



반도체 공정에서 TEMAZ폭발사고 사례연구

†양원백 · 임종국 · 홍성민*

한국교통대학교 대학원 안전공학전공, *인하대학교 대학원 환경안전융합전공
(2017년 8월 4일 접수, 2017년 12월 26일 수정, 2017년 12월 27일 채택)

A Case Study on the TEMAZ Explosion Accident in Semiconductor Process

†Won-Baek Yang · Jong-Kuk Rhim · Seong-Min Hong*

Dept. of Safety Engineering, KNUT, Chungju, 27469, Korea

**Dept. of Environment Technology and Safety Technology Convergence, Inha University, Incheon, 22212, Korea*

(Received August 4, 2017; Revised December 26, 2017; Accepted December 27, 2017)

요약

반도체 제조공정 중 확산공정 배기라인에 “반응 부산물인 ZrO_2 와 TEMAZ, TMA, O_3 등 미반응 물질”과 “퇴적되어 있는 분체”를 제거하여 배관 내 운송효율을 높이고자 히터 자켓을 사용하여 배관온도를 $80^\circ C$ 이상으로 올리던 중 진공펌프 후단의 신축배관이 파열되는 사고가 발생하여 사례연구를 진행하였고 사례연구를 통해 동일한 사고가 발생하는 것을 예방하고자 한다. 사고원인을 분석해보면 진공펌프 흡입 측의 틈새발생으로 외부 공기 배관유입과 히터 자켓으로 배관을 가열함으로써 미 반응된 TEMAZ가 분해되어 발생하는 가스의 부피팽창으로 배관 내 과압이 발생하였고 배관 중에서도 가장 취약한 벨로우즈에서 파열된 것으로 추정할 수 있다. 이와 같은 사고를 예방하기 위하여 배관파열사고의 원인물질로 추정되는 TEMAZ에 대한 물리적 위험성을 평가하여 배관파열사고의 원인을 규명하고 동종재해를 예방하기 위한 안전대책을 수립하고자 하는데 목적이 있다.

Abstract - In diffusion process exhaust line during semiconductor manufacturing process, In order to improve the transportation efficiency in the piping by removing “The reaction by-product, ZrO_2 and The unreacted material, TEMAZ, TMA, O_3 , etc” and “Powder being deposited”, the piping temperature was raised to $80^\circ C$ or more by using the heater jacket, and the bellows at the rear end of the vacuum pump ruptured. So conducted a case study and try to prevent the similar accidents from occurring through case studies. The causes of the accident were analyzed as follows: the inflow of outside air due to the generation of a gap on the suction side of the vacuum pump and heating the pipe with the heater jacket resulted in the overpressure in the pipe due to the volumetric expansion of the gas generated by decomposition of the unreacted TEMAZ, It can be assumed that the most vulnerable bellows of the piping has been ruptured. In order to prevent such accidents, This study is aimed to identify the cause of pipeline rupture accident and to establish safety measures for the prevention of similar accidents by evaluating physical hazards of TEMAZ, which is assumed to be the cause of pipe rupture accident.

Key words : TEMAZ, heater jacket, diffusion, ARC

†Corresponding author:wbyang59@hanmail.net

Copyright © 2017 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

2013년 SEMATECH와 뉴욕 주 유티카 주립대학 (SUNY Polytechnic Institute)의 Nano-scale Science and Engineering 학과가 공동으로 반도체산업과 반도체 관련 산업에서 사용물질과 공정 관련된 사고이력을 찾아내는 연구를 실시하였다. 그 연구에 따르면 최근 5년 동안 발생했던 70건의 사고를 사고 근본원인분석 (RCA ; Root Cause Analysis)을 통해 사용물질의 구매와 운송 그리고 폐기물의 취급과 처리까지 사용물질의 수명주기 동안 사고결과를 분석하였고 보고된 사고의 대부분은 Fig. 1.과

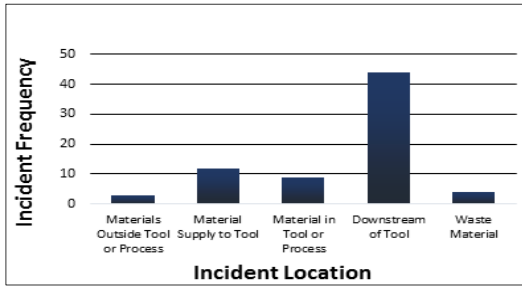


Fig. 1. Number of Incidents caused by Incident location in Semiconductor Manufacturing Process.

