



Trichlorosilane 및 Dichlorosilane-Trichlorosilane 혼합물의 자연발화 특성

†하동명

세명대학교 보건안전공학과

(2010년 4월 2일 접수, 2010년 8월 24일 수정, 2010년 8월 24일 채택)

Characteristics of Auto-ignition for Trichlorosilane and Dichlorosilane-Trichlorosilane Mixtures

†Dong Myeong Ha

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received 2. April. 2010, Revised 24. August. 2010, Accepted 24. August. 2010)

요 약

최소자연발화온도(AIT, autoignition temperature)의 정확한 정보는 산업화재를 예방하고 제어하는데 중요하다. 본 연구에서는 ASTM E659-78 장치를 이용하여 트리클로로실란 순수물질 그리고 디클로로실란(DCS)과 트리클로로실란(TCS) 혼합물의 AIT를 측정하였다. 트리클로로실란의 AIT는 225°C로 측정되었으며, TCS(90wt%)-DCS(10wt%) 혼합물은 250°C, TCS(70wt%)-DCS(30wt%) 혼합물은 각각 236°C에서 발화가 발생하였다.

Abstract - An accurate information of the autoignition temperature(AIT) is important in developing appropriate prevention and control measures in industrial fire. This study measured the AITs of trichlorosilane and dichlorosilane(DCS)-trichlorosilane(TCS) mixtures by using ASTM E659-78 apparatus. The experiment AITs of trichlorosilane, TCS(90wt%)-DCS(10wt%) and the TCS(70wt%)-DCS(30wt%) were 225°C, 250°C, and 236°C, respectively.

Key words : AIT(autoignition temperatures), trichlorosilane, ASTM E659-78, dichlorosilane(DCS)-trichlorosilane(TCS) mixtures

1. 서 론

최근 반도체 공정을 비롯한 다양한 화학공정의 개발로, 신물질의 사용이 증가되고 있다. 지금까지는 공정에서 취급하는 물질 중에서 순수물질의 연소 특성 연구에 국한되어 진행되어 왔으나, 최근에 와서 혼합물의 위험성을 인식하고, 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히, 공정에서 발생하는 재해를 예방하기 위해서는 취급물질의 연소특성 파악이 중요하며, 이 가운데 자연발화온도(autoignition 혹은 spontaneous ignition temperature, AIT)가 가장 먼저 파악해야 하는 특성치이다.

자연발화는 가연성 혼합기체에 열 등의 형태로

에너지가 주어졌을 때 스스로 연소하기 시작하는 산화 현상으로, 주위로부터 충분한 에너지를 받아 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 최소자연발화온도라고 한다. 최소자연발화온도는 다양한 장치 및 실험조건에 의해 측정되고 있으며, 문헌들마다 다른 값들이 제시되어 있다[1].

현장에서는 순수물질보다 혼합물질을 사용하는 경우가 대부분인데 불구하고, 혼합물의 자연발화온도에 관한 연구가 부족한 관계로 정확한 정보를 제공되지 않은 경우가 많다. 지금까지 발표된 혼합물의 자연발화 연구를 살펴보면, Zabetakis 등[2]은 ASTM D286-30을 변형한 장치를 이용하여 n-heptane과 iso-octane 혼합물의 자연발화온도에 대한 실험적 연구를 하였으며, Cullis 등[3]은 n-decane과 2,2,5-trimethylhexane 혼합물에 대해 Pyrex구형용기

†주저자:hadm@semyung.ac.kr

(550 cm³)를 사용하여 자연발화온도를 측정하였다. 또한 하 등[4,5]은 ASTM E659-78(Standard Test Method for Auto-ignition Temperature of Liquid Chemicals) 장치를 이용하여 산업현장에서 널리 사용되고 있는 o-xylene-n-pentanol계, ethylbenzene-n-hexanol계 그리고 ethylbenzene-n-propionic acid 계의 자연발화온도를 연구하였다. 최근 하 등[6]은 2성분계 혼합물 가운데 두 개의 순수물질의 AIT 보다 낮게 측정된 최소자연발화온도 거동(MAITB, Minimum Autoignition Temperature Behavior)을 보이는 m-xylene+n-butyric acid계를 연구하였다.

