

반도체 가스의 防火 관리

일본 요코하마 국립대학 안전공학과 이 상 곤

반도체가스의 방화 관리

이 상 권

목 차

1. 서론
2. 반도체가스의 성질 및 재해 사례
3. Monosilane(SiH_4)의 위험성
4. 반도체가스의 연소성 평가
5. 반도체가스의 방화 관리
6. 결론

1. 서론

최근, 정보, 전기, 에너지 등의 선단 기술 분야를 뒷 받침하고 있는 반도체산업은 눈부실 정도의 발전이 이루어지고 있으며, 고도화, 다양화하는 사회의 기초 기술로서 중요한 역할을 하고 있다. 이러한 반도체 산업에서는 100종 이상의 가스가 사용되고 있지만, 가스의 대부분이 종래의 작업 공간과 다른 clean room으로 불리어지고 있는 폐쇄 공간에서 사용되고 있고, 종래 공업적으로 사용되지 않던 신규의 가스가 많으며, 화재·폭발 위험성에 관한 기초적 자료가 부족하고, 문헌에 의한 수치가 차이가 있는 등 새로운 방화 관리 체제를 확립하여야 할 필요성이 있다. 이로 인하여, 최근 몇 년간 반도체가스의 물성, 안전성, 방화 관리등에 대한 관심이 높아져 많은 조사가 이루어지고 있다. 특히, 미국에서는 1986년 10월 EPA로 부터 「화학 물질의 긴급시 계획과 알 권리 법안

-1986 (Emergency Planning and Community Right-to-know Act of 1986)이 제출되었고, 일본에서는 1985년 8월, 37종의 반도체가스에 대하여 「특수 재료 가스의 재해 방지 자주 기준」이 제정되어 필요한 물성치 및 그 밖의 관계 자료가 정비되어지고 있다. 그러나, 이런 기준의 제정에도 불구하고 인명 피해가 생길 정도의 큰 사고가 발생하고 있다.

따라서, 본 보고에서는 지금까지 알려져 있는 반도체가스의 일반적인 성질과 사용량이 가장 많은 SiH_4 의 위험성 및 반도체가스의 연소성 평가 방법 등을 논하고, 방화 관리에 관한 기본적인 사항을 정리한다.

2. 반도체가스의 성질 및 재해 사례

표 1은 일본의 자주 기준에 제정되어 있는 반도체가스의 폭발한계, 허용농도 및 성질을 나타내었으며, 이들 가스에 대한 성질을 요약하면 다음과 같다.

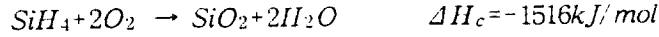
- ① 가스의 대부분이 가연성 또는 조연성의 성질을 가지고 있다.
- ② 가스의 폭발범위가 지금까지 일반 공업에서 사용되고 있던 $\text{H}_2(4.0\sim 75\%)$, $\text{NiB}(15\sim 28\%)$ 등의 가스보다 대단히 넓다.
- ③ 일반적으로 가연성의 혼합가스를 가열하면 가연성가스와 산소가 반응하여 발화하는 경우가 있으나, 반도체가스 중에는 SiH_4 , PH_3 등과 같이 자연발화하는 가스가 있다.
- ④ 자기분해성의 성질을 가지고 있는 가스도 있다.
- ⑤ 대부분의 가스가 독성이 강하다.

위와 같은 위험성에 대하여 적절한 대책을 강구하기 위해서는 일반적으로 과거의 재해 사례를 검토하고, 발생 요인을 해석하는 것에 의해 귀중한 교훈을 얻을 수 있다. 그러나, 반도체가스에 대한 재해 사례는 어느 나라에서나 반도체 산업의 중요성 등의 문제로 대부분 공포되어 있지 않는 것이 많다. 표 2에는 지금까지 가장 많은 사고례가 알려져 있는 SiH_4 을 중심으로 재해 사례를 정리하였다.

3. Monosilane(SiH₄)의 위험성

3.1 SiH₄의 화재·폭발 위험성

SiH₄은 공기 중의 O₂와 급격히 반응하고, 완전연소반응은 다음과 같다.