Table 1. Current State of Electronic Product Manufacturing (2016)

Category	Total	Electron tube	Electronic	Electric Measuring	Communication
Workplace No.	17,955	10,712	504	895	5,844
	(100%)	(59.6%)	(3.0%)	(4.9%)	(32.5%)
worker No.	605,848	465,647	8,963	17,617	113,621
	(100%)	(76.8%)	(1.6%)	(2.9%)	(18.7%)
Disaster No.	463	360	9	18	76
	(100%)	(77.8%)	(3.9%)	(4.2%)	(16.4%)
Fatality No.	14	11	0	0	3
	(100%)	(78.6%)	(0%)	(0%)	(21.4%)

같이 펌프전단, 진공펌프, 배기라인과 같은 후처리 공정 에서 주로 발생하는 것으로 나타났다[1].

본 연구는 반도체에 지르코늄을 증착하는 확산 (Diffusion)공정의 후처리공정인 진공펌프 후단과 1차 스크리버 전단 배관에서 배관과열사고가 발생하였고 이사고의 원인물질로 추정되는 TEMAZ (Tetrakis Ethyl Methyl Amino Zirconium)에 대한 물리적 위험성을 평가하여 배관과열사고의 원인을 규명하고 동종재해 예방을 위한 안전대책을 수립하고자 하는데 목적이 있다.

II. 반도체 제조공정의 특성

1. 재해 특성

국내 산업재해보상보험법에 따라 전자제품제조업은 크게 4개의 소 업종으로 분류하고 있으며, 세부 업종별로는 반도체 등을 제조하는 「전자관 또는 반도체소자 제조업」, 의료용 X선 장치 등을 제조하는 「전자응용장치 제조업」, 전자·전기식 계측기 등을 제조하는 「전기계측기 제조업」, 교통통제용 전기장치 등을 제조하는 「통신기계기구 또는 이에 관련한 기계기구 제조업」으로 분류되고 전자제품 제조업 소업종별 현황은 Table 1.과 같이 「전자관 또는 반도체소자 제조업」이 전자제품제조업 전체 사업장수의 59.6%, 근로자수의 76.8%를 차지할 뿐 아니라 재해자수의 77.8% 및 사망자수의 78.6%를 차지하는 등 전자제품제조업의 주요 소업종이라 할 수 있다[2,3].

「전자관 또는 반도체소자 제조업」의 최근 5년간의 재해 현황은 Table 2.와 같이 재해자는 2012년을 기점으로 점차 감소하는 추세이나, 반대로 사업장수와 근로자 수는 증가하는 추세이다.

「전자관 또는 반도체소자 제조업」의 최근 5년간 평균 재해 발생 형태를 분석하면 Table 3.과 Fig. 2.

Table 2. Current State of Incident in Electric or Semiconductor Devices Manufacturing

Category	2016	2015	2014	2013	2012
Workplace No.	10,712	10,888	10,901	10,960	10,522
worker No.	465,647	465,079	441,421	429,661	442,111
Disaster No.	360	401	469	573	587
Fatality No.	11	8	11	10	16

Table 3. Current State of Incident Pattern in Electric or Semiconductor Devices Manufacturing

Occurrence type	Share	5 years total	2016	2015	2014	2013	2012
Total	100.0	2,390	360	401	469	573	587
Crushing	30.7	733	102	114	145	174	198
Tripping	12.9	308	52	53	64	78	61
Sports events etc	9.9	236	34	43	30	74	55
Occupational Disease	9.8	234	29	36	58	48	63
Cut·Stab	6.1	146	20	28	18	35	45
Collision	6.0	143	20	36	26	30	31
Fit to an object	5.4	129	19	17	20	37	36
Fall accident	4.4	104	26	14	27	17	20
Inversion	3.5	83	11	8	25	18	21
Unreasonable behavior	3.5	83	7	15	20	21	20
Chemical Leaks	1.6	38	5	5	10	6	12
Abnormal temp. contact	1.5	36	6	11	5	6	8
Electric shock	0.5	11	4	1	1	3	2
Fire	0.3	7	1	3	0	2	1
Explosion·Rupture	0.2	5	0	1	2	1	1
Etc	3.9	94	24	16	18	23	13

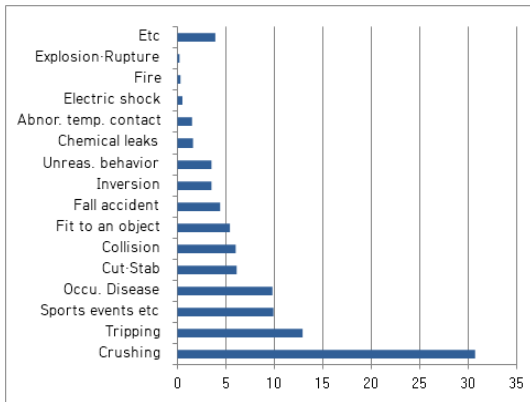


Fig. 2. Current State Share of Incident Pattern in Electric or Semiconductor Devices Manufacturing.

