

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



반도체 공정의 배관파열 원인추정물질의 물리적 위험성평가

2015년도 화학물질 위험성평가 보고서

안전보건공단 산업안전보건연구원

반도체 공정의 배관파열 원인추정물질(TEMAZ 등)의 물리적 위험성평가

요 약 문

본 위험성평가는 배관파열사고 원인추정물질로 추정되는 TEMAZ와 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)에 대한 공기 및 불화성분위기(질소퍼지)에서의 열안정성, 열분해 특성, 온도변화에 따른 압력특성 등의 물리적 위험성을 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC) 등을 이용하여 조사하고, 생산된 물리적 위험성 자료를 활용하여 배관파열사고의 원인을 규명하고 동종재해 예방을 위한 안전대책 수립 시 활용하고자 실시하였다.

공기 등에 의한 산화반응이 없는 상태에서 TEMAZ의 열적 위험성을 조사한 결과 TEMAZ의 분해에 의한 발열개시는 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었으며, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서부터 급격한 발열과 압력상승이 일어나는 것으로 나타났다.

공기 등에 의한 산화반응이 포함된 TEMAZ의 열적 위험성을 조사한 결과 TEMAZ는 공기와 접촉할 경우 급격한 산화반응이 진행되며, 산화반응에 의하여 생성된 가스에 의하여 압력상승이 발생하는 것으로 나타났다. 또한 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서부터는 공기와 TEMAZ의 산화반응에 의하여 생성된 수산화물($Zr-OH$)의 분해에 의하여 추가적인 발열과 급격한 압력상승이 나타났다.

TEMAZ의 증기압에 대하여 문헌조사를 실시한 결과 아주 낮은 증기압으로 조사되었으며, 이는 미 반응물질인 TEMAZ가 밀폐된 배관 내부에 존재하고 있는 상태에서 배관을 히터 자켓으로 가열하여도 TEMAZ의 증기압에 의한 배관파열은 발생할 수 없음을 알 수 있다. 그러나 히터 자켓으로 배관을 가열하여 배관 내부의 온도가 TEMAZ의 분해온도($175\text{ }^{\circ}\text{C}$) 이상으로 상승할 경우 분해가스에 의한 압력상승으로 배관이 파열될 수 있는 것으로 나타났다.

공기분위기에서 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)의 열적 위험성을 조사한 결과 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서부터 수산화물($Zr-OH$)의 분해로 인하여 발열과 압력상승이 일어나는 것으로 나타났다.

배관파열 사고의 근본적 원인 추정은 배관에 미 반응물질과 반응부산물에 의하여 배관막힘 현상이 발생한 상태에서 히터 자켓 등으로 배관이 가열될 경우 공기 존재여부 하에서

미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물의 열안정성을 고려하여 다음과 같이 두 가지로 추정하였다.

- ◆ 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 의하여 배관막힘 현상이 있는 배관 내부에 진공펌프 흡입측의 틈새 등으로 공기의 유입과 히터 자켓으로 배관의 가열($200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)로 인하여 미 반응물인 TEMAZ의 산화반응으로 생성되는 가스의 팽창과 미 산화된 TEMAZ와 지르코늄 산화물의 분해에 의하여 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되어 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 파열이 발생된 것으로 추정
- ◆ 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 의하여 배관막힘 현상이 있는 배관을 히터 자켓으로 가열($200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$) 함으로써 미 반응물인 TEMAZ의 분해로 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되고 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 파열이 발생된 것으로 추정

마지막으로, 배관파열사고가 발생한 공정에서 고형물 축적에 의한 배관막힘 현상으로 인한 동종재해 발생을 예방하기 위한 방법을 공학적 방법과 관리적 방법으로 구분하여 제시하였다.

중심어 : TEAMZ, 산화지르코늄(ZrO_2), 배관파열, 신축이음(벨로우즈), 배관막힘, 열안정성, 분해반응, 산화반응

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 평가배경 및 목적	1
2. 사고발생공정 및 원인물질	1
3. 위험성평가 범위	10
II. 실험 장비 및 방법	11
1. 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)	11
2. 가속속도열량계(ARC)	16
III. 결과 및 고찰	18
1. TEMAZ의 열안정성	18
2. 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)의 열안정성	31
IV. 사고 원인추정 및 예방대책	36
1. 사고원인추정	36
2. 동종재해 예방대책	44
3. 화학사고 예방을 위한 안전보건제도 개선방안	45
V. 요약 및 결론	46
참고문헌	48

표 차 례

<표 1> 신축이음(벨로우즈)의 사양	4
<표 2> 히터 재킷의 온도범위	4
<표 3> TEMAZ의 물리·화학적 특성	9
<표 4> 열분석 측정방법의 종류	11
<표 5> DSC measuring cell 사양	13
<표 6> 시차주사열량계(DSC) 실험조건	13
<표 7> 열중량분석기(TGA) 사양	15
<표 8> 열중량분석기(TGA) 실험조건	15
<표 9> 가속속도열량계(ARC)의 사양	17
<표 10> 가속속도열량계(ARC) 실험조건	17
<표 11> 밀폐상태에서 TEMAZ의 DSC 실험결과 요약	19
<표 12> 질소분위기에서 TEMAZ의 ARC 실험결과 요약	23
<표 13> 공기분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과 요약	25
<표 14> 공기분위기에서 TEMAZ의 TGA 실험결과 요약	26
<표 15> 공기분위기에서 TEMAZ의 ARC 실험결과 요약	28
<표 16> 공기분위기에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 DSC 실험결과 요약	31
<표 17> 공기분위기에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 TGA 실험결과 요약	33
<표 18> 공기분위기에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 ARC 실험결과 요약	35
<표 19> 화학사고 예방을 위한 관련법규 개선방안	45

그 립 차 례

[그림 1] 산화지르코늄(ZrO_2) 증착 공정도	2
[그림 2] 산화지르코늄(ZrO_2) 증착 공정의 가스처리 흐름도	2
[그림 3] 산화지르코늄(ZrO_2) 증착 공정의 가스처리 흐름 상세도	3
[그림 4] 산화지르코늄(ZrO_2) 증착 공정의 가스처리 공정도	3
[그림 5] 진공펌프 및 1차 스크러버-사고설비	4
[그림 6] 진공펌프 전단 벨로우즈 설치위치-사고설비	5
[그림 7] 진공펌프 후단 토출(2차) 배관 연결부	5
[그림 8] 진공펌프 흡입배관에 설치된 벨로우즈-유사설비	6
[그림 9] 진공펌프 후단 벨로우즈 설비 모습-유사설비	6
[그림 10] 히터 자켓 설치 모습/미설치 모습-유사설비	7
[그림 11] 진공펌프 후단과 스크러버 접속부-유사설비	7
[그림 12] 히터 자켓 설치 전 모습-유사설비	8
[그림 13] TEMAZ 분자구조	9
[그림 14] Ethylmethylanine의 분자구조	9
[그림 15] DSC 실험에 의한 시료의 열유속 예시	12
[그림 16] 시차주사열량계(DSC)	12
[그림 17] 열중량분석기(TGA)	14
[그림 18] 가속속도열량계(ARC)	16
[그림 19] 밀폐상태에서 TEMAZ의 DSC 실험결과	18
[그림 20] 질소분위기에서의 시간경과에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력 변화 ·	19
[그림 21] 질소분위기에서 TEMAZ의 온도변화에 따른 압력변화	20
[그림 22] 질소분위기에서 TEMAZ의 압력변화_확대그림	20
[그림 23] TEMAZ의 발열구간에서 시간에 따른 온도 및 압력 변화	21
[그림 24] TEMAZ의 발열구간에서 온도에 따른 압력변화(질소분위기)	21

[그림 25] TEMAZ의 발열구간에서 온도에 따른 온도 및 압력 상승속도 ...	22
[그림 26] TEMAZ의 TMR과 온도와의 관계	22
[그림 27] 공기분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과	24
[그림 28] 공기분위기에서 TEMAZ의 TGA 실험결과	25
[그림 29] 공기분위기에서 시간경과에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력 변화	27
[그림 30] 공기분위기에서 TEMAZ의 온도변화에 따른 압력변화	27
[그림 31] 공기분위기에서 TEMAZ의 압력변화_확대그림	28
[그림 32] TEMAZ의 온도에 따른 증기압 곡선	30
[그림 33] 공기분위기에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 DSC 실험결과	31
[그림 34] 공기분위기에서 산화지르코늄의 TGA(ZrO_2) 실험결과	32
[그림 35] 공기분위기에서 시간경과에 따른 산화지르코늄의 온도 및 압력 변화 ...	34
[그림 36] 공기분위기에서 산화지르코늄의 온도변화에 따른 압력변화	34
[그림 37] 2014년도에 발생한 배관막힘 현상 사진	36
[그림 38] 사고가 발생한 진공펌프 로깅시트_과열피크지점	38

I. 서 론

1. 평가배경 및 목적

2015.3.18.(수) 17:30 경기도 이천시 소재 사업장의 반도체 연구설비 중 Diffusion 공정(반도체에 지르코늄 증착) Atomic Layer Deposition 배기라인에 ‘반응 부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)과 TEMAZ(Tetrakis ethylmethylamino Zirconium), TMA(Trimethyl Aluminium), 오존(O_3)등 미반응 물질’ 그리고 ‘퇴적되어 있는 분체’를 제거하여 운송 효율을 높이려고 히트레이싱(현장 용어: Heater Jacket) 공법을 이용하여 배관 온도를 올리던 중 진공펌프 후단의 신축배관(벨로우즈 타입)이 파열되면서 가스와 분체가 누출되어 1층 및 2층 클린룸에서 작업 중이던 근로자 21명이 두통 등을 호소하여 병원에서 진찰을 받은 사고가 발생하였다. 이에 안전보건공단 중부지역본부 전문기술위원실에서 해당 공정에 대한 안전보건진단을 실시하던 중 정확한 배관파열사고 원인을 규명하여 개선대책을 제시하고자 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)과 원료물질인 TEMAZ에 대한 물리적 위험성 시험을 연구원 화학물질센터에 의뢰하였다.

본 위험성평가는 배관파열사고 원인추정물질로 추정되는 TEMAZ와 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)에 대한 공기 및 불화성분위기(질소퍼지)에서의 열안정성, 열분해 특성, 온도변화에 따른 압력특성 등의 물리적 위험성을 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC) 등을 이용하여 조사하고, 생산된 물리적 위험성 자료를 활용하여 배관파열사고의 원인을 규명하고 동종재해 예방을 위한 안전대책 수립 시 활용하고자 실시하였다.

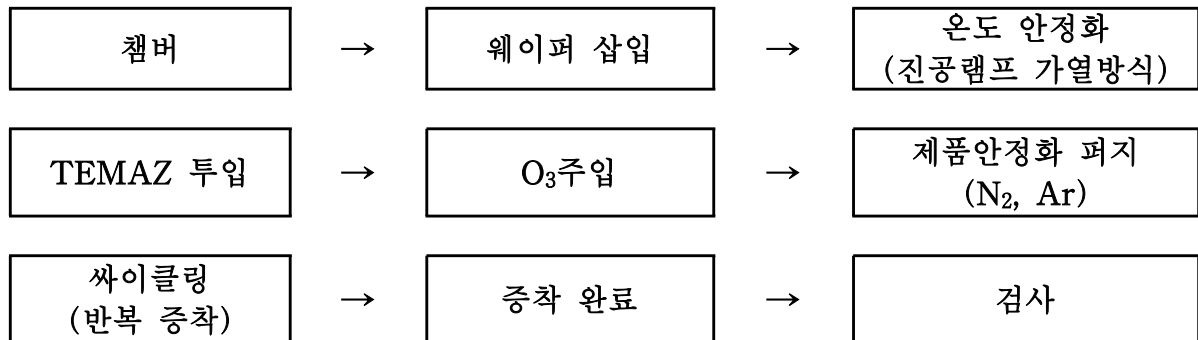
2. 사고발생공정 및 원인물질

1) 사고발생공정

사고가 발생한 공정은 반도체 시제품을 제조하는 공정으로 장비들은 연구 전용장비로써 일주일에 2~3회 정도 가동을 하고, 시제품이 만들어지면 데이터 값, 생산조건 등의 연구 결과를 생산라인으로 이관시켜 양산을 시작하는 구조이다.

반도체 제조공정 중 반도체에 데이터 저장을 위한 유전체 생성목적으로 가공되는 산화지르코늄(ZrO_2) 증착을 위해 TEMAZ(Tetrakis ethylmethylamino Zirconium), 오존(O_3),

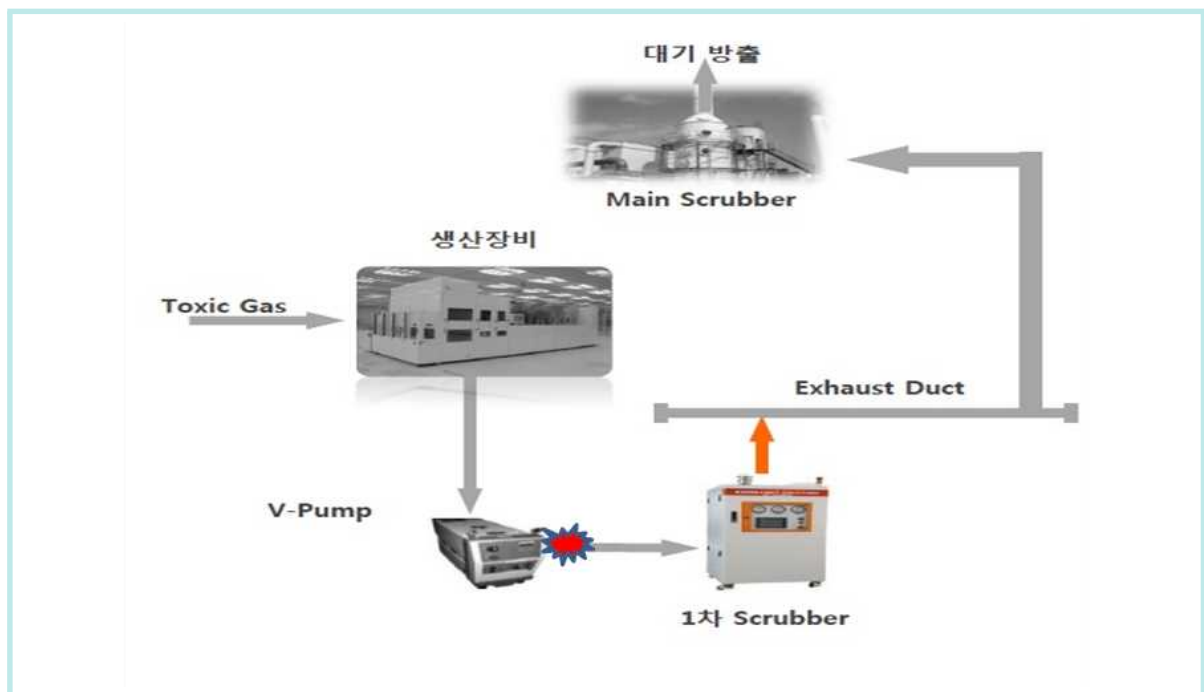
질소(N_2), 아르곤(Ar)을 사용하고 난 후 미반응물 및 산화지르코늄(분체)을 회수하기 위해 진공펌프를 사용하여 2단 스크러버와 최종 스크러버를 거쳐 대기로 방출된다.



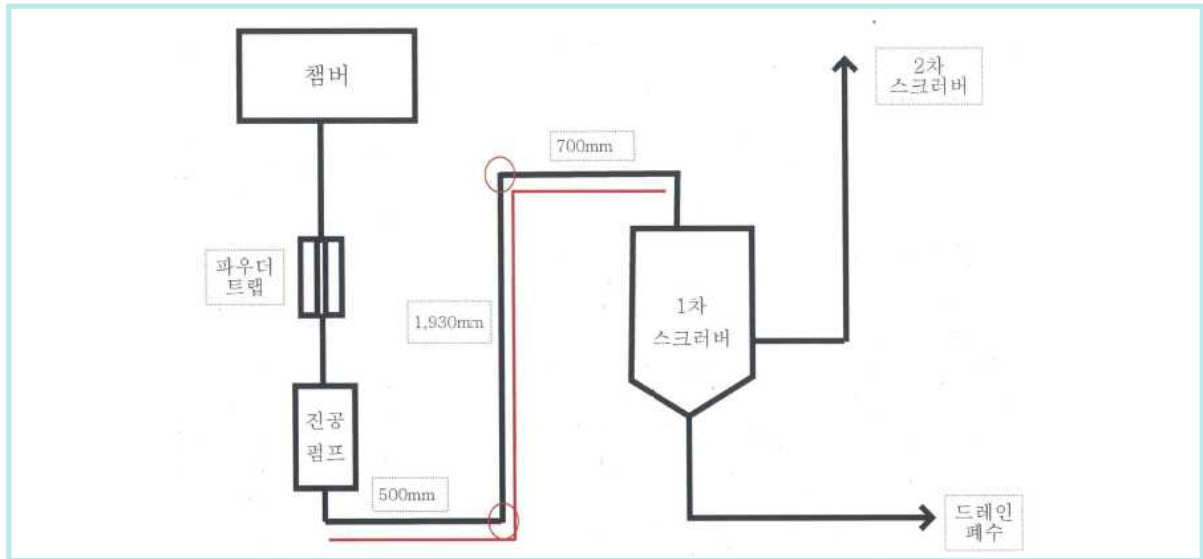
[그림 1] 산화지르코늄(ZrO_2) 증착 공정도

반도체에 산화지르코늄(ZrO_2) 증착은 [그림 1]의 공정을 58회 이상 반복적으로 수행해서 원하는 두께가 생성될 때까지 지속적으로 반복하는 공정이다.

배관파열사고는 [그림 2]에서 볼 수 있듯이 제품생산 주요공정이 아닌 미 반응물질 및 반응부산물을 제거하기 위한 배기라인의 진공펌프 후단 신축이음(벨로우즈 타입)에서 발생하였다.



