



## 반도체 소재 제조 공정에서 아세트산 취급 작업 시 발생한 화재·폭발 사고 예방대책에 관한 연구

이대준·김상령\*·김상길\*·박교식\*\*·†이준원\*\*

승실대학교 안전보건융합공학과 박사과정, \*안전보건공단,

\*\*승실대학교 안전보건융합공학과 교수

(2023년 4월 10일 접수, 2023년 6월 21일 수정, 2023년 6월 23일 채택)

## A study on Preventive Measures for Fire and Explosion Accidents During Acetic Acid Handling in Manufacturing the Semiconductor Material

Dae Joon Lee·Sang Ryung Kim·Sang Gil Kim·Kyo Shik Park\*\*·†Joon Won Lee\*\*

Ph.D, Student, Dept. of Safety and Health Convergency Engineering, Soongsil University,  
Seoul, 06978, Korea,

\*Korea Occupational Safety and Health Agency, Ulsan, 44429, Korea,

\*\*Professor, Dept. of Safety and Health Convergency Engineering, Soongsil University,  
Seoul, 06978, Korea

(Received April 10, 2023; Revised June 21, 2023; Accepted June 23, 2023)

### 요약

반도체 공급설비에 사용되는 인화성 물질은 고온·고압에서 제조되는데, 반도체 산업이 정밀화, 대형화되면서 사용되는 물질의 양도 급격히 증가하고 있다. 최근 반도체 소재 제조 공정에서 제품을 만들기 위한 원료인 아세트산 취급 작업 도중 화재·폭발이 발생하였는데, 원료의 물리화학적 특성 인식 부족, 원재료 간의 이상반응 가능성 검토 부족, 스플래쉬 필링이 일어날 수 있는 설비의 장치 부족, 화재·폭발 예방을 위한 공기 유입 방지 부족 등 전체적으로 문제점이 파악되었다. 따라서 본 연구에서는 발생한 사고의 원인을 정확히 파악하고, 인화성 액체를 다량 취급하는 공정에서 발생할 수 있는 화재·폭발을 예방하기 위하여 Hopper와 같은 설비 구축, AOPS 구성설치, 근로자의 인식 변화까지 다양한 관점에서 의견을 제시하고자 한다.

**Abstract** - Flammable materials used in semiconductor supply facilities are manufactured at high temperatures and high pressures, and as the semiconductor industry becomes more sophisticated and larger, the amount of materials used is rapidly increasing. Recently, fires and explosions occurred during the handling of acetic acid, which is a raw material for making products in the semiconductor material manufacturing process. Overall problems such as lack of air inflow prevention for fire and explosion prevention were identified. Therefore, in this study, in order to accurately identify the cause of the accident and prevent fire and explosion that may occur in the process of handling large amounts of flammable liquids, opinions from various perspectives, such as construction of facilities such as hoppers, installation of AOPS components, and change in workers' perceptions would like to present.

**Key words** : flammable materials, hopper, AOPS

†Corresponding author:joonwonlee@ssu.ac.kr

Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

## I. 서 론

### 1.1 연구배경

반도체 제조 공정은 제조설비(FAB)에 화학물질을 공급하는 공급설비, 반도체를 생산하는 제조설비(FAB)와 반도체 제조 공정에서 발생하는 화학물질을 처리하는 처리설비로 나눌 수 있다[1].

이중 공급설비에 사용되는 다량의 인화성 물질은 고온·고압의 반응하에서 제조되어 지는데, 10나노(nm) 공정에서 5나노(nm)이하 공정으로의 초미세화 공정 개발 등 과학기술이 발달함에 따라 취급하는 화학물질의 양도 비약적으로 증가하고 있다[2]. 반도체 생산에 사용되는 인화성 물질의 제조 방법은 석유·정유 공장의 하위 스트림(Downstream)의 제조 방법과 비슷한데, 일반적으로 원료 입고, 반응, 증류·추출 등 분리, 회수, 제품저장, 출하로 구성되어 있다.