와같이 기계 등에 끼임(30.7%), 넘어짐(12.9%), 체육 행사 등(9.9%), 근골격계 질환 및 요통 등 작업 관련 질병(9.8%) 순으로 발생하고 있다. 또한, 화학물질을 취급하는 작업 특성 상 화학물질누출·접촉, 화재, 폭발·파열 등의 재해도 다수 발생하고 있다.

2. 공정 특성

반도체 제조공정은 다른 화학공정에 비해 소량의 화학물질을 사용하지만, 제조공정에서 사용되고 있는 화학물질이 실란, TEMAZ, 아르신 등으로 화재·폭발 등 다양한 사고의 원인이 되고 있다.

이에 본 연구에서는 반도체 제조공정에서의 잠재위험요인과 그 해결책을 찾기 위해서 반도체 제조공정의 특성과 위험성을 알아보려고 한다.

반도체 제조공정은 크게 다음과 같이 분류할 수 있으며, 아래와 같은 제조공정을 수십에서 수백 번 반복 적용한다[4].

(1) 확산(Diffusion)공정은 고온의 전기로(확산로) 내에서 웨이퍼에 불순물(dopant)을 확산시켜 반도체 층 일부분의 전도형태를 변화시키는 공정으로, 암모니아, 아르신(삼수소화비소), 포스핀, 디클로로실란, 불소, 수소, 일산화질소, 아산화질소, 옥시염화인, 실란, TEMAZ (Tetrakis Ethyl Methyl Amino Zirconium), 세척액(이소프로필알콜, 불산 등)을 사용하며 불산, 황산 등의 산류 또는 암모니아수 등의 알칼리류에 접촉할 경우 화상의 위험과 아르신, 포스핀 등 독성가스에 의한 급성중독의 위험이 있고, 실란, TEMAZ, 이소프로필알콜 등에 의한 화재·폭발 위험이 있다.

(2) 포토(photolithography)공정은 웨이퍼에 회로 패턴을 형성시키는 공정으로, 반도체 웨이퍼에 감광 성질을 가지고 있는 포토레지스트(PR)를 도포한 후, 마스크 패턴을 올려놓고 UV(자외선) 등의 빛을 쬐어 회로패턴을 얻는 공정이다. 2-헵타논, 사이클로헥산, 에틸벤젠, 에틸락테이트, IPA(이소프로필알콜), 1-메톡시-2-프로판올 (PGM E), 2-메톡시-1-프로판올(β -PGME), 1-메톡시-2-프로필아세테이트 (PGMEA), 2-메톡시-1-프로필 아세테이트 (β -PGMEA) 등을 사용함으로써 포토레지스트 (PR) 등에 의한 화재·발위험이 있다.

(3) 식각(etch)공정은 포토공정에서 구성한 회로를 완성하기 위해 불필요한 부분을 제거해주는 공정으로서, 무기산 및 유기성 물질을 이용하여 식각하는 습식식각 방식과 반응성 가스 등을 이온화하여 식각될 표면과의 충돌 및 반응 등을 통해 식각하는 건식식각 방식이 있다. 식각공정에서는 불산, 염산, 과산화수소, 질산, 황산, 암모니아수, 불화암모늄, 암모니아, 삼염화붕소, 일산화탄소, 사불화탄소, 황화카르보닐, 염소, 수소, 브롬화수소, 삼불화질소, 오존, 기타 할로젠화탄화수소, 세척액(이소프로필알콜 등) 등을 사용함으로써 불산, 황산 등의 산류 및 암모니아수 등의 알칼리류에 접촉 시 화상의 위험과 염소, 일산화탄소 등 독성가스에 의한 급성중독의 위험이 있고, 수소, 이소프로필알콜 등에 의한 화재·발위험이 있다.

(4) 증착(deposition)공정은 웨이퍼 상에 화학적 또는 물리적 방법으로 전도성 또는 절연성 박막을 형성시키는 공정으로, 박막(thin film)공정이라고도 하며 화학반응을 통해 박막을 형성하는 화학적 기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 방식과 기관상에 금속을 물리적으로 증착시키는 공정으로 금속배선이라고도 하는 물리적 기상증착(physical vapor deposition, PVD) 방식이 있다. 증착공정에서는 아세틸렌, 암모니아, 삼불화염소, 디보란, 디클로로실란, 수소, 염화수소, 불화수소, 삼불화질소, 아산화질소, 오존, 포스핀, 실란, 사염화티타늄, 육불화텅스텐, 세척액(이소프로필알콜 등) 등을 사용함으로써 염화수소, 포스핀 등 독성가스에 의한 급성중독의 위험이 있고 아세틸렌, 이소프로필알콜 등에 의한 화재·폭발위험이 있다.