공기 중의 SiH₄의 폭발 범위는 0.8~98vol%라고 하는 값이 많이 이용되고 있지만, 측정 방법 등이 확실하지 않고, 최근 대기압, 상온에서의 폭발하한계의 측정 결과는 1.37vol%가 보고되어 있다. SiH₄은 공기와 접촉하면 발화하여 연소하기 때문에 보통의 방법으로는 폭발하한계의 측정이 불가능하기 때문에, SiH₄을 N₂로 희석한 후, 적당한 농도의 O₂/N₂ 혼합가스를 도입하는 방법으로 SiH₄/공기의 혼합가스를 만들 수 있다. 또한, 그림 1에 나타난 바와 같이 SiH₄/공기/불활성가스(N₂, Ar, He) 혼합가스에 대한 폭발하한계가 측정되었고, 불활성가스의 농도를 높이면 폭발하한계가 저하하는 지금까지의 가연성가스에서 볼 수 없는 위험성이 있음을 알 수 있다.

반도체 공정중 etching, 세정 공정 등에서 사용되고 있는 공기 이외의 조연성가스(NF₃, NO₂, N₂O, NO, SF₆)와의 혼합기체에 대하여도 폭발하한계가 측정되어 있으며(표 3), 특히, 조연성가스가 ClF₃와 F₂의 경우에는 SiH₄과 접촉하면 SiH₄ 농도 0.01vol%에서도 자연 발화하여 혼합 가스를 만들 수 없는 것이 알려져 있다(그림 2).

SiH₄은 공기와 접촉하면 자연발화한다고 알려져 있으나, 방출하는 관의 직경, 즉, 유출 속도를 변화시켰을 때에는 자연발화 하지 않는 경우도 있음이 알려져 있고(그림 3), SiH₄의 분해열 34kJ/mol은 아세틸렌(C₂H₂), 에틸렌(C₂H₄) 등의 분해열에 비하여 대단히 적은 것으로부터 분해폭발의 위험성은 적은 것이 알려져 있다. 또한, 화염 온도는 SiH₄/공기 혼합기체의 폭발하한계에서 완전연소하였다 할 때 916K이라는 계산치가 있다.

3.2 SiH₄의 방화 관리 대책

위에서 기술한 바와 같이 지금까지 공포되어 있는 자료로부터 SiH₄의 화재·폭발 위험성은 대단히 클 것으로 예상할 수 있으며, 적합한 방화 관리 대책을

설립할 필요성이 있다. 여기에서는 Matheson의 Gas Data Book부터 SiH₄에 관한 취급상의 주의점을 요약한다.

- ① SiH₄은 반드시 1기압 이상의 압력을 유지하여 저장할 것
- ② SiH₄에 이용되는 배관 및 장치는 사용 압력 이상에서 조사하고, 절대로 새는 곳이 없도록 확인할 것
- ③ SiH₄은 액화시켜서는 안되며(-110℃ 또는 그 이하), 액체 및 고체 SiH₄에 대하여는 사고가 일어날 가능성이 있으므로 유의할 것
- ④ 배관 및 설비에 SiH₄을 도입하기 전에는 일단 진공 상태로 만들고, 불활성 가스(N₂, He 등)로 치환할 것
- ⑤ SiH₄의 배기가스는 대기 기체 등에 의하여 역확산이 일어나지 않도록 가는 파이프에 의해 옥외로 방출할 것
- ⑥ 밸브로는 테프론 등의 탄력성이 있는 이음새가 붙어 있는 것을 사용할 것
- ⑦ 유량계의 불임 관 및 압력계의 덮개는 제거할 것
- ⑧ SiH₄에 사용할 압력 계기는 완전히 진공 상태로 될 수 있는 것을 사용할 것
- ⑨ 할로겐화물이 공존하는 계에서 SiH₄을 이용할 경우에는 특히 주의할 것, 미소량의 할로겐은 SiH₄과 폭발적인 반응을 일으킨다.
- ⑩ 질소 중 또는 수소 중에 1% 이상의 SiH₄이 존재하면, 공기와 혼합할 때 자연발화하는 것이 알려져 있고, 반대로 매우 빠른 유출 속도이면 100%의 고농도와 할지라도 자연발화하지 않는 것도 있다. 또한, SiH₄을 배출할 때에는 소각하는 것이 바람직하다.
- ⑪ SiH₄용의 배관 및 설비는 반드시 접지할 것.
- ⑫ SiH₄은 산소 등의 산화성 또는 가연성의 물질과 함께 저장하지 말 것.

