

SEMI S25-0213

SAFETY GUIDELINE FOR HYDROGEN PEROXIDE STORAGE AND HANDLING SYSTEMS

過酸化水素の貯蔵および取り扱いのための安全ガイドライン

Notice: This translation is a REFERENCE COPY ONLY. If differences should exist between the English version and a translation in any other language, the English version is the official and authoritative version.

免責事項: この SEMI スタンドアードは、投票により作成された英語版が正式なものであり、日本語版は日本の利用者各位の便宜のために作成したものです。万が一英語と日本語とに差異がある場合には英語版記載内容が優先されます。

SEMI スタンドアード日本語翻訳版をご利用にあたっての注釈を本文の末尾に記載しております(「すべきである」「しなければならない」について等)。

本スタンドアードは、global Environmental Health & Safety Technical Committee で技術的に承認されている。現版は 2012 年 12 月 20 日、global Audits and Reviews Subcommittee にて発行が承認された。2013 年 2 月に www.semiviews.org および www.semi.org で入手可能となる。初版は 2006 年 6 月発行。

注意: 「注」の表題のついた段落は、本文書の公式な一部ではなく、また本ガイドラインの内容の変更や書き換えを意図したものではない。

1 目的

1.1 本安全ガイドラインは、半導体業界とフラットパネルディスプレイ (FPD) 業界において過酸化水素の貯蔵および取り扱いのための装置やシステムに適用する最低限の安全衛生基準を示すものである。

2 範囲

2.1 本安全ガイドラインは、半導体業界と FPD 業界で一般に用いられる過酸化水素 (H_2O_2) の濃度 (すなわち 40% w/w 未満の濃度) を対象とする。

注 1: この指針は、濃度がこれより高い過酸化水素にも適用されるが、44%を超える濃度には特定の危険源が伴う。こうした危険源については、§ 7.4 に概要のみを示す。

2.2 本安全ガイドラインでは、主として半導体およびフラットパネルディスプレイ関連施設内における過酸化水素の貯蔵、取り扱い、輸送、分配を扱う。

注 2: 本安全ガイドラインは半導体製造装置内における過酸化水素の分配は対象としていないが、§ 7 に示す「一般原則」は半導体製造装置の設計者にも役に立つ可能性がある。

2.3 本安全ガイドラインは、以下の内容が記載されている:

- 目的 (§ 1)
- 範囲 (§ 2)
- 制限 (§ 3)
- 参照スタンドアードおよび文書 (§ 4)
- 用語 (§ 5)
- 安全に対する考え方 (§ 6)
- 一般原則 (§ 7)
- 教育およびトレーニング (§ 8)
- 緊急時の対応 (§ 9)
- 材料、コンポーネント、構造 (§ 10)
- 貯蔵 (§ 11)
- 運用 (§ 12)

- 分配システムとモジュール/補助装置 (§ 13)

注意: このスタンダードおよび安全ガイドラインはその使用に関連した全ての安全問題を取り扱うことを意図していない。この文書の使用者は、その責任において、適切な安全および健康上実施すべき事柄を確立し、また使用前に法規制やその他の制限への適用性を判断するものである。

3 制限

3.1 本文書は、いかなる関係者にも要求事項を与えることは意図していない。

3.2 本安全ガイドラインは、過酸化水素の輸送に関わる事項を対象とするものではない。

注 3: これらの事項は、一般に、様々な国内および国際的な様々な輸送に関する法規によって十分に網羅されている。

3.3 本安全ガイドラインは、過酸化水素を利用する処理方法(例えば、化学的機械研磨用スラリーの成分として過酸化水素を利用する場合)を直接対象としていない。これらは各社の仕様によることが多い。

注 4: エンドユーザは、本安全ガイドラインの一般原則を利用して、それぞれの特定の処理方法についてリスクアセスメントを行うことができる。

4 参照スタンダード

4.1 SEMI Standards and Safety Guidelines

SEMI S2 — Environmental, Health and Safety Guideline for Semiconductor Manufacturing Equipment

