KOSHA GUIDE H - 171 - 2023

> 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 취급 전자산업 근로자의 보건관리지침

> > 2023. 8.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침은 산업안전보건기준에 관한 규칙 등 산업안전보건법령의 요구사항을 이행하는데 참고하거나 사업장 안전·보건 수준향상에 필요한 기술적 권고 지침임

안전보건기술지침의 개요

○ 작성자 : 부산가톨릭대학교 문찬석

○ 개정자 : 연세대학교 김치년

- 제·개정 경과
 - 2015년 11월 산업위생분야 산업안전·보건표준제정위원회 심의(제정)
 - 2023년 7월 산업위생분야 표준제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)
- 관련규격 및 자료
 - 안전보건공단. 반도체산업 근로자를 위한 건강관리 길잡이, 2012
 - 고용노동부, 물질안전보건자료(MSDS) 수산화테트라메틸암모늄(TMAH), 2013
 - 안전보건공단. 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)에 의한 건강장해예방 자료, 2013
 - 안전보건공단. 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 사망사고 발생 경고, 2012
 - 안전보건공단. 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 누출관련 사고사례 및 기술자료 배포, 2021
 - 안전보건공단. 급성중독사고 예방을 위한 유해위험평가 및 알림방법 개발, 2021
 - 안전보건공단, 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 취급 가이드북, 2021
- 관련법규·규칙·고시 등
 - 산업안전보건법 제110조(물질안전보건자료의 작성 및 제출), 제111조(물질안전보건자료의 제공), 제114조(물질안전보건자료의 게시 및 교육), 제175조(과태료)
 - 산업안전보건기준에 관한 규칙 제451조(보호복 등의 비치)
 - 산업안전보건법 시행규칙 제156조(물질안전보건자료의 작성방법 및 기재사항), 제 160조(물질안전보건자료의 제공 방법), 제167조(물질안전보건자료를 게시하거나 갖추어 두는 방법), 제168조(물질안전보건자료대상물질의 관리 요령 게시), 제169조(물질안전보건자료대상물질의 관리 요령 게시), 제169조(물질안전보건자료대상물질의 관리 요령 게시), 제169조(물질안전보건자료에 관한 교육의 시기·내용·방법 등)
 - 고용노동부 고시 제2020-48호 제5조(화학물질)
 - 국립환경과학원 고시 제2022-80호 제3조(유독물질의 지정)
- 안전보건기술지침의 적용 및 문의
 - 이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지(www.kosha.or.kr)의 안전보건기술지침 소관 분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.
 - 동 지침 내에서 인용된 관련규격 및 자료, 법규 등에 관하여 최근 개정본이 있을 경우에는 해당 개정본의 내용을 참고하시기 바랍니다.

공표일자: 2023년 8월 24일

제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

<u>목 차</u>

1. 목적1
2. 적용범위1
3. 용어의 정의1
4. 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)의 특성2
4.1 동의어2
4.2 물리 화학적 특성2
5. TMAH의 급성중독 과정 및 유해성·위험성2
6. TMAH 노출 관련 공정4
6.1 TMAH 관련 산업 ···································
6.2 정비보수 등 비정형작업5
7. TMAH 취급 시 조치사항5
7.1 작업환경관리 및 개인보호구 착용5
7.2 예방조치7
7.3 TMAH의 유해성에 대한 정보 제공 및 교육 실시7
7.4 작업 시 체크리스트 점검8
8. 사고 응급조치8
8.1 눈에 들어갔을 때8
8.2 피부에 접촉했을 때9
8.3 흡입했을 때9
8.4 먹었을 때9
<부 록>
1. TMAH 사용 목적10
2. TMAH 작업 시 체크리스트11
3. 직업병 발생 사례16
4. 급성 중독 사고 발생원인17

수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 취급 전자산업 근로자의 보건관리지침

1. 목적

이 지침은 산업안전보건기준에 관한 규칙(이하 "안전보건규칙"이라 한다)에서 근로자 건강장해예방을 위하여 규정하고 있는 수산화테트라메틸암모늄(Tetramethylammonium hydroxide, 이하 TMAH) 취급 전자산업 근로자의 보건관리에 관한 사항을 정함을 목적 으로 한다.

2. 적용범위

이 지침은 전자산업 등에서 TMAH를 현상액(Developer), 세척제(Cleaner), PR박리액 (Stripper), 응집 방지용 계면활성제 등으로 사용하는 모든 사업장에 적용한다.

