

## H<sub>2</sub>의 연소한계에 미치는 F<sub>2</sub>와 ClF<sub>3</sub>의 영향

### The Effects of ClF<sub>3</sub> and F<sub>2</sub> on the Flammability Limit of H<sub>2</sub>

이 상 곤\* · 大谷英雄\* · 上原陽一\*  
S. G. Lee · H. Ohtani · Y. Uehara

#### ABSTRACT

Hydrogen(H<sub>2</sub>) is used in the semiconductor industries, and some oxidizing gases such as fluoride(F<sub>2</sub>) and chlorine trifluoride(ClF<sub>3</sub>) are also used. As F<sub>2</sub> and ClF<sub>3</sub> are highly oxidizing gases, it were supposed to react vigorously with H<sub>2</sub>.

In this study, the flammability limit of F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar and ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar mixtures were investigated experimentally.

As a result, it was found that the diluted F<sub>2</sub> gas could be spontaneously ignited as compared to ClF<sub>3</sub> mixture gas while being mixed with the diluted H<sub>2</sub> gas. However, ClF<sub>3</sub> diluted gas was not able to ignite spontaneously except for an electric spark.

And the combustion characteristics and reaction kinetics were shown at the different diluted gases by the flammability diagram analyses between the F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar and ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar.

#### 1. 서 론

가연성가스는 화학공업의 원료, 중간제품 또는 가정의 에너지원 등 광범위한 분야에서 생산·저장·소비되고 있으나, 배관 접합부의 파손, 밸브 조작의 실수 등에 의하여 주위의 공기와 혼합되면 폭발 위험성을 내포하고 있음이 알려져 있다. 특히, 반도체 산업에 사용되고 있는 가연성가스는 종래의 작업 환경과 다른 폐쇄 공간에서 작업이 이루어

지고 있고, 공업적으로 거의 사용되지 않던 가스가 대부분이기 때문에 자연 발화성, 폭발 위험성 등의 기초 자료가 요구되는 등 안전관리 체제를 정비할 필요성이 있다<sup>1,2)</sup>. 이러한 가연성가스중의 하나로 화학 석유공업의 암모니아 합성, 메탄올 합성 그리고 로켓의 연료 등으로 사용되고 있던 수소(H<sub>2</sub>)는 최근 CVD(chemical vapor deposition), epitaxy 성장 장치 등 반도체 제조 분야에서 광범위하게 이용되고 있다<sup>3)</sup>. H<sub>2</sub>의 폭발 위험성에 대하여는 공기 중에서의 폭발 한계 및 폭발 한계에 미

\* Yokohama National University, Faculty of Engineering, Department of Safety Engineering.

치는 압력, 온도 등의 요인에 대하여 많은 연구가 발표되어 있다<sup>4,5,6</sup>.

한편, 반도체 산업의 제조 공정에서는 장치내의 잔류가스, 진공시스템의 고장 등에 의하여 가연성 가스와 산소(O<sub>2</sub>) 이외의 조연성가스의 혼합될 가능성이 있음이 알려져 있고, 화재 폭발에 관한 사고 사례가 보고된 바 있다<sup>7,8</sup>. 이런 조연성가스의 대부분은 에칭(etching), 세정(cleaning) 공정 등에

서 사용되고 있으며, 대표적인 가스로 삼불화질소(NF<sub>3</sub>), 삼불화염소(ClF<sub>3</sub>) 등의 불소화합물을 들 수 있다. 이들 가스는 종래부터 핵연료의 처리, 유리, 소화제 등의 원료로 사용되어져 왔고, 반응성이 강한 장점이 있어 최근 그 사용량이 증가되고 있는 실정이다. 그러나, 독성이 강하고, 취급상의 어려움 등의 이유로 가연성 가스와 혼합되었을 때의 화재 폭발 위험성에 관한 실험 결과는 거의 없