(5) 이온주입(ion implantation)공정은 반도체에 전도성을 부여하기 위해 웨이퍼에 불순물을 주입하는 공정으로, 이온주입 장비를 이용하여 입자를 가

속시켜 웨이퍼에 주입하는 공정으로 아르신(삼수소화비소), 포스핀, 삼불화붕소 등을 사용함으로써 독성가스에 의한 급성중독의 위험과 이온주입장치에서 전리 방사선이 발생할 위험이 있으며, 부산물로서 아르신에서 파생 가능 화합물로는 비소 및 그 화합물 등이 있고 포스핀에서 파생 가능 화합물로는 인, 수소 등이 있다.

(6) 연마(chemical mechanical polishing, CMP)공정은 웨이퍼 표면에 생성된 산화막 등을 화학적 또는 물리적 방법으로 연마하여 평탄화하는 공정으로, 연마액(실리카, 산화세륨, 암모니아수, 수산화칼륨), 불산, 염산, 질산 등을 사용함으로써 불산, 질산 등의 산류 및 암모니아수 등의 알칼리류에 접촉 시 화상위험이 있다[5].

III. 연구 방법

1. 연구 대상공정

2015년 3월18일 17시10 분경 배관내부에 퇴적되어 있는 반응 부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)과 미 반응 물질인 TEMAZ, O_3 등과 같은 분체를 효과적으로 제거하기 위해 히터 자켓을 사용하는 새로운 방법을 도입하고자 시공 작업을 하기 위해 준비였고, 17시20분경 히터 자켓 설치작업을 마친 후 히터 자켓 컨트롤러 가동을 시작하여 80℃이상 승온 작업을 하던 중 17시28분경 Fig. 3.의 진공펌프 후단에서 파열되는 사고가 발생하여 크린룸에서 작업하던 20여명의 근로자가 대피하는 사고가 발생하였다[6].

사고가 발생한 공정은 반도체 시제품을 제조하는 공정의 연구 전용장비로써 일주일에 2~3회 정도



Fig. 3. Primary Scrubber(Left) and Incident Vacuum Pump(Right).

가동 하고, 시제품이 만들어지면 데이터 값, 생산조건 등의 연구결과를 생산라인으로 이관시켜 양산을 시작하는 구조이다. 반도체 제조공정 중 반도체에 데이터 저장을 위한 유전체 생성목적으로 가공되는 산화지르코늄(ZrO₂)증착을 위해 TEMAZ(Tetrakis Ethyl Methyl Amino Zirconium), 오존(O₃), 질소(N₂) 등을 사용하고 난 후 미 반응물 및 분체상태로 퇴적되어 있는 산화지르코늄을 1차 스크리버에서 처리한 후 메인 스크리버에서 최종 처리하여 대기로 방출된다. 배관파열사고는 Fig. 4.에서 볼 수 있듯이 제품생산 주요공정이 아닌 미 반응 물질 및 반응부산물을 제거하기 위한 배기라인의 진공펌프 후단 신축이음(벨로우즈)에서 발생하였다.

배관파열사고는 배기라인에 퇴적되어 있는 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO₂) 분체와 미반응 물질인 TEMAZ를 효과적으로 제거하기 위해 히터 자켓을 사용하는 새로운 공법을 도입하여 배기라인의

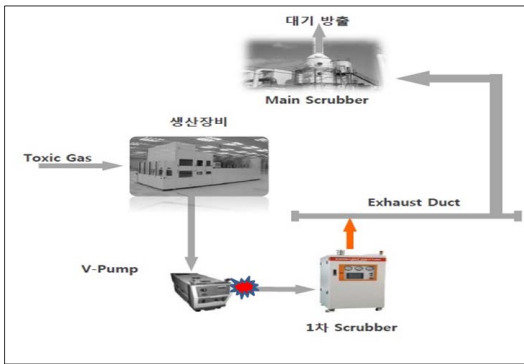


Fig. 4. Gas Processing Flow Diagram of ZrO₂ eposition Process.