3. 용어의 정의

- (1) 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 다음과 같다.
- (가) "신경전달"이라 함은 인체의 신경세포에서 활동전위가 발생하여 신경섬유를 따라 전달되는 것을 말한다.
- (나) "급성중독"이라 함은 화학 물질이 짧은 기간 내에 생체에 작용하여 급격히 질병 상태에 빠지는 현상을 말한다.
- (다) "유해성"이라 함은 화학물질의 독성 등 인체에 영향을 미치는 화학물질의 고유한 성질을 말한다.
- (라) "위험성"이라 함은 근로자가 유해성이 있는 화학물질에 노출됨으로써 건강 장해가 발생할 가능성과 건강에 영향을 주는 정도의 조합을 말한다.

(2) 그 밖에 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 특별한 규정이 있는 경우를 제외하고는 산업안전보건법, 같은 법 시행령, 같은 법 시행규칙 및 산업 안전보건기준에 관한 규칙 및 관련고시에서 정하는 바에 따른다.

4. 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)의 특성

4.1 동의어

- (1) 테트라메틸아자늄수산화물(Tetramethylazanium hydroxide)
- (2) N,N,N-트라이메틸메탄아미늄수산화물 (N,N,N-Trimethyl methanaminium hydroxide)

4.2 물리 화학적 특성

<표 1> TMAH의 물리 화학적 특성

CAS No.	75-59-2	분자식	(CH ₃) ₄ NOH	
분자량	91.15	비중	1.13(20℃)	
녹는점	63℃	꿇는점	100℃	
증기압	0.00000116 mmH ₂ O(at 25℃)	인화점	6℃	
용해도(물)	높음(10% 이상)	냄새	암모니아 냄새	
모양	무색의 액체 또는 수화(水化)한 형태의 고체(비휘발성)			
	- 고온에서 분해되어 독성가스를 생성할 수 있음			
기타	기타 - 타는 동안 열분해 또는 연소에 의해 자극적이고 매우 유독			
	가스가 발생될 수 있음			

5. TMAH의 급성중독 과정 및 유해성 ·위험성



<그림 1> TMAH 독성 발현 과정

- (1) 강염기성 물질로 피부접촉 시 화학적 화상을 일으키며, 신경과 근육에 손상을 줄 수 있고, 노출 시 단기간에 호흡곤란을 일으키거나 사망에 이를 수도 있다.
- (2) TMAH는 피부 노출 후 신경전달물질 차단에 의한 질식으로 이어지는 특성을 가지고 있기 때문에 더욱이 위험정보의 인지가 중요하다.
- (3) TMA(Tetramethylammonium) 이온은 신경전달을 차단하여 신경마비를 일으킬 수 있다.
- (4) 강염기성의 TMAH 용액으로 인한 화학적 화상은 피부흡수를 용이하게 할 수 있다.
- (5) TMAH는 일반적으로 암모니아 냄새가 나지만, 희석된 TMAH(약 2.38% 이하)는 냄새가 거의 나지 않거나 약한 암모니아 냄새가 나고, 피부 노출 시 1~2도 화상 수준으로 취급자가 위험을 인지하지 못할 수 있다.
- (6) TMAH 농도별 급성독성(LD₅₀)(mg/kg Rat)*
- (가) 2.38% : LD₅₀ 210 mg/kg(경구, 쥐), LD₅₀ 210 mg/kg(경피, 쥐)
- (나) 20.0% : LD₅₀ 25 mg/kg(경구, 쥐), LD₅₀ 25 mg/kg(경피, 쥐)
- (다) 24.9% : LD₅₀ 20 mg/kg(경구, 쥐), LD₅₀ 20 mg/kg(경피, 쥐)
 - * (참고) 각 TMAH 농도별 제품 공급사에서 제공하는 MSDS를 기준으로 작성하였으며, TMAH 농도가 높을수록 급성독성(LD₅₀)(mg/kg Rat) 수치가 낮아지며 이는 적은 양으로도 독성을 유발할 수 있다는 것을 의미한다.
 - ※ LD₅₀(50% Lethal Dose, 반수치사용량)이란 실험동물 집단에 물질을 흡입시켰을 때 일정 시험기간 동안 실험동물 집단의 50%가 사망 반응을 나타내는 물질의 공기 또는 물에서의 농도이다.
 - ※ 급성 독성 물질 분류기준(위험물질)
 - (가) LD₅₀(경구, 쥐) ≤ 300 mg/kg(체중)