[그림 2] 산화지르코늄(ZrO_2) 증착 공정의 가스처리 흐름도

[그림 3] 산화지르코늄(ZrO_2) 증착 공정의 가스처리 흐름 상세도

설비명	설비내 물질/원료	작업내용	작업조건
챔버	챔버프리코팅: TMA, (약700BATCH/3개월) TEMAZ 웨이퍼 삽입 피막형성: TEMAZ, O_3 표면퍼지: N_2 , Ar(캐리어)	웨이퍼 지르코늄 옥사이드 피막형성	온도: $300^{\circ}C$ 압력: $10^{-3} \sim 1$ Torr
↓	← 배관에 O_3 투입	미반응물 제거용	
파우더 트랩	(TEMAZ 합성물, 미반응물 미량 등)	파우더 제거	트랩 스트레이너 표면온도: 약 $20^{\circ}C$
↓			
진공펌프	TEMAZ 합성물, 미반응물 미량	챔버 진공유지용	30,000ℓ/min 펌프전단 ·압력: 10^{-3} Torr 펌프후단 ·압력: 750Torr ·온도: 약 $100^{\circ}C$ ※펌프후단 수평배관온도: 약 $50^{\circ}C$ 수직배관온도: 약 $25^{\circ}C$
↓			
1차 스크러버	유해물질 연소 (HEAT-WET타입)	열산화처리	전기히터사용 약 $700 \sim 800^{\circ}C$
↓			
2차 스크러버	MAIN SCRUBBER		유해물질 연소 후 대기 방출

[그림 4] 산화지르코늄(ZrO_2) 증착 공정의 가스처리 공정도

배관파열사고 과정을 살펴보면, 배기라인에 퇴적되어 있는 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2) 분체와 미 반응물질인 TEMAZ, 오존 등을 효과적으로 제거하기 위한 히트레이싱(현장 용어: Heater Jacket)이라는 새로운 방법을 도입하기 위해 배기라인의 진공펌프 후단의 벨로우즈 및 배관에 히터 재킷(Heater Jacket)을 설치하고 컨트롤러 가동을 시작하여 승온을 실시하였다. 이후 “평”하는 폭발음과 함께 진공펌프 후단의 신축이음(벨로우즈) 연결부위가 파열되는 사고가 발생하였다. 배관파열사고와 관련된 사진은 [그림 5] ~ [그림 12]에 나타내었다.

배관파열사고와 관련된 신축이음(벨로우즈)은 진공펌프 토출측의 40 mm에서 80 mm로 확장되는 배관과 연결되며 사양은 <표 1>과 같으며, 히터 재킷은 배관 히팅을 위해 열선을 난연 소재에 짜 넣은 장치로 배관 보온을 위한 히트레이싱 구조와 비슷하고 최대온도 및 공정 설정온도 등은 <표 2>와 같다.

<표 1> 신축이음(벨로우즈)의 사양

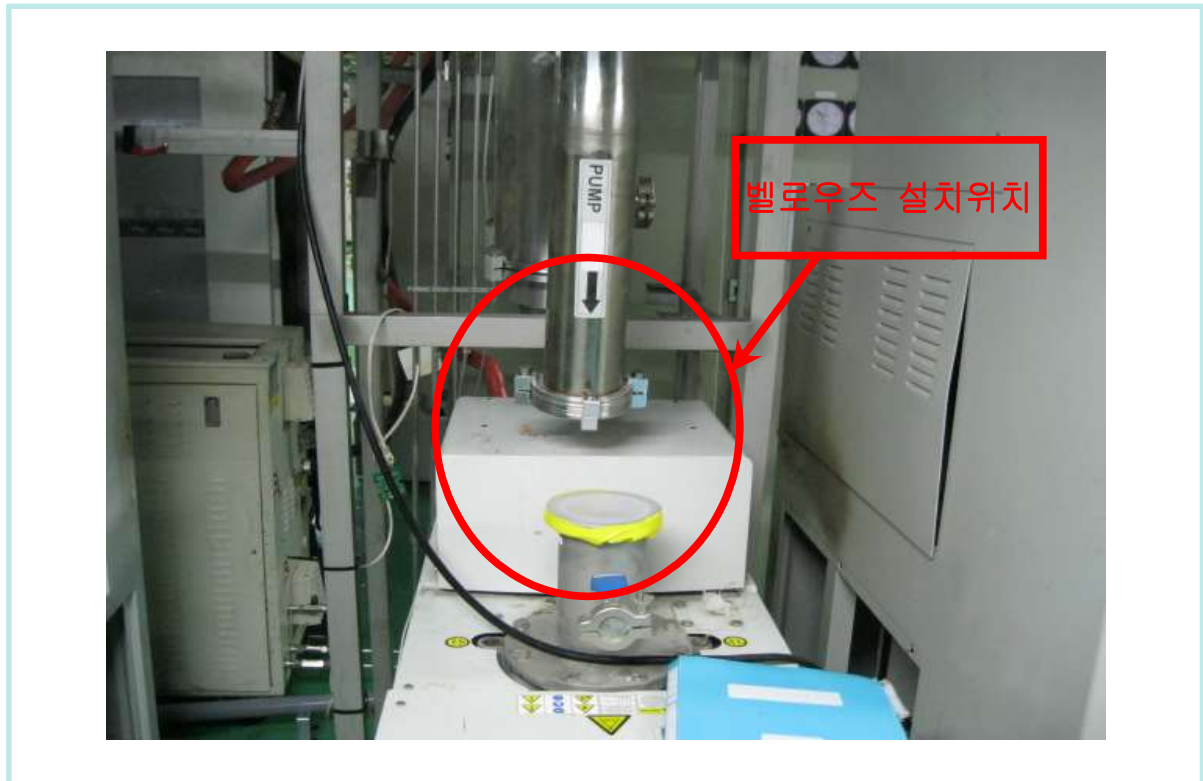
설비명	직경	허용압력
신축이음(벨로우즈)	80 mm	3.92 Mpa (수압시험결과)

<표 2> 히터 재킷의 온도범위

공정 설정온도	인터록(interlock) 온도	장비사양에 따른 최대온도
180 ℃	200 ℃	260 ℃



[그림 5] 진공펌프 및 1차 스크러버 - 사고설비



[그림 6] 진공펌프 전단 벨로우즈 설치위치 - 사고설비



[그림 7] 진공펌프 후단 토출(2차) 배관 연결부(사고 후 배관이 제거된 모습)



[그림 8] 전공펌프 흡입배관에 설치된 벨로우즈 - 유사설비



[그림 9] 진공펌프 후단 벨로우즈 설치 모습 - 유사설비



[그림 10] 히터 자켓 설치 모습/미설치 모습 - 유사설비



[그림 11] 진공펌프 후단과 스크러버 접속부 - 유사설비



[그림 12] 히터 자켓 설치 전 모습 - 유사설비

2) 사고원인물질

배관파열사고 원인물질은 원료물질의 미 반응물인 TEMAZ(Tetrakis ethylmethyldamino Zirconium)와 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)으로 추정되어지며, 사고 전 TEMAZ 등 공정물질 공급량을 실험조건 변화를 위해 통상조건보다 과량 투입하였을 것으로 사료된다.

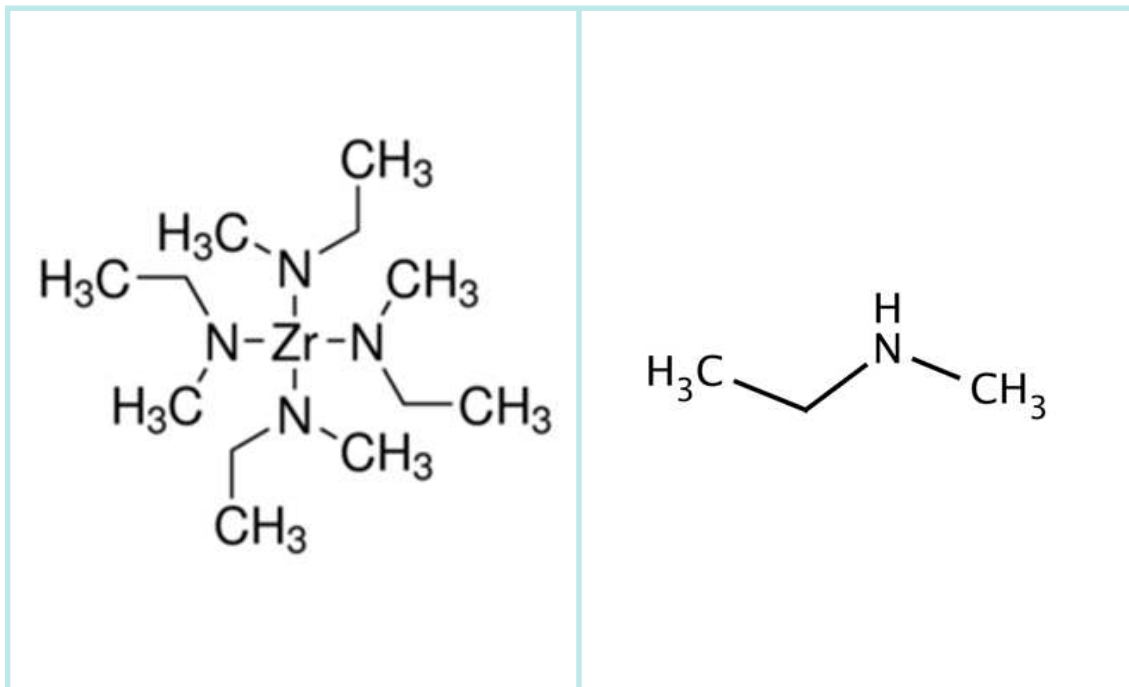
TEMAZ는 흐릿한 노란색의 투명한 액체로서 공기, 물, 수분과 접촉하면 에틸메틸아민(ethylmethyldamine)의 분출(기체상)과 함께 산화지르코늄과 수산화물들 형성하며 즉시 반응을 일으키는 특성을 가지고 있다. 따라서 TEMAZ는 완벽하게 건조한 배관내에서 다루어야 하며, 또한 공기와 접촉 시 발생할 수 있는 반응생성물인 에틸메틸아민과 산화지르코늄을 고려하여 공정에서 다루어져야 한다. TEMAZ의 물리화학적 특성 및 분자구조를 <표 3>과 [그림 13]에 나타내었다. 또한 TEMAZ와 공기 등의 접촉에 의하여 생성되는 에틸메틸아민(ethylmethyldamine)의 분자구조를 [그림 14]에 나타내었다. 본 위험성평가를 위하여 실험에 사용된 TEMAZ는 TEMAZ를 공급하는 제조업체에서 시료를 공급받아 위험성평가 실험에 사용하였다.

배관파열사고가 발생한 반도체 공정에서 생성되는 산화지르코늄은 TEMAZ와 오존(O_3)

를 반응시켜 반도체에 증착시키기 위하여 생성된다. 배관파열사고와 관련된 산화지르코늄은 반도체에 증착시키고 남은 반응부산물(또는 미반응 TEMAZ와 오존이 배기라인에서 반응하여 생성된 산화지르코늄)로서 진공펌프 토출측 이후의 배기라인에 퇴적되어 있는 분체이다. 본 위험성평가의 실험에 사용된 산화지르코늄은 배관파열사고발생 공정의 배기라인에서 채취하여 위험성평가 실험에 사용하였다.

<표 3> TEMAZ의 물리·화학적 특성

CAS. No	물리적 상태	인화점	발화점	폭발한계
175923-04-3	액체	10 °C	자료없음	자료없음
분해온도	끓는점	증기압	비중	분자량
자료없음	81 °C at 0.1 mmHg	1.0 torr at 76 °C	1.049	323.6 g/mol



[그림 13] TEMAZ의 분자구조

[그림 14] Ethylmethylaniline의 분자구조

3. 위험성평가 범위

반도체 공정에서 발생한 배관파열사고의 원인추정물질에 대한 물리적 위험성평가는 TEMAZ와 산화지르코늄(ZrO_2)의 열안정성(열적 위험성) 중심으로 실시하였으며, 두 물질(TEMAZ와 산화지르코늄)의 열안정성 실험결과와 사고발생 공정상황을 고려하여 배관파열 원인을 추정하고 동종사고 예방대책을 제시하였다.

TEMAZ에 대한 열안정성 실험은 두 가지의 공정상황(환경조건)을 가정하여 실시하였다. 먼저, 배관 내에 채류하고 있는 미 반응물인 TEMAZ에 대하여 공기 등의 접촉에 의한 산화반응이 없는 상태에서의 열적 위험성(히터 자켓에 의한 배관 내부 온도상승)을 실험적으로 관찰하였으며, 두 번째는 배관 내부에 공기 등의 유입으로 미 반응물인 TEMAZ의 산화반응이 일어나는 상태에서의 열적 위험성을 실험적으로 관찰하였다.

산화지르코늄(ZrO_2)은 공기와의 접촉에 따른 반응 등의 영향이 없으므로 열안정성 실험은 하나의 환경조건으로 실시하였다. 배관 내에 퇴적되어 있는 산화지르코늄에 대한 열적 위험성(히터 자켓에 의한 배관 내부 온도상승)을 공기 분위기 상태에서 실험적으로 관찰하였다.

TEMAZ 및 산화지르코늄(ZrO_2) 등의 열안정성 실험은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter), 열중량분석기(Thermogravimetric Analysis), 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter)를 사용하여 수행하였다.

추가적으로, TEMAZ의 물질안전보건자료(MSDS)의 신뢰성을 확인하기 위하여 끓는점(Boiling Point), 인화점(Flash Point), 증기압(Vapor Pressure)에 대한 실험 및 문헌조사를 실시하였다.

II. 실험 장비 및 방법

1. 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)

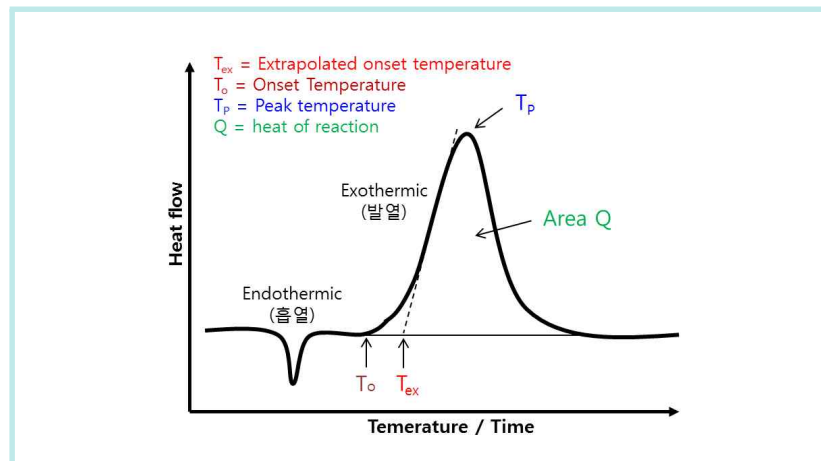
열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉, 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 4>과 같다. 본 위험성평가에서는 DSC와 TGA를 이용하여 열분석을 통한 TEMAZ와 산화지르코늄(ZrO_2) 등의 열안정성을 조사하였다.

<표 4> 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter)

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리ват트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 $mW \cdot s$ 나 mJ 로 나타낸다. [그림 15]에서 볼 수 있듯이 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.



[그림 15] DSC에 실험에 의한 시료의 열유속 예시

(1) 실험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



[그림 16] 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

<표 5> DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μ W

(2) 실험방법 및 조건

시차주사열량계(DSC)의 시료용기는 밀폐형인 Stainless steel 재질의 High pressure pan과 개방형인 알루미늄(Al) 재질의 pan을 사용하였다. 개방형인 알루미늄 재질의 pan을 사용한 경우에는 pan에 시료를 담은 후 piercing kit를 이용해 1 mm 가량의 pinhole을 뚫은 lid로 sealing tool을 이용하여 pan을 밀봉하였다.

Pan에 (1 ~ 2) mg 시료량을 투입하여 5 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 500) °C의 온도 범위 하에서 실험을 실시하였으며, 개방형 pan을 사용한 경우에는 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지(purge)하는 공기 분위기에서 실험을 실시하였다.

TEMAZ와 산화지르코늄(ZrO_2)의 열안정성 및 열적 위험성을 조사하기 위한 시차주사열량계(DSC)의 실험조건을 <표 6>에 나타내었다.

<표 6> 시차주사열량계(DSC) 실험조건

시료명	분위기	승온속도	가열범위	Pan
TEMAZ	밀폐	5 °C/min	(30 ~ 300) °C	High pressure pan (밀폐형) ¹⁾
	air	5 °C/min	(30 ~ 300) °C	Vented pan ²⁾ (개방형)
산화지르코늄 (ZrO_2)	air	5 °C/min	(30 ~ 500) °C	High pressure pan (밀폐형) ¹⁾

1) sealing tool을 이용하여 cover로 밀봉한 stainless steel재질의 pan으로 내압은 10 bar임.

2) sealing tool을 이용하여 cover를 덮은 후, piercing kit로 (50~100) μ m 직경의 구멍(pinhole)을 내어 내부 압력과 외부 압력을 평형화시킴.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석 할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



(a) TGA



(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 17] 열중량분석기(TGA, Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있으며 본 실험에서 가스분석은 제외하였다.

<표 7> 열중량분석기(TGA) 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µℓ

(2) 시험방법 및 조건

열중량분석기(TGA)의 시료용기는 개방형인 alumina(Aluminum oxide) 재질의 용기를 사용하였다. 시료용기에 7 mg 시료를 투입하여 10 °C/min의 승온속도와 50 ml/min의 유속으로 공기를 퍼지(purge)하는 공기 분위기에서 (30 ~ 900) °C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

TEMAZ와 산화지르코늄(ZrO_2)의 열안정성 및 열적 위험성을 조사하기 위한 열중량분석기(TGA)의 실험조건을 <표 8>에 나타내었다.