특히, 반도체 특수 가스인 디클로로실란(DCS, dichlorosilane) 및 트리클로로실란(TCS, trichlorosilane)에 대한 관심이 증대되고 있는 가운데 이들 물질에 대한 연소 특성치 연구가 진행되고 있으며, 실란 계열의 자연발화에 대한 유일한 연구는 Hshieh 등[7]이 트리클로로실란계열 물질에 대해 연구하였으나, 트리클로로실란의 자연발화온도는 측정되지 않았다. 그리고 실란 혼합물에 대한 자연발화연구는 문헌에 전혀 제시되어 있지 않다.

디클로로실란과 트리클로로실란에 대한 자연발화연구가 어려운 것은 두 물질이 상온에서 대부분 기상으로 변하기 때문에 문헌마다 각각 다른 값들이 제시되어 있다. 지금까지 트리클로로실란의 최소자연발화온도는 102 °C, 182 °C 그리고 발화되지 않는(N/A, not available) 것으로 보고되고 있고, 디클로로실란 역시 문헌에 따라 36 °C, 58 °C, 100 °C 그리고 발화되지 않는다고 보고되고 있다. 그러나 대표적인 안전관련 핸드북인 NFPA 및 SFPE 등에

서는 두 물질의 발화온도가 제시되어 있지 않다.

본 연구에서는 ASTM E659-78[8,9] 장치를 사용하여 반도체용 특수가스인 트리클로로실란(TCS)의 자연발화온도 및 염화수소가스 발생시간을 연구하였고, 또한 디클로로실란과 트리클로로실란의 혼합물에 대한 자연발화온도를 측정하였다. 그러나 본 연구를 통해 얻어진 자료는 이들 물질을 생산, 취급, 처리, 수송 및 저장하는 공정에서 화재 및 폭발을 방호하는 자료로 활용하고자 하였다.

II. 이론적 고찰

2.1 디클로로실란 및 트리클로로실란의 특성

일반적으로 실란계열 물질 가운데 디클로로실란과 트리클로로실란은 반도체 공정에 널리 사용되고 있는 물질로, 디클로로실란은 순간 발화가 일어날 수 있고, 매우 인화성이 높으며, 공기에 노출시 발화할 수 있다. 그리고 물과 심하게 반응할 수 있으며, 염화수소와 폴리머릭 실옥산을 생성하고, 자연발화할 수 있다. 또한 아세톤과 반응하며, 할로카본과 접착 시 폭발하고, 강산화제 접촉 시 폭발한다.

트리클로로실란은 가연성 액체로 순간 발화를 일으킬 수 있고, 증기와 공기의 혼합물은 폭발성을 지니고 있다. 물과 반응하며, 알코올, 아민, 산화금속, 과산화물 등과는 격렬하게 반응하고, 금속을 부식시킨다.

Table 1에 디클로로실란과 트리클로로실란의 물리적, 화학적 특성 그리고 화재 및 폭발 특성을 요약하였다.

Table 1. Summary of characteristics of dichlorosilane and trichlorosilane.

구분	Dichlorosilane	Trichlorosilane
외관	무색 가스	염화수소 냄새를 지닌 무색의 홑 액체
냄새	강한 불쾌한 냄새	자료없음
pH	자료없음	산성
용해도	벤젠, 사염화탄소, 에틸 에테르에 용해	벤젠, 에테르, 헵탄, 클로로포름, 사염화탄소에 용해
끓는점	8 °C	32 °C
녹는점	-122 °C	-127 °C
증기압	1230 mmHg (20°C)	400 mmHg (15°C)
비중(공기=1)	N/A	1.3
분배계수	N/A	N/A
증기밀도(공기=1)	3.48	4.7
점도	N/A	N/A
인화점	-3 ~7°C	-14 °C
폭발범위(vol%)	4.1~99	N/A
분자량	101.01 (H ₂ -Si-Cl ₂)	135.45(Cl ₃ -Si-H)

2.2 열발화 이론에 의한 발화온도 및 염화수소 연기의 발생시간 예측

열발화 이론은 여러 문헌[5,6,11]에 소개되었을 뿐만 아니라, 과거 순수물질 연구를 위해 열발화 이론을 전개한 바 있어 여기서는 간략히 소개한다.