진공펌프 후단의 벨로우즈 및 배관에 히터 자켓을 설치하고 승온 작업을 실시하던 중 진공펌프 후단의 벨로우즈 연결부위가 파열되는 사고가 발생하였다. 배관파열사고와 관련된 벨로우즈의 사양은 Table 4.와 같으며, 히터 자켓은 배관 히팅을 위해 열선을 난연 소재에 짜 넣은 장치로 배관 보온을 위한 히트 트레이싱 (Heat Tracing)구조와 비슷하고 최대온도 및 공정 설정온도 등은 Table 5.와 같다.

2. 연구 대상물질

배관파열사고 원인물질은 원료물질의 미 반응물인 TEMAZ로 추정된다. TEMAZ는 흐릿한 노란색의 투명한 액체로서 공기, 물, 수분과 접촉하면 기체상의 에틸메틸아민(ethylmethylamine)과 함께 산화지르코늄과 수산화물을 형성하며, 즉시 반응을

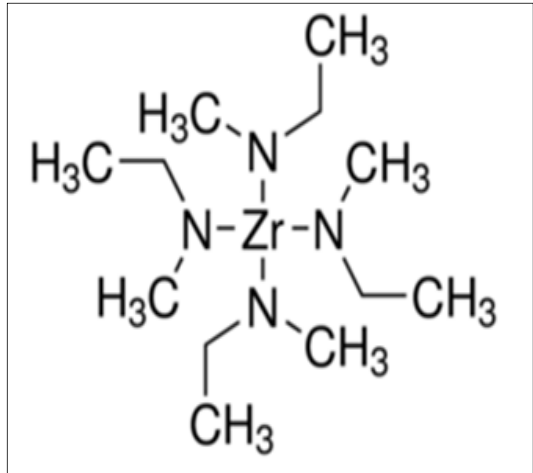


Fig. 5. Molecular Structure of TEMAZ.

Table 4. Specifications for Expansion Joint (bellows)

Equipment name	Diameter	Allowable pressure
Expansion joints (Bellows)	80 mm	3.92 Mpa (Hydraulic test result)

Table 5. Temperature Range of Heater Jacket

Process set temp.	Interlock Temp.	Max. Temp.
180°C	200°C	260°C

Table 6. Physical and Chemical Properties of TEMAZ

CAS. No	Physical state	Flash point	Ignition point	Explosion limit	
175923-04-3	Liquid	10 °C	No data	No data	
	Decomposition temp.	Boiling point	Vapor pressure	Specific gravity	Molecular Weight
No data	81 °C	1.0 torr at 76 °C	1.049	323.6 g/mol	

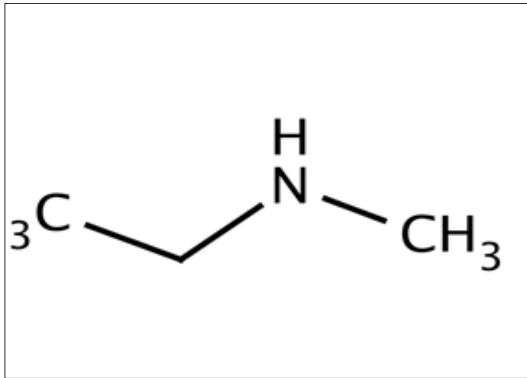


Fig. 6. Molecular Structure of ethylmethylamine.

일으키는 특성을 가지고 있다. 따라서 TEMAZ는 건조한 배관 내에서 다루어야하며, 또한 공기와 접촉 시 에틸메틸아민과 산화지르코늄과 같은 반응생성물이 발생될 수 있다. TEMAZ의 물리화학적 특성 및 분자구조는 Table 6.과 Fig. 5.에 나타내었다[7]. 또한 TEMAZ와 공기 등의 접촉에 의하여 생성되는 에틸메틸아민 (ethylmethylamine)의 분자구조를 Fig. 6.에 나타내었다.

3. 연구 장비 및 방법

1) 연구 장비

가속속도열량계(ARC:Accelerating Rate Calorimeter)를 사용하여 연구를 수행하였다. 가속속도열량계는 단일조건에서 물질의 열안정성을 측정하는 장비로 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, 자열 속도(Self Heating Rate), 최대 속도까지의 시간(TMR:Time to Maximum Rate) 등을 측정할 수 있다. 열안정성 실험에 사용된 가속속도열량계는 단일열량계로 영국의 THT(Thermal Hazard Technology)사에서 제작한 실험장비로 Fig. 7.에 나타내었다.

2) 연구 방법

TEMAZ에 대한 열안정성 실험은 두 가지의 환경조건에서 공정상황을 가정하여 실시하였다. 하나는 배관 내에 채류하고 있는 미 반응물인 TEMAZ에 대하여 공기 등의 접촉에 의한 산화반응이 없는 상태인 질소분위기에서의 배관 내부의 온도상승에 의한 열적 위험성을 실험적으로 고찰하고, 다른 하나는 배관 내부에 공기 등의 유입으로 미 반응물인 TEMAZ의 산화반응이 일어나는 공기분위기 상태에서의 열적 위험성을 실험적으로 고찰하였다.