- (나) LD₅₀(경피, 토끼/쥐) ≤ 1,000 mg/kg(체중)
- (다) LC_{50} (쥐, 4시간 흡입) $\leq 2,500$ ppm(가스), 10 mg/L(증기), <math>1 mg/L(분진/미스트)

(7) TMAH 농도별 인체 영향

현재까지 보고된 TMAH에 의한 국내·외 사고사례를 분석한 결과, TMAH의 농도가 높을수록, 피부가 많이 노출될수록 화상·통증 등의 부상에서 사망으로 이어지는 것을 확인할 수 있다.

6. TMAH 노출 관련 공정

반도체는 「웨이퍼 제조」,「회로설계 및 마스크 제작」,「웨이퍼 가공」,「칩 조립」 공정을 거쳐 제조된다. TMAH는 웨이퍼 가공에서 포토공정의 현상작업과 칩조립의 후면연마공정(Back grind)에서 주로 사용된다.

6.1 TMAH 관련 산업

(1) 웨이퍼 제조

웨이퍼 제조 업종에서는 실리콘(Si)을 고순도로 정제하여 기둥 모양의 잉곳 (Ingot)을 만든 후, 얇게 잘라서 원판 모양의 웨이퍼를 생산하고, 생산된 웨이퍼의 단면을 고르게 하기 위하여 웨이퍼 경면연마(Polishing) 공정을 거치며, 이때 연마제(원액)의 구성성분으로 TMAH를 사용한다. 또한, 제품 개발및 분석 시에 소량의 반도체를 생산하기 위한 현상액에 TMAH를 포함하고 있으며, 극소량으로 사용한다.

(2) 반도체 제조

반도체 제조 업종에서는 반도체 웨이퍼에 감광 성질을 가지고 있는 포토레지스트(Photo Resist, 이하 PR)를 도포하여 굳힘(Bake)과정을 거친 후 설계된 회로패턴이 새겨진 유리판(Mask)를 올려 자외선(Ultra Violet, UV)을 조사하여 회로패턴을 형성하는 공정인 포토공정(Photolithography)에서 TMAH를 함유한 현상액을 사용한다.

(3) 디스플레이 제조

디스플레이 제조 업종에서는 반도체와 유사하게 포토공정의 현상액으로 사용하고 있으며, 동일공정에서 PR 도포와 노광(자외선 조사), 현상, 식각 과정을 거친 후 잔여 PR을 제거하는 PR 박리액(Stripper)으로도 사용한다.

6.2 정비보수 등 비정형 작업1)

설비 및 배관점검, 용액 보충, 폐액 회수, 부품 교체, 기타 PM(Preventive Maintenance) 또는 BM(Breakdown Maintenance)작업

7. TMAH 취급 시 조치사항

7.1 작업환경관리 및 개인보호구 착용

- (1) 밀폐설비나 국소배기장치 등의 환기장치를 설치해야 한다.
- (2) TMAH를 직접 취급하거나 접액 등의 노출 위험이 있는 경우에는 불침투성 보호복, 보호장갑, 보호장화, 보안경, 방독마스크 등을 갖추고 적절한 보호구 를 사용하도록 하여야 한다.
- (3) 용액주입, 교체, 배관점검 등 TMAH 용액에 노출될 가능성이 있는 경우에는 전면형 방독마스크와 불침투성 보호의, 보안경 등을 착용해야 한다.
- (가) TMAH 정비보수 작업환경(낙하, 비례, 추락, 감전)을 고려하여 AB, AE, ABE 종 안전모를 착용한다.
 - ① AB종 : 물체의 낙하, 비래, 작업자의 추락 충격 경감
 - ② AE종 : 물체의 낙하, 비래 충격 경감, 감전방지
 - ③ ABE종 : 물체의 낙하, 비래, 작업자의 추락 충격 경감, 감전방지

¹⁾ 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 취급 가이드북, 제4장 TMAH 설비 정비보수 매뉴얼 참조 (미래전문기술원, 2021. 11.)