이때 운전 중에 발생 될 수 있는 사고를 예방하기 위하여 설비에는 BPCS(Basic Process Control System) 및 ESS(Emergency Shutdown System)가 구현 될 수 있는 계측설비를 갖추도록 권고 한다[3]. 또한 산업안전보건기준에 관한 규칙에서는 발열반응이 일어나는 반응기의 경우 압력계 등 Local 계기의 설치, 경보 시스템, 긴급차단장치, 비상전원 공급 장치 등 다각도로 운전 시 안전 대책을 확보하도록 강제하고 있다[4]. 하지만, 최근의 사고사례를 살펴보면 반도체 생산에 사용되는 인화성액체 제조 공정 등에서 화재·폭발로 인한 사고가 빈번하게 발생하고 있어 이러한 위험물질 취급 시 안전 대책을 추가적으로 강구 할 필요가 있다.

### 1.2 사고개요 및 연구목적

최근 반도체 소재 제조 공장에서 동결된 인화성액체를 스티름을 이용하여 녹인 후 반응기로 공급하던 중 반응기 내 기존 물질과 이상 반응 및 고온으로 인하여 화재·폭발이 발생한 사고가 있었다. 반응기 내부에 인화성 액체를 공급하기 위해서는 펌프를 사용하여 일정 압력으로 분사하는 스플래쉬 필링(Splash Filling) 형태의 작업 방법을 사용하였는데, 이 경우 미스트 등이 발생하여 폭발 하한계가 낮아질 뿐 아니라 유동대전, 충돌대전 등 여러 가지 대전현상이 발생하여 빠른 시간에 해소되지 못한다면 점화원으로 적용되어 대형사고가 발생할 수 있다. 또한 물질 반응에 대한 기본 지식이 없는 경우 이번 사고와 같이 이상 반응이 발생하여 급격한 반응속도 증가로 인해 위험 상황이 발생할 수 있다. 따라서 반도체 소재 제조공정에서 발생한 가연물인 아세트산을 기준으로 작업방식의 문제점 및 관리방식의 적절성을 알아보려고 한다.

Table 1. Explosion incident cases at batch reactor

사업장명	발생 시기	사고원인
OO 화학(A)	2014년 4월	작업자 실수 : 스티름밸브를 잠근후 쿨링워터 밸브를 열어야 하나 열지 않아 반응기온도가 급속히 증가하여 폭발반응 발생
OO 연구소	2014년 8월	원료를 적가하여야 하나 일시에 투입하여 폭발반응 발생
OO 페인트	2014년 9월	교반속도가 제어되지 않아 반응온도가 급격히 상승 했으며 냉각능력 등이 부족함
OO 화학(B)	2015년 3월	비정상적인 교반 및 반응기 노후화로 극부가열이 발생하여 폭발반응 발생
OO 하우시스	2015년 9월	촉매인 KOH가 과량투입되어 폭발반응 발생
OO 캠탭(A)	2016년 7월	냉각수 투입밸브가 열리지 않아 온도제어 실패
OO 캠탭(B)	2017년 8월	반응 중 온도관리 미흡으로 폭발반응이 발생
OOO	2019년 8월	반응 중 온도관리 미흡으로 폭발반응이 발생하고 누출증기가 폭발.

### 1.3. 사고사례

회분식 반응기에 취급하는 인화성 물질(위험물)로 인한 폭발사고는 앞서 기술한 바와 같이 매우 위험하다고 할 수 있다. Table. 1에 국내·외에서 발생한 주요 사고사례를 요약하였다[5].

## II. 사고 원인 분석

### 2.1. 회분식 반응기로의 공기 유입

작업 전 반응기 내부에 20분간 질소로 흘려보내는 스위프 퍼지를 진행하였지만 고체인 “A” 물질을 투입하기 위해 맨홀을 개방하여 반응기 내부에 공기가 투입되었다. 따라서 인화성액체의 증기 및 미스트가 존재하였을 경우 공기와 폭발범위가 존재할 수 있는 상황이 만들어졌다.

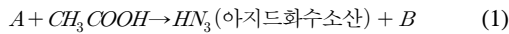
### 2.2. 가연물(아세트산)의 공급

가연물로 추정되는 아세트산의 경우 어는점이 16.6 °C로 적절한 보온이 유지되지 않으면 하절기를 제외하고는 동결상태가 될 수 있다. 특히나 인화점 역시 39 °C로 Heater의 온도 유지 시 전기적 고장으로 인해

높은 온도가 되면 인화성 액체의 증기가 발생하여 점화원이 있으면 화재·폭발로 이어질 수 있어 온도 유지가 중요한 물질이라고 할 수 있다. 사고 발생 시 온도를 유지시키기 위한 Heater가 고장이었고, 작업을 위하여 약 150 °C의 스팀을 공급하여 10 여분 이상 가열 후 아세트산을 투입하였기 때문에 반응기 내부의 아세트산 온도는 인화점인 39 °C를 훨씬 초과하였을 것으로 추정된다.