4. 반도체가스의 연소성 평가

4.1 연소성 판단

물질의 화학적 성질은 모든 원자의 재배열의 가능성에 의존하고, 이는 보다

강한 결합을 형성하는 방향으로 진행되는 경향이 있으며, 결합에너지는 화학 변화를 동반한 원자의 재배열에 영향을 미치는 가장 중요한 인자 중의 하나로 생각된다. 먼저, SiH_4 과 각종 조연성가스 혼합기체를 대상으로 계산에서 산출된 조연성가스의 최소의 결합에너지와 연소성을 정리하면 표 4(1)과 같으며, 조연성가스로 O_2 와 ClF_3 를 사용하고, 가연성가스를 여러 종류로 변하시킨 혼합기체에 대한 결과를 표 4(2)에 나타내었다. 표 4(1)과 4(2)에서 보는 바와 같이 자연 발화하는 혼합기체의 경우에는 결합에너지가 적으며, 자연발화하지 않고 점화하였을 때 폭발하는 혼합기체일 경우에는 결합에너지가 큰 것을 알 수 있다. 그러므로, 가연성가스와 조연성가스 중에서 한쪽이 같은 가스일 경우, 혼합되어지는 쪽의 가장 약한 부분의 결합에너지를 비교함으로써 자연발화, 폭발의 유무 등의 연소성을 판단할 수 있을 것으로 생각된다.

한편, 화학결합이 절단되기 위해서는 결합을 끊기 위한 에너지가 필요로 하고, 에너지원의 한가지로 가연성가스와 조연성가스의 반응에 의해 발생하는 연소열을 들 수 있다. 충분한 에너지를 주면 자연 발화할 가능성이 있는 것으로부터 연소열도 자연발화, 폭발 등의 연소성을 판단하는 요인이 될 수 있을 것으로 생각된다. 표 5(1)과 5(2)는 각각 SiH_4 과 각종 조연성가스의 반응과 연소열, 조연성가스로 O_2 와 ClF_3 를 사용하여 각종 가연성가스와 혼합되었을 때의 연소열을 나타낸 것이고, 반응식은 고정된 SiH_4 과 O_2 , ClF_3 의 1mol에 대하여 나타내었다. 자연발화하는 혼합기체의 경우가 연소열이 큰 것으로부터 연소열에 의해서도 연소성을 판단할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 2 폭발하한계의 평가 방법

Burgess와 Wheeler에 의하면 파라핀계 탄화수소의 폭발하한계 농도(L)는 가연성 가스의 단위 체적당 발열량(ΔH_c)에 식(1)의 관계가 성립하는 것이 보고되어 있다.

$$C_F(\text{vol}\%) \cdot \Delta H_c(\text{kJ/mol}) \approx 4600(\text{vol}\% \cdot \text{kJ/mol}) \quad (1)$$

이 관계는 같은 종류의 탄화수소의 경우 반응성에 큰 차이가 없고, 폭발하한계에서의 화염 온도가 거의 일정하기 때문에 성립되는 것으로 알려져 있다. 반도체가스의 혼합기체는 폭발하한계에서의 화염 온도는 큰 차이가 있기 때문에 이

론적으로는 식(1)과 같은 관계가 성립할 수 없다. 그러나, 실제로 앞에서 기술한 폭발하한계가 알려져 있는 SiH_4 과 각종 조연성가스의 혼합기체에 대하여 연소열과 폭발하한계의 역수와의 관계를 보면 그림 4와 같은 경향을 얻을 수 있다. 상관 계수는 0.97로 좋은 상관관계를 가지고 있음을 알 수 있고, 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\text{연소열(kJ/mol)}=1032.7/\text{폭발하한계(vol\%)}+757.5 \quad (2)$$

또한, 이와 같은 관계를 표 1에 나타낸 반도체산업용 가연성가스와 공기의 혼합기체에 대하여 적용하여 보면 그림 5와 같이된다. 이때의 상관 계수도 0.98로 좋은 상관관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 그러므로, 새로운 가연성가스를 사용할 경우의 폭발하한계는 그림 5로부터 얻어진 관계식

$$\text{연소열(kJ/mol)}=1376.9/\text{폭발하한계(vol\%)}+489.9 \quad (3)$$

을 이용하면 폭발하한계를 추정할 수 있을 것으로 생각된다.