- (나) TMAH 정비보수 작업 시 내화학 장화인 화학물질용 안전화를 착용한다.
 - ※ 화학물질용 안전화 : 물체의 낙하, 충격 또는 날카로운 물체에 의한 찔림 위험과 화학물질로부터 발을 보호하기 위한 것
- (다) TMAH 정비보수 작업시간을 고려하여 화학물질용 안전장갑의 성능수준을 선택하다.
 - ① 유기화합물과 산·알칼리성 화학물질 접촉 위험에서 손을 보호하고 내수성, 내화학성을 겸한 것을 사용한다.
 - ② <표 1>과 같이 1~6의 성능 수준(Class)이 있으며, 숫자가 클수록 보호 시간이 길고 성능이 우수하다.
 - ③ 니트릴 내부 장갑과 외부에 화학물질용 안전장갑 착용을 권고한다.

<표 2> 화학물질용 안전장갑의 성능수준

시험항목	성능수준(Class)					
시험상목	6	5	4	3	2	1
투과저항(분)	>480	>240	>120	>60	>30	>10

※출처: 유해화학물질 취급자의 개인보호장구 착용 안내서, 화학물질안전원, 2018)

- (라) TMAH로부터 호흡기 보호, 접액을 막기 위해 전면형 방독마스크를 착용한다. 정화통의 종류는 가급적 복합용 이상을 착용한다.
- ① 유기화합물, 산과 알카리성 화학물질 등의 가스와 증기독성으로부터 호흡기 보호 및 중독방지를 위한 것이다.
- ② 사용 가능한 정화통 종류
- ② 복합용 정화통 : 유기화합물용 + 암모니아
- 나 겸용 정화통: 방진1급 + 유기화합물용 + 암모니아
- (마) 화학물질용 보호복(내화학복)은 작업공간이 밀폐공간일 경우 1형식, TMAH 에 직접 노출될 위험이 있을 경우 가급적 3형식 이상을 착용한다.

- (4) 취급 장소 주변에 즉시 사용할 수 있는 세면시설 및 목욕시설을 설치하여야 한다.
 - (가) 비상세척 및 세안설비를 설치하는 경우 잘 보이는 곳에 긴급샤워기 설치 안내표지판(경광등)을 설치해야 한다.
 - (나) 세척설비는 10초 이내에 도달할 수 있는 곳, 접근하는데 방해물이 없도록 설치해야 한다.
 - (다) 조작 밸브는 워터치로 1초 내로 조작 가능하여야 한다.

7.2 예방조치

- (1) 원래의 용기에만 보관한다.
- (2) 분진, 흄 가스, 미스트, 증기, 스프레이를 흡입하지 않는다.
- (3) 눈, 피부, 의복에 묻지 않도록 한다.
- (4) 취급 후에는 취급 부위를 철저히 씻어낸다.
- (5) TMAH가 함유된 제품을 사용할 때에는 먹거나, 마시거나 흡연하지 않는다.
- (6) 옥외 또는 환기가 잘 되는 곳에서만 취급한다.
- 7.3 TMAH의 유해성에 대한 정보 제공 및 교육 실시
 - (1) TMAH를 제조하거나 수입하는 사업장은 물질안전보건자료(MSDS)를 한 글로 작성하여 제공하여야 한다.
 - (2) TMAH를 사용하는 사업장은 취급하는 장소에 한글로 작성된 MSDS를 비치하고 게시하여야 한다. 일반적인 MSDS는 총 16가지 항목으로 분량이 많고 확인하기 어려워 현장에서 TMAH 취급 시 중요한 위험정보 및 관련 사고사례를 한눈에 쉽게 확인할 수 있는 One page sheet MSDS를 추가로 비치하는 것을 권장한다.