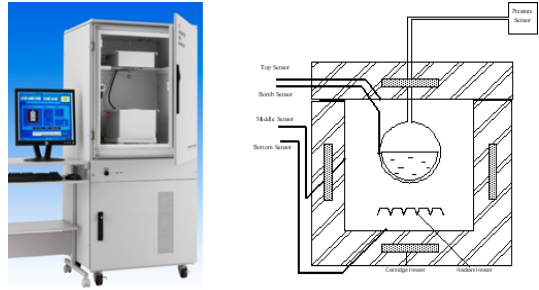


Fig. 7. Accelerating Rate Calorimeter.

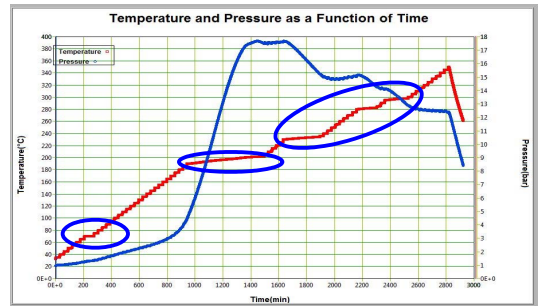


Fig. 8. Temperature and pressure changes of TEMAZ by elapsed time in air atmosphere.

IV. 연구 결과

첫 번째는 TEMAZ가 유입된 공기와 산화분해반응을 할 경우, 어떠한 열적 위험성이 존재하는지를 알아보기 위하여 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실험을 수행하였다. Fig. 8.에서 알 수 있듯이 공기 등의 영향에 의해 산화반응이 일어나는 상태에서의 TEMAZ의 발열개시는 70℃, 190℃, 230℃, 280℃, 295℃로 5개의 온도에서 나타났다. 첫 번째 발열은 TEMAZ의 산화반응에 의하여 발생하는 것으로 보이며, 두 번째 발열은 공기 등에 의하여 산화반응이 일어나지 않은 미 산화된 TEMAZ의 분해에 의하여 발생하는 것으로 보여진다. 세 번째 이후에 나타나는 발열은 TEMAZ와 공기의 접촉에 의한 산화반응의 생성물인 산화지르코늄(ZrO₂)과 수산화물(Zr-OH)의 결정화와 분해에 의한 것으로 보여진다. 그리고 TEMAZ의 분해반응 이전에 나타난 압력 약 4bar는 산화반응에 따른 가스 발생에 기인된 것으로 보이며, TEMAZ의 분해반응이 발생함에 따라 압력이 200℃에서 17.5bar까지 급격히 상승하는 것을 볼 수 있다.

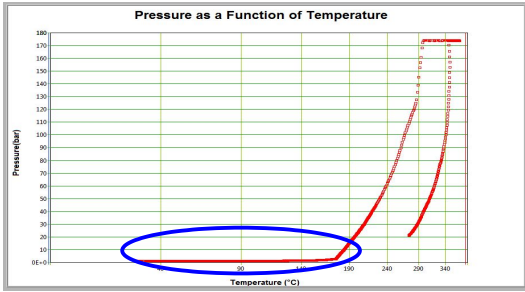


Fig. 9. Pressure change by the temperature change of TEMAZ in Nitrogen atmosphere.

두 번째는 히터 자켓의 공정 설정온도는 180°C, 인터록 (Interlock) 온도는 200°C, 장비사양에 따른 최대온도는 260°C로서 어떠한 원인에 의하여 배관 내부의 온도가 200°C 이상으로 상승하였고 배관 내에 존재하고 있던 미 반응 TEMAZ가 히터 자켓에 의한 온도상승으로 분해되어 배관 내 과압을 발생시켜 상대적으로 약한 벨로우즈 연결부분에서 파열된 것으로 추정된다. 이와 같이 배관 내부에 존재하고 있는 TEMAZ가 공기 등에 의한 산화반응이 없는 질소분위에서 히터 자켓에 의한 배관 내부의 온도가 상승할 경우 어떠한 열적 위험성이 존재하는지를 알아보기 위하여 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실험을 수행하였다. Fig. 9.에서 알 수 있듯이 공기 등의 영향에 의한 산화반응이 없는 상태, 즉 불활성 가스인 질소분위에서 TEMAZ의 발열개시온도는 175°C로 나타났으며 발열개시 이후 최종온도는 372°C로 나타났다. TEMAZ의 발열개시온도 175°C에서의 압력은 약 2.8bar로 나타났고, 공정 세팅(setting)온도 180°C와 200°C에서의 압력은 약 6bar와 30bar로 나타났다. 이후 최종압력은 300°C의 부근에서 174bar로 측정되었다. 실험결과에서 볼 수 있듯이 가장 중요한 점은 TEMAZ의 발열개시온도 이후 압력이 급격히 상승한다는 사실이며, 이는 TEMAZ의 분해에 의한 분해가스로 인하여 압력이 급격히 상승하는 것으로 추정할 수 있다.

