

Specific Research Report of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-SRR-NO.12 (1993)
UDC 614.83:662.61:541.126

2. アルシン、シラン及びホスフィンの爆発特性

林 年宏*

2. Explosion Characteristics of Arsine, Silane and Phosphine in Air

by Toshihiro HAYASHI*

Abstract; Highly explosible or toxic gases, such as semiconductor gases, introduced into high-technology industries, have inevitably brought new types of accident into working sites. Yet no sufficient data are available on hazardous properties of those gases. This paper describes experimental explosion pressures and maximum pressure rise rates of arsine, silane and phosphine mixed with air. Experiments were also carried out on hydrogen and methane as reference gases.

Explosion tests were carried out in a cylindrical chamber of 2170 cm³ capacity. Premixture of arsine, methane or hydrogen with air was prepared by partial pressure method, and the mixture of atmospheric initial pressure was ignited at the center of the chamber by a nichrome wire heater. For silane and phosphine, no method was successful in preparing premixture with air, because of their ease of auto-ignition in air; tests were, then, tried by blowing up pressurized air from the bottom into the chamber, in which a calculated amount of test gas had been kept under decreased pressure. By controlling the air pressure in the reservoir and a duration time of the solenoid valve activation for air blow, ignition could occur just after supplying a required amount of air into the chamber, which corresponded to atmospheric initial pressure of the mixture.

Arsine gave most severe explosion at 20 vol.% content in air, which was 1.7 times higher than stoichiometric ratio assuming ideal oxidation into As₂O₃. The maximum pressure (0.78 MPa) was higher than that of methane-air mixture, and the highest pressure rise rate was almost comparable to that of the optimum hydrogen-air mixture. These values suggested that, apart from its wide range of explosibility in air, arsine should be taken as one of the most dangerous flammable gases.

For silane and phosphine, maximum explosion pressures determined in this paper, less than 0.6 MPa and less than 0.5 MPa, respectively, were lower than expected. Maximum pressure rise rate in each test was constantly found in earlier stage of an explosion, followed by relatively slow rise of pressure, and the rise rates of both gases were almost constant for wide ranges of the content in air. The highest values of rise rate recorded for both gases were much lower than even for methane. The result was attributed undoubtedly to the test method, as suggested by pressure-time records; a certain amount of test gas always ignited and burned just after blowing up air into the chamber, and then followed relatively slow combustion of residual gas. It was shown that the method of mixing gas with air should be improved to obtain reasonable explosion characteristics of easily auto-ignitable gases in air.

*化学研究部 Chemical Safety Research Division

Keywords; Gaseous Explosion, Semiconductor Gas, Explosion Parameters, Auto-ignition

2.1 緒 言

近年、半導体製造を中心とする先端産業において、従来あまり工業的規模で使われることのなかった特殊なガスが多量に取り扱われるようになった。特殊材料ガスと呼ばれているこれらのガスの中には、空気中において自然に発火するものや強い毒性を示すものがあり、安全上特別の配慮が必要である。このため各種の指針等^{1,2)}が制定されて指導・自主規制がなされてきたが、半導体の製造工場や研究室においてこれらのガスによる爆発・火災災害の発生が続いている。平成3年末には高圧ガス取締法が改正され、これに伴いモノシラン（以下、シランという）を含む7種類のガスが「特殊高圧ガス」として規制の対象となった。

特殊材料ガスについては、爆発限界³⁾、自然発火特性⁴⁾、分解爆発性⁵⁾等に関する研究が行われているほか、物性値や危険性に関する既知データの集約^{6,7)}もなされているが、今後解明されるべき部分も多い。

本報では、特殊材料ガスのうちで使用量の多いアルシン、シラン及びホスフィンについて、空気との混合ガスの爆発圧力及び最大昇圧速度（最大圧力上昇速度）の測定を行い、水素及びメタンの爆発特性と比較した。自然発火性のガスであっても、たとえばシランは、大気中へ流出する際の条件によっては発火しないこともあることが知られており、空気との混合ガスが形成されたのちに爆発したとみられる災害事例もあることから、空気との混合ガスの爆発特性は防災上必要なデータである。爆発圧力は理論計算により、また最大昇圧速度は燃焼速度との関連で評価できるという考え方もあるが、アルシン等の3種類のガスは燃焼機構が単純でないとみられ、燃焼速度のデータもないので、実験による測定を試みた。