<표 8> 열중량분석기(TGA) 실험조건

시료명	분위기	승온속도	가열범위	Pan
TEMAZ	air	10 °C/min	(30 ~ 900) °C	Open pan (Alumina 재질)
산화지르코늄 (ZrO_2)	air	10 °C/min	(30 ~ 900) °C	Open pan (Alumina 재질)

2. 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter)

1) 시험장비

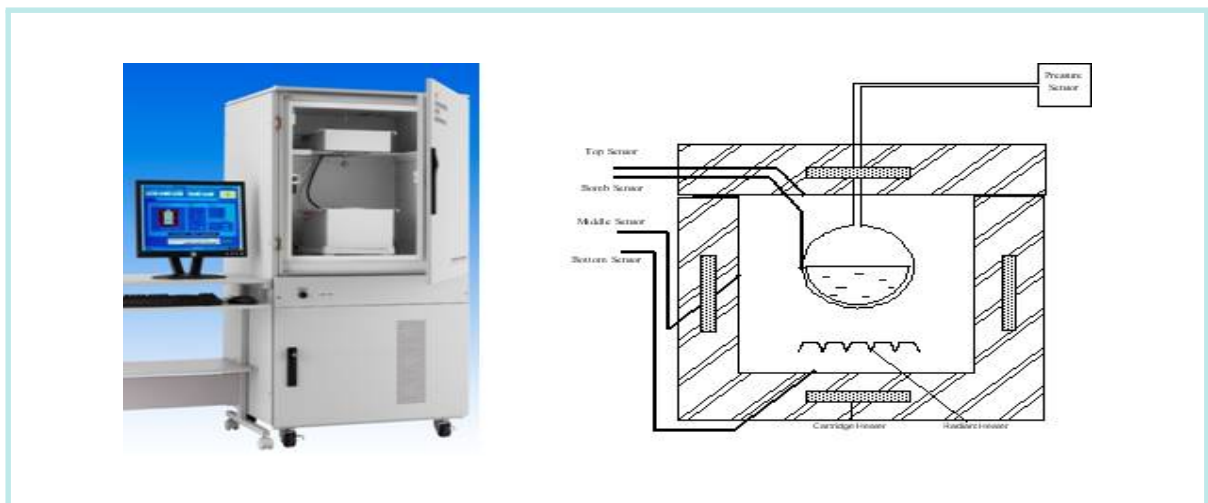
원료물질인 TEMAZ와 반응부산물인 산화지르코늄 등의 열안정성 실험에 사용된 가속속도열량계(ARC)는 단열열량계로 영국의 THT(Thermal Hazard Technology)사에서 제작한 실험장치로 [그림 18]에 나타내었다.

가속속도열량계(ARC)는 단열조건에서 물질의 열안정성을 측정하는 장비로 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, self heating rate, TMR(Time to Maximum Rate) 등을 측정할 수 있다. 시료가 투입되는 bomb의 용량은 10 ml이며 재질은 Hastelloy, Titanium 등 다양하다. 장비의 운전모드는 Heat-Wait-Seek이며, 발열의 detection sensitivity는 0.01 °C/min 또는 0.02 °C/min를 사용한다. 가속속도열량계(ARC)의 사양을 <표 9>에 나타내었다.

단열열량계에서 얻어지는 모든 측정값들은 bomb의 열손실(thermal inertia)을 반영하기 위하여 phi factor를 사용하여 보정되어야 한다. 식 (1)과 식 (2)에 의하여 phi factor와 최종온도를 구할 수 있다.

$$\Phi = \frac{M_r \cdot c'_r + M_{cell} \cdot c'_{Bcell}}{M_r \cdot c'_r} = 1 + \frac{M_{cell} \cdot c'_{Bcell}}{M_r \cdot c'_r} \quad (1)$$

$$T_f = T_0 + \Phi \cdot \Delta T_{ad} \quad (2)$$



[그림 18] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)

<표 9> 가속속도열량계(ARC)의 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(0 ~ 600) °C
압력 범위	(0 ~ 200) bar
Sensitivity	0.002 °C/min exotherm onset detection
Adiabatic tracking	20 °C/min
Bomb 용량	10 ml
Control mode	heat-wait-seek, ramping, isothermal

2) 실험방법 및 조건

시료가 투입된 bomb를 가속속도열량계(ARC)에 장착한 후 (30 ~ 450) °C의 온도범위, Heat-Wait-Seek의 운전모드, 0.02 °C/min의 발열 Detection Sensitivity, 5 °C의 Heat step temperature로 가속속도열량계(ARC)의 실험조건을 설정하여 열안정성 실험을 실시하였다.

TEMAZ와 산화지르코늄(ZrO_2)의 열안정성 및 열적 위험성을 조사하기 위한 가속속도열량계(ARC)의 실험조건을 <표 10>에 나타내었다.

<표 10> 가속속도열량계(ARC) 실험조건

구 분	실험 조건
Bomb material	Hastelloy (10 ml)
Temperature range	(30 ~ 450) °C
Operation mode	heat - wait - seek, ramping
Heat step temperature	5 °C
Thermal detection sensitivity	0.02 °C/min
Wait time	15 min
Experimental atmosphere	N ₂ , air
sample volume	(0.5 ~ 5) ml

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

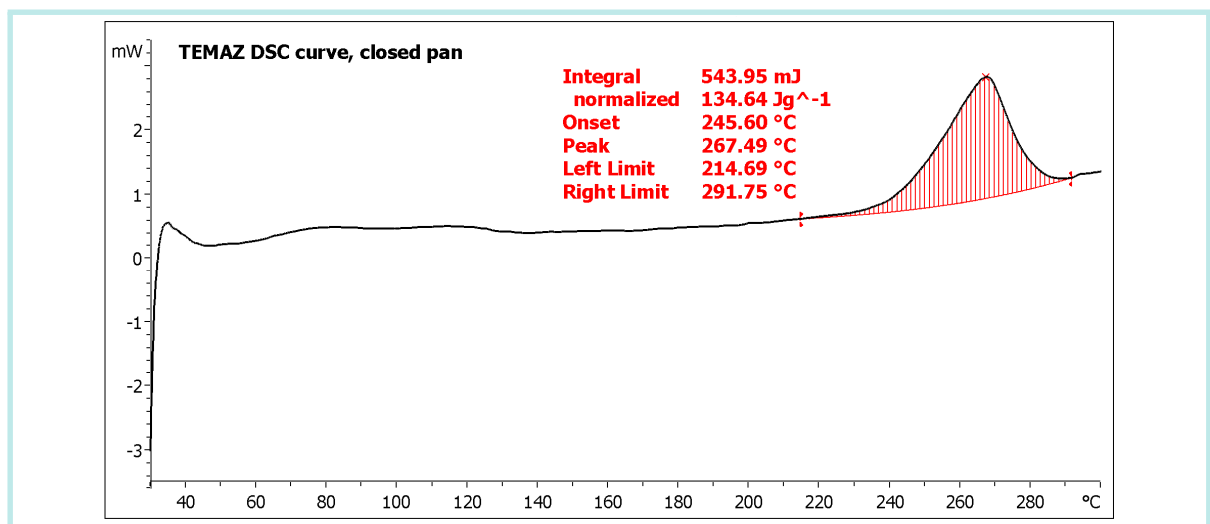
1. TEMAZ의 열안정성

TEMAZ에 대한 열안정성 실험은 두 가지의 공정상황(환경조건)을 가정하여 실시하였다. 하나는 배관 내에 채류하고 있는 미 반응물인 TEMAZ에 대하여 공기 등의 접촉에 의한 산화반응이 없는 상태에서의 배관 내부의 온도상승에 의한 열적 위험성의 실험적 조사이고, 다른 하나는 배관 내부에 공기 등의 유입으로 미 반응물인 TEMAZ의 산화반응이 일어나는 상태에서의 열적 위험성을 실험적으로 조사하였다.

1) 공기 등에 의한 산화반응이 없는 상태에서 TEMAZ의 열적 위험성

배관 내부에 존재하고 있는 TEMAZ가 공기 등에 의한 산화반응이 없는 상태에서 히터 자켓에 의한 배관 내부의 온도가 상승할 경우 어떠한 열적 위험성이 존재하는지를 알아보기 위하여 시차주사열량계(DSC)와 단열열량계의 일종인 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실험을 수행하였다.

먼저, TEMAZ와 공기의 접촉이 없도록 밀폐형인 high pressure pan에 TEMAZ를 2 mg 투입하고 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (30 ~ 300) °C의 온도범위에서 TEMAZ의 열적 위험성에 대하여 실험한 결과를 [그림 19]와 <표 11>에 나타내었다.



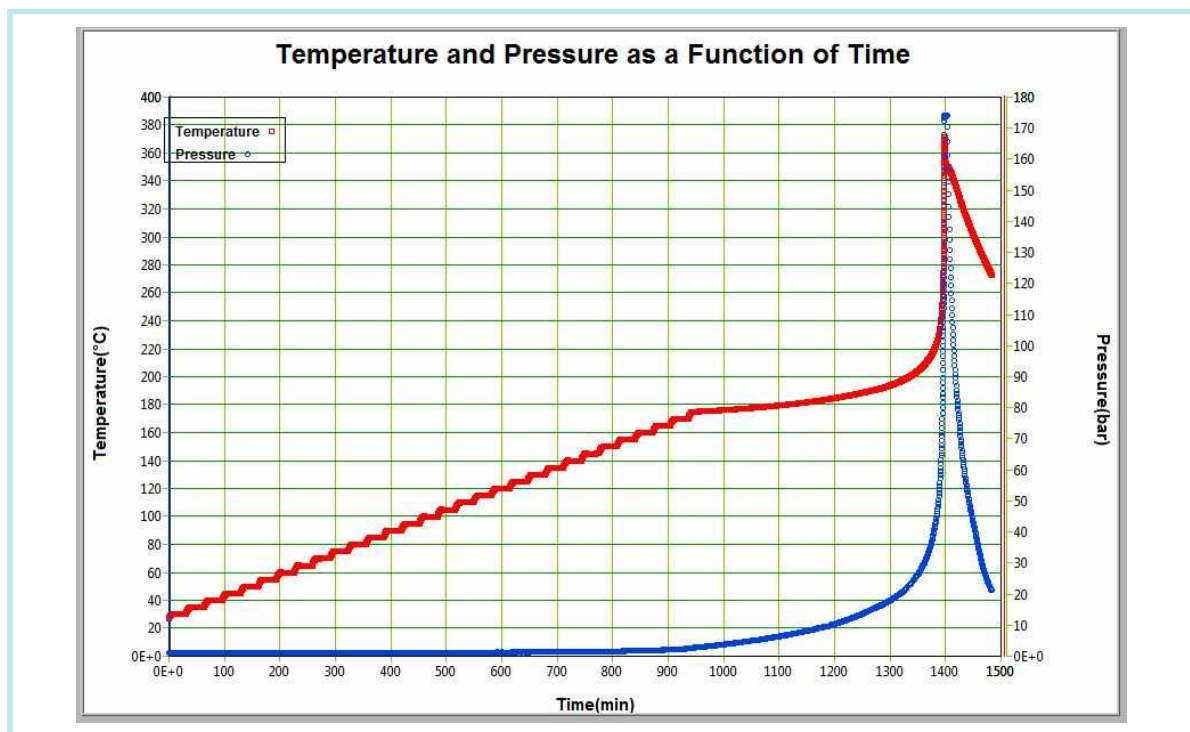
[그림 19] 밀폐상태에서 TEMAZ의 DSC 실험결과

<표 11> 밀폐상태에서 TEMAZ의 DSC 실험결과 요약

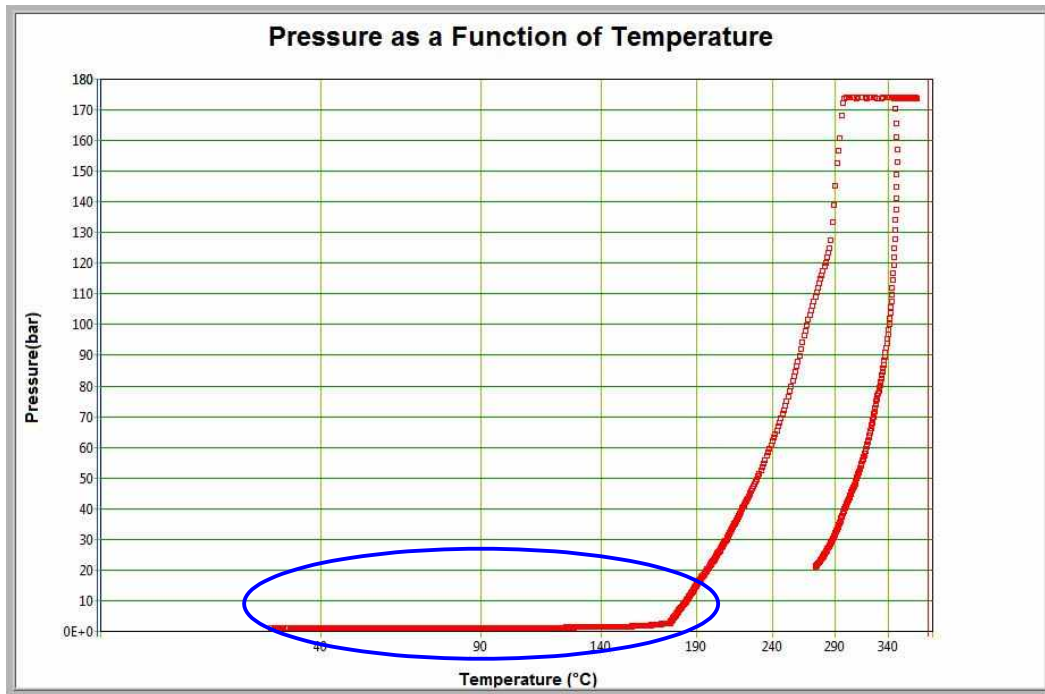
발열개시온도 (Onset)	외삽된 발열개시온도 (Extrapolated Onset)	최대발열온도 (Peak)	발열량 (Enthalpy)
215 °C	246 °C	267 °C	135 J/g

[그림 19]와 <표 11>에서 알 수 있듯이 공기 등의 영향에 의한 산화반응이 없는 상태에서의 TEMAZ의 발열개시온도는 215 °C로 나타났다. 발열개시가 시작된 이후 최대발열 피크는 267 °C에서 나타났으며 발열량은 135 J/g으로 측정되었으나, TEMAZ를 시료 팬(pan)으로 샘플링하는 과정에서 발생하는 산화반응을 고려할 경우 실제로 TEMAZ의 g당 발생할 수 있는 발열량은 135 J/g보다 상당히 클 것으로 여겨진다. 발열은 TEMAZ의 분해에 의하여 발생하는 것으로 사료된다.

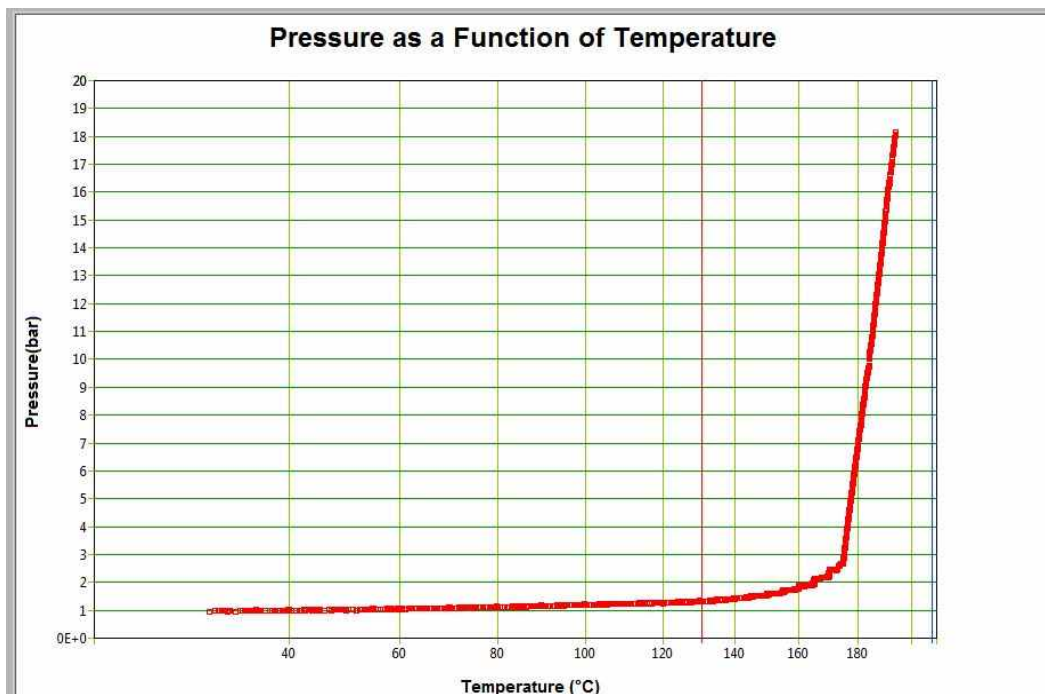
TEMAZ와 공기의 접촉이 없도록 Hastelloy 재질의 bomb를 질소로 퍼지(purge)한 후 충분한 양의 TEMAZ 4.99 g(약 5 ml)를 질소로 퍼지(purge)한 bomb에 투입하고, (30 ~ 400) °C의 온도범위에서 단열열량계인 가속속도열량계(ARC) 이용하여 TEMAZ의 열적 위험성에 대하여 실험한 결과를 [그림 20] ~ [그림 26]와 <표 12>에 나타내었다.