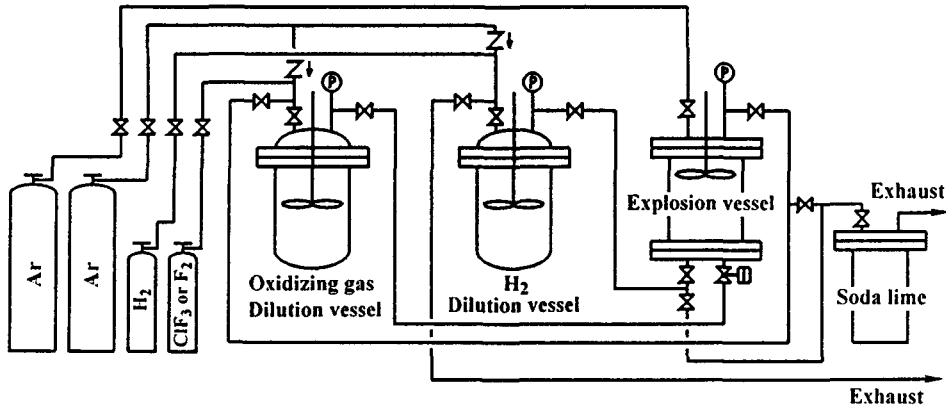


Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus

는 실정이다<sup>9-11</sup>.

본 연구에서는 이전부터 사용되어져 왔으나, 가연성 가스와 혼합되었을 때의 폭발 위험성 등의 안전면에 관한 지식이 불충분한 ClF<sub>3</sub>와 불소(F<sub>2</sub>)를 조연성가스로 이용하여 가연성가스인 H<sub>2</sub>와 혼합되었을 때의 위험성을 자연발화와 폭발한계의 측면에서 정량적으로 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

본 실험에서 사용한 장치는 Fig. 1과 같으며, 크게 나누어서 폭발용기(Fig. 2)와 두개의 희석용기로 구성되어 있다. 폭발용기는 내경 100mm, 높이 120mm의 스텔레스 원통용기를 사용하였다. 폭발용기의 내부 압력은 소형 압력변환기(KYOWA, PGM-E)로 측정하여 기록계(HITACHI-6045)에 기록하였고, 용기의 중심부에는 직경 3mm의 스텔

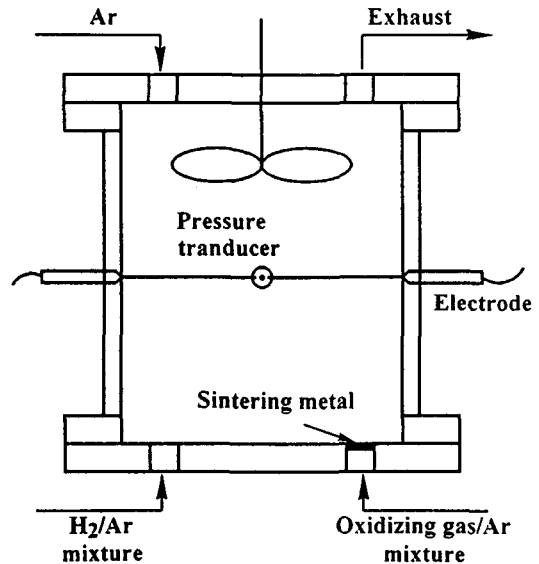


Fig. 2 Schematic illustration of the explosion vessel

래스 전극을 설치하여 점화가 가능하도록 하였다. 또한, 조연성가스의 도입구에는 가스가 쉽게 확산 되도록 하기 위해 입경 75 μm의 소결금속을 부착하였다.

희석용기는 내경 100mm, 높이 150mm의 스텐레스 용기로 미리 조연성가스와 H<sub>2</sub>를 불활성가스인 Ar으로 희석한 후, 폭발용기에 도입하였고, 조연성가스 제해장치로 soda lime(CaO+NaOH)관을 이용하였다.