なお、シラン及びホスフィンは自然発火性のガスであるが、これらのガスについては空気との予混合ガスの調整が困難であるため、これらのガスと空気を急速に混合して発火させる方法を用いて実験を行ったが、適正な結果は得られなかった。

2.2 実験方法

2.2.1 シラン及びホスフィンの場合

所望の濃度の予混合ガスを得るために、空気を酸

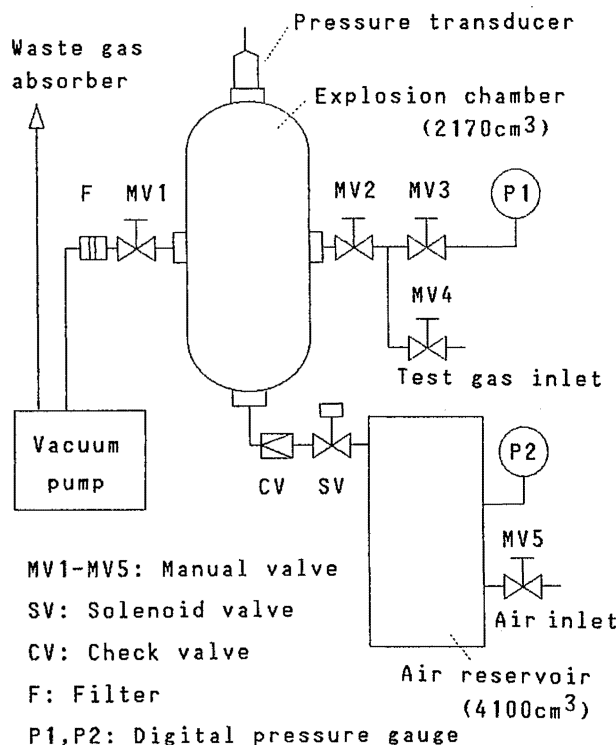


Fig. 1 Scheme of test apparatus.
実験装置の構成

素と窒素の混合物として扱い、たとえばシランと窒素との混合ガスに酸素を添加する方法や、細いノズルからこれらの成分ガスを注入する方法等を検討したが、いずれも成功しなかった。このため、一定量の実験ガスの中に急速に空気を吹き込む方法で実験を行った。この方法は、粉体吹上げ分散法による粉じん爆発特性の実験に用いる方法に類似している。

実験装置の構成を Fig. 1 に示す。爆発容器（以下、容器という）は内径 102 mm、内容積 2170 cm³ の SUS316 製円筒形容器で、容器底部の空気吹き込み口の直径は 10 mm とした。実験に際しては、容器内を真空としたのち一定量の実験ガスを送入し、減圧状態の容器内へ加圧空気を吹き込んで発火させた。空気流路の電磁弁は呼び径 1/2 インチ（オリフィス径 5 mm）、逆止弁は呼び径 1/2 インチとした。実験では、発火時の混合ガスの圧力（初期圧力）が標準大気圧（760 mmHg）となるように条件設定し、実験ガスの濃度は最初に送入した実験ガスの分圧から算