5. 반도체가스의 방화 관리

가스에 의해 발생하는 초기 재해는 어떤 원인에 의한 가스의 연소, 화재 또는 중독 등이다. 재해 원인이 되는 반도체가스의 종류, 농도, 환경 조건 등에 의해 재해 발생의 상황은 차이가 있기 때문에 대응 방법에도 차이가 있을 수 있으나, 기본적인 내용은 다음과 같다.

- ① 소화의 기본은 화재 및 주위의 상황을 판단하고, 가스 공급을 차단한다.
- ② 독성을 가지고 있는 가스의 소화 작업에는 자체 호흡기를 장착하여야 한다.
- ③ 독성 가스가 연소한 경우, 가스 보다 연소 생성물의 독성이 낮은 경우가 대부분이므로 가스의 공급을 차단할 수 없는 경우에는 소화하지 않는 것이 중독 재해의 위험은 적다.
- ④ 가스 화재에서 큰 재해가 되는 것이 가스 폭발이다. 따라서, 가스 폭발을 일으키지 않도록 주의해야 한다.

또한, 반도체가스에 의한 화재·폭발 발생의 일반적인 원인으로는 외부로의 가스 누설과 조작 실수에 따른 혼합가스(가연성가스+조연성가스)의 형성 등을

들 수 있다. 따라서, 가스에 의한 재해를 방지하기 위해서는 다음과 같은 사항에 유의하여야 한다.

- ① 사용 가스의 성질을 정확히 인식한다.
- ② 보안 설비를 충실히 하고, 활용한다.
- ③ 장치를 정확히 조작한다.
- ④ 자주적 보안 체제를 만들고, 교육 및 훈련을 시켜야 한다.

6. 결론

반도체산업은 우리 나라의 경제, 국민 생활을 크게 좌우하는 산업이라 할 수 있다. 이런 고도의 산업이 사고 재해에 의해 발전에 영향을 주어서는 안될 것으로 생각한다. 또한, 반도체가스 사고의 대부분이 human error에 기인하는 것이 많은 만큼, 우리 나라에서도 자주 보안 체제의 확립과 안전 교육의 중요성을 다시 한번 인식하여야 할 것이다.