### 2.2 실험방법

폭발용기 및 희석용기를 진공 상태로 만든 후, Ar으로 조연성가스와 H<sub>2</sub>를 각각의 희석용기 안에서 필요한 농도로 희석하였다. 그리고, 먼저 폭발용기의 내부압력이 0.05MPa이 되도록 H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스를 도입하고, 폭발용기와 조연성가스 희석용기와의 압력차를 이용하여 폭발용기 내부 압력이 0.1MPa이 되도록 조연성가스/Ar 혼합가스를 도입하였다. 반응의 유무는 조연성가스/Ar 혼합가스를 도입할 때의 폭발용기의 압력변화로 판단하였다. 즉, 미리 폭발용기에 불활성가스를 도입할 때의 압력변화를 blank 실험으로 기록하여 두고, 실제로 조연성가스/Ar 혼합가스를 H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스중에 도입하였을 때의 압력변화와 blank의 실험결과를 비교하여 압력 차이가 있으면, 이 차이는 화학반응에 의한 발열이 원인인 것으로 판단하였다. 또한, 조연성가스의 도입만으로 압력에 변화가 없는 경우에는 폭발용기에서 충분히 혼합하여 점화한 후, 압력증가를 확인하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 압력변화

Fig. 3은 실험으로부터 얻어진 대표적인 압력변화를 나타내었다. (a)의 F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스의 경우는 희석한 H<sub>2</sub>중에 희석한 F<sub>2</sub>를 도입하였을 때의 압력변화이다. Blank로 표시한 것이 Ar만의 blank 실험이며, F<sub>2</sub>(I)의 F<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 농도는 각각 4.0, 2.0vol%이고, F<sub>2</sub>(II)의 농도는 2.5와 3.0vol%이다. 또한, (b)의 ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스는 희석한 ClF<sub>3</sub>의 도입만으로는 압력의 변화가 없었기 때문에 폭발용기 안에서 점화하였을 때의 압력변화를 나타낸 것이며, ClF<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>의 농도는 각각 2.0vol%이

었다.

(a)에 나타난 바와 같이 F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스의 경우에는 농도에 따라서 희석한 F<sub>2</sub>를 도입함과 동시에 비교적 작은 압력변화(확산연소와 같은 변화)와 이것과 비교하여 반응 지연시간은 길지만, 급격한 압력변화(예혼합연소와 같은 변화)가 일어나는 F<sub>2</sub>(I)와 같은 두 종류의 경우가 있는 것을 알 수 있다. 이와같이 반응에 의한 압력변화가 희석한 F<sub>2</sub>를 폭발용기에 도입하는 단계에서 일어나는 경우는 반응할 때의 F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>의 농도와 폭발용기 내부에서 충분히 혼합되었을 때의 농도와는 차이가 있을 것으로 생각된다. 그러므로, 본 연구에서의 농도는 다음과 같이 표시하였다. 먼저, F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스와 같이 자연 발화하는 경우는 폭발용기에 도입하기전인 각각의 희석용기에서 분압으로 결정된 농도, ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스와 같이 도입 단계에서 반응이 일어나지 않는 경우에는