### 2.3. 이상반응으로 인한 폭발성 물질 발생

작업 시 위험물 “A”(영업비밀 물질)과 아세트산의 높은 온도에서 만나게 되면 폭발성 물질인 하이드라조산이 발생할 수 있다는 사실을 간과하였다. 반응식은 (1)에 제시하였다. 여기서 B는 부산물을 의미한다.



발생된 아지드화수소산은 충격, 마찰, 스파크 등에 의해 (2)의 분해 반응이 진행되며 이로 인해 발생하는 수소는 최소점화에너지가 일반 하이드로카본류의 0.25 mJ보다 약 15배 감소한 0.017 mJ로서 쉽게 화재·폭발이 발생할 수 있다[6],[7].



### 2.4. 스플래쉬 필링 작업으로 인한 정전기 축적 및 방전

사고발생 반응기에서는 인화성 액체인 아세트산을 채우기 위해 상부에서 분사하는 스플래쉬 필링 (Splash Filling) 형태의 작업방식을 실시하였는데, 인화성액체를 저장탱크 등에 채울 때 액체가 튀기는 현상이 발생할 수 있는 충전방식을 말한다[8]. 액체가 벽면에 분사되면 인화성 액체의 증기, 미스트가 발생하게 되는데 미스트가 발생한다는 것은 인화성 액체가 액적형태로 되어 표면적이 넓어짐을 의미하므로 결과적으로 미스트 뿐 아니라 외부온도에 따라 증기가 함께 공존하는 형태가 되는 것으로 해석할 수 있다[9]. 이런 경우 반응기 내부는 아세트산 액체, 증기, 미스트가 공존할 수 있음을 의미한다. 인화성 액체가 미스트화 되면 입자크기에 따라 최소점화 에너지가 낮아짐을 확인할 수 있는데, RR 980 에 따르면 입자의 크기가 줄어들수록 표면적에 주름이 충분히 생성되어 최소 점화 에너지가 감소됨을 확인할 수 있다. 물론 작업 중 발생된 미스트가 인화성 가스의 최소 점화 에너지 보다 높을 순 없지만, 화재·폭발이 발생하기 위해서는 가연물인 아세트산이 충분한 에너지를 받아 기체화된 후 폭발범위에서 점화원이 존재해야만 발생할 수

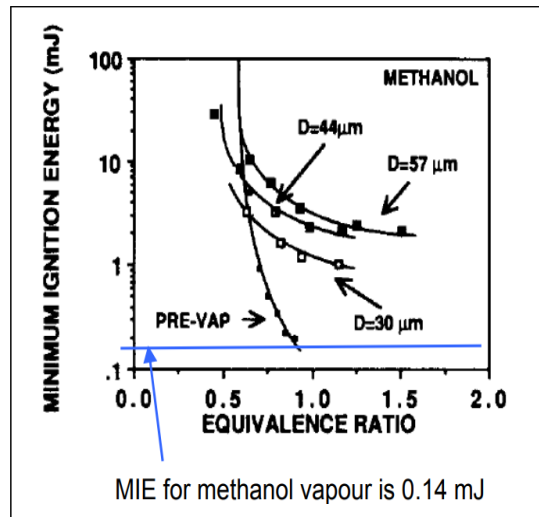


Fig. 1. MIE for monodisperse sprays on-Methanol.

있기 때문에, 입자의 크기가 작을수록 화재·폭발에 필요한 에너지를 급속도로 낮출 수 있음을 의미한다. 아세트산과 유사한 -OH 기를 포함한 메탄올의 입자크기에 따른 최소점화 에너지를 Fig. 1 에 제시하였다[10].