본 연구에서는 Frank-Kamenetskii 이론을 도입하여 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내 고자 하였다. 계의 크기 변화와 발화임계 주위온도 관계를 나타내는 Frank-Kamenetskii 매개변수로 다음과 같이 사용한다[11].

$$\delta = \frac{x_0^2 Q \rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{k \frac{RT_a^2}{E}} \quad (1)$$

여기서 x_0 는 시료의 특성 차원의 반, T_a 는 주위 온도, R 은 기체 상수, Q 는 연소열, E 는 활성화에너지, ρ 는 밀도, k 는 열전도도이다. 이때 활성화에너지(E)는 식(1)으로부터 얻는 대수온도곡선 대 $1/T_a$ 의 관계를 이용하여 결정할 수 있다.

발화지연은 열 생성(발열화학반응)과 열 손실(액체연료의 증발) 사이의 경쟁 때문에 절연물질 안에 가연성의 증발유체에 대한 특성을 갖는다. 따라서 Frank-Kamenetskii 방법과 비슷하게 발화지연 시간과 초기온도의 역수를 이용한다.

식 (1)을 이용하여 활성화에너지를 계산하기 위한 식으로 다시 전개하면 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{\delta T_a^2}{x_0^2 \rho}\right) = \ln\left(\frac{EAQ}{Rk}\right) - \frac{E}{RT_a} \quad (2)$$

식 (2)를 이용하여 실험에서 측정된 값들을 발화 지연시간과 발화온도의 관계로 표현할 수 있다.

$$\ln t = A - \left(\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T_a} \quad (3)$$

따라서 식 (2)에서 발화지연시간과 초기발화온도의 관계에서 선형최소자승법 사용하여 매개변수인 A 와 $\frac{E}{R}$ 을 결정할 수 있다.

또한 본 연구에서는 자연발화온도와 발화지연 시간의 관계뿐만 아니라, 식 (3)의 모델식을 이용하여 트리클로로실란에 대해 온도에 의한 염화수소 발생시간을 고찰에 사용하였다.

III. 실험

3.1 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같이 액체 화학물질의 자연발화점 측정장치인 ASTM E659-78 장치를 사용하였으며, 로(furnace), 온도조절기, 열전대, 시험프라스크, 주사기, 거울 등으로 구성되었다.

3.2 실험재료

본 실험에 사용된 디클로로실란과 트리클로로실란은 Tokyo Kasei사 순도 98%인 특급 시약을 사용하였고, 혼합물의 발화온도 측정은 순수물질을 각각 다른 몰비로 혼합하여 실험하였다.

3.3 실험방법

본 연구에서의 실험방법은 ASTM E659-78 규정에 맞추어 실험하였다. 즉, 실내 온도, 기압, 시간, 습도를 기록하고, 기준 온도를 설정하여, 실험장치를 가열하였다. 그리고 설정된 온도에 도달하면 플

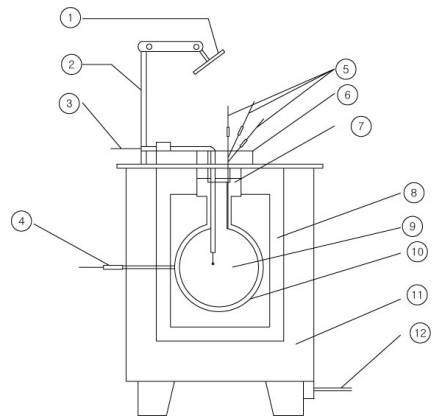


Fig. 1. Schematic diagram of autoignition temperature apparatus. (ASTM E 659-78).