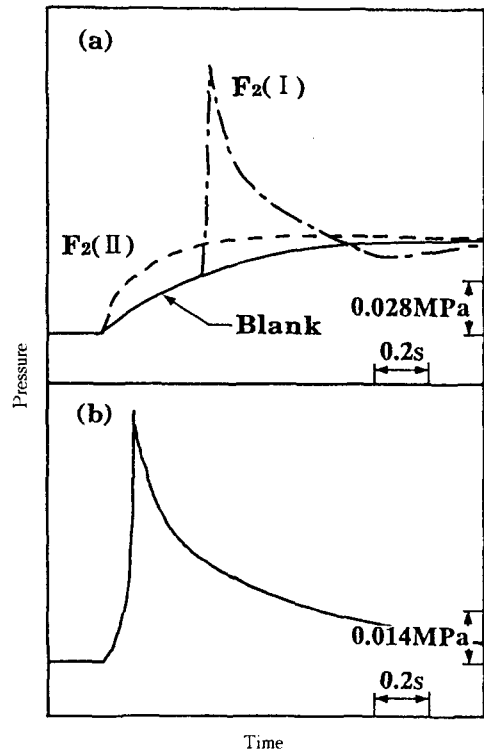


Fig. 3 Histories of pressure increment  
 (a) F<sub>2</sub>(I) : F<sub>2</sub> 4.0vol%, H<sub>2</sub> 2.0vol%  
 F<sub>2</sub>(II) : F<sub>2</sub> 2.5vol%, H<sub>2</sub> 3.0vol%  
 (b) ClF<sub>3</sub> 2.0vol%, H<sub>2</sub> 2.0vol%

폭발용기 내부에서 혼합된 후의 농도로 표시하였다.

### 3.2 압력증가량

#### 3.2.1 F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스

Fig. 4는 F<sub>2</sub>농도를 2.0vol%로 고정하였을 때 H<sub>2</sub> 농도의 변화에 대한 최대압력증가량 및 최석한 F<sub>2</sub>의 도입으로 부터 압력증가량이 최대에 도달하였을때 까지의 시간과의 관계를 나타내었다. 여기서 압력증가량은 blank 실험과 실제로 시료가스를 도입하였을 때의 발생한 압력의 차로써 정의한다. 압력증가가 보이는 농도, 즉 자연발화하는 H<sub>2</sub>의 한계농도는 0.3vol%이다. 또한, 이 농도로부터 H<sub>2</sub>농도 2.0vol%까지는 Fig. 3의 (a)와 같은 압력 변화가 생기며, H<sub>2</sub>농도의 증가에 따라 최대 압력 증가량은 증가하고, 압력증가량이 최대에 도달하기까지의 시간은 짧아지고 있는 것을 알 수 있다. 그리고, H<sub>2</sub>농도가 2.0vol%보다 높으면 Fig. 2의 (b)와 같은 압력변화가 일어나며, H<sub>2</sub>농도에 관계 없이 일정치를 나타내고 있다.

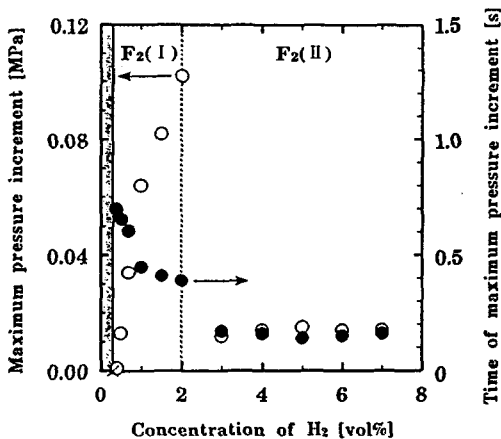
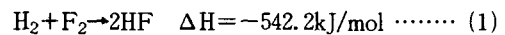


Fig. 4 Variation of maximum pressure increment and its elapsed time with H<sub>2</sub> concentration (F<sub>2</sub> concentration is fixed 2.0vol%) : ○, maximum pressure increment; X, no pressure rise; ●, time of maximum pressure increment

Fig. 4와는 반대로 H<sub>2</sub>농도를 2.0vol%로 고정하였을 때의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 자연발화하는 F<sub>2</sub>농도는 1.5vol%이며, Fig. 4와 같이 F<sub>2</sub>농

도 2.0vol%까지는 최대 압력증가량은 증가하고 있으나, 2.0vol%보다 F<sub>2</sub>농도가 높으면 거의 일정치를 나타내고 있다. Fig. 4와 5를 비교하면, 자연 발화 한계농도로 부터 H<sub>2</sub>와 F<sub>2</sub>의 몰 비율이 1 : 1까지는 반응에 의하여 압력이 증가하고 있으나, 그 이상의 농도가 되면 한쪽이 과잉상태가 되어도 반응이 더 이상 진행하지 않는 것을 알 수 있다.