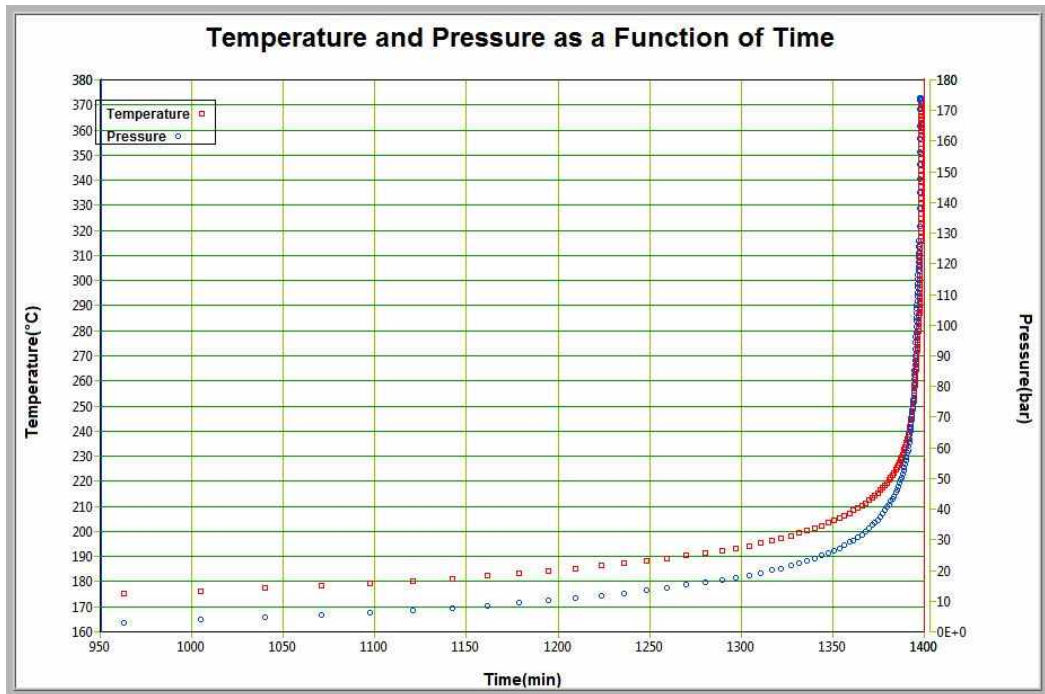
[그림 20] 질소분위기에서의 시간경과에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력 변화



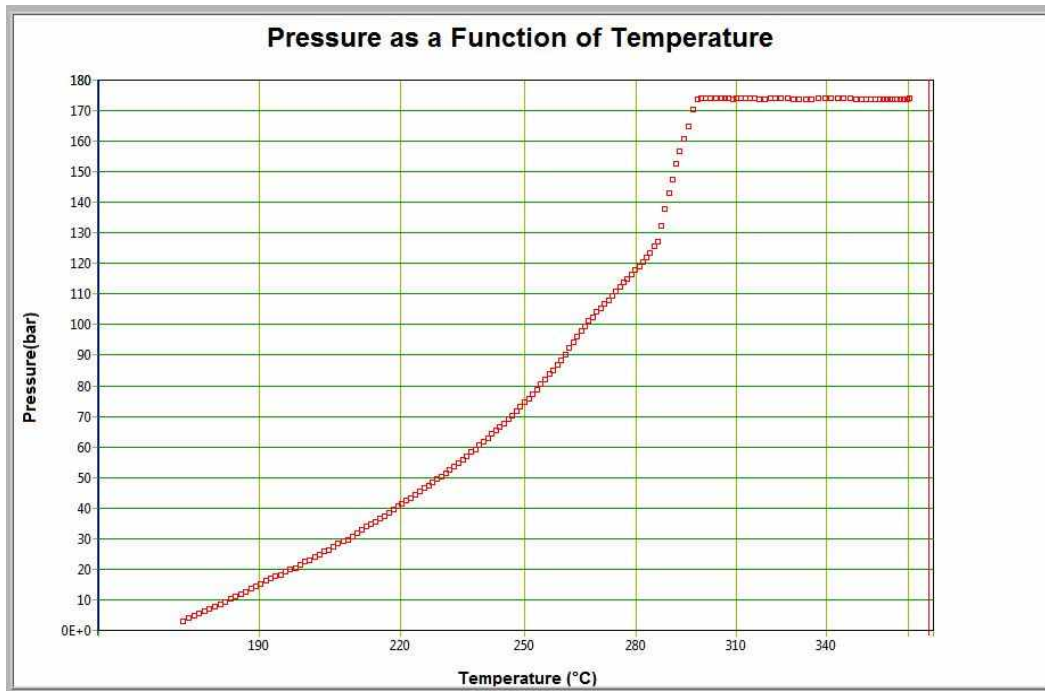
[그림 21] 질소분위기에서 TEMAZ의 온도변화에 따른 압력변화



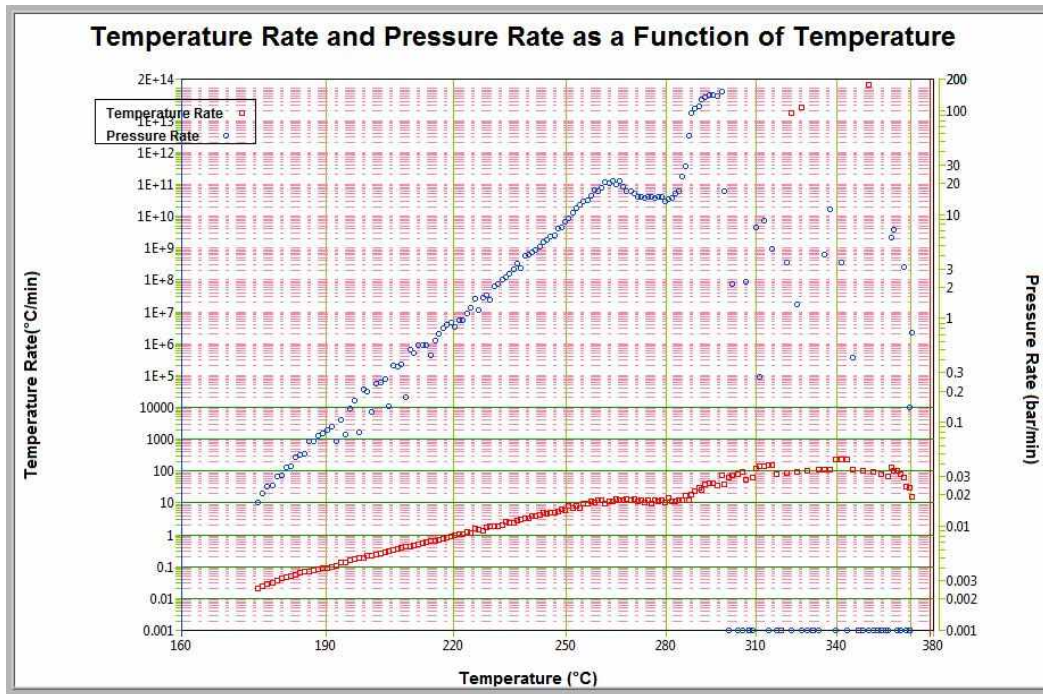
[그림 22] 질소분위기에서 TEMAZ의 (30 ~ 190) °C에서 압력변화_확대그림



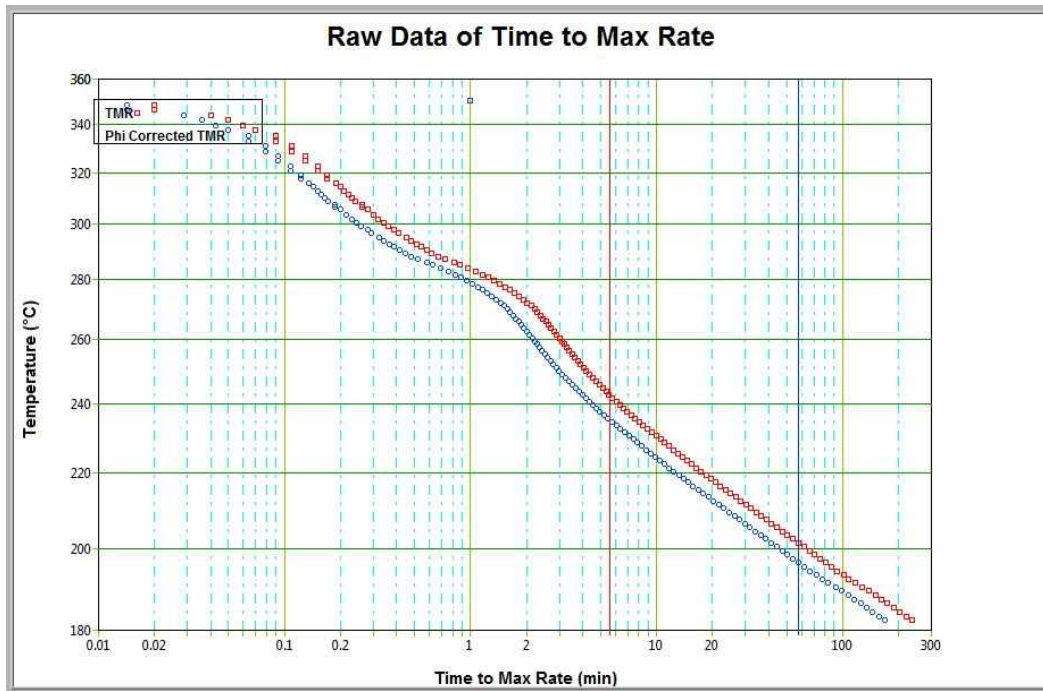
[그림 23] TEMAZ의 발열구간에서 시간에 따른 온도 및 압력 변화(질소분위기)



[그림 24] TEMAZ의 발열구간에서 온도에 따른 압력변화(질소분위기)



[그림 25] TEMAZ의 발열구간에서 온도에 따른 온도 및 압력 상승속도



[그림 26] TEMAZ의 TMR(Time to Maximum Rate)과 온도와의 관계

<표 12> 질소분위기에서 TEMAZ의 ARC 실험결과 요약

구 분	결과값
발열개시온도 (°C)	175
최종온도 (°C)	372
단열상승온도 (°C)	197
최대온도상승속도 (°C/min)	285 at 352 °C
최종압력 (bar)	174
최대압력상승속도 (bar/min)	152 at 300 °C
공정 setting 온도 180 °C, 200 °C에서의 압력 (bar)	6, 30
TMR(min) at 180, 200, 220, 240, 260 °C	300, 50, 12, 4, 2

[그림 20], [그림 23], <표 12>에서 알 수 있듯이 공기 등의 영향에 의한 산화반응이 없는 상태에서의 TEMAZ의 발열개시온도는 175 °C로 나타났다. 발열개시 이후 최종온도는 372 °C로 나타났으나 bomb의 열손실을 고려한 phi factor(1.4)를 적용할 경우 최종온도는 약 450 °C로 보정되어진다.

[그림 22]와 [그림 23]에서 볼 수 있듯이 TEMAZ의 발열개시온도 175 °C에서의 bomb 내부압력은 약 2.8 bar로 나타났으며, 공정 셋팅(setting)온도 180 °C와 200 °C에서의 압력은 약 6 bar와 30 bar로 나타났고, 이후 최종압력은 300 °C의 부근에서 174 bar로 측정되었다. bomb의 열손실을 고려한 phi factor(1.4)를 적용할 경우 최종압력은 약 250 bar로 보정되어진다. [그림 24]에서 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.

[그림 25]에서 볼 수 있듯이 최대온도상승속도는 352 °C 부근에서 285 °C/min으로 측정되었으며, 압력상승속도는 TEMAZ의 발열개시온도에서 약 10 bar/min로 시작하여 300 °C 부근에서 최대인 152 bar/min으로 측정되었다. 이는 TEMAZ가 분해가 시작되어 발열이 시작되면 상당히 빠른 속도로 온도와 압력이 상승함을 알 수 있다.

[그림 26]은 TEMAZ의 온도와 TMR(Time to Maximum Rate)의 관계를 나타낸 그림이다. TMR이란 시료의 해당온도에서 최대온도상승속도가 발생하는 시료의 온도까지 상승하는데 걸리는 시간을 의미한다. [그림 26]에서 볼 수 있듯이 TEMAZ 시료의 온도가 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C일 때 최대온도상승속도가 일어나는 352 °C까지 상승하

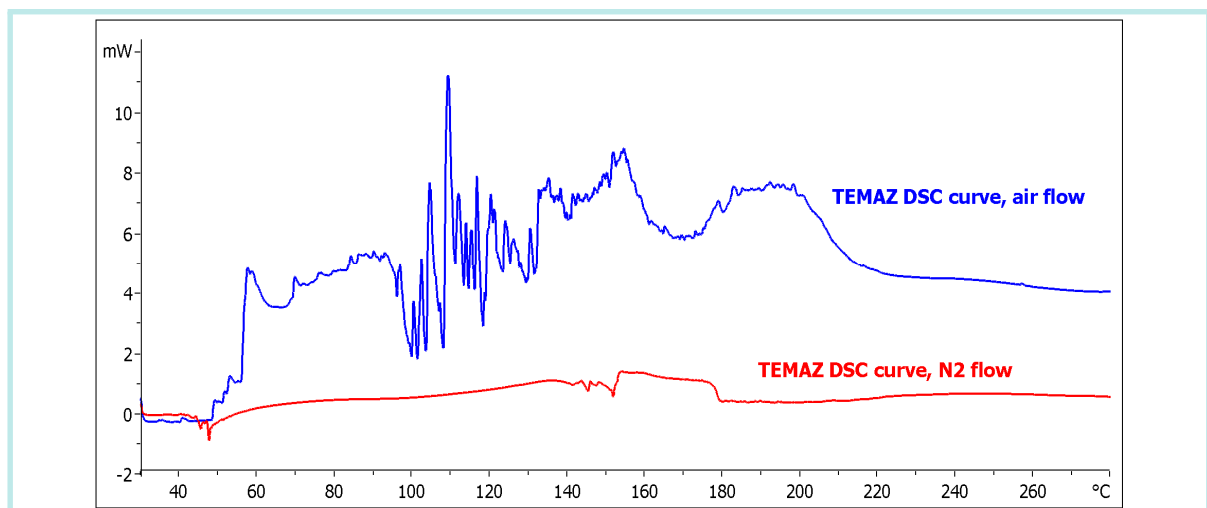
는데 걸리는 시간은 각각 약 300분, 50분, 12분, 4분, 2분이라는 것을 의미한다. 이는 배관 내부에 미 반응물인 TEMAZ가 상당량 존재하고 배관 내부의 온도가 히터 자켓에 의하여 200 °C 부근까지 상승할 경우에는 배관 파열 등의 위험한 상황이 발생할 수 있다는 것을 의미한다.

시차주사열량계(DSC)와 가속속도열량계를 이용하여 공기 등에 의한 산화반응이 없는 상태에서의 TEMAZ에 대한 열적 위험성을 조사한 결과 밀폐된 배관 등의 공기가 없는 밀폐공간에 TEMAZ가 존재하고 내부 온도가 TEMAZ의 발열개시온도 175 °C 이상으로 상승할 경우 TEMAZ의 분해에 의한 급격한 온도와 압력의 상승으로 폭발이 발생할 수 있음을 알 수 있었다.

2) 공기 등에 의한 산화반응이 포함된 TEMAZ의 열적 위험성

배관 내부에 존재하고 있는 TEMAZ에 공기 등이 유입되어 산화반응이 일어나는 상태에서 히터 자켓에 의한 배관 내부의 온도가 상승할 경우 어떠한 열적 위험성이 존재하는가를 알아보기 위하여 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 단열열량계의 일종인 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실험을 수행하였다.

먼저, TEMAZ와 공기의 접촉이 이루어질 수 있도록 알루미늄 재질의 개방형 pan에 TEMAZ를 2 mg 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지(purge)하면서 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (30 ~ 300) °C의 온도범위에서 TEMAZ의 열적 위험성에 대하여 실험한 결과를 [그림 27]와 <표 13>에 나타내었다.



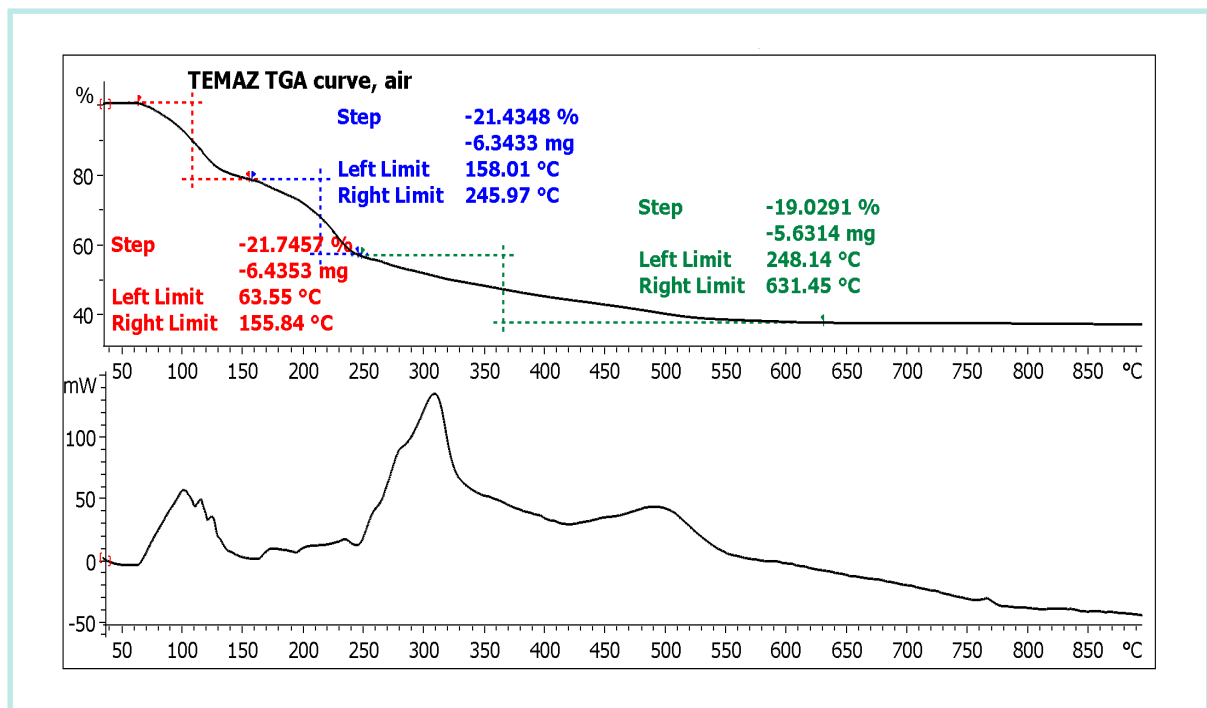
[그림 27] 공기분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과

<표 13> 공기분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과 요약

발열개시온도 (Onset)	외삽된 발열개시온도 (Extrapolated Onset)	최대발열온도 (Peak)	발열량 (Enthalpy)
48 °C	-	-	1000 J/g 이상

[그림 27]과 <표 13>에서 알 수 있듯이 산화반응을 발생시킬 수 있는 공기 등이 존재하는 상태에서의 TEMAZ의 발열개시온도는 48 °C로 측정되었으나, 실제로 샘플링 과정에서 TEMAZ의 표면이 산화되는 현상을 육안으로 관찰되는 것을 고려할 경우 발열개시온도는 20 °C 이하로 추정할 수 있다. [그림 27]에서 볼 수 있듯이 TEMAZ는 공기와 접촉할 경우 급격한 산화반응이 발생함을 알 수 있다.