IV. 결과 분석 및 사고예방대책

1. 결과 분석

1) 공기분위에서 TEMAZ의 열적위험성

미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 의하여 막혀있는 배관에 진공펌프 흡입 측의 틈새 등으로 외부 공기가 유입되었고, 히터 자

켓을 시운전하던 중 온도가 200°C 이상으로 상승하여 미 반응물인 TEMAZ의 산화반응으로 생성되는 가스의 팽창과 미산화된 TEMAZ분해에 의하여 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되었고 가장 취약한 벨로우즈의 연결부분에서 파열이 발생된 것으로 추정할 수 있었다.

배관 내부의 최종압력은 막힘 현상이 발생한 배관 내부에 존재하고 있는 TEMAZ와 산화지르코늄의 양에 따라 달라질 것이다. 분명한 것은 허용압력이 대략 40bar인 벨로우즈가 파열되었다는 것은 상당량의 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물이 존재하였다고 추정할 수 있었다. 이는 사고 전 TEMAZ 등 공정물질 공급량 등의 실험 조건 변화를 위해 통상조건보다 공정물질을 과량 투입될 수도 있다는 사실로 예측할 수 있었다. 물론, 벨로우즈의 부식 또는 비정상적인 설치(격임 현상 등)에 따른 취약부분이 있을 경우에는 소량의 미 반응 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물의 존재로도 배관은 파열될 수 있을 것이다.

2) 질소분위에서 TEMAZ의 열적위험성

진공펌프의 흡입 측으로 공기의 유입이 없었다면, 배관파열은 히터 자켓으로 배관을 가열함으로써 막힘 현상이 발생한 배관 내부에 존재하고 있던 TEMAZ가 히터 자켓에 의한 온도상승으로 분해되어 배관 내 과압을 발생시켜 상대적으로 약한 벨로우즈 연결부분에서 파열된 것으로 추정되었다.

175°C 부근에서 분해에 의한 발열이 서서히 시작되어 200°C 이상에서 급격한 분해로 인해 온도와 압력이 상승한다. TEMAZ의 발열개시온도 175°C에서의 압력은 약 2.8bar이고, 200°C에서는 30bar로 나타났다. 이후 최종 압력은 300°C의 부근에서 174bar로 TEMAZ의 발열개시온도 이후 압력이 급격히 상승한다는 사실이며, 이는 TEMAZ의 분해에 의한 분해가스로 인하여 압력이 급격히 상승하는 것으로 추정할 수 있었다.

TEMAZ의 분해로 인한 배관 내부의 최종압력은 막힘 현상이 발생한 배관 내부에 존재하고 있는 미 반응 TEMAZ의 양에 따라 달라질 것이다. 분명한 것은 허용압력이 대략 40bar인 벨로우즈가 파열되었다는 것은 상당량의 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물이 존재하였다고 추정할 수 있었다.

2. 사고예방대책

배관파열사고가 발생한 공정의 가장 큰 문제점은 진공펌프에서 미 반응물과 반응부산물을 1차 스

크러버로 보내는 과정에서 미 반응물과 반응부산물이 고형화 되어 배관을 막는 경우가 발생한다는 것이다. 따라서 고형물 축적에 의한 배관 막힘 때문에 발생될 수 있는 배관파열사고와 같은 동종재해 발생을 예방하기 위한 대책을 다음과 같이 제시한다.