SEMI S10 — Safety Guideline for Risk Assessment and Risk Evaluation Process

4.2 CEFIC Guidelines

CEFIC Guidelines for Bulk Storage of H_2O_2 ¹

注意: 別途指示のない場合、引用されたすべての文書は最新の出版バージョンである。

5 用語

5.1 略語および頭字語

- 5.1.1 *ECTFE* — エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (Ethylene-Chlorotrifluoroethylene Copolymer)
- 5.1.2 *ETFE* — エチレン-テトラフルオロエチレン (Ethylene Tetrafluoroethylene)
- 5.1.3 *FEP* — フッ素化エチレンプロピレン (fluorinated ethylene propylene)
- 5.1.4 *HDPE* — 高密度ポリエチレン (High Density PolyEthylene)
- 5.1.5 *ISO* — 国際標準化機構 (International Organization for Standardization)
- 5.1.6 *PE* — ポリエチレン (polyethylene)
- 5.1.7 *PFA* — パーフルオロアルコキシ (Perfluoroalkoxy)
- 5.1.8 *PP* — ポリプロピレン (polypropylene)
- 5.1.9 *ppb* — 10 億分の 1 (parts per billion)
- 5.1.10 *ppt* — 1 兆分の 1 (parts per trillion)
- 5.1.11 *PTFE* — ポリテトラフルオロエチレン (PolyTetraFluoroEthylene)
- 5.1.12 *PVDF* — ポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene Fluoride)
- 5.1.13 *SOP* — 標準作業手順 (Standard Operating Procedure)
- 5.1.14 *SS* — ステンレス鋼 (Stainless Steel)
- 5.1.15 *VLSI* — 超大規模集積回路 (Very Large Scale Integration: 数十万個のトランジスタを内蔵したマイクロチップ)
- 5.1.16 *w/w* — 過酸化水素の濃度を示す重量濃度

5.2 定義

¹ European Chemical Industry Council, Avenue E. van Nieuwenhuysse 4 - 1160 Brussels, Belgium; email: deh@cefic.be; <http://www.cefic.org>

5.2.1 コロイド(colloid) — 分散相と連続相からなる物質。分散相が分子より大きな粒子で構成されている点が溶液と異なる。各相は気体、液体、固体であり得るが、気体内気体コロイドはどちらも集積状態を維持できないため、形成されることはない。

5.2.2 発熱反応(exothermic reaction) — 熱を放出する化学反応。

5.2.3 ISO 容器(ISO container) — 通常容量が 5,000 リットル以上で直接輸送用として利用できる化学物質貯蔵用の容器で、国際標準化機構の基準に則って設計されたもの。

5.2.4 光化学分解(photochemical decomposition) — 物質が光によって他の物質に分解される化学反応。

5.2.5 安定剤(stabilizers) — 物質の処理中あるいは利用可能な期間中、その物理特性や化学特性を維持するときに使用する化学物質。

5.2.6 標準作業手順(Standard Operating Procedure (SOP)) — 指定された操作を、あるいは、与えられた状況で実施する際に従うべき確立された手順。

5.2.7 自然発火(spontaneous combustion) — 物質内部の発熱性の化学反応によって、外部の発火源に曝されることなく物質が発火すること。

6 安全に対する考え方

6.1 同定された危険源(ハザード)を解消するための優先順位は次のようにすべきである。

6.1.1 危険源を除去する設計(Design to Eliminate Hazards) — 危険源によって受け入れ不可能なリスクが発生する場合や、危険源を除去することが所期の機能の実現と相反しない場合、設計者は初期のコンセプト段階から危険源を除去するような設計を行うべきである。

注 5: 設置、試験、運用開始、コミッショニング、メンテナンス、修理サービス、運用停止においても、設計者はリスクの低減を図る努力を続けることを推奨する。

6.1.2 安全デバイスの組み込み(Incorporate Safety Devices) — 設計内の危険源が受け入れ不可能なリスクをもたらす場合は、固定式あるいは自動式の機能を設計に組み込むことによって、そのリスクを受け入れ可能なレベルにまで低減すべきである。一般にこれをエンジニアリングコントロールという。安全デバイスについては適宜、定期的な機能点検を実施するよう規定することを推奨する。

6.1.3 安全デバイスは清浄度に関わる要求事項を満たすべきであるが、それが不可能な場合は、他の保護方法を選択すべきである。

6.1.4 警告デバイスの設置(Provide Warning Devices) — 設計や安全デバイスでは、同定された危険源を効果的に排除できないか、関連するリスクを十分に低減できない場合は、リスクが大きくなったことを検出し、これを要員に警告する手段を用いるべきである。

6.1.5 危険源警告ラベルの添付(Provide Hazard Warning Labels) — 設計上の選択では危険源が除去できない場合や、安全デバイスや警告デバイスによって関連リスクが適切に低減できない場合は、それらの危険を特定し警告するために危険源警告ラベルを添付すべきである。

6.1.6 管理手順とトレーニングの策定(Develop Administrative Procedures and Training) — 設計上の選択では危険源が除去できない場合や、安全デバイスや警告デバイスあるいは危険警告ラベルによって適切に制御できない場合は、手順やトレーニングを利用すべきである。そのような手順やトレーニングは、受け入れ可能なレベルまでリスクを低減できるものとすべきである。手順には、保護具の利用が含まれる場合がある。