H<sub>2</sub>와 F<sub>2</sub>의 반응을 폭발위험성을 평가하기 위해 미국 재료시험협회(ASTM)에서 개발한 CHET-AH(chemical thermodynamic and energy release evaluation program)로 계산하면 식 (1)과 같이 된다.<sup>12,13)</sup>



이것을 실험결과와 비교하면, H<sub>2</sub>와 F<sub>2</sub>의 반응은 완전연소반응의 몰 비인 1 : 1까지만 진행하고 있는 것으로 생각된다.

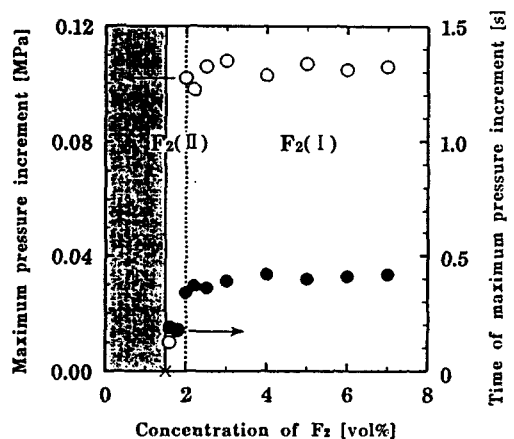
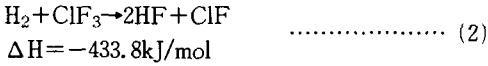


Fig. 5 Variation of maximum pressure increment and its elapsed time with F<sub>2</sub> concentration (H<sub>2</sub> concentration is fixed 2.0vol%) : ○, maximum pressure increment; X, no pressure rise; ●, time of maximum pressure increment

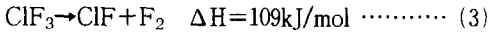
#### 3.2.2 ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스

Fig. 6과 7에 ClF<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>농도를 각각 2.0vol%로 고정하였을 때의 H<sub>2</sub>, ClF<sub>3</sub> 농도변화에 의한 최대 압력 및 최대압력에 도달하는 시간과의 관계를 나타내었다. 이 경우의 폭발한계는 H<sub>2</sub>농도로 0.6vol%, ClF<sub>3</sub>농도로 1.3vol%이다. 두 그림으로부터 어느 쪽의 농도를 변화시킨 경우에도 ClF<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>의 몰비가 약 1 : 1이 되기까지는 폭발압력은 급

격히 증가하고, 최대압력에 도달하는 시간은 짧아지고 있는 것을 알 수 있다. 그러나, 몰비가 1:1을 넘으면 최대압력은 변화하지 않는다. 여기서 H<sub>2</sub>와 ClF<sub>3</sub>의 몰비 1:1의 경우에 대한 반응을 식 (1)과 같이 CHETAH로 계산하면 식 (2)와 같이 된다.



이 반응식의 우변에는 ClF<sub>3</sub>의 분해생성물인 불화염소(ClF)가 ClF<sub>3</sub>의 몰수 만큼 남아있는 것을 알 수 있다. Smith<sup>14)</sup>에 의하면 ClF<sub>3</sub> 분자는 평면상의 T형 구조를 하고 있으며, F-Cl-F의 각도가 87.29°이고, 양쪽의 Cl-F 결합거리가 1.698Å, 한 가운데가 1.598Å으로 보고되어 있다. 또한, 결합에너지를 Sanderson<sup>15)</sup>이 보고한 방법으로 계산하면 긴 쪽이 252.6, 짧은 쪽이 268.4kJ/mol였다. 따라서 ClF<sub>3</sub>는 결합에너지가 작은 양쪽의 Cl-F가 끊어져 식 (3)과 같이 ClF와 F<sub>2</sub>가 생성하는 것으로 생각된다.