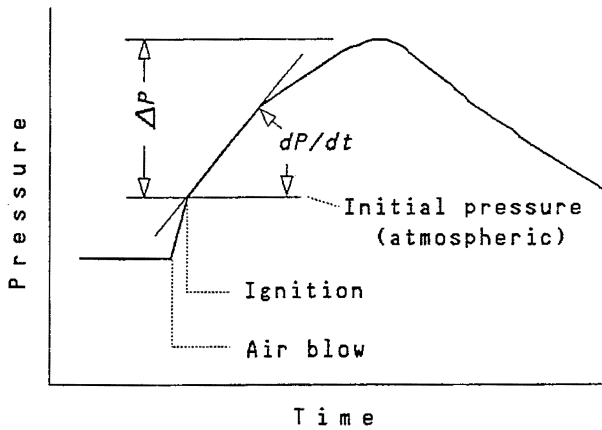


Fig. 2 Exemplary pressure-time record for SiH_4 or PH_3 .
シラン及びホスフィンの爆発圧力波形

出した。自然発火性のガスの場合には、初期圧力が所定の値になった時点で発火するように調節することが重要であるが、このため、毎回の実験に先立ち、所望の濃度に相応する分圧の空気を（実験ガスの代替として）容器内に送入し、電磁弁への通電時間を200 msとして、空気溜めの空気圧を変化させて、電磁弁の作動により吹き込んだ空気によって容器内の全圧が標準大気圧になる条件（吹き込み空気の圧力）を求めた。しかし、この方法で設定した条件で爆発実験を行った場合には、所定量の空気全量を吹き込む前に発火するため、逆止弁が作動し、空気溜めの残圧は予め求めておいた値よりも高くなる。そこで、この爆発実験をもとに、爆発圧力の波形と空気溜め残圧を考慮し、吹き込み空気の圧力をさらに高め、かつ電磁弁への通電時間を短縮して、発火する時点での容器内初期圧力が標準大気圧とみなせるまで爆発実験を繰り返した。なお、吹き込み空気の最大圧力は約0.7 MPaである。

毎回の爆発実験のあとは、容器内に窒素を送入しつつ内部のガスを真空ポンプにより徐々に排出し、排気ガスは固体吸着剤を充填した除害装置に導いて処理した。このあと固体の燃焼生成物を清掃・除去した。

2.2.2 水素、メタン及びアルシンの場合

これらの実験ガスと空気との混合ガスの調整は分圧法によった。水素及びメタンについての予備実験によれば、一定量のガスを容器に送入し、空気を吹き込んでから30分間放置した後の干涉計式ガス濃度

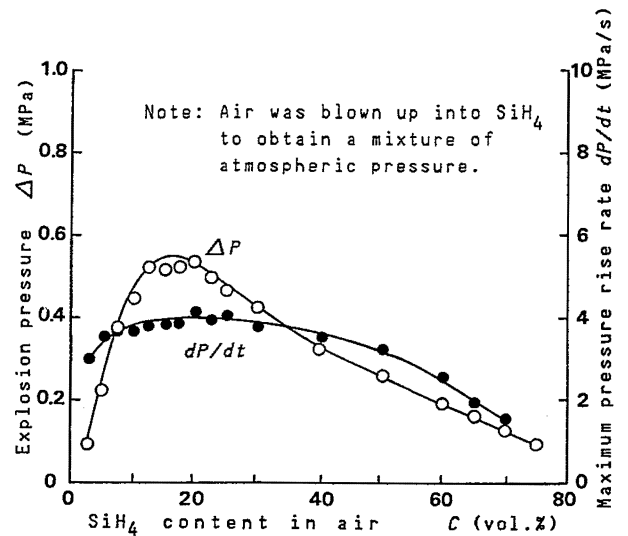


Fig. 3 Explosion pressure and maximum pressure rise rate of SiH_4 -air mixture.
シランの爆発特性

計による測定値は、それぞれの成分ガスの分圧から計算した値とよく一致したので、アルシンと空気との混合ガスも同様の方法により調整した。この方法では、吹上げ空気の圧力の設定に応じて任意の圧力（全圧）の混合ガスが得られるが、実際には混合ガスの圧力は大気圧よりやや高めに調整したあと、放出または真空ポンプによる吸引により初期圧力を標準大気圧とした。点火にはニクロム線ヒータ（印加電圧24V、通電時間0.6秒）を用い、点火位置は容器の中心とした。