6.1.7 これらの方法を組み合わせて利用しなければならない場合がある。

注 6: 安全指針は SEMI S2 に沿ったものであり、リスクアセスメントは SEMI S10 に基づいている。

7 一般原則

7.1 過酸化水素に関連する危険源

7.1.1 分解(蒸気を発生し、過剰な圧力を生成する可能性がある)

過酸化水素は、次のように水と酸素に分解する。



分解は、§ 7.1.3 および § 7.1.4 に示すように様々な条件下で発生しうる。

7.1.2 半導体グレードの過酸化水素はあらゆる湿式処理薬品の中で金属イオン濃度に関して最も厳しい仕様を満たさなければならないため、マイクロエレクトロニクス製造に用いられる過酸化水素の大半は不安定である(すなわち、化学安定剤は添加されていない)。ここでいう製品の安定性とは、その純度によるものである。分解作用の触媒となる不純物がなければ、製品を安定した状態で輸送・貯蔵できる。しかし、不安定な過酸化物は汚染されやすく、従ってマイクロエレクトロニクス製造を除き、通常工業用には用いられない。

7.1.3 均質分解(Homogeneous Decomposition)

7.1.3.1 過酸化水素が水と酸素に分解する速度は通常極めて遅い。しかし、鉄、銅、クロム、バナジウム、タングステン、モリブデン、銀といった金属や白金族の金属の塩によって過酸化水素が汚染されると、水と酸素に急速に分解する。このような分解速度の上昇を均質分解と呼ぶ。急速な分解は、汚染レベルが比較的低い状態でも発生することがある。このような分解は、金属イオンが連続的に酸化して減少する触媒反応である。このため、少量の触媒でも大量の過酸化水素が分解するのである。さらに、汚染された過酸化水素の分解速度は pH によっても大きく左右される。pH 値の増加は分解速度の上昇につながる。

7.1.4 不均質分解(Heterogeneous Decomposition)

7.1.4.1 過酸化水素は、不溶性の固体と接触しても分解することがある。これを不均質分解と呼ぶ。室温の場合でも、表面に接触する過酸化水素はある程度分解するが、その速度は、表面の性質や条件によって大きく変化する。例えば、銀の表面上では、ポリエチレンなどの表面上に比べて、100 倍以上の速さで分解する。過酸化水素の分解を引き起こす固体には、重金属や貴金属、またその水酸化物や酸化物がある。

7.1.4.2 不均質分解の触媒作用は、比表面積がコロイドや粉末金属などのように大きい場合に活発化する。また、「化学反応を起こさない」とされる構造材であっても、その表面の品質が十分ではなく、適切な処理が行われていないと、分解を早める可能性がある。例えば、安定した過酸化水素はステンレス鋼タンクに貯蔵できるが、その金属にあらかじめ酸洗いやパッシベーションなどの特殊加工を行うべきである。

7.1.5 pH の影響(Effect of pH)

7.1.5.1 過酸化水素は本来、弱酸性である。アルカリ溶液内では、pH が大きくなるため分解速度が上昇する。

7.1.6 光の影響(Effect of Light)

7.1.6.1 光は過酸化水素の光化学分解を生じさせることがある。過酸化水素水は、広範な連続スペクトルで光を吸収する。光、特にフィルタ処理されていない直射日光や UV 照射に過酸化水素水を長時間曝すべきではない。

7.1.7 熱の影響(Effect of Heat)

7.1.7.1 過酸化水素の分解は発熱性である。分解に伴う自己発熱のほかに、外部の熱源による温度上昇の影響も考慮すべきである。純粋に物理化学的な理由から、溶液中の分解速度(均質分解)は、温度が 10℃上昇するごとに 2~3 倍早まり、表面分解速度(不均質分解)は、10℃ごとに 1~2 倍早まる。表面の分解によって汚染が進むことによっても、状況はさらに悪化する。

7.1.8 分解の影響(Effects of Decomposition)

7.1.8.1 圧力上昇(Pressure Build-Up)

7.1.8.1.1 過酸化水素は、低濃度の場合も、徐々にではあるが水と酸素に絶えず分解する。過酸化水素を適切な材質の中に貯蔵し、汚染物質から保護していれば、この分解速度は非常に遅くなる。