TEMAZ와 공기의 접촉이 이루어질 수 있도록 alumina(Aluminum oxide) 재질의 개방형 pan에 TEMAZ를 7 mg 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지(purge)하면서 열중량분석기(TGA)를 사용하여 (30 ~ 900) °C의 온도범위에서 TEMAZ의 열적 위험성에 대하여 실험한 결과를 [그림 28]와 <표 14>에 나타내었다.



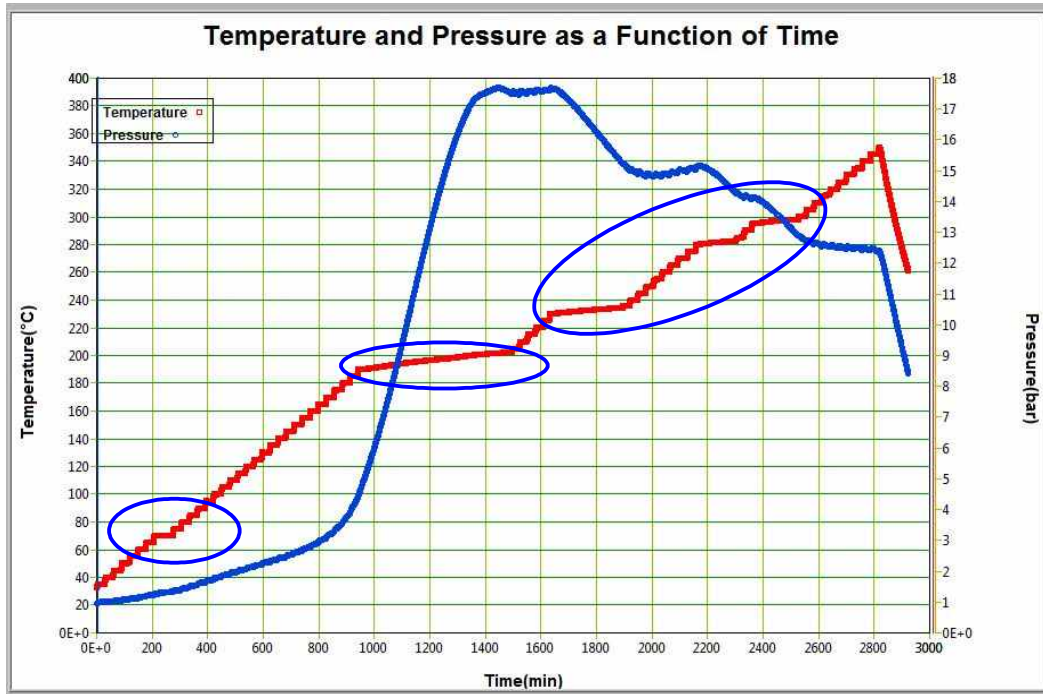
[그림 28] 공기분위기에서 TEMAZ의 TGA 실험결과

<표 14> 공기분위기에서 TEMAZ의 TGA 실험결과 요약

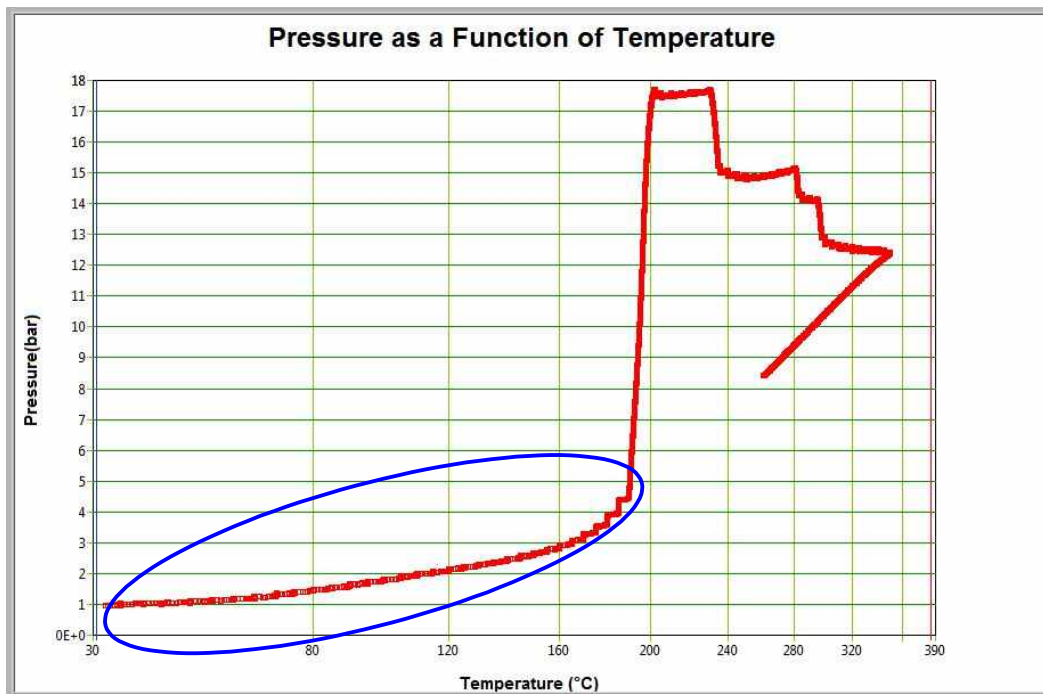
순서	온도범위 (°C)	질량감소율 (wt %)
1	30 ~ 156	22
2	158 ~ 246	21
3	248 ~ 631	19

[그림 27]과 <표 13>에서 알 수 있듯이 TEMAZ의 질량 감소는 3단계로 이루지는 것을 알 수 있다. 첫 번째 질량 감소는 TEMAZ가 공기와 접촉함으로써 일어나는 산화반응에 의하여 발생하는 가스의 손실로 인하여 질량이 감소하는 것으로 여겨지며, 두 번째 질량 감소는 가속속도열량계(ARC)의 실험값(분해에 의한 발열개시온도 175 °C)으로부터 TEMAZ의 산화반응과 분해에 의하여 발생하는 가스의 손실로 인하여 질량이 감소하는 것으로 사료된다. 세 번째 질량 감소는 공기에 의한 산화반응이 일어나지 않은 미 반응 TEMAZ(pan의 하단부에 있는 TEMAZ)의 분해로 인한 가스의 손실로 발생하는 질량 감소로 판단된다. 열중량분석(TGA)으로부터 온도가 상승함에 따라 공기와 접촉하고 있는 TEMAZ는 산화 및 분해 반응에 의하여 발생한 가스의 손실로 질량의 60 % 이상이 감소함을 알 수 있다. 이는 밀폐된 배관 등에서 공기가 유입되고 온도가 상승할 경우 압력 증가의 원인이 되어 배관 파열 등의 위험한 상황이 발생할 수 있음을 시사한다.

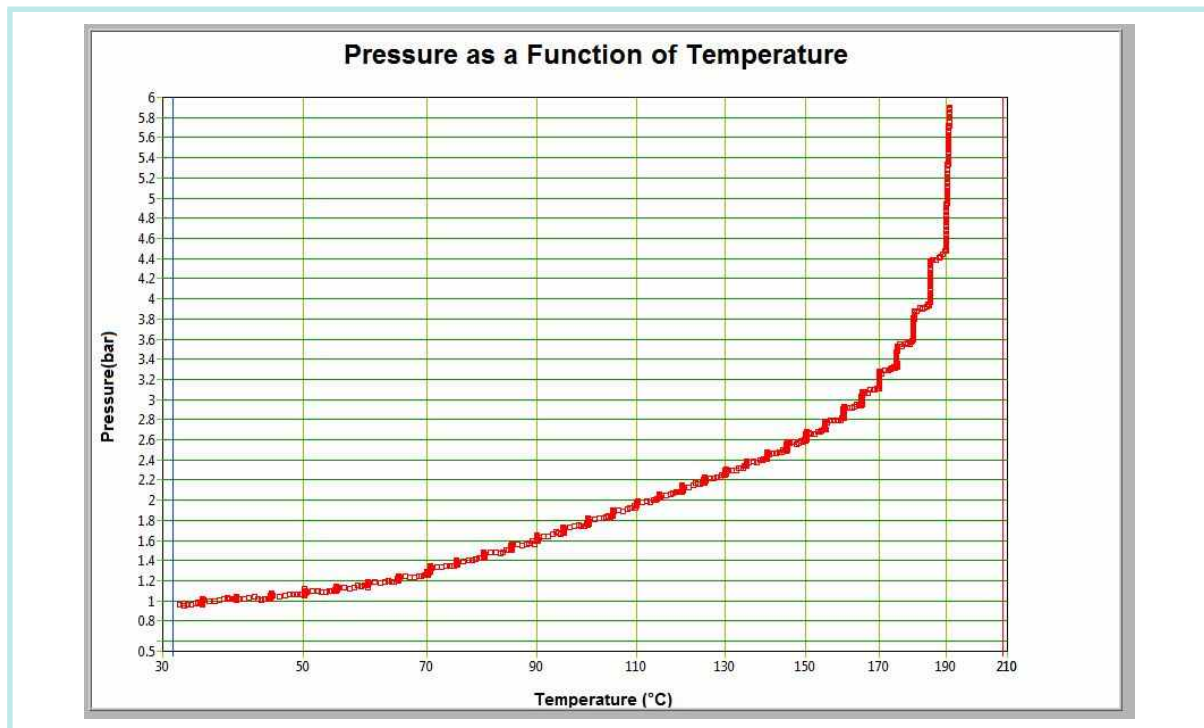
Hastelloy 재질의 bomb를 공기로 퍼지(purge)한 후 bomb 내부에서 공기에 의한 TEMAZ의 산화반응이 쉽게 일어날 수 있도록 소량의 TEMAZ 0.8 g(약 0.8 ml)을 공기로 퍼지(purge)한 bomb에 투입(bomb의 표면에 TEMAZ를 넓게 분포시켜 공기와 접촉할 수 있는 표면적을 최대화)하고, (30 ~ 400) °C의 온도범위에서 단열열량계인 가속속도열량계(ARC) 이용하여 TEMAZ의 열적 위험성에 대하여 실험한 결과를 [그림 29] ~ [그림 31]과 <표 15>에 나타내었다.



[그림 29] 공기분위기에서 시간경과에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력 변화



[그림 30] 공기분위기에서 TEMAZ의 온도변화에 따른 압력변화



[그림 31] 공기분위기에서 TEMAZ의 (30 ~ 190) °C에서 압력변화_확대그림

<표 15> 공기분위기에서 TEMAZ의 ARC 실험결과 요약

구 분	결과값
발열개시온도 (°C)	70, 190, 230, 280, 295
발열개시온도 내에서의 최종온도 (°C)	73, 203, 235, 283, 299
발열구간에서의 단열상승온도 (°C)	3, 13, 5, 3, 4
최종압력 (bar)	17.5
공정 setting 온도 180 °C, 200 °C에서의 압력 (bar)	3.8, 17.5

[그림 29]와 <표 15>에서 알 수 있듯이 공기 등의 영향에 의한 산화반응이 일어나는 상태에서의 TEMAZ의 발열개시는 70 °C, 190 °C, 230 °C, 280 °C, 295 °C로 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 사료된다. 세 번째 이후에 나타는 발열은 TEMAZ와 공기의 접촉에 의한 산화반응의 생성물인 산화지르코늄(ZrO_2)과 수산화물($Zr-OH$)의 결정화와 분해에

의한 것으로 사료된다. [그림 30]과 [그림 31]에서 볼 수 있듯이 TEMAZ의 분해반응 이전에 나타난 압력 약 4 bar는 산화반응에 따른 가스 발생에 기인된 것으로 보이며, TEMAZ의 분해반응이 발생함에 따라 압력이 200 °C에서 17.5 bar까지 급격히 상승하는 것으로 사료된다. 해당 실험에서는 소량의 TEMAZ를 bomb에 투입하여 얻은 결과이고, 실제 공정의 배관 내부 표면에 다량의 TEMAZ가 존재하고 있다면 가속속도열량계(ARC) 실험에서 얻은 압력보다 높게 나타날 수 있다. 즉, 배관 등 밀폐공간 내부에 존재하고 있는 TEMAZ의 양과 유입되는 공기의 양에 따라 내부압력은 유동적으로 변한다고 할 수 있다.

공기로 퍼지(purge)한 bomb에 충분한 양의 TEMAZ 5 ml를 투입하여 가속속도열량계(ARC) 실험을 실시한 결과는 질소분위기에서 실시한 TEMAZ 열안정성 실험과 유사한 결과를 얻었다. 이는 TEMAZ가 공기와 접촉할 수 있는 표면적이 작아 산화반응이 제한적으로 일어나기 때문으로 판단된다.(상부에 있는 TEMAZ에 한해서 산화반응의 일어남)

시차주사열량계(DSC)와 가속속도열량계를 이용하여 공기 등에 의한 산화반응이 일어나는 상태에서의 TEMAZ에 대한 열적 위험성을 조사한 결과 밀폐된 배관 내부에 TEMAZ가 존재하고 있는 상태에서 공기가 유입될 경우 급격한 산화반응을 일으키며 내부압력을 상승시키고, 이후 히터 자켓 등으로 배관 내부 온도가 200 °C 부근으로 상승할 경우 유입된 공기에 의하여 미 산화된 TEMAZ의 분해로 배관 내부의 급격한 압력상승으로 폭발이 발생할 수 있음을 알 수 있었다.

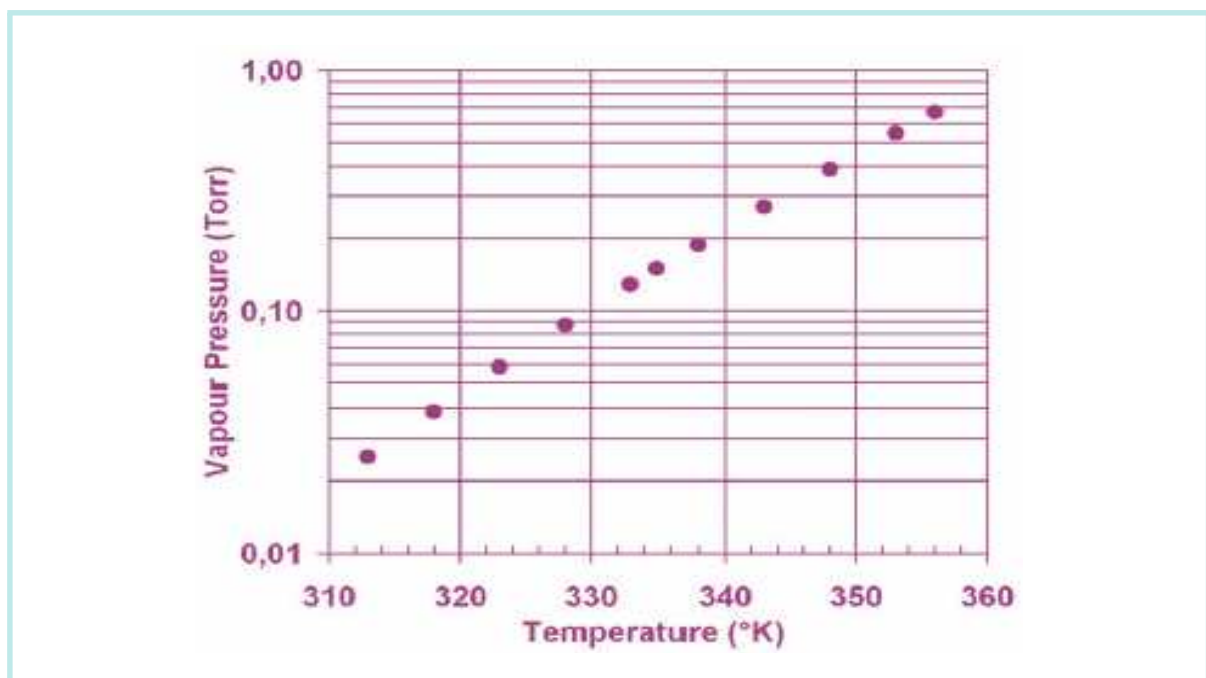
3) TEMAZ의 물리화학적 특성(끓는점, 인화점, 증기압)

TEMAZ의 물질안전보건자료(MADS)에는 끓는점이 진공상태(0.1 mmHg)에 81 °C로 명기되어 있다. 실제 대기압에서 photocell detection 방법으로 끓는점을 측정한 결과 130 °C 부근에서부터 작은 기포가 소량 발생하고 160 °C 부근에서부터 작은 기포가 다량 발생하는 것을 육안으로 확인 되나 작은 기포의 영향으로 실험장비에서는 끓는점을 검출하지 못하였다. 무엇보다 중요한 사실은 현장 근로자들이 TEMAZ의 끓는점에 대하여 대기압에서 81 °C로 인식하고 있었다는 사실이다. 철저한 물질안전보건자료 교육이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

TEMAZ의 물질안전보건자료(MSDS)에는 인화점이 밀폐식 시험장비에서 10 °C로 명기되어 있다. 그러나 실제 태그 밀폐식 시험장비로 인화점을 측정한 결과 41 °C 이후부터 육안으로 불꽃이 관찰되었으나 해당 시험장비에서는 인화점을 검출하지 못하였다. 이는

TEMAZ가 공기와 접촉하여 산화되면서 발생하는 가스에 의하여 인화되는 것으로 시험장비의 인화검출센서 상부에서 불꽃이 발생(육안 확인)하기 때문에 나타는 현상으로 판단된다. 또한 TEMAZ의 인화점은 순수한 TEMAZ의 증기에 의한 인화가 아니라 공기와 접촉에 의한 산화반응으로 발생하는 가스에 의하여 인화되는 것이므로 TEMAZ와 접촉되는 공기의 수순함량에 따라 달라질 수 있다고 사료된다.

