

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2018-007	事故の呼称 半導体レーザー製造装置の排ガス処理装置から水素及びリン系ガスが漏えい		
事故発生日時 2018年1月10日(水) 12時35分	事故発生場所 千葉県 市原市	事故発生事象 1次)破裂・破損 2次)漏えい③	事故発生原因 主)設計不良 副)誤操作など
施設名称 MOCVD 装置に付随する 排ガス処理装置	機器 排ガス処理装置の 除害筒	材質 SUS316L	概略の寸法 φ560×1,850mm
ガスの種類および名称 可燃性ガス(水素) 特殊高圧ガス(ホスフィン)	高圧ガス製造能力 5,408.63 m ³ /日	常用圧力 0.0035MPa	常用温度 35 °C
被害状況(人的被害、物的被害) 人的被害:なし 物的被害:排ガス処理装置の除害筒破損			
<p>事故の概要</p> <p>光半導体製造工場の MOCVD(有機金属気相成長法)装置に付属する排ガス処理装置の除害筒が破損し、除害反応の生成物である水素(H₂)とリン化合物(ホスフィン(PH₃))の可能性もあり)が外部に漏えいした。</p> <p>MOCVD 装置本体(反応炉)で発生した混合ガス中の有害物質は、排ガス処理装置(図 1)の除害筒内の除害剤と反応させて除去し、屋外へ排出している。この除害筒は通常複数(2 体)併用しながら運転しているが、除害剤の交換時には切替え作業を実施し、除害筒単独(1 体)で運転している。</p> <p>事故は、除害筒の切替え作業実施の際に生じた。ガスラインの縁切り作業は完了したが、本来、縁切り直後に実施すべき窒素(N₂)パーズラインへの切り替え作業が未実施であった。縁切り状態となった除害筒内では、ホスフィンと除害剤の反応はすぐに終了するが、生成される銅とリンの水素化物が分解し、水素を放出する反応が継続する。除害筒内の圧力が水素の放出に伴い上昇し、除害筒が破損して水素の漏えいが起きた。</p> <p>以下、事故の概要を時系列で記す。</p> <p>1月10日</p> <p>11:10 頃 排ガス処理装置の除害剤交換のため、除害筒を複数から単独に切り替えた。</p> <p>12:35 頃 排ガス処理装置からの大きな音と部屋の天井に黒い煙を確認した。他の入室者に声をかけながら避難を開始したところ、警報が作動した。</p> <p>12:40 頃 事業所の保安へ通報した。</p> <p>12:45 頃 事故発生建物内にいた従業員 17 名全員の避難が完了した。</p> <p>12:55 頃 隣接建物内にいた従業員の避難が完了した。</p> <p>13:01 頃 保安が 119 番通報した。</p> <p>13:10 頃 公設消防車 1 台目が到着した。</p> <p>13:20 頃 避難者 348 名が事業所内 2 次避難場所へ避難した。</p> <p>14:05 頃 警察が埠頭入口にて埠頭方面への通行を封鎖した。</p>			

14:20 頃	公設消防から警察に対し「危険性なし」との連絡で、埠頭入口の封鎖を解除した。
15:05 頃	公設消防が事故発生建物内入口から更衣室までポータブル型の検知器で、毒性ガス検知活動を実施し、指示値が 0ppb であることを確認した。
18:19 頃	公設消防および事業所従業員 1 名が 5 回目の事故発生建物内毒性ガス検知活動を実施し、事故発生現場である 2 号室にも進入し、排ガス処理装置の状態を確認した。 除害筒の排気風速確保のため、排ガス処理装置の扉をガムテープで閉鎖した。
18:56 頃	警戒監視を指示し公設消防が引揚げた。
22:45 頃	事故発生建物内の毒性ガス濃度をガス検知器により測定し、除害筒表面温度を接触温度計により測定した。 排ガス処理装置とその周辺に異常がないことを確認した。 ガムテープは温度測定のために除去した。 以降 2～3 時間毎に同様の測定を行うことで監視を継続した。
1 月 13 日	
16:15 頃	破損した除害筒の撤去が完了した。 以降、ガス濃度測定を 12 時間毎に緩和した。 温度測定は終了した。
1 月 17 日	
16:00 頃	公設消防の立会のもとに、事故発生建物の安全を確認した。