7.1.8.1.2 酸素の圧力を除去しなければ、極めて強い高圧が発生することがある(31%の過酸化水素が完全に分解した場合、もとの体積のおよそ 100 倍の蒸気と酸素が発生する)。このため、過酸化水素用の配管を設計するときは、圧力上昇によるパイプ破損(例えば 2 つのバルブの間に過酸化水素が閉じ込められた場合など)が生じないようにすべきである。ボールバルブやプラグバルブの場合は、ボールやシーリングの内側に過酸化水素が閉じ込められないようにガス放出用の孔を設ける必要がある。

7.1.8.1.3 過酸化水素を濾過するときも、特に注意することを推奨する(§ 13 を参照)。フィルタの濾過膜に溜まった粒子状物質(不均質分解の触媒)によって過酸化水素の分解が促進される場合があるため、フィルタハウジングにも適切な圧力開放を設けるべきである。ろ過にまだ支障がなくても、フィルタから連続的に気泡が生じていることが認められた場合は、フィルタエレメントを予防的に交換することを推奨する。

7.1.8.2 放熱と自己発熱(Heat Release and Self-Heating)

7.1.8.2.1 過酸化水素の分解は熱を伴い、温度の上昇とともに分解速度も高くなる。分解熱が発生する速度と少なくとも同じ速さで熱が除去されなければ(熱が自然に周囲に放散するか、冷却処置によって)、温度は上昇し、分解速度も上昇する。その結果、分解が自然に加速して、極度に汚染されている溶液の場合(例えば、内側に被膜処理した金属貯蔵タンクや輸送タンクの膜に大きな不具合がある場合など)、急速な分解、すなわち「ふきこぼれ」が発生する可能性もある。

7.1.9 有機物質の自然発火 (Spontaneous Combustion of Organic Substances)

7.1.9.1 過酸化水素は、布地、紙、木などの様々な異なる有機物質に接触した場合、自然発火を引き起こすことがある。

7.1.10 封じ込めの不備(火災、環境、衛生に関わる危険源を発生させる可能性) (Loss of Containment (leading to possible fire, environmental and health hazards))

7.1.10.1 過酸化水素の取り扱いにあたっては、荷下ろしや輸送の際に流出しないよう注意すべきである。流出した場合は、水で希釈して完全に洗浄し、使用後の洗浄用具はすべて十分に水洗いすべきである。

7.1.10.2 過酸化水素は、元の容器で保管すべきである。取り扱いや輸送にあたっては、化学反応を起こさない物質を材料とする承認された専用装置を使用すべきである(§ 10 を参照)。いったん貯蔵容器から出した過酸化水素は、すでに汚染されていて容器全体の過酸化水素の分解を招く恐れがあるため戻すべきではない。システム内に金属汚染(例えば、循環する溶液と金属部品が接触する場合)がない限り、過酸化水素を特にそのために設計されたループシステム内で再循環させることは許容できる。

7.1.11 過酸化水素を熱源の近くに置かないようにすべきである。大部分の化学反応の場合と同様、分解速度は温度とともに上昇するためである。

7.1.12 過酸化水素が貯蔵および取り扱いの際に汚染されないようにし、化学反応を起こす表面と接触しないようにすべきである。マイクロエレクトロニクス製造においては厳しい汚染防止対策が義務付けられているが、過酸化水素に関しては安全上、細心の注意を払って清浄度を保つことも絶対必要である。

7.2 アクセスコントロール (Access Control)

7.2.1 過酸化水素の取扱いは、その危険源と必要な安全上の注意事項を熟知した、訓練を受けた要員のみに限定すべきである。このため、過酸化水素の設置場所へのアクセスを制限することが重要である。

7.3 警報システム (Alarm Systems)

7.3.1 大量の過酸化水素を貯蔵する場合、レベル指示計や温度指示計による警報などの機能を装備すべきである。標準的なセットアップでは、温度レベルと温度変化の速度について警報設定を行う。警報スイッチや温度計は、過酸化水素用として適切なものを用いるべきである(§ 13 を参照)。

7.3.2 貯蔵タンクには、希釈用の接続のほか、オプションとして攪拌装置も装備することができる。分解が発生した場合、清浄水を用いて過酸化水素を極めて低レベルの濃度に希釈することによって危険源が拡大しないようにすることが最善の方法である。ただし、不安定な状態の過酸化水素を希釈する緊急事態では、金属や有機物の含有が少量の脱イオン水の使用を推奨する。水質が悪いと、汚染が進み、さらに製品の分解を加速する恐れがあるためである。

7.4 本安全ガイドラインの対象とならない状況 (Scenarios not Addressed in this Safety Guideline)

7.4.1 爆発特性 (Explosive Characteristics)

7.4.1.1 過酸化水素水は 70% w/w 未満であれば、本来爆発性はない。マイクロエレクトロニクス製造で用いられる過酸化水素水の濃度は通常 30~35% w/w であるため、本ガイドラインでは、この問題について詳しい情報を提供しない。