### 2.5. 아세트산의 빠른 이송에 대한 정전기 축적

아세트산이 수용성이므로 정전기 축적이 적을 수는 있지만, (2)식과 같이 수소가 발생할 경우 최소점화 에너지는 0.017 mJ로서 조그마한 에너지에도 바로 점화할 수 있다. 사고 당시 작업자 증언에 의하면 약 400 kg의 초산을 20~30초에 투입하였다고 하였으므로 공급되어 반응기 상부에서 하루로 떨어진 유속은 다음과 같이 계산된다.

$$\frac{400kg}{1.04 \times 10^3 kg/m^3} \times \frac{4}{\pi \times (0.05m)^2} \times \frac{1}{20sec} = 9.47m/sec$$

여기서,

1.04 × 10<sup>3</sup>kg/m<sup>3</sup>: 아세트산 밀도

0.05m<sup>2</sup>: 배관직경 (2inch)

20sec: 아세트산 공급 시간

KOSHA GUIDE에서는 충전용 배관에서 초기 충전 시 액체가 상부방향으로 분사되지 않도록 설계하고, 충전 배관의 출구가 배관 직경의 2배 이상이 액체에 잠길 때까지 인입 속도를 1m/s 이하로 유지하도록 권고되어 있다. 해당 사고는 유속이 거의 10m/s이며, 액체도 Dipping 형태가 아닌 상부에서 떨어지는

방식으로 위험한 작업방식으로 운전되고 있음을 알 수 있다[11].

### III. 사고결과 분석

#### 폭발압력 추정

(1) Fig. 1과 같이 반응기 상부의 플렉시블 호스가 파괴(약 7kPa)된 상황을 기준으로 환산거리에 따른 과압표 계산식(4)를 통해 TNT 당량이 약 0.3kg임을 확인하였다[12].

$$Z_G = \frac{R_G}{W^{1/3}} \quad (4)$$

여기서,

$Z_G$ : 환산거리 ( $m/kg^{1/3}$ )

$R_G$ : 사고지점으로 부터 거리 (약 2m)

$W$ : TNT당량 (kg)

(2) 폭발에 관여한 수소의 양 검토

실제 사고 시 아세트산이 관여하였는지 분해 반응으로 발생한 수소가 관여하였는지는 정확히 파악할 수 없지만 계산된 TNT당량(0.3kg)을 근거로 하여 단

위질량당 연소열이 가장 높은 수소의 양을 기준으로 식(5)를 통해 검토한 결과 약 1kg 이상이 생성되어 사고가 발생했을 것으로 추정된다. 다시 말해 이상반응을 통해 수소가 생성되었다면 적은 양으로도 엄청난 에너지가 발생하여 사고가 발생했음을 설명하고 있다.

$$W_{TNT} = \frac{\eta H_c W_c}{H_{cTNT}} \quad (2)$$

여기서,

$W_{TNT}$  = TNT 상당량(kg)

$\eta$  = 실험적 폭발효율 (0.01 적용)

$H_c$  = 수소의 연소열 (143KJ/g)

$W_c$  = 반응하여 생성된 수소의 질량 (kg)

$H_{cTNT}$  = TNT의 연소열 (4,680KJ/kg)

### IV. 예방 대책

#### 4.1. 설비 개선(Hopper)

반도체 소재 공정 등에 사용되는 물질 중 인화성이 차지하는 비율이 상당히 높으므로 이를 투입하여 제품을 생산하는 반응기 내부는 운전 시 공기가 없도록 하여 폭발범위 밖으로 유지해야 한다. 사고발생 공정은 일정시간 동안 불활성가스인 질소를 흘려보내는 스위프 퍼지를 진행하였지만 고체인 “A” 물질을 투입하기 위해 맨홀을 개방하여 반응기 내부에 공기가 투



Fig. 2. Flexible hose destroyed by accident.

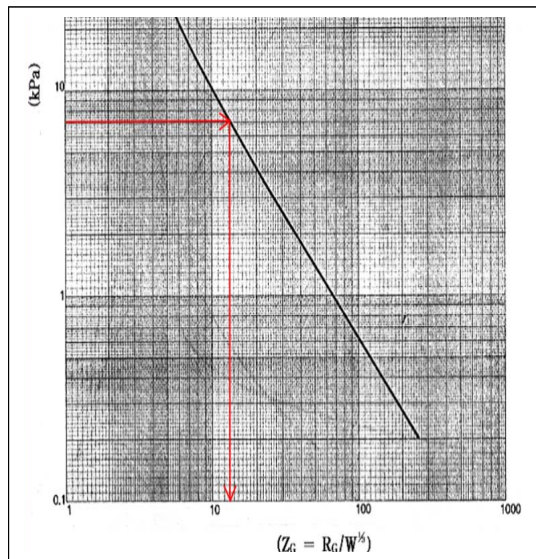


Fig. 3. TNT over pressure curve.