표 1 일본의 재해 방지 자주 기준에 제정되어 있는 반도체가스

물질명	화학식	분자량	폭발한계 [vol%]	허용농도 (TLV-TWA)	성질					
1. Silicon compounds										
Monosilane	SiH ₄	32.1	1.37~	5ppm	가연성, 자연발화성, 독성					
Dichlorosilane	SiH ₂ Cl ₂	101.0	3~95		가연성, 독성					
Trichlorosilane	SiHCl ₃	135.5	7.0~83		가연성, 독성					
Silicon tetrachloride	SiCl ₄	169.9			부식성, 독성					
Silicon tetrafluoride	SiF ₄	104.1			부식성, 독성					
Disilane	Si ₂ H ₆	62.2	0.55~		가연성, 자연발화성					
2. Arsenic compounds										
Arsine	AsH ₃	77.9	5.1~78	0.05ppm 0.2mg/m ³ (As)	가연성, 독성					
Arsenic trifluoride	AsF ₃	131.9			불연성, 부식성, 독성					
Arsenic pentafluoride	AsF ₅	169.9			불연성, 부식성, 독성					
Arsenic trichloride	AsCl ₃	181.2			불연성, 부식성, 독성					
Arsenic pentachloride	AsCl ₅	252.2			불연성, 부식성, 독성					
3. Phosphorus compounds										
Phosphine	PH ₃	34.0	1.6~	0.3ppm	가연성, 자연발화성, 독성					
Phosphorus trifluoride	PF ₃	88.0			불연성, 부식성, 독성					
Phosphorus pentafluoride	PF ₅	126.0			불연성, 부식성, 독성					
Phosphorus trichloride	PCl ₃	137.6			0.2ppm	불연성, 부식성, 독성				
Phosphorus pentachloride	PCl ₅	208.2			0.1ppm	불연성, 부식성, 독성				
Phosphoryl chloride	POCl ₃	153.3			0.1ppm	불연성, 부식성, 독성				
4. Boron compounds										
Diborane	B ₂ H ₆	27.7	0.84~93.3	0.1ppm	가연성, 자연발화성, 독성					
Boron trifluoride	BF ₃	67.8			1ppm	불연성, 부식성, 독성				
Boron trichloride	BCl ₃	117.2			불연성, 부식성, 독성					
Boron tribromide	BBr ₃	250.5			1ppm	불연성, 부식성, 독성				
5. Metal hydrides										
Hydrogen selenide	H ₂ Se	81.0	12.5~63	0.05ppm	가연성, 독성					
Germane	GeH ₄	76.6			2.28~100	0.2ppm	가연성, 분해폭발성, 독성			
Hydrogen telluride	H ₂ Te	129.6					0.1mg/m ³ (Te)	가연성, 독성		
Stibine	SbH ₃	124.8							0.1ppm	가연성, 독성
Stannane	SnH ₄	122.7								
6. Halogenides										
Nitrogen trifluoride	NF ₃	71.0		10ppm	조연성, 독성					
Sulfur tetrafluoride	SF ₄	108.1		0.1ppm	불연성, 독성					
Tungsten (VI) fluoride	WF ₆	297.8		1mg/m ³ (W)	불연성, 독성					
Molybdenum (VI) fluoride	MoF ₆	209.9		5mg/m ³ (Mo)	불연성, 독성					
Germanium (IV) chloride	GeCl ₄	214.4			불연성, 독성					
Tin (IV) chloride	SnCl ₄	260.5		2mg/m ³ (Sn)	불연성, 독성					
Antimony (V) chloride	SbCl ₅	299.0		0.5mg/m ³ (Sb)	불연성, 독성					
Tungsten (VI) chloride	WCl ₆	396.6		1mg/m ³ (W)	불연성, 독성					
Molybdenum (V) chloride	MoCl ₅	273.2		5mg/m ³ (Mo)	불연성, 독성					
7. Metal alkylides										
Trimethyl gallium	(CH ₃) ₃ Ga	114.8			가연성, 자연발화성					
Trimethyl indium	(CH ₃) ₃ In	159.9		0.1mg/m ³ (In)	가연성, 자연발화성					

표 2 Monosilane(SiH₄)의 재해 사례

발생장소	사고의 상황	원인(추정)	대책
배기 덕트	반도체제조장치의 배기덕트에서 자연발화하는 'SiH ₄ '이 덕트 중에 누설된 SiH ₄ 이 덕트내에 누설되고, 이것이 공기의 공기와 혼합하여 연소	자연발화하는 'SiH ₄ '이 덕트 중에 누설되고, 이것이 공기의 공기와 혼합하여 연소	<ul style="list-style-type: none"> 배기가스 처리장치에 연결되는 덕트의 기밀성을 종래하고, 공기의 침입을 억제 덕트의 소재를 금속으로 변경
	SiH ₄ 을 사용하는 배기덕트 내에 가스폭발이 일어나 덕트 파손	사염화탄소(CCl ₄)로 반응을 세정한 후, 파지의 부족으로 CCl ₄ 가 잔존, 이후 반응로의 가열로 CCl ₄ 의 분해 생성물인 Cl ₂ 가 SiH ₄ 과 반응하여 폭발	<ul style="list-style-type: none"> CCl₄를 세정한 후, 완전히 파지를 한다. 다른 완전한 세정제로 변경
	작업중 약취가 나서 장치, 배관 등을 점검하던 중, 정리의 덕트에 구멍을 발견	SiH ₄ 이 배기중에 연소하여, 침화비닐 덕트를 녹임으로 구멍이 발생	<ul style="list-style-type: none"> 배기계는 가스의 특성에 따라 별도로 배관 N₂로 희석
SiH ₄ 용기와 배관, 접속부	SiH ₄ 용기에 배관을 접속하고, 가스 공급을 시작할 때 SiH ₄ 이 새어 발화	과킹의 접속 불량 및 기밀 시험의 불완전	<ul style="list-style-type: none"> 과킹의 불량여부, 접촉면의 상태 등을 확인, 사용 기압에서 N₂로 기밀시험
	고밀도 SiH ₄ 을 사용 후, 용기를 제거할 때 폭발음과 같이 발화	과지의 부족 및 방법의 불량	<ul style="list-style-type: none"> 장치의 분해 전에 N₂로 가압, 방출을 반복하며 충분히 과지
배관 (бом베 보관소)	SUS배관 및 용접부로 부터 SiH ₄ 이 새어 발화	배관의 외부로 부터 부식에 의해 구멍이 발생, 보관소 옆에 산의 세정조가 있어 산에 의해 부식	<ul style="list-style-type: none"> 배관의 부근에 부식성의 물질을 두지 않는다 бом베 보관소에 환기장치 설치
진공 펌프 배기용 호스	CVD장치에 연결되어 있는 진공펌프의 배기용 고무호스(진동전달 방지용)가 장치 가동시에 SiH ₄ 의 폭발에 의해 파손	진공펌프에 잔류되어 있던 SiH ₄ 이 공기의 흡인과 같이 발화하여, 고무호스가 파손	<ul style="list-style-type: none"> 진동방지용 고무호스를 SUS로 대체 진공펌프 출구측 플렌지의 강도 강화 항상 N₂로 과지
배기가스 처리장치	배기가스 처리장치내에 가스폭발이 발생	SiH ₄ 흡수액 순환펌프가 정지되어 있어 폭발이 발생	<ul style="list-style-type: none"> 운전중의 작동확인