7.4.1.2 ただし、特定の条件下、特に過酸化水素の濃度が 44% w/w を超え、有機化合物と混合し、単一相のエマルジョンまたは懸濁を形成する場合は、爆発が起きることがある。爆発が生じるかどうかを決定する最も重要な要因には、次のようなものがある。

- 過酸化水素、水、含有有機物等の濃度
- 有機物の性質
- 発生源の有無
- 混合液の温度

7.4.1.3 過酸化水素の使用の当初の濃度が 44%未満であっても、その後濃度が上昇する可能性がある場合（例えば、水が蒸発する場合）は、危険源が存在することになる。さらに、過酸化水素はある種の有機化合物と反応して有機過酸化物を生成するが、これが本来爆発性を有する場合がある。過酸化水素が強力な還元剤や酸化剤などの化学反応を引き起こす有機物質と接触した場合も、爆発する恐れがある。

7.4.1.4 過酸化水素の分解は、その上方の大気を酸素富化状態にすることもあり、ある種の条件下（可燃性液体や可燃性気体が存在する場合）では、火災や蒸気爆発のリスクさえ高める可能性がある。

7.4.2 外部火災 (External Fire)

7.4.2.1 過酸化水素には可燃性はないため、この状況は本ガイドラインの対象とはならない。ただし、過酸化水素の分解によって発生する酸素が可燃性物質の燃焼を加速する可能性があることには留意すべきである。また、過酸化水素の容器が外部火災に曝されて加熱された結果、分解が加速する可能性もある。

8 教育およびトレーニング

8.1 過酸化水素を取り扱う全作業員に、関連する危険源やリスクについての情報を提供すべきである。次のような目や皮膚との接触、吸引、嚥下によって次のような問題が生じる可能性がある。

- 皮膚との接触: 重度の炎症を引き起こすほか、火傷となる場合もある。
- 目との接触: 火傷のほか、眼球に回復不能な損傷をもたらす場合がある。
- 吸引: 咽や肺の組織を傷める恐れがある。
- 嚥下: 咽と消化器系の両方に重大な損傷を与える恐れがある。

8.2 濃度 40% w/w 未満の過酸化水素に接触し、§ 8.1 に示す状況が生じた場合、次のような緊急措置をとることを推奨する。

- 皮膚との接触: 罹災者を医療担当者のもとに移送するまでに、流水で対象部位を洗い流す。汚染された衣服は、シャワー開始後できるだけ速やかに脱がせるべきだが、まだ汚染されていない体の部位に薬液が移らないように注意すること。
- 目との接触: 医療担当者のもとに移送するまでに、水で対象部位を洗い流す。
- 吸引: 対象者を現場から新鮮な空気のあるエリアに移動させ、直ちに医療措置を求める。
- 嚥下: 対象者に飲料水を与え、直ちに医療措置を求める。

注 7: 詳しい応急措置については、「物質安全データシート」に記載されている。

8.3 過酸化水素を取り扱う際は、「物質安全データシート」を参照できるようにすべきである。また、過酸化水素の取り扱いに関わる全タスクについて、リスクアセスメントや法規によって義務付けられているアセスメントを利用できるようにすべきである。

8.3.1 リスクアセスメントや法的に義務付けられたアセスメントで指定されているすべての安全装置を適切に維持し、過酸化水素を取り扱う際には規定どおりに利用すべきである。

8.3.2 過酸化水素を取り扱う際は、作業エリアに安全放水シャワーと洗眼用具を用意すべきである。

8.3.3 過酸化水素を取り扱う作業員には、以下の事実を認識させるべきである。

8.3.3.1 過酸化水素が分解するときは、熱が発生し、酸素ガスが生成される。これは、可燃物の燃焼を強力に促進するものとなる。

8.3.3.2 流出した過酸化水素を拭き取る際に使用するモップのような可燃物上で過酸化水素が乾燥すると、発火の恐れがある。流出した過酸化水素を拭き取るために使用した可燃物はすべて、水で洗浄した後に安全に廃棄すべきである。

8.3.3.3 過酸化水素を木製の棚に貯蔵してはならない。流出した場合、化学反応によって発火する恐れがあるためである。

8.3.3.4 過酸化水素は、様々な物質と化学反応を起こす。

注 8: § 10 に推奨構造材を示す。薬品メーカーの場合は、これより厳しい要件が求められることがある。

8.3.3.5 過酸化水素のすべての容器には、分解生成物による圧力の上昇を防ぐため排気キャップを装備すべきである。