입되어, 결국에는 공기가 반응기 안에 존재하였다. 이를 예방하기 위하여 Powder와 같은 분진, 고체 물질을 투입할 경우에는 맨홀을 개방하지 않고 다른 방법을 강구해야 하는데, 최근에는 자동 투입 Hopper 등을 운영하고 있다. 이를 적용한 설비를 Fig. 3에 제시하였다.

#### 4.2. 설비 개선(Dip pipe)

사고 반응기를 살펴보면 인화성 액체를 투입하는 아세트산 배관이 상부에서 수직으로 낙하하는 구조로 되어 있어 스플래쉬 필링으로 인한 유동대전, 분출대전 등으로 대전 현상이 쉽게 발생할 수 있다. Fig. 4는 사고 후 반응기 내부사진인데 그림에서 보는 바와 같이 대전현상을 예방하기 위한 내부구성품은 어디에도 없다.

대전현상을 예방하기 위하여 충전용 배관의 끝을 용기의 바닥까지 연장하고, 바닥면 근처에서 액체의 흐름이 수평으로 전환되도록 45도의 팁(Cut tip)으로 제작하여 인화성 액체가 한 방향으로 완만하게 흐를 수 있도록 제작한다.

#### 4.3. AOPS(Automated Overfill Prevention System) 구축

AOPS(Automated Overfill Prevention System)은 과충전방지시스템으로 인화성, 부식성, 독성 물질 등을 저장할 때 적용하는 규정을 말하는데 이를 변형하여 Heater 문제가 발생할 경우 AOPS 방법을 적용하여 안



Fig. 4. Dust supply device manufactured in the form of a hopper.

전하게 조치하는 것이다. 해당 방법은 본질적으로 근로자의 개입에 의존하지 않도록 구성하는데 기본적으로 Sensor, Logic Solver, Final Element를 조합한다. Heater 구조이므로 일반 충전시스템의 방식이 아닌 다음과 같이 변형형으로 구성하는 것을 권고한다[13].

- ① 운영 중단 : 아세트산 배관의 온도가 어느점인 16.6 °C 이하로 내려가면 LL(로우로우), 인화점인 39 °C 이상으로 올라가면 HH(하이하이) 알람



Fig. 5. Inside the wrecked reactor.

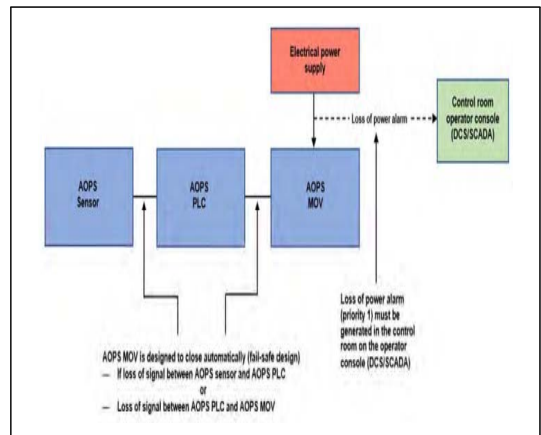


Fig. 6. AOPS Fail Safe Design and AOPS Valve Loss of Motive Power Alarm [14].

을 올리면서 히터 회로와 이송펌프를 인터록으로 구성하여 운전이 중단하도록 구성한다.

- ② 자동밸브 추가 : 펌프의 기동 뿐 아니라 이상상황을 감지하였을 경우 로컬 및 원격으로 밸브를 닫힘 상태로 만들 수 있는 On/Off 시스템을 구축하고, Control room에서 상시 확인이 가능하도록 구축한다.
- ③ Fail Safe, Fool Proof 구성 : 정상 운전 중 전원공급이 중단될 것을 고려하여 Heater Coil은 두 라인 이상으로 제작하고 각각의 전원선은 UPS 또는 비상 발전기에 연결하여 상시 운영이 가능하도록 제작한다. 전체적인 흐름은 Fig. 5로 하되 변형하여 구성할 수 있다.