그리고, H-H의 결합에너지 428.4kJ/mol과 비교하면, Cl-F의 결합이 약하기 때문에 ClF<sub>3</sub>가 분해된 후, 분해생성물의 하나인 F<sub>2</sub>가 H<sub>2</sub>를 공격하여 식 (2)와 같은 반응이 일어나고 있는 것으로 생각된다. 또한, ClF<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>의 완전연소 반응은 식 (4)

와 같이 되지만, 식 (4)의 반응열은 식 (3)의 반응열보다 적고, ClF는 비교적 안정한 물질이기 때문에 ClF<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>는 식 (2)의 반응에 멈추어 완전연소 반응까지는 진행하지 않는 것으로 생각된다.

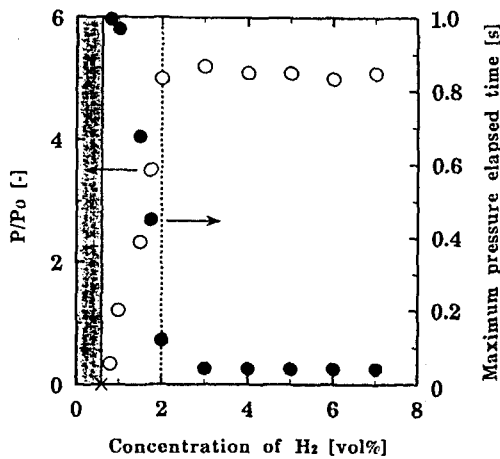
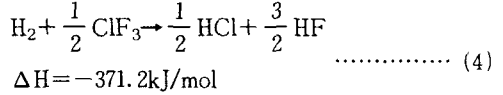


Fig. 6 Variation of maximum pressure and its elapsed time with H<sub>2</sub> concentration (ClF<sub>3</sub> concentration is fixed 2.0vol%) : ○, maximum pressure; X, no pressure rise; ●, maximum pressure elapsed time

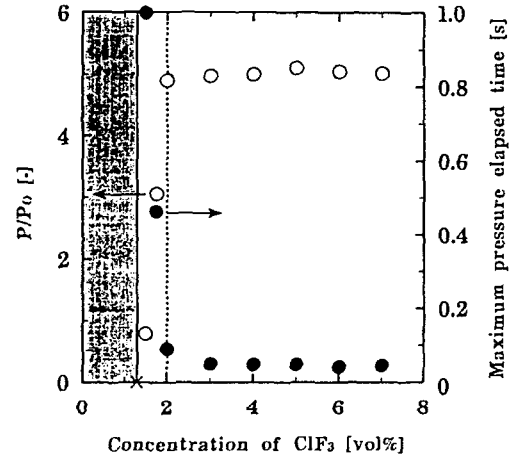


Fig. 7 Variation of maximum pressure and its elapsed time with ClF<sub>3</sub> concentration (H<sub>2</sub> concentration is fixed 2.0vol%) : ○, maximum pressure; X, no pressure rise; ●, maximum pressure elapsed time

### 3.3 연소범위

#### 3.3.1 F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스의 자연발화범위

희석한 H<sub>2</sub>에 희석 F<sub>2</sub>를 도입하였을 때의 자연발화범위를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 3의 F<sub>2</sub>(I)에 해당하는 조성을 ●, F<sub>2</sub>(II)에 해당하는 조성을 ○로 나타내었다. 또한, 실험을 반복하였을 때 F<sub>2</sub>(I)와 F<sub>2</sub>(II) 양쪽의 압력변화가 생긴 조성을 ◎, 압력의 변화가 없는 조성을 X로 나타내었다. 이 그림으로부터 자연발화하는 peak농도는 F<sub>2</sub> 1.8vol%, H<sub>2</sub> 0.6vol%였다. 또한, 자연발화한계 부근에서는 F<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 완전연소반응인 식 (1)의 몰비보다 F<sub>2</sub>가 과잉인 경우에는 F<sub>2</sub>(I)과 같은 급속한 반응, H<sub>2</sub>가 과잉인 경우에는 F<sub>2</sub>(II)와 같은 반응이 일어나고 있는 것을 알 수 있으나, F<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 두 가스의 농도가 높아지면 이렇게 단순히 판단할 수 없게 된다. H<sub>2</sub>는 공기중에서의 폭발한계 측정