TEMAZ의 증기압은 물질안전보건자료(MSDS)에 76 °C에서 1.0 torr로 명기되어 있다. TEMAZ가 공기 중에서 산화되는 특성으로 인하여 시험장의 망실 우려로 측정하지 못하였으나, [그림 32]의 문헌값에 의하면 TEMAZ의 증기압은 상당히 낮은 것으로 확인되었다. 이는 가속속도열량계(ARC)를 이용한 질소분위기에서 TEMAZ의 열안정성을 실험한 압력데이터와 상당히 일치함을 알 수 있다. TEMAZ의 증기압이 아주 낮은 것을 고려할 경우 미 반응물인 TEMAZ가 배관 내부에 존재하고 있는 상태에서 배관을 히터 자켓으로 가열하여도 TEMAZ의 증기압에 의한 배관파열은 발생할 수 없음을 알 수 있다. 오히려 히터 자켓으로 배관을 가열하여 배관 내부의 온도가 TEMAZ의 분해온도(175 °C) 이상으로 상승할 경우 분해가스에 의한 압력상승으로 배관이 파열될 수 있다.

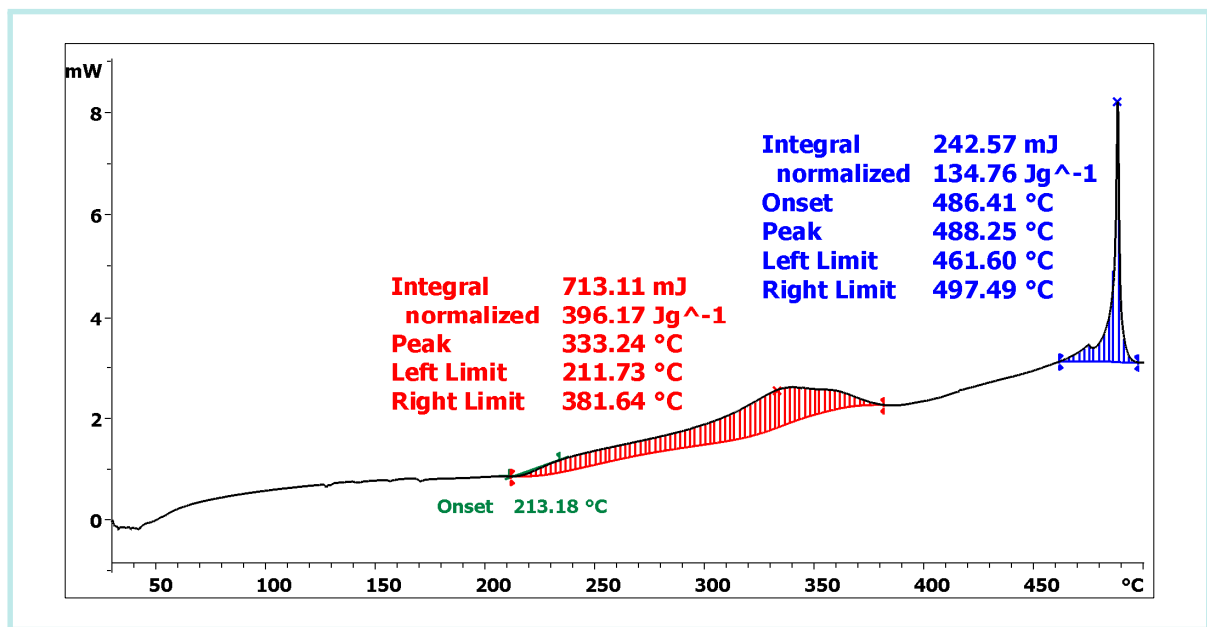


[그림 32] TEMAZ의 온도에 따른 증기압 곡선

2. 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)의 열안정성

배관 내부에 존재하고 있는 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)에 대하여 히터 자켓에 의한 배관 내부의 온도가 상승할 경우 공기분위기 상태에서 어떠한 열적 위험성이 존재하는가를 알아보기 위하여 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 단열열량계의 일종인 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실험을 수행하였다.

먼저, 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)을 알루미늄 재질의 개방형 pan에 2 mg 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지(purge)하면서 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (30 ~ 500) °C의 온도범위에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 열적 위험성에 대하여 실험한 결과를 [그림 33]와 <표 16>에 나타내었다.



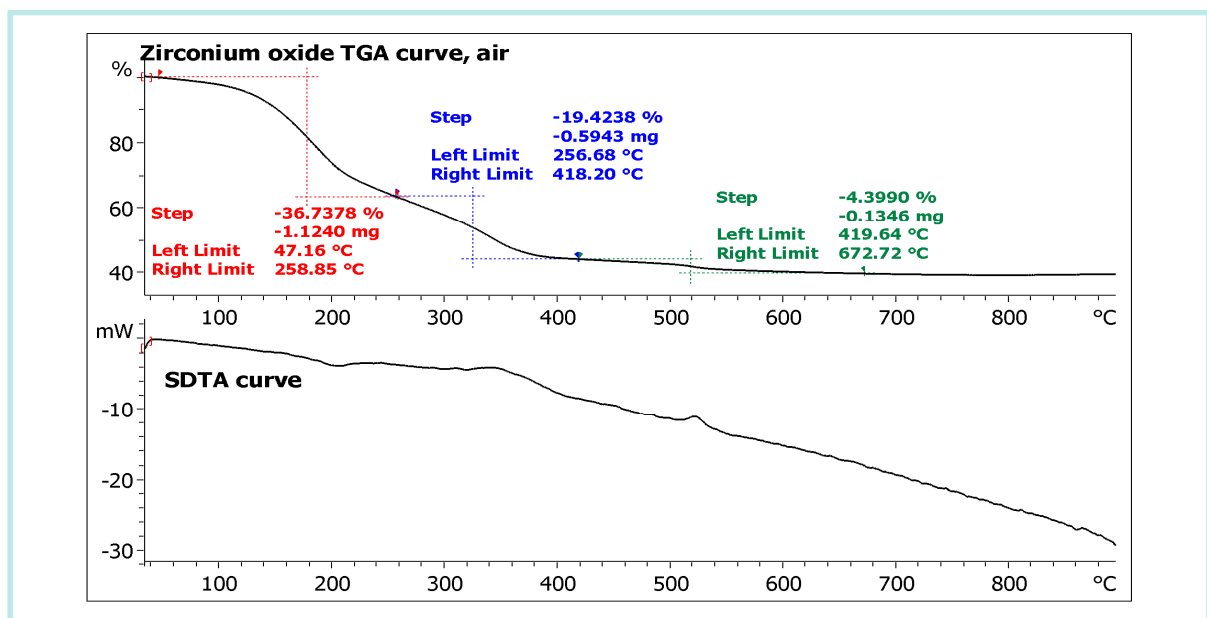
[그림 33] 공기분위기에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 DSC 실험결과

<표 16> 공기분위기에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 DSC 실험결과 요약

	발열개시온도 (Onset)	외삽된 발열개시온도 (Extrapolated Onset)	최대발열온도 (Peak)	발열량 (Enthalpy)
1st	211	213	333	396 J/g
2nd	461	486	488	135 J/g

[그림 33]과 <표 16>에서 알 수 있듯이 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)의 발열개시는 두 개의 온도에서 나타났다. 211 °C에서 나타난 첫 번째 발열은 수산화물($Zr-OH$)의 분해에 의한 것으로 판단되며, 발열량은 396 J/g으로 나타났다(문헌조사에서 산화지르코늄 표면에 흡착된 물이 ZrO_2 의 결합 파괴를 유발하고 $Zr-OH$ 를 형성하는 것으로 나타남). 발열량의 크기를 high, medium, low로 구분할 경우 발열량 396 J/g은 medium($100 \text{ J/g} < \text{medium} < 400 \text{ J/g}$)에 해당된다. 461 °C에서 나타난 두 번째 발열은 산화지르코늄(ZrO_2)의 결정화에 의한 것을 판단되며, 발열량은 135 J/g으로 나타났다. 따라서 공기가 유입된 배관 내부에 존재하고 있는 산화지르코늄은 히터 자켓으로 배관 내부의 온도가 210 °C이상으로 가열될 경우 수산화물($Zr-OH$)의 분해로 인하여 배관 내부의 압력이 상승할 수 있음을 의미한다.

Alumina(Aluminum oxide) 재질의 개방형 pan에 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)를 7 mg 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지(purge)하면서 열중량분석기(TGA)를 사용하여 (30 ~ 900) °C의 온도범위에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 열적 위험성에 대하여 실험한 결과를 [그림 34]와 <표 17>에 나타내었다.



[그림 34] 공기분위기에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 TGA 실험결과

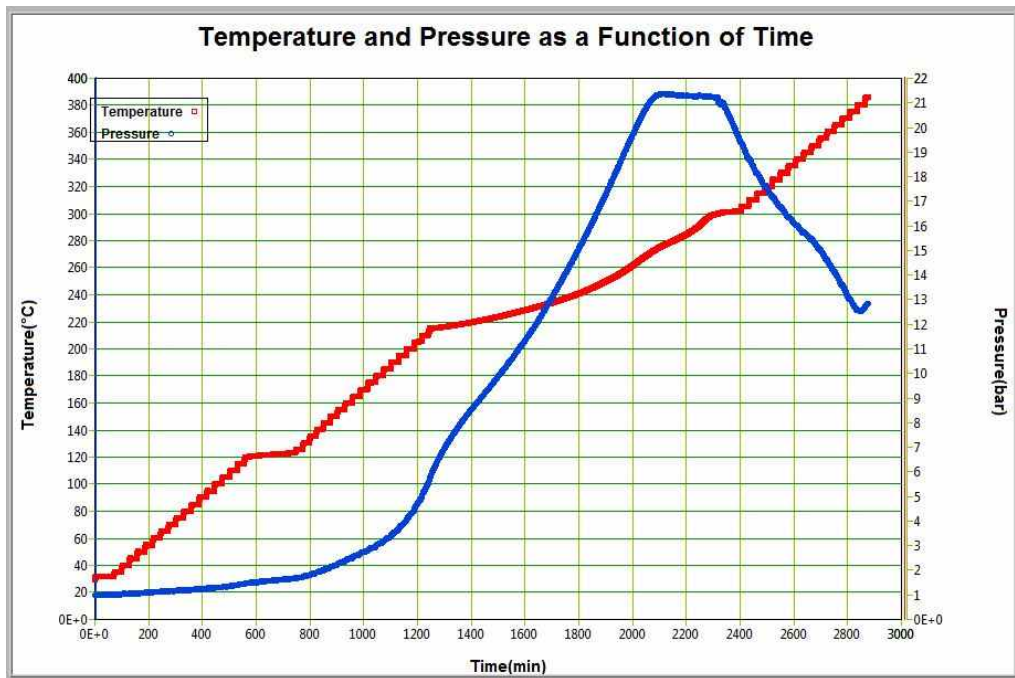
<표 17> 공기분위기에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 TGA 실험결과 요약

순서	온도범위 (°C)	질량감소율 (wt %)
1	47 ~ 259	37
2	260 ~ 418	19
3	420 ~ 673	4

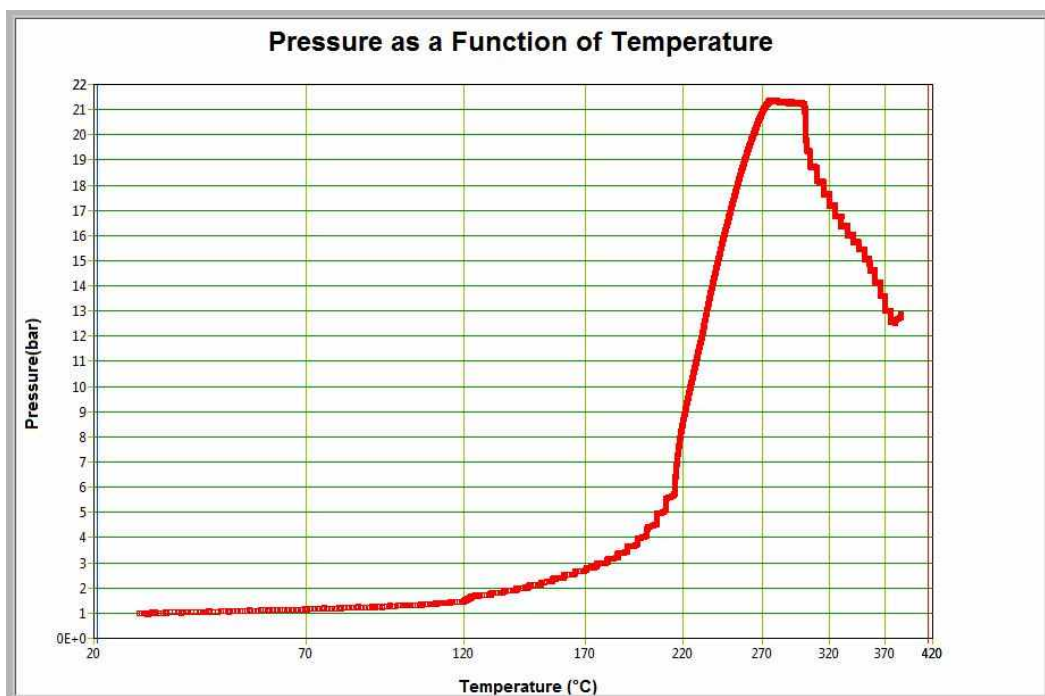
[그림 34]와 <표 17>에서 알 수 있듯이 산화지르코늄(ZrO_2)의 질량감소는 3단계로 이루어진다. 첫 번째와 두 번째 질량 감소는 산화지르코늄(ZrO_2) 표면에 흡착된 수분의 증발 및 수산화물($Zr-OH$)의 분해에서 기인된 것으로 판단된다. 질량 감소는 산화지르코늄이 존재하는 밀폐된 배관 내부의 압력상승을 의미한다고 할 수 있다.

Hastelloy 재질의 bomb를 공기로 퍼지(purge)한 후 bomb에 충분한 양의 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2) 1 g을 투입하고, (30 ~ 400) °C의 온도범위에서 단열열량계인 가속속도열량계(ARC) 이용하여 TEMAZ의 열적 위험성에 대하여 실험한 결과를 [그림 35] ~ [그림 36]과 <표 18>에 나타내었다.

[그림 35] ~ [그림 36]과 <표 18>에서 알 수 있듯이 반응부산물인 산화지르코늄의 발열개시는 120 °C와 215 °C 두 개의 온도에서 나타났다. 120 °C에서 발생한 첫 번째 발열은 아주 약하게 발열이 감지되었으며, 이는 반응부산물인 산화지르코늄 분말 내부에 소량 함유되어 있던 TEMAZ의 산화반응에 의한 것으로 사료되며, 발열량이 미미하여 열적 위험성에 큰 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다. 215 °C에서 발생한 두 번째 발열은 반응부산물인 산화지르코늄 분말에 함유되어 있는 수산화물($Zr-OH$)의 분해에 의하여 발생하는 발열로 판단되어 진다. [그림 36]에서 볼 수 있듯이 배관 파열이 발생한 공정에서 히터 자켓으로 가열될 수 있는 온도 180 °C, 200 °C, 260 °C에의 압력은 각각 약 3 bar, 4 bar, 20 bar로 측정되었다. 20 bar의 압력은 배관과 벨로우즈의 연결 부위, 배관 부식부분 등의 취약부분을 파열시킬 수 있는 압력으로 사료된다.



[그림 35] 공기분위기에서 시간경과에 따른 산화지르코늄의 온도 및 압력 변화



[그림 36] 공기분위기에서 산화지르코늄의 온도변화에 따른 압력변화

<표 18> 공기분위기에서 산화지르코늄(ZrO_2)의 ARC 실험결과 요약

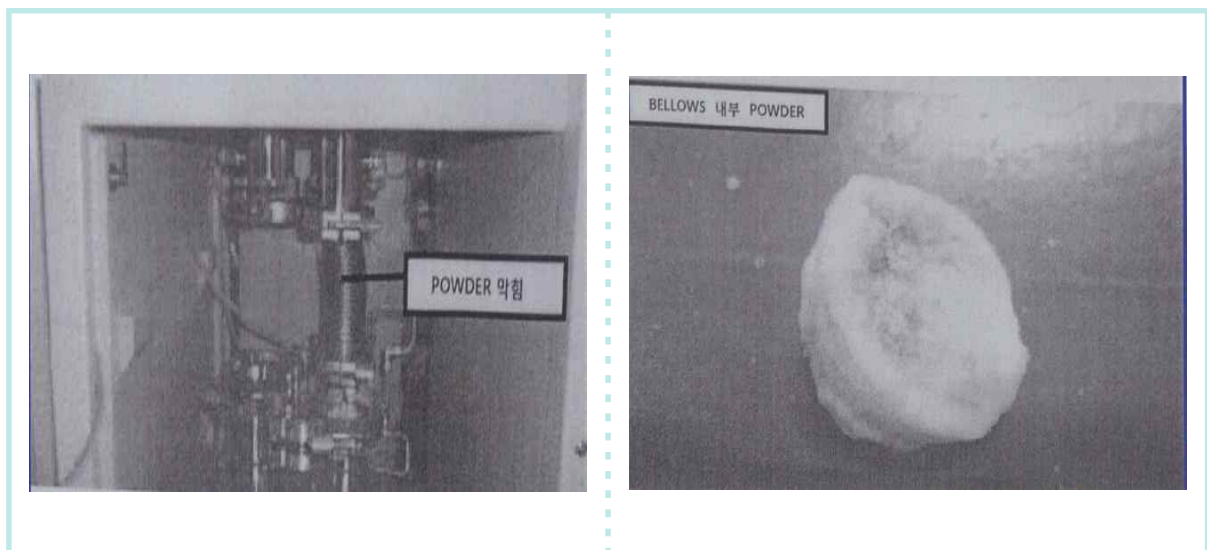
구 분	결과값
발열개시온도 (°C)	120, 215
발열개시온도 내에서의 최종온도 (°C)	123, 303
발열구간에서의 단열상승온도 (°C)	3, 88
최종압력 (bar)	21.4
공정 setting 온도 180 °C, 200 °C에서의 압력 (bar)	3, 4

시차주사열량계(DSC), 열중량분석(TGA), 가속속도열량계(ARC) 실험으로부터 배관 내부에 공기분위기 상태에서 존재하는 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2) 분말은 약 210 °C 이상의 온도에서 수산화물($Zr-OH$)의 분해로 인하여 발열이 발생하고 내부압력이 상승할 수 있음을 알 수 있다. 수산화물의 분해로 인하여 발열과 압력상승의 발생하므로 발열량과 내부압력 상승범위는 배관 내부에 존재하고 있는 반응부산물인 산화지르코늄 분말의 양에 따라 변화할 것으로 사료된다.