事故発生原因の詳細

- 事故で破損した除害筒では、ホスフィンの除害反応はすぐに終るが、その過程で銅とリンの水素化合物(固体)が生成しそれが分解して水素を放出する反応が 1～2 時間継続する。この水素放出により圧力が上昇し、除害筒の破裂に至った。また、MOCVD 装置の反応室でホスフィンが分解して生成する気体のリンが除害筒の上流側で冷却して、固体になり、除害筒内部に存在する。これが空気と反応して生成するリン化合物(ホスフィンの可能性あり)も、外部へ漏えいした。
除害筒に過度の圧力上昇を防止する安全装置が設置されていないことが漏えいの原因である。事業所に設置されている他の排ガス処理装置に、安全装置(緊急開放弁)が設置されていた。したがって、事業所は安全装置についての認識が不十分であった。
- 除害筒は除害能力を失うたびに内部の除害剤を詰め替え、繰返し使用している。除害筒 1 体のみでも十分な除害処理能力を有するので、通常は古い除害筒を前段に、除害剤を詰め替えた新しい除害筒を後段にして運転する「シリーズモード」で使用している。破損した除害筒は、事故の発生時点で除害装置のパーズモードが作動していなかった(窒素供給バルブ及び除害筒の排気側バルブが閉じられ、発生したガスの逃げ場のない状態になっていた)ことが、事後の調査で判明した。この原因を以下に記す。
 - (1) 排ガス処理装置を単独運転に切り替える場合は、非稼働側の除害筒を封じ込め状態とさせないように、切替え設定、シリーズモード→ソロモード→パーズモードを「一連の作業」として行わなければならない。しかし、作業標準書(チェックシート)では N₂ パージを実施することになっていたが、N₂ パージまで移行する時間を明確にしていなかった。

(2) 今回の切り替え作業において、作業員は作業の各段階を実施したことを記録するチェックシートを使用していなかった。また、作業員はソロモードに切り替えた後、その場を離れ別の作業に従事し、パージモードをオンにする操作、実際にパージモードになっていることの確認およびパージ用N₂の流量確認を実施しなかった。

事業所側で講じた対策(再発防止対策)

【ハード面】

1. 安全対策を追加した構成の排ガス処理装置を新たに導入

- (1) 除害設備は2体の除害筒を備えているが、常に単独(もう1体は予備用)で使用し、除害筒の交換時には運転を停止させるタイプに変更する。
- (2) 除害設備には、使用中である除害筒内の除害剤が失活しても後段に緊急用除害筒が設けられており、そこで無害化して大気放出できる仕様とした。
- (3) 除害筒内部に多点式の温度センサーを設置し、ガス除害時の反応熱を計測して監視ができる仕様とする。また、反応位置が除害筒の下部付近に達した場合、もう一方の除害筒への切り替えを実施する仕様とする。
- (4) 除害筒の圧力を圧力センサーで監視し、圧力が上昇した場合にはバイパスバルブが開き、圧力上昇を防ぐ仕様とした。また、バイパスされたガスは緊急用の除害筒により除害されるので、有害ガスは外部に漏えいしない。
- (5) 使用中(有害ガスを処理中)の除害筒と、使用済みで交換を待っている除害筒の出口配管は同一配管に接続されているが、使用済み側の除害筒をN₂パージする場合でも、出口側バルブは操作せずに常時開放とすることで、配管と除害筒内が閉止状態になることを防止する。
- (6) 出口側バルブの常時開放を確実にするため、出口側バルブの固定を実施した(図2)。

【ソフト面】

1. 作業指示書、作業標準書(チェックリスト)の変更

- (1) ソロ運転からパージモードへの切り替えを「一連の作業」とすることを明示する。
- (2) 複数の作業員によりダブルチェックを行う。
- (3) 作業時刻、圧力、温度を記録させることにより、作業忘れ、記録忘れを抑止する。

2. 除害筒の交換を行う際は、機器の使用停止後、12時間N₂パージ(装置上流からの)を実施した後、行うことに要領を変更

【被害の拡大防止対策】

1. 今回の事故では、職員全員が建物外に避難したので、装置の状況と装置の概要を警察と消防に情報提供ができなかった。また、クリーンルームは通常陽圧であるが、使用しているガスが漏えいした場合、警報器と連動して自動で空気の供給を遮断する設定(自動モード)となっており、室外への漏えいは防止できる構造である。しかし、事故時は手元設定(手動モード)に切り換えられており、自動で空気遮断に切り換わらなかった。これらの反省を踏まえ、次の見直しを実施する。