## V. 결론 및 제언

본 연구에서는 반도체 소재 제조 공정의 인화성 액체를 취급하는 반응기에서 잘못된 작업방식 및 운영으로 발생한 화재·폭발 사고의 원인에 대해 분석하였다. 분석 결과 물리화학적 특성을 정확히 파악하지 못한 채 운영한 작업, 이상반응을 고려하지 못한 운전, 정전기 축적이 쉽게 발생할 수 있는 설비가 복합적으로 관여하여 화재·폭발이 발생한 것으로 검토되었다. 따라서 인화성 액체를 취급하는 반도체 소재 공정 등의 반응기에서 사고를 예방하기 위한 설비 변경 및 운영방식에 대해 다음과 같이 제언하고자 한다.

- ① 인화성 액체를 사용하는 공정에 분말 또는 분진을 투입하는 경우 Hopper 등을 사용하여 대기의 공기가 내부로 투입되지 못하도록 제작
- ② 인화성 액체가 상부에서 바로 하부로 떨어지는 방식이 아닌 최대한 바닥까지 배관을 연결하여 정전기 발생 가능성을 최소화하며 말단은 Cut 을 통해 인화성 액체가 완만하게 흐르도록 한다.
- ③ AOPS 등을 구성하여 인화성 액체의 물리화학적 특성상 문제가 발생하면 운전을 정지하도록 하고 Redundancy로 구성하여 상시 운영에 문제가 없도록 한다.
- ④ 인화성 액체의 물리화학적 특징 및 반응 물질간 이상반응 발생 여부를 충분히 검토하도록 하여 근로자가 위험을 인지한 상태 및 안전을 확보한 상태에서 작업을 수행하도록 한다.

본 연구에서 제시한 기준으로 반도체 소재 공정 등에서 다량으로 사용하는 인화성 액체를 취급시의 제언 내용을 적용한다면 유사 사고 예방뿐 아니라 쾌적한 작업 환경유지에 도움일 될 것이라 판단된다.

## REFERENCES

- [1] Kim, J. D., Kwon, K. S., Rhim, J.K., Ynag, W.B., "A Study on Flow Analysis according to the Cause of Gas Leakage in the Specialty Gas Supply Device for Semiconductors", *KIGAS*, 25(2), 74-75, (2021)
- [2] Kim, J. D., Han, S. A., Rhim, J.K., Ynag, W.B., "A Study on the Internal Flow Analysis of Gas Cylinder Cabinet for Specialty Gas of Semiconductor", *KIGAS*, 24(5), 74-75, (2020)
- [3] Lee, H. S., Yoon, H. C., "A study on the rupture disk design and application at the two phase flow by runaway reaction at batch reactor", *KIGAS*, 21(3), 1-8, (2017)
- [4] Employment and labor Ministry Ordinance No. 367, *Industrial safety and health standards rules*, Ministry of Government Legislation, (2022)
- [5] Lee, H. S., *A Study on Safety Integrity Improvement Methodology of Batch Reactor by Installing Safety Instrumented System*, 1-4, Korea national university of transportation, (2018)
- [6] Foy, B.R., Casassa, M.P., Stephenson, J.C., and King, D.S., "Overtone-excited HN3 (X1A') - Anharmonic resonance, homogeneous linewidths, and dissociation rates". *Journal of Chemical Physics*, 92, 2782-2789, (1990).
- [7] KOSHA GUIDE P-173, *Technical Guidelines for Safety of Hydrogen Handling Facilities*, KOSHA, '15', (2021)
- [8] KOSHA GUIDE E-171, *Technical Guidelines on the Prevention of Electrostatic Fire Accidents due to Splash Filling*, KOSHA, (2018)
- [9] Kim, S. R., Lee, D. J., Kim J. D., Kim, S. G., Yang, W. B., Rhim, J. K., "A Study on the Prevention Measures against Fire and Explosion Accidents during Splash Filling in Batch Process", *KIGAS*, 24(3), 33-39, (2020)
- [10] RR980, *Generation of flammable mists from high flashpoint fluids -HSE*, 7-37, (2013)
- [11] KOSHA GUIDE E-89, *Technical guidelines for preventing static electricity*, 42, KOSHA, (2017)
- [12] KOSHA GUIDE P-102, *Technical Guidelines on Accident Damage Prevention Techniques*, KOSHA, (2021)
- [13] API Standard 2350, *Overfill Prevention for Storage Tanks in Petroleum Facilities*, (2021)
- [14] KOSHA GUIDE P-80, *Technical Guidelines for Inert gas Substitution*, KOSHA, (2011)