표 3 SiH₄과 각종 조연성가스의 폭발한계

혼합가스	폭발한계 [vol%]
SiH ₄ / N ₂ O / N ₂	1.87 ~ 87.1
SiH ₄ / NO / N ₂	2.11 ~ 93.0
SiH ₄ / NO ₂ / N ₂	6.94 ~ 96.0
SiH ₄ / NF ₃ / N ₂	0.66 ~ 95.3
SiH ₄ / SF ₃ / N ₂	10.1 ~ 89.9

표 4 최소결합에너지의 차이에 의한 연소성 판단

(1) SiH₄과 각종 조연성가스의 혼합기체

(2) ClF₃, O₂와 각종 가연성가스의 혼합기체

조연성 가스	최소 결합에너지 [kJ/mol]	SiH ₄ 중에서의 연소성	가연성가스	최소 결합에너지 [kJ/mol]	ClF ₃ 중에서의 연소성	O ₂ 중에서의 연소성
F ₂	154.6	자연발화				
ClF ₃	252.6	자연발화	Si ₂ H ₆	228.0	-	자연발화
NO ₂	260.6	폭발	SiH ₂ Cl ₂	262.0	자연발화	자연발화
NO	260.7	폭발	AsH ₃	306.0	-	폭발
N ₂ O	262.6	폭발	PH ₃	321.1	-	자연발화
NF ₃	286.6	폭발	SiH ₄	364.9	자연발화	자연발화
SF ₆	370.3	폭발	NH ₃	415.7	자연발화	폭발
CF ₄	442.2	비폭발	H ₂	428.4	폭발	폭발
AsF ₅	483.0	비폭발	CH ₄	433.4	폭발	폭발
PF ₅	486.0	비폭발				
BF ₃	523.8	비폭발				

*-는 실험 결과 없음

표 5 연소열의 차이에 의한 연소성 판단

(1) SiH₄과 각종 조연성가스의 혼합기체

반응식	연소열 [kJ/mol]	연소성
SiH ₄ + 4ClF ₃ → 4HF + SiF ₄ + 4ClF	-2902	자연발화
SiH ₄ + 4F ₂ → 4HF + SiF ₄	-2734	자연발화
SiH ₄ + (8/3)NF ₃ → 4HF + SiF ₄ + (4/3)N ₂	-2401	폭발
SiH ₄ + 2NO → SiO ₂ + 2H ₂ + N ₂	-1128	폭발
SiH ₄ + 2N ₂ O → SiO ₂ + 2H ₂ + 2N ₂	-1113	폭발
SiH ₄ + SF ₆ → SiF ₄ + 2HF + H ₂ S	-994	폭발
SiH ₄ + NO ₂ → SiO ₂ + 2H ₂ + (1/2)N ₂	-981	폭발
SiH ₄ + 2CF ₄ → SiF ₄ + 4HF + 2C(s)	-873	비폭발
SiH ₄ + (8/5)AsF ₅ → SiF ₄ + 4HF + (8/5)As(s)	-664	비폭발
SiH ₄ + (4/5)PF ₅ → SiF ₄ + 2H ₂ + (4/5)P(s)	-374	비폭발
SiH ₄ + (4/3)BF ₃ → SiF ₄ + 2H ₂ + (4/3)B(s)	-135	비폭발