2.2.3 実験ガス及び圧力の測定

シラン、ホスフィン及びアルシンは純度99.9%以上のものを用いた。水素及びメタンは工業純度のものである。空気は、シリカゲル充填筒を通して乾燥させた大気を用いた。

爆発圧力の測定には抵抗線歪ゲージ式圧力変換器、動歪計及びデジタル記録装置からなる測定系を用い、圧力較正は分銅式油圧較正装置によった。

静圧の測定にはデジタル圧力計（分解能1 mmHg及び0.01 kgf/cm²）を用いた。

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 シラン及びホスフィンの爆発特性

Fig. 2に自然発火性のガスの場合の爆発圧力波形の特徴を示す。基線は最初に容器内に送入したシラ

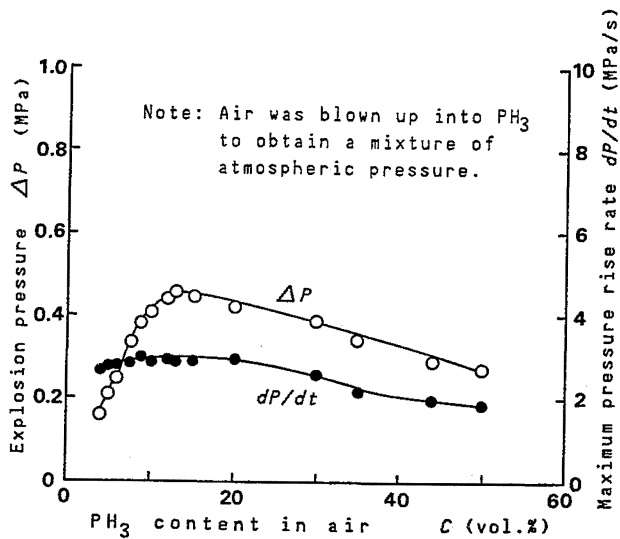


Fig. 4 Explosion pressure and maximum pressure rise rate of PH₃-air mixture.
ホスフィンの爆発特性

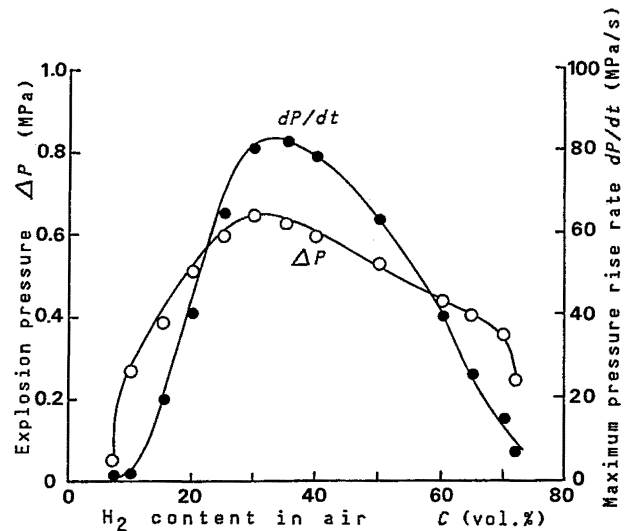


Fig. 5 Explosion pressure and maximum pressure rise rate of H₂-air mixture.
水素の爆発特性

ンまたはホスフィンの圧力を意味する。空気の吹き込みによる圧力の上昇は直線的であり、発火による圧力の上昇速度よりも大きいので発火時点の圧力を識別することができる。本報の実験方法の場合の特徴は、発火後の圧力の上昇はほぼ直線的であり、かつ、このときに最大昇圧速度を示す。このあと圧力の上昇はゆるやかになり、圧力ピークに達する。発火後の圧力-時間曲線の傾きの最大値を最大昇圧速度とし dP/dt [MPa/s] で示す。また、発火による圧力上昇の到達値を爆発圧力とし、 ΔP [MPa] で示す。

シラン及びホスフィンについての実験結果をそれぞれ Fig. 3 及び Fig. 4 に示す。これらのガスはいずれも空気中の爆発限界が 1% 台から 100% 付近に及ぶとされているが⁷⁾、実験はその一部の範囲について行った。爆発圧力はいずれのガスについても、分圧から計算した濃度とともに変化し、ある濃度で最大値をとるように見える。しかし、シランの場合には 5 ~ 40%、またホスフィンの場合には 2.5 ~ 30% という広い範囲にわたって最大昇圧速度はほとんど一定である。これは可燃性ガスの爆発特性に関する従来の知見に反する⁸⁾。

シランについては、空気中のシラン濃度が 2% 及び 3% のときに爆発圧力が初期圧力のそれぞれ 4 倍及び 8 倍になったという報告⁹⁾があり、また、理論計算による爆発圧力は完全燃焼組成の場合には初期圧力の約 10 倍であるという記述¹⁰⁾もあるが、本実験で得

られた最大圧力 (0.6 MPa 未満) はこれらに比べて低すぎる。また、最大昇圧速度は混合ガスの燃焼速度と関連することが知られているが、シランの燃焼速度は空気中に 2% の場合でも約 55 cm/s であってメタンの最大燃焼速度よりも大きいという実験結果があるが¹¹⁾、Fig. 3 の最大昇圧速度は同じ条件下でのメタンの場合 (後述) に比べて約 1/4 という小さい値である。