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1. Mirror | 2. Mirror stand |
| 3. AIT detector | 4. Temperature detector control |
| 5. Flask external measurement detector | 6. Cover |
| 7. Flask holder | 8. Furnace wall |
| 9. 500cm ³ round test flask | 10. Aluminum foil wrap |
| 11. Furnace body | 12. Electric source code |

라스크 내부에 피하주사기로 시료를 0.1 ml를 넣고, 초시계를 작동한다. 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 비 발화로 간주하고, 플라스크를 에어건으로 청소 후 다시 실험을 준비하였다. 만일 10분전에 발화가 일어나면 기준 온도 보다 30℃ 낮게 설정하고, 3~5℃ 혹은 10℃ 씩 증가시키면서 측정하였다. 발화가 발생이 일어났을 때 시간과 온도를 기록하였다. 그리고 트리클로로실란의 경우는 염화수소 발생 시간과 온도를 기록하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1 트리클로로실란의 염화수소 발생시간

트리클로로실란은 발화가 되기 전에 공기 중에서 HCl 이 방출되었는데, 170℃~223℃에서는 연기가 발생하는 시간과 온도를 정리하여 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 발화가 일어나지 않는 경우는 연기가 발생되었는데, 회귀분석을 통하여 실험에서 얻은 온도와 연기 발생시간의 관계를 예측할 수 있는 식을 다음과 같이 제시할 수 있었다.

$$\ln \tau = -11.768 + 6755.938 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

제시한 식 (4)에 의해 추산된 추산값과 실험값의 차이 정도는 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였다.

$$A.A.D. = \frac{\sum |\tau_{est.} - \tau_{exp.}|}{n} \quad (5)$$

여기서 $\tau_{est.}$ 는 추산식에 의해 예측된 특성치, $\tau_{exp.}$ 는 실험값, n 은 자료(data)수 이다.

Table 2. Comparison of experimental and ignition delay times by the AITs for trichlorosilane.

T[℃]	T[K]	HCl smoke time[s]	$\tau_{pred.}$ [s]
170	443.15	32.30	32.37
190	463.15	15.44	16.75
210	483.15	11.49	9.16
223	496.15	5.51	6.35
A.A.D.	-	-	1.13

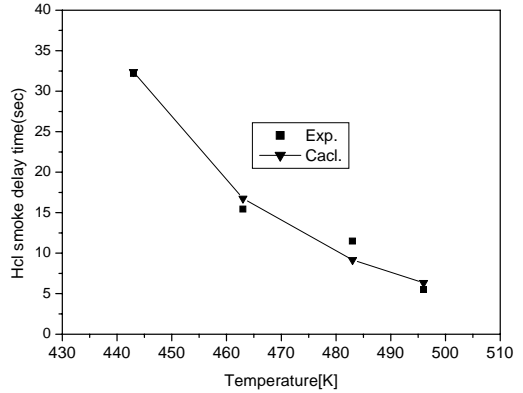


Fig. 2. Comparisons between the experimental and calculated HCl smoke delay times for trichlorosilane.

4.2 트리클로로실란의 자연발화온도 및 활성화 에너지

자연발화온도는 많은 인자에 즉 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등에 의존한다.

본 연구에서 선정된 디클로로실란과 트리클로로실란 혼합물의 자연발화온도 측정에 앞서, 디클로로실란과 트리클로로실란의 순수물질에 대해 자연발화온도를 측정하였으나, 디클로로실란은 끓는점이 8℃로서 상온에서 측정이 불가능하였다. 그러나 끓는점이 32℃인 트리클로로실란에 대해 자연발화온도를 측정할 결과를 문헌값[12-16]과 비교하여 Table 3에 나타냈다.

Table 3에서 볼 수 있듯이 본 실험장치로는 자연발화온도 측정이 불가능하였으나, 유일하게 NFPA 문헌에서는 36℃를 제시하고 있는데, 이것은 상온에서 측정된 결과가 아닌 것으로 판단된다.