에 있어서도 압력, 용기의 크기 또는 화염의 전파 방향 등에 의하여 영향을 받기 쉬운 것이 알려져 있으므로, 본 실험의 고농도에서 결과가 일정하지 않는 것은 H<sub>2</sub> 특유의 현상으로 생각한다. 예를 들면, H<sub>2</sub>가 과잉일 수록 최석한 F<sub>2</sub>의 도입과 동시에 반응이 일어나기 쉬운 것은 H<sub>2</sub>의 확산속도가 빠르기 때문에 반응속도가 빨라진 것으로 생각된다.

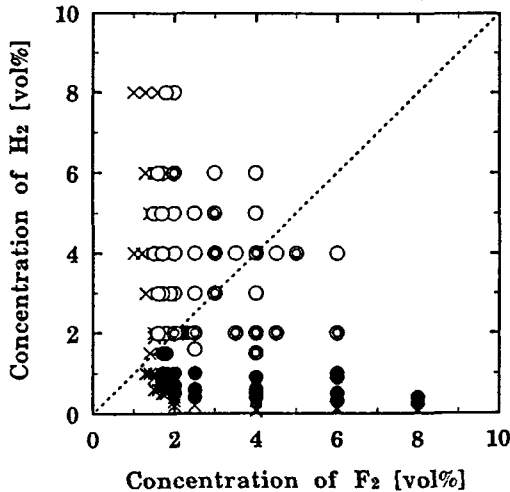


Fig. 8 Flammability diagram of F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar mixture : ○, explosion; ●, pressure rise; X, no explosion

3.3.2 ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스의 폭발범위

Fig. 9는 상온, 대기압에서의 ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스의 폭발범위를 나타낸 것이다. 폭발이 일어나는 peak농도는 ClF<sub>3</sub>로 1.6vol%, H<sub>2</sub>로 0.8vol%인 것을 알 수 있다. 또한, 이 농도는 동일 실험장치, 조건에서 측정된 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 혼합가스의 H<sub>2</sub> peak농도인 3.5vol%보다 넓은 범위에서 폭발하고 있는 것으로 부터 반응성이 높은 것을 알 수 있다.

F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스가 자연발화하는 것에 대하여 ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스는 점화하지 않으면 반응이 일어나지 않는다. 이것은 ClF<sub>3</sub>의 경우, H<sub>2</sub>와 반응하는 것은 식 (2)에서 나타난 것과 같이 분해 생성물의 하나인 F<sub>2</sub>만이고, 또한 이 분해반응이 흡열반응이기 때문에 폭발용기 내부를 냉각시킴으로써 화염이 전파되지 않는 것으로 생각된다. 그리고, 화학반응, 즉 원자의 재배열에 미치는 가장 중요한 요인 중 하나로 생각되는 가장 약한 부분의 결합에너지를 비교하면 ClF<sub>3</sub>(252.6kJ/mol)보다 F<sub>2</sub>(154.6kJ/mol)가 작은 것을 알 수 있다. 그러므

로, F<sub>2</sub>는 ClF<sub>3</sub>에 비교하여 반응성이 높음으로 H<sub>2</sub>와 접촉함과 동시에 자연발화하는 것으로 생각된다.

