증착 ZrC에 대한 일반산업의 응용은 거의 보고되고 있지 않다. 따라서 양질의 전구체가 상용화되지 않았으며, 현재까지 알려진 ZrC-TRISO 피복입자 제조를 위한 ZrC 화학증착 공정도 ZrC 전구체로 적용될 염의 종류에 따라 분류하고 있다.

본 기술현황분석 보고서에서는 TRISO 피복입자 핵연료의 ZrC 증착층에 대한 국외 연구기관의 연구내용과 사용하는 ZrC 전구체의 종류에 따른 iodide process, chloride process 및 bromide process의 특성과 장단점 등을 분석 정리하였고, 공정별 ZrC 증착기구 및 방법에 대하여 서술하였으며, SOGASMIX-PV 프로그램을 이용하여 Zr 전구체로  $ZrCl_4$ ,  $ZrBr_4$  및  $ZrI_4$ 를 사용한 경우의 열역학 평형계산에 고려되는 반응온도에 따른 화학종의 열역적인 거동을 평가하여 화학양론적인 조건에 적용할 수 있는 ZrC 증착조건 결과를 제시하였다.

또한 새로이 개발된  $ZrCl_4$  sublimation 장치를 이용하고, ZrC 코팅층의 형성을 위한 여러 실험조건과 변수 선정으로 수행된 ZrC 코팅에 관한 예비실험 결과를 기술하였다.

[Reference]

- [1] Ceram Research, "Materials and Services information" Production & Technology and Wikipedia information.
- [2] T. Ogawa, et al. J. Am. Ceram. Soc. 75, (1992) 2985
- [3] JAERI, Present Status of HTGR Research & Development (1992)
- [4] W. A. Stark, Jr, J. Nucl. Mater. 73 (1978) 169
- [5] C. M. Hollabaugh, R. D. Reisinger, P. Wagner, L. A. Wahman and R. W. Whit, J. Nucl. Mater. 57 (1975) 325
- [6] G. H. Reynolds, J. Nucl. Mater. 50 (1974) 215
- [7] K. Ikawa and K. Iwamoto, J. Nucl. Mater. 45 (1973) 67
- [8] T. C. Wallance, Chemical Vapor Deposition (Electrochemical Society) 4 (1973) 91
- [9] A. R. Driesner, E. K. Storms, P. Wagner and T. C. Wallance, *ibid.*, 473
- [10] P. Wagner, LASL Report LA-5224 (1973)
- [11] K. Ikawa and K. Iwamoto, J. Nucl. Sci. and Tech., 11[6] (1974) 263
- [12] K. Ikawa and K. Iwamoto, J. Nucl. Mater. 45 (1972) 67
- [13] K. Ikawa and K. Iwamoto, J. Ceram. Soc. Japan, 81 (1973) 403
- [14] T. Ogawa, K. Ikawa and K. Iwamoto, J. Nucl. Mater. 97 (1981) 104

서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식					
<b>수행기관보고서번호</b>		<b>위탁기관보고서번호</b>		<b>표준보고서번호</b>	
KAERI/AR-754/2006					
<b>제목 / 부제</b>		ZrC-TRISO 피복입자 핵연료 제조를 위한 ZrC 증착공정 연구 현황			
<b>연구책임자 및 부서명 (AR, TR 경우 주저자)</b>		정 충 환 (원자력재료기술개발부)			
<b>연구자 및 부서명</b>		박 지 연 (원자력재료기술개발부), 김 원 주 (원자력재료기술개발부) 이 영 우 (입자연료개발부), 김 시 형 (미래형원자로연료개발부) 박 중 훈 (원자력재료기술개발부)			
<b>출판지</b>	대전	<b>발행기관</b>	한국원자력연구소	<b>발행년</b>	2006. 6
<b>페이지</b>	p.31	<b>도표</b>	있음( o ), 없음( )	<b>크기</b>	29 cm.
<b>참고사항</b>					
<b>비밀여부</b>	공개( o ), 대외비( )		<b>보고서종류</b>	기술현황분석보고서	
<b>연구위탁기관</b>				<b>계약번호</b>	
<b>초록 (15-20줄내외)</b>		<p>본 기술현황분석보고서에서는 고온가스냉각로 핵연료 연구를 위한 TRISO 코팅공정중의 ZrC 증착공정에 대한 기술현황을 분석하였다. TRISO 핵연료의 SiC 증착층을 대신할 ZrC 증착층에 대한 국외연구기관의 제조공정 및 특성등을 소개하였고, ZrC 증착기구 및 방법에 대하여 서술하였다. 아울러 온도에 따른 화학종의 유무를 SOGASMIX-PV 프로그램을 사용하여 분석하였으며, ZrC 코팅에 관한 예비실험결과를 분석하였다.</p>			
<b>주제명키워드 (10단어내외)</b>		ZrC, TRISO, 고온가스냉각로, 핵연료, 제조공정			

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/AR-754/2006					
Title / Subtitle		The fabrication process of ZrC for the ZrC-TRISO coated particle fuel			
PM or Main Author		Choong Hwan Jung (Div. of Nuclear Materials Technology Development)			
Researcher and Department		Ji Yeon Park (Nuclear Materials Technology Development) Weon-Ju Kim (Nuclear Materials Technology Development) Young-Woo Lee (Fuel Technology Development) Shi-Hyung Kim ( Dev. of Ceramic Nuclear Fuel Fab. Tech.) Jong Hoon Park (Nuclear Materials Technology Development)			
Publication Place	Daejon	Publisher	KAERI	Publication Date	2006. 6
Page	p.31	Ill. & Tab.	Yes(o), No ( )	Size	29Cm.
Note					
Classified	Open( o ), Restricted( ),		Report Type	State of the Art Report	
Sponsoring Org.				Contract No.	
Abstract (15-20 Lines)		<p>A state of art report on the fabrication process of ZrC for the ZrC-TRISO coated particle fuel has been reviewed. The fabrication and characteristics of coated ZrC layer instead of SiC layer are introduced and mechanism parameters for deposition process are described. Additionally, the thermal dynamic properties of chemical species with temperature were investigated using SOGASMIX-PV program and some related preliminary research results performed at KAERI are summarized.</p>			
Subject Keywords (About 10 words)		ZrC, TRISO, HTGR, Nuclear Fuel, Fabrication Process			