(2) ClF₃, O₂와 각종 가연성가스의 혼합기체

ClF ₃ + (1/2)SiH ₂ Cl ₂ → HCl + (1/2)SiFH ₄ + ClF	-630	자연발화
ClF ₃ + (1/4)SiH ₄ → HF + (1/4)SiF ₄ + ClF	-575	자연발화
ClF ₃ + H ₂ → 2HF + ClF	-433	폭발
ClF ₃ + (2/3)NH ₃ → (1/3)N ₂ + 2HF + ClF	-403	자연발화
ClF ₃ + (1/4)CH ₄ → HF + (1/4)CF ₄ + ClF	-375	폭발
O ₂ + (2/7)Si ₂ H ₆ → (4/7)SiO ₂ (s) + (6/7)H ₂ O(l)	-791	자연발화
O ₂ + SiH ₂ Cl ₂ → SiO ₂ (s) + 2HCl	-775	자연발화
O ₂ + (1/2)SiH ₄ → (1/2)SiO ₂ (s) + H ₂ O(l)	-758	자연발화
O ₂ + (1/2)PH ₃ → (1/8)P ₄ O ₁₀ (s) + (3/4)H ₂ O(l)	-590	자연발화
O ₂ + 2H ₂ → 2H ₂ O(l)	-572	폭발
O ₂ + (2/3)AsH ₃ → (1/6)As ₄ O ₁₀ (s) + H ₂ O(l)	-549	폭발
O ₂ + (4/3)NH ₃ → (2/3)N ₂ + 2H ₂ O(l)	-510	폭발
O ₂ + (1/2)CH ₄ → (1/2)CO ₂ + H ₂ O(l)	-445	폭발

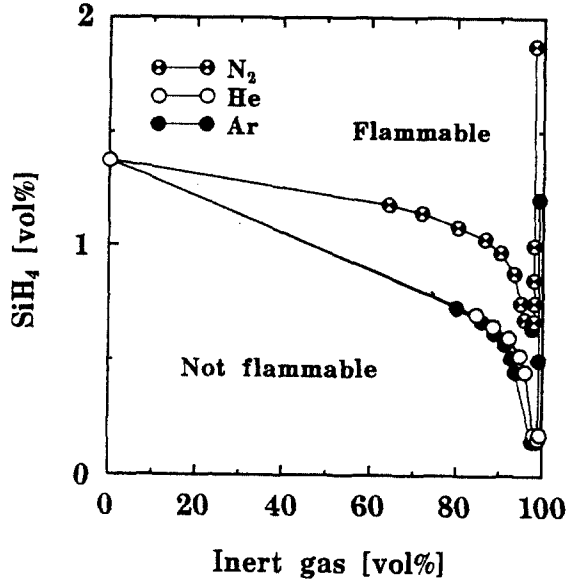


그림 1 SiH₄/공기/불활성가스 혼합기체의 폭발한계
 $\text{공기}[\text{vol}\%] = 100 - \text{SiH}_4[\text{vol}\%] - \text{불활성가스}[\text{vol}\%]$

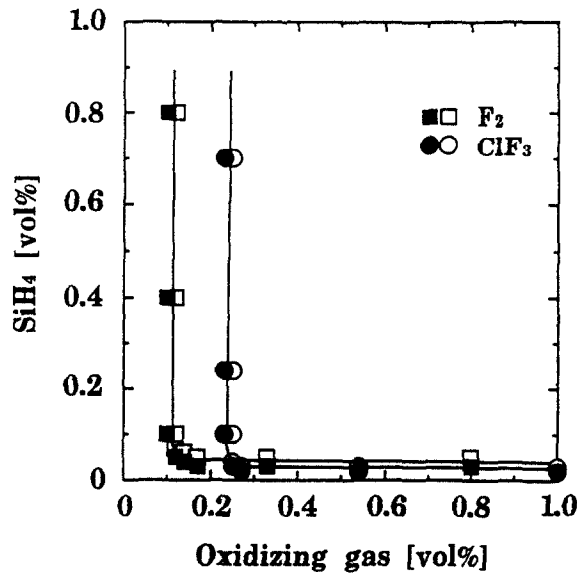


그림 2 희석 ClF₃ 또는 F₂를 SiH₄에 도입할 때의 자연발화한계
 $\text{He}[\text{vol}\%] = 100 - \text{SiH}_4[\text{vol}\%] - \text{산화성기체}[\text{vol}\%]$