- (1) ガス供給弁の遮断、緊急排気装置の稼働など被害の拡大防止措置が正しく機能していることを確認するため、建屋外部からのモニタリングができるように遠隔監視カメラを設置、また室外からもモニターが確認できるようにした。
- (2) 事故建物と隣接建物の連絡通路に、有害ガスおよび水素ガスを検出するセンサーを取り付け、クリーンルーム内部および連絡通路の警報器が同時に発報した場合には、屋外にも避難を促すサイレンを発する外部スピーカーを設置した。

<ul style="list-style-type: none"> (3) 状況説明に必要な建屋の図面、設備配置図、設備仕様書などの資料を事故時でも直ぐに取り出せる場所に保管する。 (4) ガスの漏えいを想定した対応訓練を定期的実施する。 (5) 室外漏えい対策として、手元設定(手動モード)であっても警報器と連動して空調が停止するように、電気回路の変更を実施する。 (6) 日常点検での点検項目に、「遠方」設定になっていることを追加する。 (7) 機械室の空調操作盤に、常時「遠方」であることを表示する。
<p>教訓(事故調査解析委員会作成)</p> <ul style="list-style-type: none"> (1) ガスが閉止状態となるガス設備には、適切な安全装置を設ける。 (2) 半導体製造工場では可燃性ガス、毒性ガスおよび特殊高圧ガスを使用することが多く、その特性を十分に理解しておく。 (3) 操作時のリスクアセスメントを行い、事前にハザードを抽出し、手順に反映しておく。 (4) 作業員には装置の操作に関する理解と、そのための十分な教育が必要である。 (5) 多量の可燃性ガス、毒性ガスまたは特殊高圧ガスを保有する事業所は、事業所内にあるガスについての情報を消防に事前に周知しておく必要がある。また、事故発生時に警察と消防に対して情報提供が的確にできる体制を構築し、事故の発生を想定した対応訓練が必要である。
<p>事業所の事故調査委員会</p> <p>—</p>
<p>備考</p> <p>—</p>
<p>キーワード</p> <p>特殊高圧ガス、ホスフィン、水素、安全装置、除害設備、排ガス処理、外部への情報提供</p>

関係図面(特記事項以外は事業所提供)

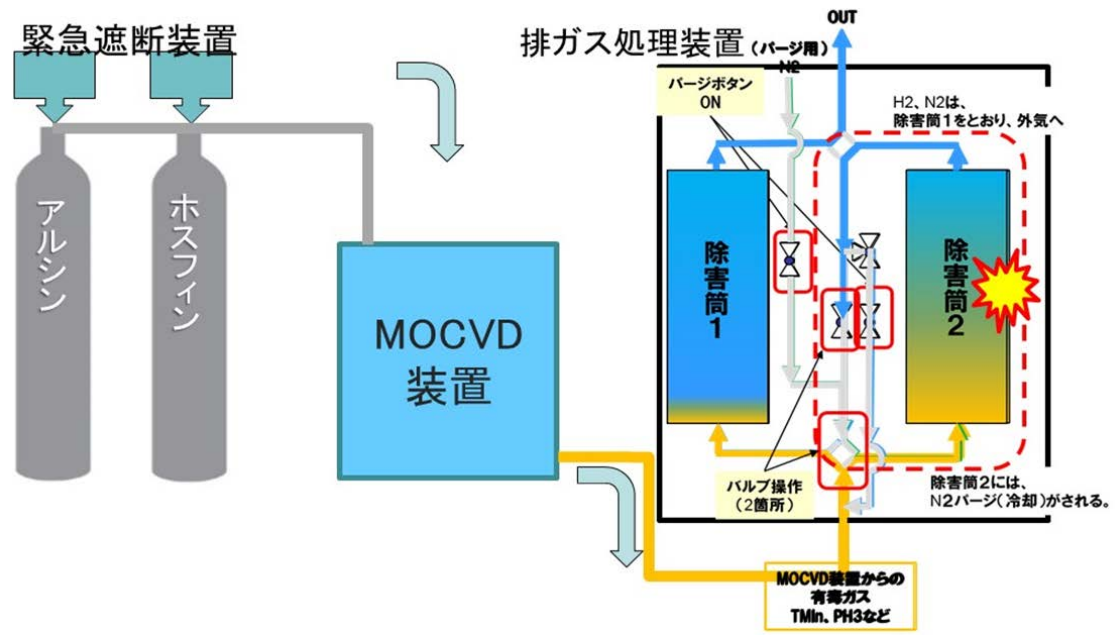


図1 MOCVD 装置と排ガス処理装置



図2 常時開放バルブの固定状況