これらの諸数値及び爆発圧力の波形から、本実験の結果は次のように解釈される。最大昇圧速度については、発火直後に最も大きい昇圧を示し、かつ濃度に対する依存性が小さいことから、吹き込んだ空気との接触による発火が昇圧速度を決定すると考えられる。このあと未燃ガスと空気とが混合しつつ燃焼するため、昇圧速度が次第に低下しつつ圧力ピークに達する。一方、爆発圧力を決める第一の要因は燃焼熱の大きさであり、これは可燃性ガスの量に比例するので、ある濃度で最大の爆発圧力を生ずる。しかしながら、燃焼が予混合ガスの場合に比べて遅いため、その過程での熱損失が増し、結果的に爆発圧力は低くなる。

これらのことから、本報の実験方法は、自然発火性のガスと空気との混合ガスを調整する方法が適切ではなく、従って予混合ガスの爆発特性を評価するには適しないといえる。また、本実験の結果によれば、シランについては二酸化ケイ素と水を生ずる反

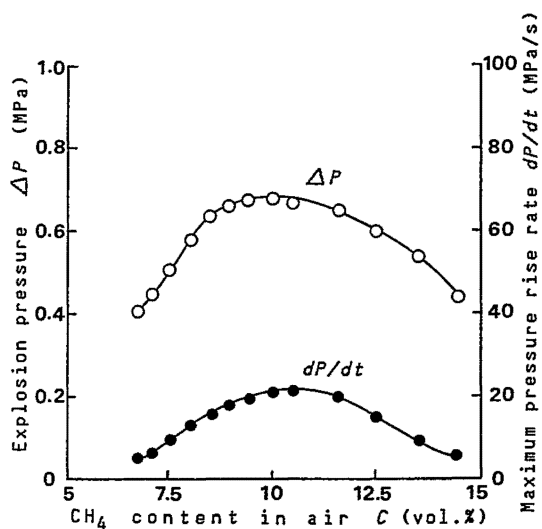


Fig. 6 Explosion pressure and maximum pressure rise rate of CH_4 -air mixture.
メタンの爆発特性

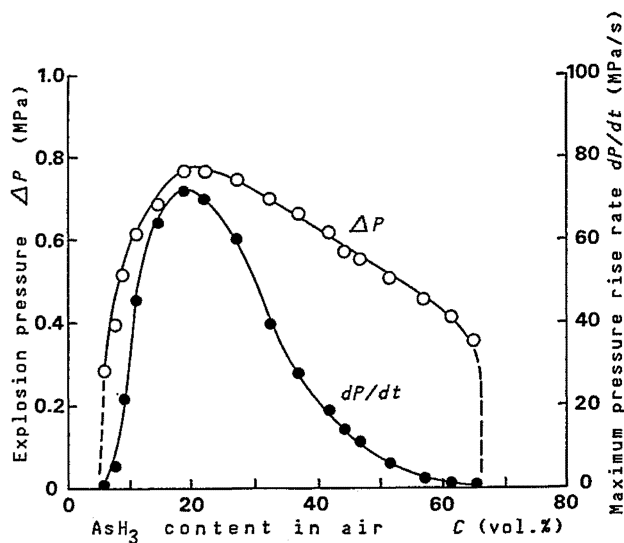


Fig. 7 Explosion pressure and maximum pressure rise rate of AsH_3 -air mixture.
アルシンの爆発特性