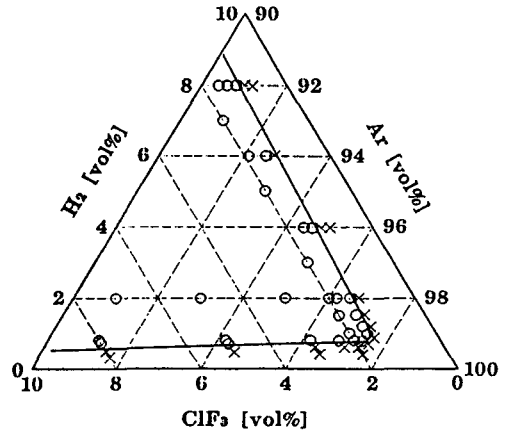


Fig. 9 Explosion diagram of ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar mixture : ○, explosion; X, no explosion

4. 결 론

H<sub>2</sub>의 연소한계에 미치는 F<sub>2</sub>와 ClF<sub>3</sub>의 영향에 관한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스의 자연발화범위의 peak농도는 F<sub>2</sub> 1.8vol%, H<sub>2</sub> 0.6vol%였다. 또한, 자연발화하지 않는 조성은 점화하여도 폭발하지 않았다.
- 2) ClF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스는 자연발화하지 않고, 점화하였을 때의 폭발범위 peak농도는 ClF<sub>3</sub> 1.6vol%, H<sub>2</sub> 0.8vol%였다.
- 3) ClF<sub>3</sub>는 F<sub>2</sub>에 비교하여 흡열반응인 분해반응과 결합에너지의 차이 때문에 반응성이 낮고, H<sub>2</sub>와의 혼합가스는 자연발화하지 않았다.

참 고 문 헌

- 1) EPA, Emergency Planning and Community Right-to-Know Act of 1986, pp.99~499, October, Vol. 17, 1986.
- 2) 近藤重雄 他, シラン等特殊材料 ガスの爆発・燃焼危険性, 災害の研究, Vol. 19, pp.200~

- 216, 1988.
- 3) 白井俊昭, 反應性ガスの取り扱い方法, 應用物理, Vol. 53, No. 11, pp. 39~40, 1984.
  - 4) H. F. Coward and G. W. Jones, Flammability Limit of Gas and Vapours, U. S. Bureau of Mines, Bulletin 503, 1952.
  - 5) 柳生昭三, 가스および蒸氣の爆發限界, 安全工學協會, 1977.
  - 6) 永井秀和 他, 水素の爆發限界の壓力依存性, 日本化學會誌, Vol. 12, pp. 1492~1500, 1992.
  - 7) 高壓ガス保安協會, 大阪大學モノシランガス爆發事故中間報告書, 高壓ガス, Vol. 29, No. 8, pp. 34~42, 1992.
  - 8) 大谷英雄, 美國の化學工場で半導體材料ガスの爆發事故, 安全工學, Vol. 27, No. 4, p. 218, 1988.
  - 9) 堀口貞茲, シランとブッ素ガスとの混合の危險性, 第26回安全工學研究發表會予稿集, pp. 111~114, 1993.
  - 10) S. G. Lee et al., Experimental Study on Flammability Limit of a Chlorine Trifluoride/Dichlorosilane/Nitrogen Mixture, J. Loss Prev., Vol. 5, No. 3, pp. 192~195, 1992.
  - 11) 李相坤 他, ClF<sub>3</sub>とSiH<sub>4</sub>の混合による自然發火, 燃焼の科學と技術, Vol. 1, No. 2, pp. 129~134, 1993.
  - 12) C. A. Davis et al., CHETAH-ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program, 2nd Ed., 1988.
  - 13) H. S. William and H. B. Keith, A New General Method for Estimation of Heats of Combustion for Hazard Evaluation, J. Loss Prev., Vol. 3, No. 3, pp. 311~320, 1990.
  - 14) D. F. Smith, The Microwave Spectrum and Structure of Chlorine Trifluoride, J. Chem. Phys., Vol. 21, No. 4, pp. 609~614, 1953.
  - 15) R. T. Sanderson, Electronegativity and Bond Energy, J. Am. Chem. Soc., Vol. 105, No. 8, pp. 2259~2264, 1983.