IV. 사고 원인추정 및 예방대책

1. 사고원인 추정

반도체 연구설비 중 Diffusion 공정의 Atomic Layer Deposition 배기라인에서 발생한 배관파열 사고의 주된 원인은 미 반응물과 반응부산물에 의한 배관막힘, 그리고 배관막힘 현상이 발생하지 않도록 히트레이싱 공법을 이용한 배관의 과도한 가열이라고 할 수 있다. [그림 37]에서 볼 수 있듯이 실제 미 반응물과 반응부산물로 인하여 배관의 막힘현상은 종종 일어나는 것으로 밝혀졌다.

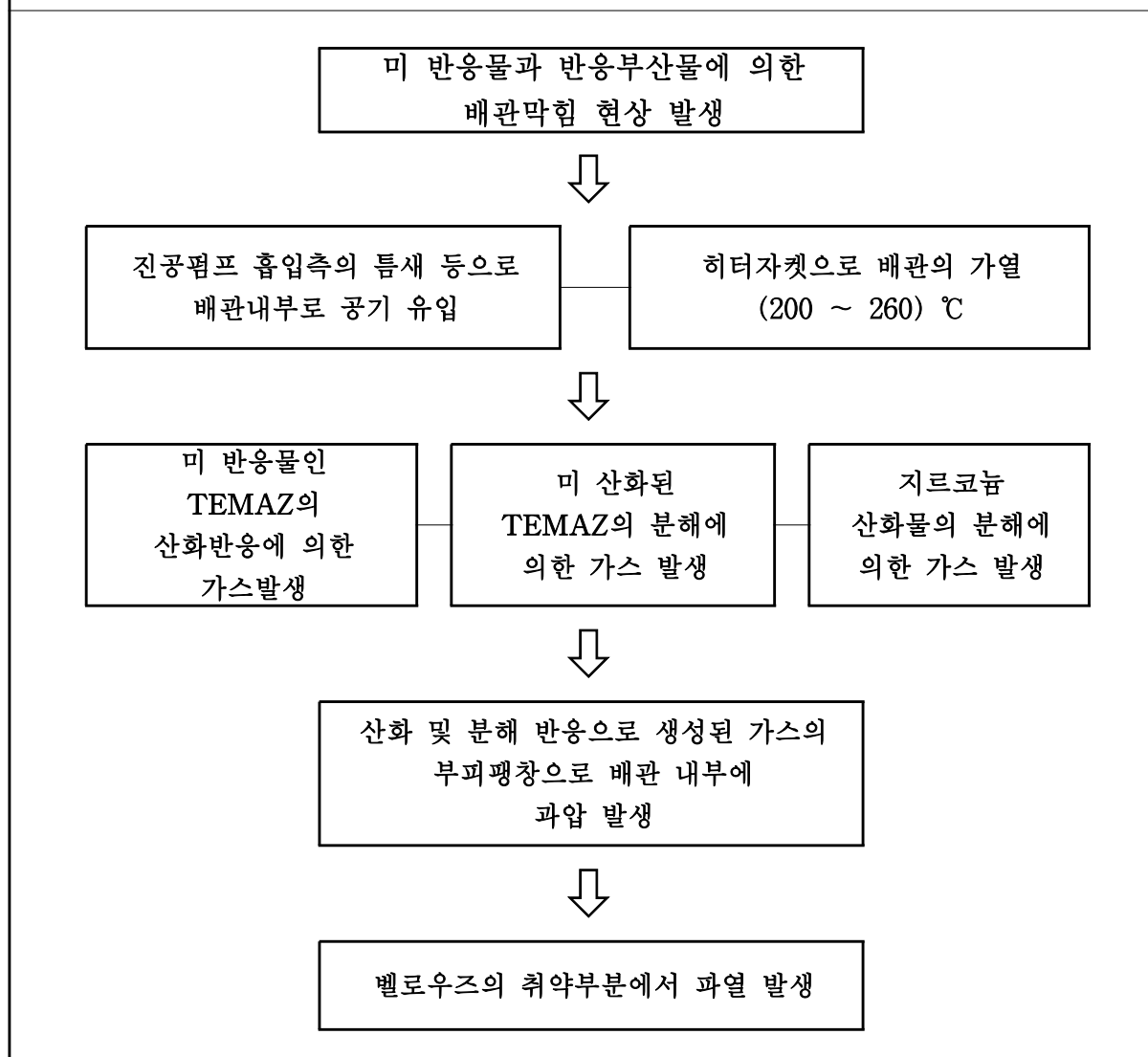


[그림 37] 2014년도에 발생한 배관막힘 현상 사진

배관파열 사고의 근본적 원인 추정은 배관에 미 반응물과 반응부산물에 의하여 배관막힘 현상이 발생한 상태에서 히터 자켓 등으로 배관이 가열될 경우 공기 존재여부 하에서 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물의 열안정성을 고려하여 다음과 같이 두 가지로 추정할 수 있다.

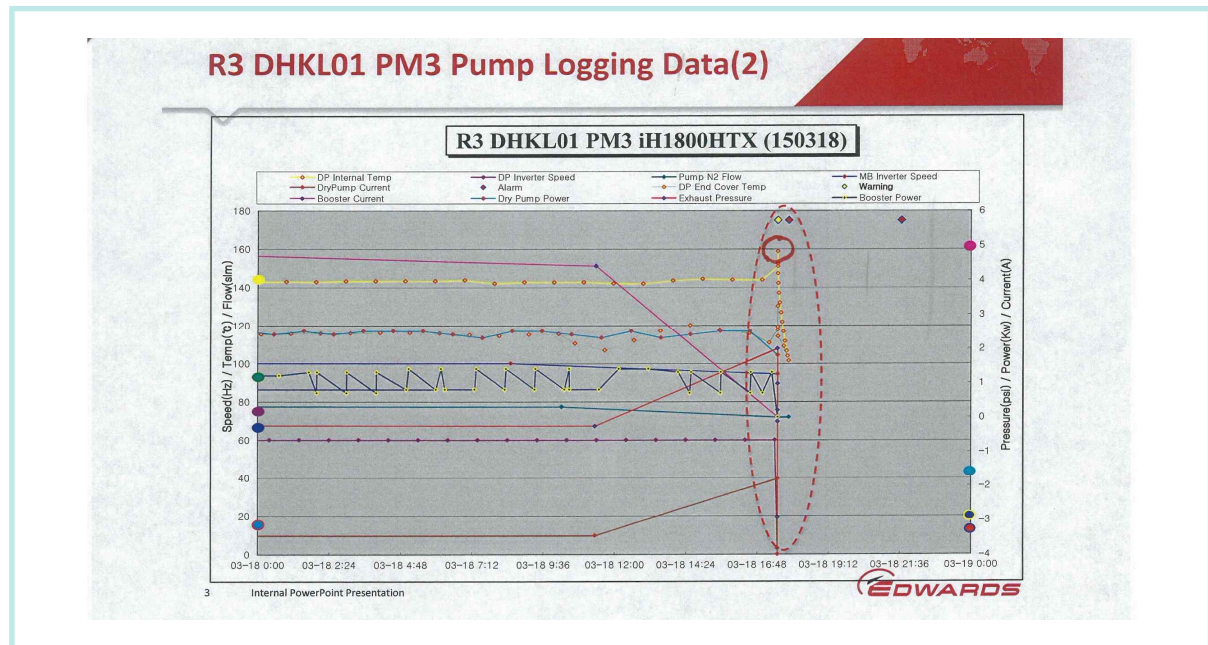
1) 배관막힘 현상이 발생한 배관 내부로 공기기 유입된 경우

미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 의하여 배관막힘 현상이 있는 배관 내부에 진공펌프 흡입측의 틈새 등으로 공기의 유입과 히터 자켓으로 배관의 가열(200 ℃ ~ 260 ℃)로 인하여 미 반응물인 TEMAZ의 산화반응으로 생성되는 가스의 팽창과 미 산화된 TEMAZ와 지르코늄 산화물의 분해에 의하여 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되어 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 파열이 발생된 것으로 추정



건식 진공펌프는 흡입량이 증가하였을 경우 펌프 모터의 전류값 증가, 펌프기기 온도 증가 및 출구 압력 증가가 발생할 수 있으며, [그림 38]에서 볼 수 있듯이 사고가 발생한

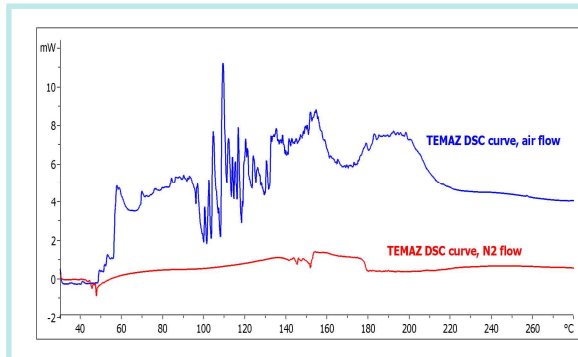
진공펌프인 R3 DHK의 펌프 로깅시트(펌프성능 자동기록지)를 분석한 결과 사고시점에서 상기와 같은 징후가 발견되었다. 이는 진공펌프의 흡입측의 틈새 등의 발생으로 공기가 배관 내부로 유입되었다고 추정할 수 있다.



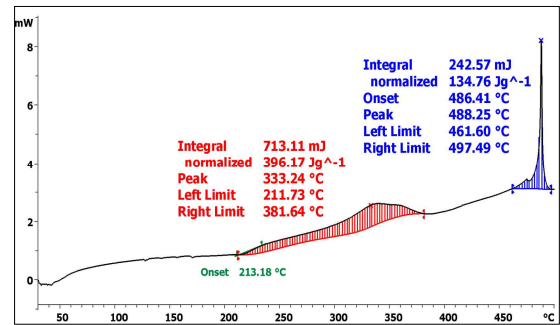
[그림 38] 사고가 발생한 진공펌프 로깅시트 _ 과열피크지점

미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 의하여 배관막힘 현상이 있는 배관 내부에 진공펌프 흡입측의 틈새 등으로 외부 공기의 유입과 히터 자켓으로 배관의 가열($200^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$)로 인하여 미 반응물인 TEMAZ의 산화반응으로 생성되는 가스의 팽창과 미 산화된 TEMAZ와 지르코늄 산화물의 분해에 의하여 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되어 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 과열이 발생된 것으로 추정할 수 있다. 이는 공기분위기 상태에서 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 대하여 실시한 시차주사열량계(DSC)와 단열열량계인 가속속도열량계(ARC)의 실험 결과인 [그림 27], [그림 29], [그림 30], [그림 33], [그림 35], [그림 36]에서 확인이 가능하다.

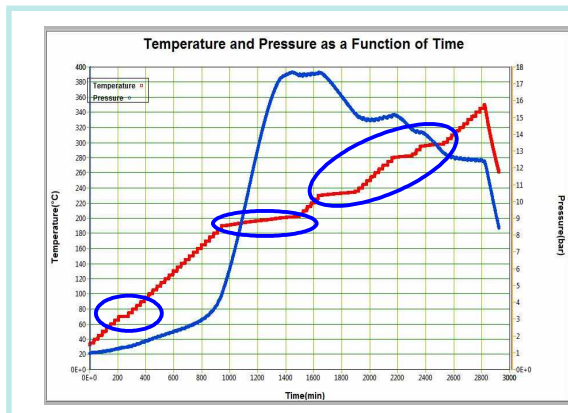
막힘현상이 발생한 배관 내부로 공기가 유입되면 TEMAZ의 산화반응이 일어나면서 압력상승이 발생한다는 사실은 [그림 27], [그림 29], [그림 30]에서 확인할 수 있으며, 배관 내부로 유입된 공기로부터 미 산화된 TEMAZ가 배관의 가열에 따른 분해에 의한 압력상승은 [그림 29]와 [그림 30]에서 확인할 수 있고, 지르코늄 산화물의 분해에 의한 압력상승은 [그림 33], [그림 35], [그림 36]으로부터 확인할 수 있다. 배관 내부의 최종



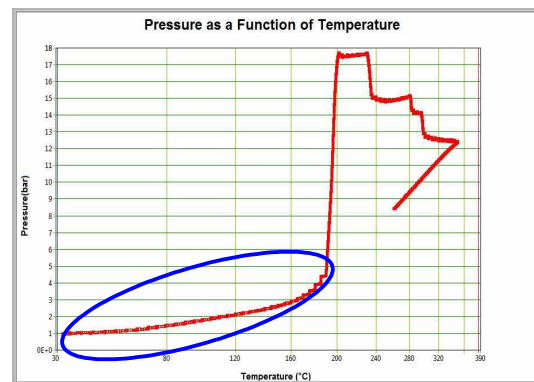
[그림 27] 공기분위기 상태에서 TEMAZ의 DSC 실험결과



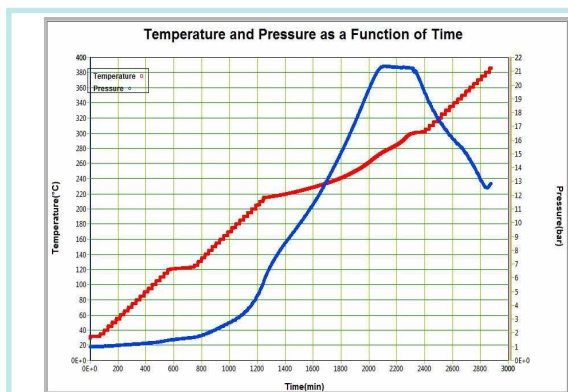
[그림 33] 공기분위기 상태에서의 산화지르코늄의 DSC 실험결과



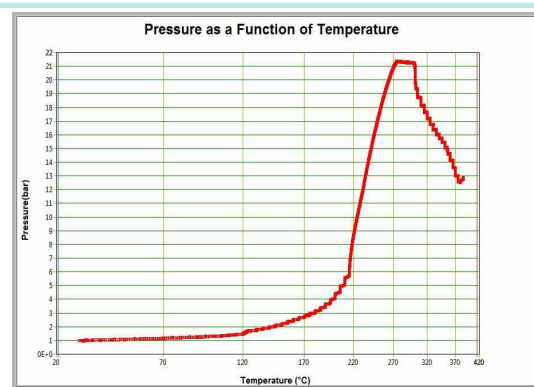
[그림 29] 공기분위기에서 시간경과에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력 변화



[그림 30] 공기분위기에서 TEMAZ의 온도변화에 따른 압력변화



[그림 35] 공기분위기에서 시간경과에 따른 산화지르코늄의 온도 및 압력 변화



[그림 36] 공기분위기에서 산화지르코늄의 온도변화에 따른 압력변화

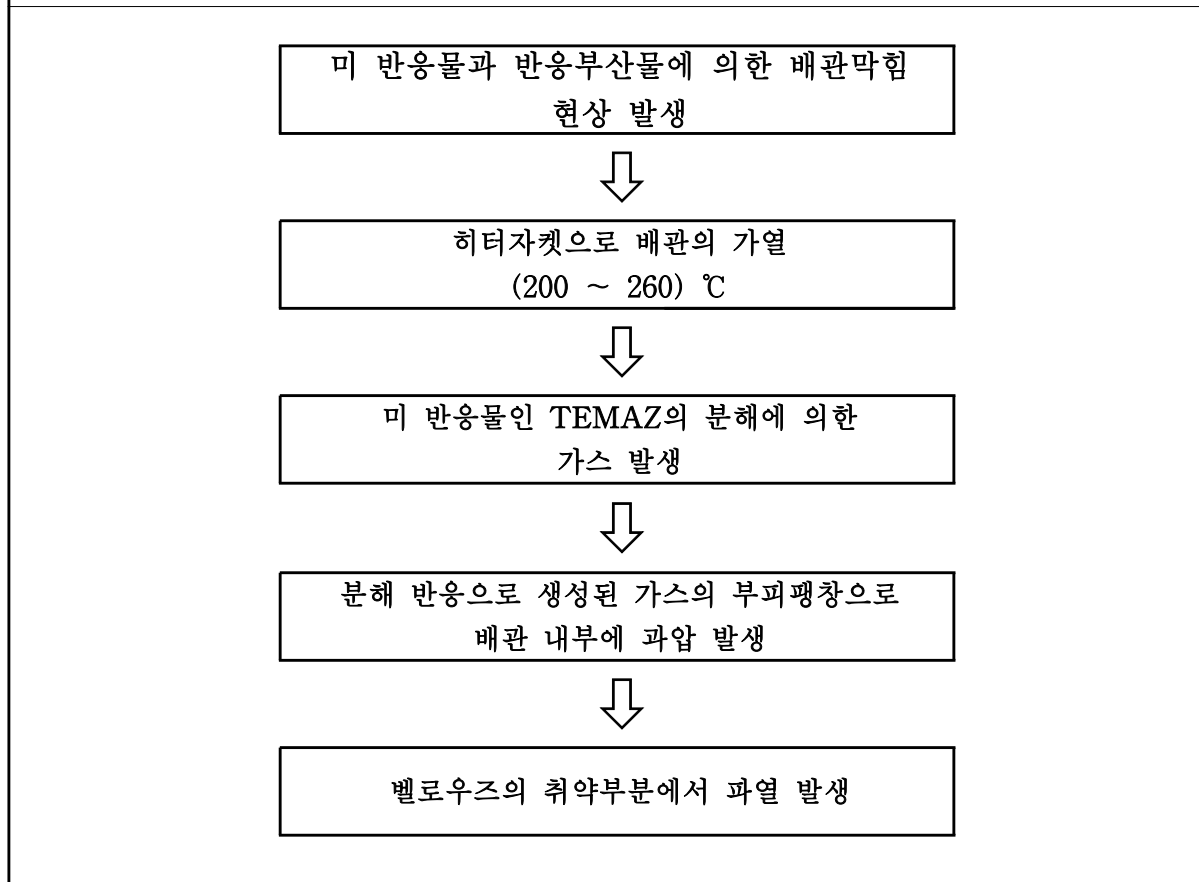
압력은 막힘현상이 발생한 배관 내부에 존재하고 있는 TEMAZ와 산화지르코늄의 양에 따라 달라질 것이다. 분명한 것은 허용압력이 약 40 bar인 벨로우즈가 파열되었다는 것

은 상당량의 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물이 존재하였다고 추정할 수 있다. 이는 사고 전 TEMAZ 등 공정물질 공급량 등의 실험조건 변화를 위해 통상조건보다 공정물질을 과량 투입되었다는 사실로부터도 예측할 수 있다. 물론, 벨로우즈의 부식 또는 비정상적인 설치(격임현상 등)에 따른 취약부분이 있을 경우에는 소량의 미 반응물 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물의 존재로도 배관은 파열될 수 있을 것이다.