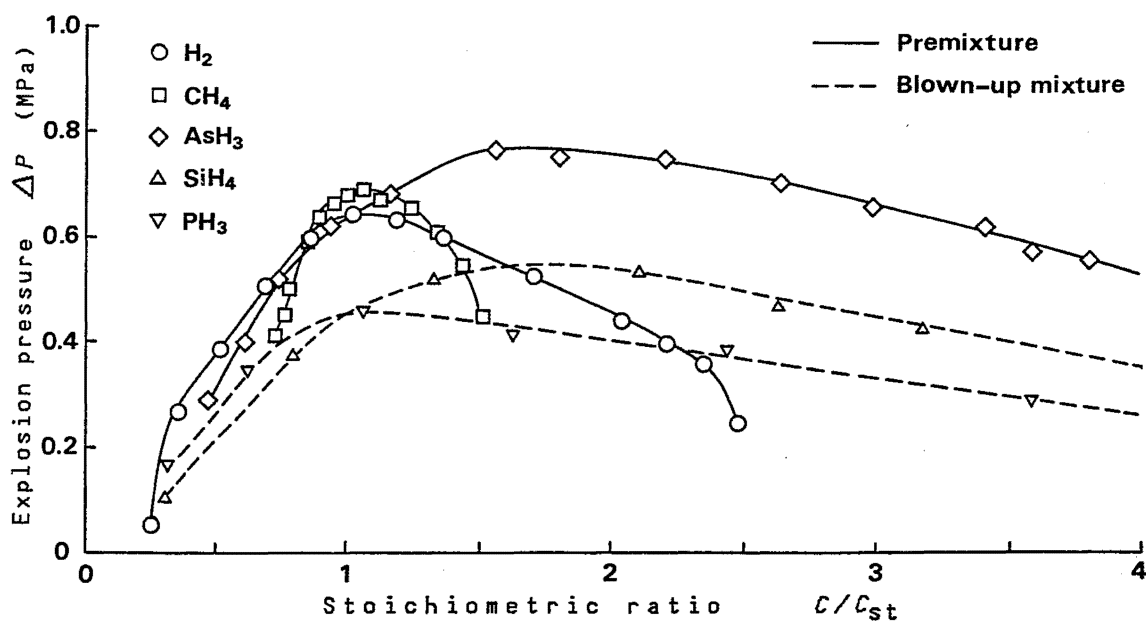


Fig. 8 Comparison of explosion pressures for test gases.
実験に用いた5種類のガスの爆発圧力の比較

応 (当量濃度 9.5%), ホスフィンについては三酸化二燐を生ずる反応 (当量濃度 12.3%) を仮定したときの当量濃度よりやや高目の濃度で爆発圧力が最大となっているが、これについても予混合ガスの場合と異なる可能性がある。

しかし、本報の結果からみても、シランあるいはホスフィンが漏出して空気との混合ガスを形成した場合の爆発によって生ずる圧力は、広い濃度範囲にわたって破壊力を有することは間違いないと考えられる。

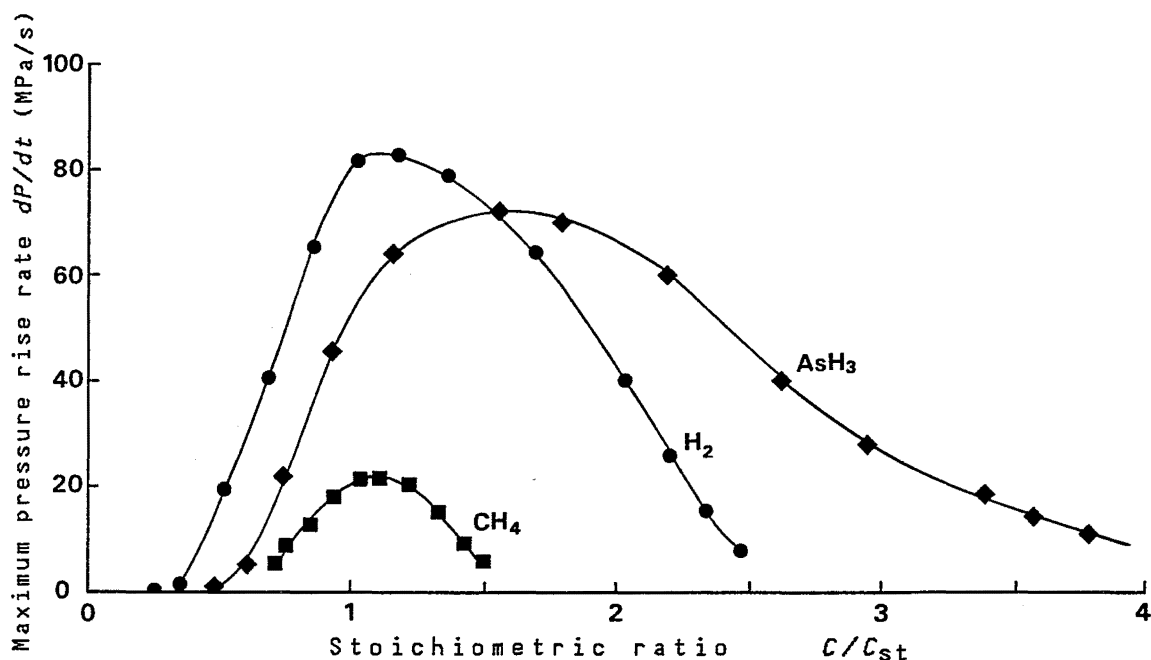


Fig. 9 Comparison of maximum pressure rise rates of H_2 , CH_4 and AsH_3 .
水素、メタン及びアルシンの最大昇圧速度の比較