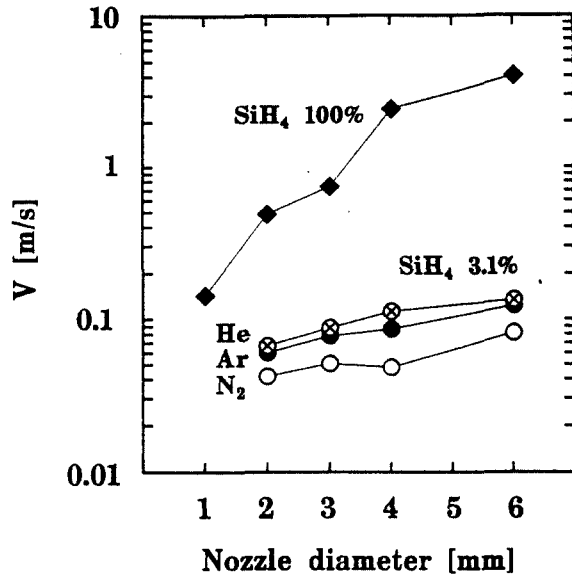


그림 3 배출유속과 불활성가스가 SiH₄의 자연발화 영역에 미치는 영향

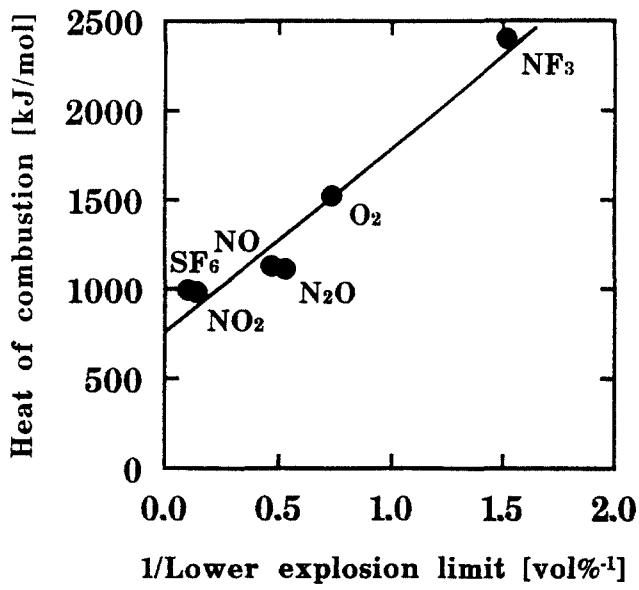


그림 4 SiH₄과 각종 조연성가스 혼합기체의 폭발하한계와 연소열의 관계

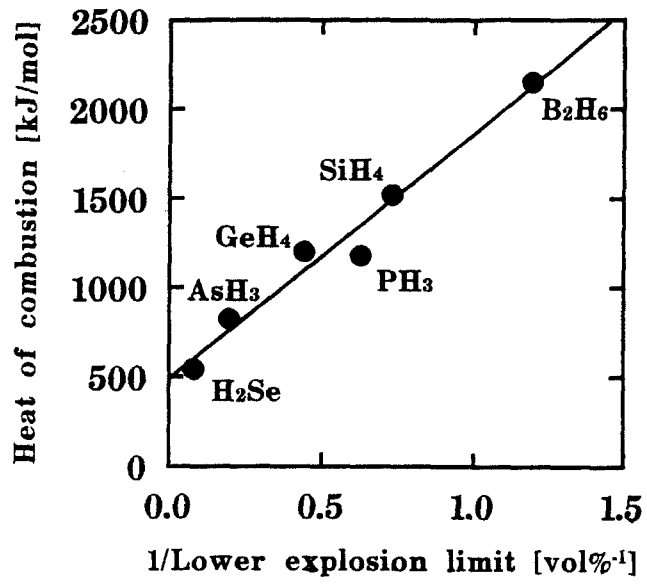


그림 5 반도체가스의 폭발하한계와 연소열의 관계