- 1) 공학적 대책
 - (1) 배관의 압력손실을 줄여 유체흐름이 용이하게 되도록 배관 길이를 짧고 굴곡이 없도록 한다[8].
 - (2) 관경이 고형물의 축적을 방지할 수 있는 유속 이상이 되도록 설계한다[9].
 - (3) 배관하부에 녹아웃 포트 등을 설치하여 고형물 제거가 쉽도록 한다.
 - (4) 고형물의 막힘을 사전에 파악할 수 있도록 내시경카메라, 압력계 및 자동경보장치, 온도계 등을 설치한다[10].
 - (5) 고형물 축적을 최소화하기 위한 배관 히트 트레이싱은 배관 내부의 온도가 안전율을 고려하여 150℃ 미만으로 유지되도록 한다.
- 2) 관리적 대책
 - (1) 기존 공정에 새로운 공법을 적용할 경우에는 사전 위험성평가를 실시한다.
 - (2) 배관 내 고형물을 제거하기 위한 점검주기를 단축하여 정기적으로 고형물을 제거하기 위한 청소를 실시한다.
 - (3) 사용·급물질의 물질안전보건자료에 대한 교육을 주기적으로 실시한다.
 - (4) 가열 장치 등을 조작하는 경우 사전조사를 실시하고 작업계획서를 작성한 후 작업 전에 교육한다.

V. 결론

2013년 반도체 산업과 반도체 관련 산업에서 사용물질과 공정 관련된 사고이력을 찾아내는 연구에 따르면 최근 5년 동안 발생했던 70건의 사고결과를 분석한 결과, 펌프전단, 진공펌프, 배기라인과 같은 후처리공정에서 주로 발생하는 것으로 나타났다.

그 중에 배관파열사고 원인추정물질로 추정되는 TEMAZ와 반응부산물인 산화지르코늄에 대한 공기 접촉에 따른 위험성을 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 조사하고 작성된 물리적 위험성 자료를 활용하여 배관파열사고의 원인을 규명하고 동종재해 예방을 하고자 실시한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 공기 등에 의한 산화반응이 없는 상태에서 TEMAZ의 열적 위험성을 조사한 결과 TEMAZ의 분해에 의한 발열개시는 175℃로 측정되었으며, 200℃ 부근에서부터 급격한 발열과 압력상승이 일어나는 것으로 나타났다.

2) TEMAZ는 공기와 접촉할 경우 급격한 산화반응이 진행되며, 산화반응에 의하여 생성된 가스에 의하여 압력상승이 발생하는 것으로 나타났다. 또한 200℃ 부근에서부터는 산화반응의 생성물인 산화지르코늄과 수산화물(Zr-OH)의 분해에 의하여 추가적인 발열과 급격한 압력상승이 나타났다.

3) 배관파열 사고의 근본적인 원인추정은 배관에 미반응물과 반응부산물에 의하여 배관 막힘 현상이 발생한 상태에서 히터 자켓 등으로 배관을 가열할 경우, 외부공기가 배관에 유입되었다는 가정 하에 배관의 온도가 200℃이상으로 상승하여 미반응물인 TEMAZ의 산화반응 또는 분해에 의해 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되어 가장 취약한 벨로우즈의 연결부분에서 파열이 발생된 것으로 추정할 수 있다.

4) 본 연구와 같은 사고의 재발을 방지하기 위한 대책을 공학적 대책과 관리적 대책으로 구분하여 제시하였다.

대부분의 반도체 가스는 TEMAZ와 같이 공기, 물, 수분, 다른 가스와의 혼합 시 화재·폭발·독성과 같은 혼합반응성에 따른 위험성을 지니고 있다[11]. 따라서 반도체 공정에서 사용되는 화학물질이 공기, 물, 다른 가스와 혼합되었을 때의 반응생성물과 혼합반응성을 추정하여 작업자에게 제공함으로써 사고를 예방하는 노력이 요구된다.

References

- [1] Shasha Zhang, David E. Speed and Susan T. Sharfstein " Reactivity of deposited byproducts generated from ZrO₂ atomic layer deposition", Journal of Loss Prevention in the Process Industries 45, 78-87, (2017)
- [2] Occupational Safety & Health Agency), <http://www.kosha.or.kr>
- [3] Safety and Health Practice Guide Line, Electronics Manufacturing, (2016)
- [4] Samsung Semiconductor Story Blog (samsungsemiconstory.com)
- [5] KOSHA, Health care management for semiconductor industry workers, (2012)

- [6] KOSHA, Accident Investigation Report of TEMAZ explosion in semiconductor process, (2015)
- [7] Material Safety Data Sheet For TEMAZ
- [8] KOSHA, Technical Guidelines for Safety Operations in Semiconductor Manufacturing Processes, (2012)
- [9] KOSHA, Technical guidelines for fire prevention and protection of semiconductor manufacturing facilities, (2012)
- [10] Lee. N. E, "Continuous Monitoring System for Hazardous and Toxic Substances in the Semiconductor Manufacturing Industry", Changwon University, (2016)
- [11] Lee. K. W, "Reactivity Considerations with Miscibility of Process Gases in Semiconductor industry", KIGAS Vol. 20, No. 4, pp 15~24, (2016)