트리클로로실란은 DIPPR에서만 182℃로 제시되어 있고, 다른 문헌들에서는 측정값이 제시되어 있지 않으므로, 본 연구에서 측정값인 225℃는 공정한전에 이용가치가 있다고 생각된다.

본 실험에서는 트리클로로실란에 대하여 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하기 위해 초기 설정온도를 170℃로 하여 실험한 결과, 발화가 일어나서 초기온도 보다 30℃가 높은 200℃에서 다시 실험한 결과, 발화가 일어나지 않았다. 따라서 3℃에서 5℃ 상승시킨 결과 225℃, 31.39초에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5℃ 혹은 10℃ 씩

Table 3. Comparisons of autoignition temperatures(AITs) between experimental data and several reported data for pure substance.

Substances	AITs(°C)					
	Experimental	NFPA[12]	Sigma[13]	SFPE[14]	Hilado[15]	DIPPR[16]
Dichlorosilane	-	36°C	N/A	N/A	N/A	N/A
Trichlorosilane	225	N/A	N/A	N/A	N/A	182

상승시켜 발화지연시간을 측정하였다.

그리고 실험에서 얻은 자료를 이용하여 다중회귀분석을 통해 발화온도에 의한 발화지연시간의 관계식을 나타내면 다음과 같다.

$$\ln\tau = -53.4727 + 28328\left(\frac{1}{T}\right) \quad (6)$$

일반적으로 Semenov[17]가 제시한 식 (6)을 이용하면 활성화에너지를 얻을 수 있으며, 식 (6)을 식 (7)에 대입하여 계산된 활성화에너지(E)는 234 kJ/mol이었다.

$$\log\tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (7)$$

Table 4는 식 (5)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 나타낸 것으로, 제시한 식에 의한 예측값과 실험값은 잘 일치하고 있다.

4.3 TCS-DCS 혼합물의 자연발화온도

디클로로실란이 많이 함유하는 경우가 끓는점이 낮아져서 상온에서 취급이 어려우므로 반도체 공정에서는 DCS(0.13)-TCS(0.87)의 혼합물과 DCS(0.36)-TCS(0.64)의 혼합물을 널리 사용하고 있다. 이 두 개의 혼합물에 대해 측정된 자연발화온도의 실험결과를 Table 5 및 Fig. 3에 나타내었다.

Table 4. Comparisons of experimental and ignition delay times by the AITs for trichlorosilane.

No.	T[°C]	T[K]	$\tau_{exp}.$ [s]	$\ln\tau$	Eq. (5) $\tau_{pred}.$ [s]
1	225	498.15	31.39	3.4465	29.98
2	230	503.15	15.67	2.7517	16.92
3	240	513.15	5.81	1.7596	5.64
A.A.D.	-	-	-	-	1.01

Table 5. Experimental AITs by sample for DCS and DCS-TCS system.

Mole fraction		Sample(ml)	T(°C)	τ (s)
Dichlorosilane(x_1)	Trichlorosilane(x_2)			
0.0 (0 wt%)	1.0 (100 wt%)	0.1	No ignition	-
		0.15	No ignition	-
		0.2	225	56
		0.25	225	31
0.13 (10 wt%)	0.87 (90 wt%)	0.2	245	45
			250	43
		0.25	250	52
0.36 (30 wt%)	0.94 (70 wt%)	0.25	236	86
			242	85

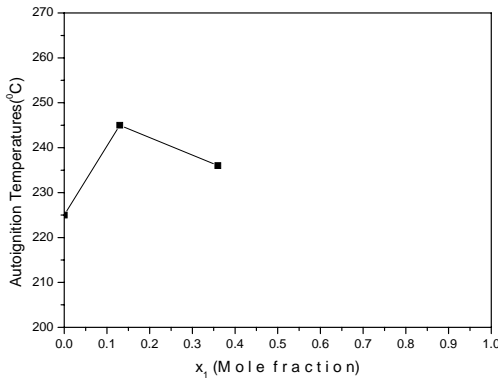


Fig. 3. Experimental AITs of DCS-TCS system.