2.3.2 水素、メタン及びアルシンの爆発特性

Fig. 5 ~ Fig. 7 には、水素、メタン及びアルシンについて、それぞれ空気との予混合ガスの爆発特性を示した。アルシンの空気中の爆発限界としては 5.1 ~ 78% という値⁷⁾があるが、本実験では 5.5% 以下及び 67% 以上では着火しなかった。

水素及びメタンについては、いずれも当量濃度（それぞれ 29.6 及び 9.5%）の 1.1 倍付近の濃度において爆発圧力と最大昇圧速度が最高となっており、従来得られている結果と矛盾しない。アルシンの場合には、燃焼生成物が三酸化二砷素であるとしたときの当量濃度（12.3%）の 1.7 倍付近の濃度で最も激しい爆発が生じた。

2.3.3 爆発特性の比較

Fig. 8 には実験に用いた 5 種類のガスの爆発圧力を、当量濃度に対する濃度比を横軸にとって比較した。先に述べた理由によりシラン及びホスフィンの爆発圧力は実際よりも低い値となっているが、少なくとも図の値よりも高くなるという参考の意味で示した。

アルシンの爆発圧力の最大値 (0.78 MPa) はメタンの場合よりも高いことから、多くの飽和炭化水素系

のガスや液体の蒸気よりも爆発圧力は高いとみななければならない。また、最大昇圧速度を比較した Fig. 9 からわかるように、アルシンの最大昇圧速度の最高値は水素の場合に近い値を示しており、いずれの特性をとっても最も危険な部類のガスに属すると思えなければならない。

2.4 結 言

特殊材料ガスのうちのアルシン、シラン及びホスフィンについて、空気との混合ガスの密閉容器中における爆発圧力と最大昇圧速度を実験により求め、同じ条件下の水素及びメタンの爆発特性と比較した。

アルシンは、爆発圧力がメタンよりも高く、最大昇圧速度は水素に近い値を示したことから、可燃性ガスのうちでも最も危険な部類のガスと考えなければならないことが示された。

自然発火性のガスであるシラン及びホスフィンについては、これらのガスを減圧下に保持した容器内に急速に加圧空気を吹き込む方法により実験した。しかし、この方法では空気の吹き込みによる混合が生ずるより先に発火・燃焼するため、既に得られているデータから予測されるよりも低い爆発圧力と、はる

かに小さい最大昇圧速度が得られた。適正な測定結果を得るためには予混合ガスを調整する方法を工夫する必要のあることが示された。

(平成 5 年 2 月 1 日受理)

参考文献

- 1) 半導体製造工程における安全衛生対策指針, 労働省通達 (1988).
- 2) 特殊材料ガス災害防止自主基準, 高压ガス保安協会 (1987).
- 3) たとえば,
近藤重雄ほか, 安全工学, 25-5 (1986), 259
堀口貞茲ほか, 高压ガス, 24-3 (1987), 25
堀口貞茲ほか, 高压ガス, 25-11 (1988), 37
堀口貞茲ほか, 高压ガス, 26-11 (1989), 30
加藤芳久, 日本酸素技報, 8 (1989), 20
- 4) 近藤重雄ほか, 災害科学研究会資料 (1991)
- 5) 堀口貞茲ほか, 高压ガス, 28-4 (1991), 15; 高压ガス, 28-5 (1991), 21
- 6) 近藤重雄ほか, 高压ガス, 25-3 (1988), 21; 高压ガス, 25-4 (1988), 16
- 7) 半導体工業用材料ガス安全ハンドブック, 安全工学協会 (1990)
- 8) たとえば,
林ほか, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-85 (1985), 4 ~ 5
- 9) 堀口貞茲ほか, 高压ガス, 24-3 (1987), 26
- 10) 特殊材料ガス講習テキスト, 高压ガス保安協会 (1992), 21
- 11) 近藤重雄, 第 10 回安全工学セミナー・テキスト, 安全工学協会 (1988), 8