실험결과에 따르면 히터 자켓이 정상운전조건인 셋팅(setting) 온도 180 °C이하로 설정되어 배관 내부의 온도가 180 °C이하로 유지되고 벨로우즈에 심한 결함(부식, 꺾임으로 인한 crack 등)이 없는 한 벨로우즈의 파열은 발생하지 않을 것으로 사료된다. 따라서 배관 파열부분의 공정은 히터 자켓을 처음 설치하여 시운전하는 상황이었으므로 휴먼에러 등에 의하여 자켓의 온도가 200 °C이상으로 상승되었을 것으로 추정된다.

2) 배관막힘 현상이 발생한 배관 내부에 공기가 유입되지 않은 경우

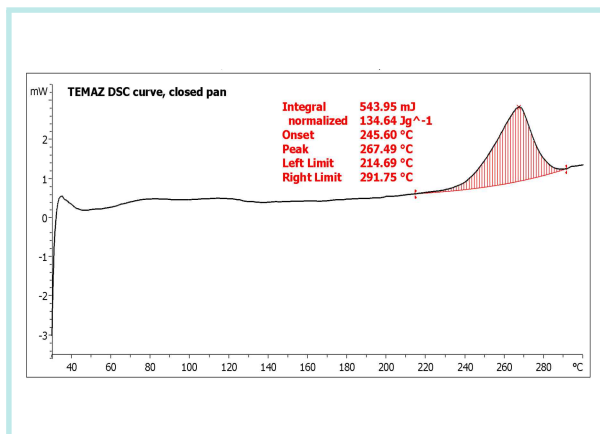
미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 의하여 배관막힘 현상이 있는 배관을 히터 자켓으로 가열($200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$) 함으로써 미 반응물인 TEMAZ의 분해로 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되고 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 파열이 발생된 것으로 추정



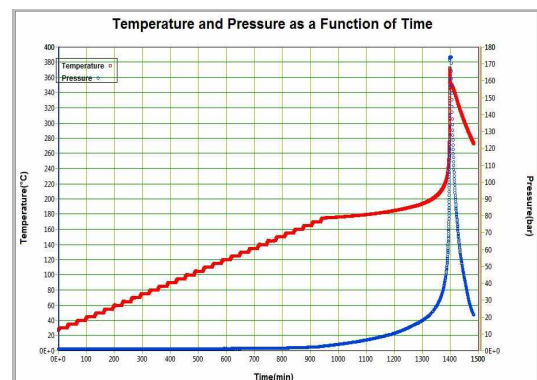
진공펌프의 흡입측으로 공기의 유입이 없었다면, 배관파열은 히터 자켓으로 배관을 가열함으로서 막힘현상이 발생한 배관 내부에 존재하고 있는 미 반응물인 TEMAZ의 분해로 생성된 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되어 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 발생한 것을 추정할 수 있다. 이는 공기 등에 의한 산화반응이 없는 상태에서 TEMAZ의 열적 위험성에 대하여 실험한 시차주사열량계(DSC)와 가속속도열량계(ARC)의 실험결과인 [그림 19], [그림 20], [그림 21], [그림 23]에서 확인이 가능하다.

막힘현상이 발생한 배관에 존재하고 있는 TEMAZ는 약 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 분해에 의한 발열이 서서히 시작되어 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 분해로 인한 급격한 온도와 압력이 상승한다는 사실을 실험결과로부터 알 수 있다. TEMAZ의 분해로 인한 배관 내부의 최종압력은 막힘현상

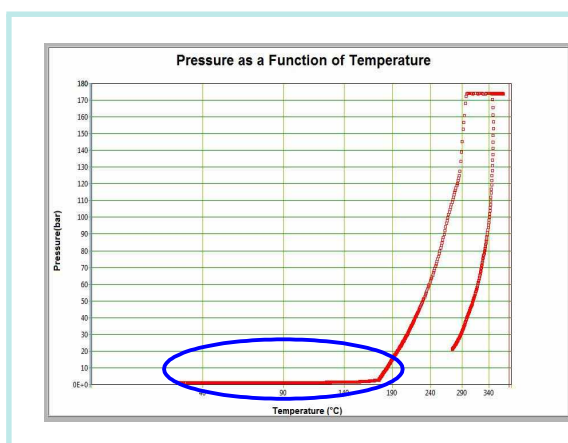
이 발생한 배관 내부에 존재하고 있는 미 반응물 TEMAZ의 양에 따라 달라질 것이다. 가속속도열량계 실험결과는 10 ml의 bomb에 5 ml의 TEMAZ를 투입하여 실험을 실시하여 얻은 것이며, 실험결과로부터 TEMAZ의 분해반응 이외의 부반응이 발생하지 않는다고 가정하면 막힘현상이 발생한 배관 부피의 10 %이상의 미 반응물 TEMAZ가 존재하여야만 40 bar 이상의 내부압력이 발생할 수 있을 것으로 추정할 수 있다. 배관 내부에 미 반응물 TEMAZ가 배관 부피의 10 %이상이 존재한다는 것은 일반적인 정상공정에서는 불가능하지만, 사고 전 TEMAZ 등 공정물질 공급량 등의 실험조건 변화를 위해 통상조건보다 공정물질을 과량 투입되었다는 사실로부터 가능할 것으로 판단된다. 물론, 벨로우즈의 부식 또는 비정상적인 설치(꺾임현상 등)에 따른 취약부분이 있을 경우에는 10 % 이하인 소량의 TEMAZ 존재로도 배관은 파열될 수 있을 것이다.



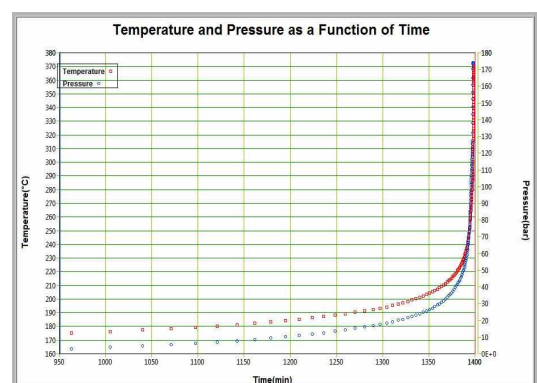
[그림 19] 밀폐상태에서 TEMAZ의 DSC 실험결과



[그림 20] 질소분위기에서 시간경과에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력 변화



[그림 21] 질소분위기에서 TEMAZ의 온도 변화에 따른 압력변화



[그림 23] TEMAZ의 발열구간에서 시간에 따른 온도 및 압력 변화(질소분위기)

실험결과에 따르면 히터 자켓이 정상운전조건인 셋팅(setting) 온도 180 °C 이하로 설정되어 배관 내부의 온도가 180 °C 이하로 유지(밀폐공간에서 180 °C 이하에서 장기간 유지되는 경우 제외)되고 벨로우즈에 심한 결함(부식, 꺾임으로 인한 crack 등)이 없는 한 벨로우즈의 파열은 발생하지 않을 것으로 사료된다. 따라서 배관파열부분의 공정은 히터 자켓을 처음 설치하여 시운전하는 상황이었으므로 휴먼에러 등에 의하여 자켓의 온도가 200 °C 이상으로 상승되었을 것으로 추정된다.

2. 동종재해 예방대책

배관파열사고가 발생한 공정의 가장 큰 문제점은 진공펌프에서 미 반응물과 반응부산물을 1차 스크리버로 보내는 과정에서 미 반응물과 반응부산물로 형성된 고형화된 물질이 배관을 막는 경우가 발생한다는 것이다. 따라서 배관파열사고가 발생한 공정에서 고형물 축적에 의한 배관막힘 현상으로 인한 동종재해 발생을 예방하기 위한 방법을 공학적 방법과 관리적 방법으로 구분하여 제시하면 다음과 같다.

1) 공학적 방법

배관막힘 현상에 따른 배관파열의 동종재해 발생을 예방하기 위한 공학적 방법을 다음과 같이 4 가지로 제시할 수 있다.

- ◆ 배관의 압력손실을 줄여 유체흐름이 용이하게 되도록 배관 길이를 짧고 굴곡이 없도록 기존 배관에 대하여 검토하고 개선사항에 대하여 조치를 실시하여야 한다.
- ◆ 고형물의 축적을 방지하기 위한 유속 이상이 되도록 관경이 설계되었는지 검토하고 개선사항에 대하여 조치를 실시하여야 한다.
- ◆ 여과기 또는 녹아웃 포트 등을 설치하여 자동적으로 고형물이 제거되도록 하여야 한다.
- ◆ 고형물 축적을 최소화하기 위하여 배관 트레이싱을 실시함에 있어 배관 내부의 온도가 150 ℃ 미만(안전율 고려)으로 유지되도록 하여야 한다.

2) 관리적 방법

배관막힘 현상에 따른 배관파열의 동종재해 발생을 예방하기 위한 관리적 방법을 다음과 같이 3 가지로 제시할 수 있다.

- ◆ 기존 공정에 새로운 공법을 적용할 경우에는 수시 위험성평가를 실시하여야 한다.
- ◆ 고형물을 수동을 제거하기 위한 점검주기를 단축하여 정기적으로 고형물을 제거하기 위한 청소를 실시하여야 한다.
- ◆ 고형물의 막힘을 사전에 파악할 수 있도록 내시경카메라, 압력계 및 자동경보장치, 온도계 등을 설치하여야 한다.

3. 화학사고 예방을 위한 안전보건제도 개선방안

일반적으로 화재·폭발·누출 등의 화학사고는 일반적이고 정상적인 운전 중에 발생하는 경우보다 정기보수 시, 보수 후 시운전 시, 화학설비 및 그 부속설비의 용도 변경 시, 기존 설비에 신규작업 후 시운전 시, 사용 화학물질의 변경 시 등 일상적으로 수행하지 않는 작업 중에 발생하는 경우가 더 많다. 본 위험성평가에서 다룬 반도체 공정의 배관파열 사고 역시 기존설비에 신규작업을 실시한 후 시운전 중에 발생한 사고라고 할 수 있다.

산업안전보건법의 산업안전보건기준에 관한 규칙에서는 화재·폭발·누출 등의 화학사고를 예방하기 위하여 화학설비 및 그 부속설비를 “처음으로 사용하는 경우, 분해하거나 개조 또는 수리를 한 경우, 계속하여 1개월 이상 사용하지 아니한 경우”에 화학설비 및 그 부속설비의 안전점검내용을 점검한 후 해당 설비를 사용하도록 규정하고 있다. 그러나 화재·폭발·누출 등의 화학사고를 보다 효과적으로 예방하기 위해서는 관련 조항을 <표 19>와 같이 구체적으로 개정할 필요가 있다고 판단된다.

<표 19> 화학사고 예방을 위한 관련법규 개선방안

(산업안전보건기준에 관한규칙) 현행	(산업안전보건기준에 관한규칙) 개정(안)
제277조(사용 전의 점검 등) ①사업주는 다음 각 호의 어느 하나에 해당되는 경우에는 화학설비 및 그 부속설비의 안전검사내용을 점검한 후 해당 설비를 사용하여야 한다. 1. 처음으로 사용하는 경우 2. 분해하거나 개조 또는 수리를 한 경우 3. 계속하여 1개월 이상 사용하지 아니한 후 다시 사용하는 경우	제277조(사용 전의 점검 등) ①사업주는 다음 각 호의 어느 하나에 해당되는 경우에는 화학설비 및 그 부속설비의 안전검사내용과 <u>사용하는 물질의 물리적 위험성</u> 을 점검한 후 해당 설비를 사용하여야 한다. 1. 처음으로 사용하는 경우 2. 분해하거나 개조 또는 수리를 한 경우 3. 계속하여 1개월 이상 사용하지 아니한 후 다시 사용하는 경우 <u>4. 기존설비에 새로운 작업공정을 적용한 경우</u>
②사업주는 제1항의 경우 외에 해당 화학설비 또는 그 부속설비의 용도를 변경하는 경우(사용하는 원료물질의 종류를 변경하는 경우를 포함한다)에도 해당 설비의 다음 각 호의 사항을 점검한 후 사용하여야 한다. 1. 그 설비 내부에 폭발이나 화재의 우려가 있는 물질이 있는지 여부 2. 안전밸브·긴급차단장치 및 그 밖의 방호장치 기능의 이상 유무 3. 냉각장치·가열장치·교반장치·압축장치·계측장치 및 제어장치 기능의 이상 유무	②사업주는 제1항의 경우 외에 해당 화학설비 또는 그 부속설비의 용도를 변경하는 경우(사용하는 원료물질의 <u>종류와 사용량</u> 을 변경하는 경우를 포함한다)에도 해당 설비의 다음 각 호의 사항을 점검한 후 사용하여야 한다. 1. 그 설비 내부에 폭발이나 화재의 우려가 있는 물질이 있는지 여부 2. 안전밸브·긴급차단장치 및 그 밖의 방호장치 기능의 이상 유무 3. 냉각장치·가열장치·교반장치·압축장치·계측장치 및 제어장치 기능의 이상 유무

V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 배관파열사고 원인추정물질로 추정되는 TEMAZ와 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)에 대한 공기 및 불화성분위기(질소퍼지)에서의 열안정성, 열분해 특성, 온도변화에 따른 압력특성 등의 물리적 위험성을 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC) 등을 이용하여 조사하고, 생산된 물리적 위험성 자료를 활용하여 배관파열사고의 원인을 규명하고 동종재해 예방을 위한 안전대책 수립 시 활용하고자 실시한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 공기 등에 의한 산화반응이 없는 상태에서 TEMAZ의 열적 위험성을 조사한 결과 TEMAZ의 분해에 의한 발열개시는 175 °C로 측정되었으며, 200 °C 부근에서부터 급격한 발열과 압력상승이 일어나는 것으로 나타났다.
- 2) 공기 등에 의한 산화반응이 포함된 TEMAZ의 열적 위험성을 조사한 결과 TEMAZ는 공기와 접촉할 경우 급격한 산화반응이 진행되며, 산화반응에 의하여 생성된 가스에 의하여 압력상승이 발생하는 것으로 나타났다. 또한 200 °C 부근에서부터는 공기와 TEMAZ의 산화반응에 의하여 생성된 수산화물($Zr-OH$)의 분해에 의하여 추가적인 발열과 급격한 압력상승이 나타났다.
- 3) TEMAZ의 증기압에 대하여 문헌조사를 실시한 결과 아주 낮은 증기압으로 조사되었으며, 이는 미 반응물인 TEMAZ가 밀폐된 배관 내부에 존재하고 있는 상태에서 배관을 히터 자켓으로 가열하여도 TEMAZ의 증기압에 의한 배관파열은 발생할 수 없음을 알 수 있다. 그러나 히터 자켓으로 배관을 가열하여 배관 내부의 온도가 TEMAZ의 분해온도(175 °C) 이상으로 상승할 경우 분해가스에 의한 압력상승으로 배관이 파열될 수 있는 것으로 나타났다.
- 4) 공기분위기에서 반응부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)의 열적 위험성을 조사한 결과 210 °C 부근에서부터 수산화물($Zr-OH$)의 분해로 인하여 발열과 압력상승이 나타났다.
- 5) 배관파열 사고의 근본적 원인 추정은 배관에 미 반응물과 반응부산물에 의하여 배관

막힘 현상이 발생한 상태에서 히터 자켓 등으로 배관이 가열될 경우 공기 존재여부 하에서 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물의 열안정성을 고려하여 다음과 같이 두 가지로 추정할 수 있었다.

◆ 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 의하여 배관막힘 현상이 있는 배관 내부에 진공펌프 흡입측의 틈새 등으로 공기의 유입과 히터 자켓으로 배관의 가열($200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)로 인하여 미 반응물인 TEMAZ의 산화반응으로 생성되는 가스의 팽창과 미 산화된 TEMAZ와 지르코늄 산화물의 분해에 의하여 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되어 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 파열이 발생된 것으로 추정

◆ 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 의하여 배관막힘 현상이 있는 배관을 히터 자켓으로 가열($200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$) 함으로써 미 반응물인 TEMAZ의 분해로 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되고 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 파열이 발생된 것으로 추정

6) 배관파열사고가 발생한 공정에서 고형물 축적에 의한 배관막힘 현상으로 인한 동종 재해 발생을 예방하기 위한 방법을 공학적 방법과 관리적 방법으로 구분하여 제시할 수 있었다.

참고문헌

1. 사고조사 의견서(조사번호 2015-21-42-00), 한국산업안전보건공단, 2015
2. Francis Stoessel, "Thermal safety of chemical processes", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008
3. Sato T, Shimada M., "Transformation of yttriodoped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water", J Am Ceram Soc, 68, 356-359, 1985.
4. Picquart, M. et. al., "Dehydration and crystallization process in sol-gel zirconia", J. Therm. Anal. & Cal., 76, 755-761, 2004

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 연구책임자 : 이근원 (화학물질연구센터소장)
 - 연구원 : 한인수 (연구위원, 위험성연구부)
한우섭 (연구위원, 위험성연구부)
이주엽 (연구위원, 위험성연구부)
이정석 (연구원, 위험성연구부)
최이락 (연구원, 위험성연구부)
박상용 (연구원, 위험성연구부)
 - 연구기간 : 2015. 6월 ~ 2015. 8월
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

반도체 공정의 배관파열 원인추정물질(TEMAZ 등)의 물리적 위험성평가

2015-연구원-602

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장 권혁면
 - 발 행 월 : 2016. 3월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0333
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-