V. 결론

본 연구에서는 ASTM E659-78를 사용하여 반도체용 특수가스인 트리클로로실란(TCS)의 자연발화온도와 염화수소가스 발생시간을 측정하였고, 또한 디클로로실란(DCS)과 트리클로로실란(TCS) 혼합물에 대한 자연발화온도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 트리클로로실란의 최소발화온도는 225°C에서 측정되었고, 디클로로실란은 상온에서 기상이 되므로 자연발화온도 측정이 불가능하였다.

2) 트리클로로실란에 대해 실험에서 얻은 자연발화온도와 발화지연시간의 관계식은 다음과 같으며, Semenov식을 이용하여 계산된 트리클로로실란의 활성화에너지(E)는 234 kJ/mol이었다.

$$\ln \tau = -53.4727 + 28328 \left(\frac{1}{T} \right)$$

3) TCS(90 wt%)-DCS(10 wt%) 혼합물의 경우는 0.2 ml 주입 시 245°C에서 발화(폭발현상)가 발생하였고, 0.25mL를 250°C에서 발화가 발생하였다.

4) TCS(70wt%)-DCS(30wt%) 혼합물의 경우는 0.25 mL에서는 236°C에서 발화가 발생하였다.

참고문헌

[1] Babrauskas V., Ignition Handbook, Fire Science Publishers, Society of Fire Protection Engineers, (2003)

[2] Zabetakis, M.G., A.L. Furno and G.W. Jones, "Minimum Spontaneous Ignition Temperature of Combustibles in Air", Industrial and Engineering Chemistry, 46(10), 2173-2178, (1954)

[3] Cullis, C.F. and C.D. Foster, "Studies of the Spontaneous Ignition in the Air of Binary Hydrocarbon Mixtures", Combustion and Flame, 23, 347-356, (1974)

[4] 하동명, 이성진, "오토자일렌과 노말펜탄을계의 최소자연발화온도 측정", 한국안전학회지, 21(4), 66-72, (2006)

[5] 하동명, 이성진, "Ethylbenzene+n-Hexanol계와 Ethylbenzene+n-Propionic Acid계의 최소자연발화온도의 측정", 한국화재소방학회 논문지, 21(2), 33-40, (2007)

[6] 하동명, 이성진, "가연성 이성분계 최소자연발화온도거동(MAITB)", 한국안전학회지, 23(6), 70-75, (2008)

[7] Hshieh, F-Y., D.B. Hirsh and J.H. Willams, "Autoignition Temperature of Trichlorosilanes ", Fire and Materials, 26, 289-290, (2002)

[8] ASTM, Test Method E659-78(2000) Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, (1994)

[9] 하동명, "실란 계열 혼합물의 자연발화온도 측정", 한국화학공학회, 봄학술대회초록집, .362, (2009)

[10] 하동명, 유현식, 강균희, 방승준, 정진용, 최원영, 한승희, "디클로로실란과 트리클로로실란 혼합물의 자연발화온도측정", 한국안전학회, 춘계학술발표논문집, 347-350, (2009)

[11] Goldfrab, I. and A. Zinoviev, "A Study of Delay Spontaneous Insulation Fires", Physics Letter, A 311, 491-500, (2003)

[12] NFPA, Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids, NFPA 325M, NFPA, (1991)

[13] Lenga, R.E. and K.L. Votoupal, The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~III, Sigma Chemical Company and

- Aldrich Chemical Company Inc., (1993)
- [14] Kanury, A.M., SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels, 2nd ed., Society of Fire Protection Engineers, (1995)
- [15] Hilado, C.J. and S.W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, 4, 75-80, (1972)
- [16] Kline, A.A., C.R. Szydluk, T.N. Rogers and M.E. Mullins, "An Overview of Compiling, Critically Evaluating, and Delivering Reliable Physical Property Data from AIChE DIPPR Project 911 and 912", Fluid Phase Equilibria, 150-151, 421-428, (1998)
- [17] Semenov, N.N., Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2, Princeton University Press, Princeton, N.J., (1959)