- (3) TMAH의 용기 및 포장, 작업장 벽면 등에는 한글로 작성된 시인성이 좋은 피부흡수 경고표지²⁾ 및 작업 시 준수사항³⁾ 등을 부착하여야 한다.
- (4) TMAH 취급근로자에 대한 MSDS(물질의 특성 및 유해성·위험성, 적절한 보호구, 응급조치 요령, 급성중독 사례, 피부흡수 위험성 등) 교육을 실시하여야 한다.
- (5) 다음 법적 사항에 대하여 관리자 및 근로자에게 인지 및 교육을 실시하여야 한다.
- (가) 산업안전보건법 제106조 및 제125조, 동법 시행규칙 제144조에 따른 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준(고용노동부 고시 제2020-48호)을 통해 TMAH에 대해 노출기준을 1 mg/m³으로 설정하여 관리하고 있다. 다만 노출기준 설정 이외에 작업환경측정 등 다른 규제사항은 적용하고 있지 않다.
- (나) 화학물질관리법 제2조 제6호, 제20조 및 동법 시행령 제3조와 화학물질의 등록 및 평가에 관한 법률 제2조 제2호 및 동법 시행령 제2조에 따른 유독물질의 지정고시(국립환경과학원 고시 제2022-80호)를 통해 TMAH를 25% 이상 함유한 혼합물을 유독물질로 지정하여 관리하고 있었으나 2021년 6월 22일 TMAH를 1% 이상 함유한 혼합물을 유독물질로 최종 개정하여 관리하고 있다.

7.4 작업 시 체크리스트 점검

TMAH 취급 시 급성노출 발생 방지를 위하여 ASSA(Acute Substance Safety Assessment) 체크리스트를 통해 작업 중 유해성 및 위험성을 쉽고 간단하게 인지하고 평가할 수 있도록 한다. <부록>

8. 사고 응급조치

8.1 눈에 들어갔을 때

- (1) 주변 작업자(비노출자)는 즉시 비상 연락망으로 전화하여 구급차를 부른다.
- (2) 피재자(노출자)는 최대한 빠른 시간 내에 세척시설로 가서 즉시 씻는다. 구급차가 도착하면 인공호흡기를 하고 재빨리 응급실에 가 처치를 받는다.

^{2) 3)} 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 취급 가이드북, 4, 6페이지 참조(미래전문기술원, 2021. 11.)

8.2 피부에 접촉했을 때

- (1) 주변 작업자(비노출자)는 즉시 비상 연락망으로 전화하여 구급차를 부른다.
- (2) 피재자(노출자)는 오염된 모든 의복을 즉시 벗고 피부(또는 머리카락)를 최 대한 빠른 시간 내에 씻는다. 구급차가 도착하면 인공호흡기를 하고 재빨리 응급실에 가 처치를 받는다. 오염된 의복은 다시 사용하기 전 피부에 노출 되지 않게 내화학(불침투성) 보호구를 착용 후 세척한다.

8.3 흡입했을 때

- (1) 주변 작업자(비노출자)는 즉시 비상 연락망으로 전화하여 구급차를 부른다.
- (2) 피재자(노출자)는 즉시 의료기관(의사)의 진찰을 받고 응급조치를 취한다.

8.4 먹었을 때

- (1) 주변 작업자(비노출자)는 즉시 비상 연락망으로 전화하여 구급차를 부른다.
- (2) 피재자(노출자)는 삼켰다면 즉시 입을 세척하고, 구급차가 도착하면 인공호 흡기를 하고 재빨리 응급실에 가 처치를 받는다.

<부록>

1. TMAH 사용 목적

(1) 웨이퍼 제조

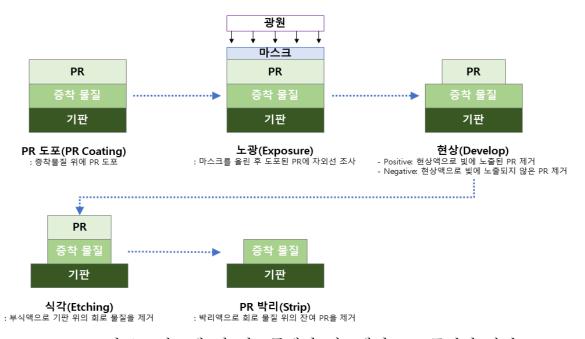
웨이퍼 경면연마 공정에서 TMAH는 연마제의 뭉침 방지(계면활성제 역할)와 pH 관리를 통한 연마속도 조절(pH buffer 역할)을 목적으로 사용되고 있으며, 0.025%~0.1% 농도로 희석하여 사용한다.

(2) 반도체 제조

포토공정에서 도포된 PR에 자외선을 조사하면 빛을 받은 부분은 반응이 일어나며, 이때 반응이 일어난 부분을 제거하기 위하여 TMAH가 함유된 현상액을 사용한다. 포토공정 중 빛을 받지 않은 부분을 제거하는 경우도 있으나, 이 경우에는 TMAH가 함유되어 있지 않은 시너(Thinner)계열의 Negative-Developer를 사용한다.

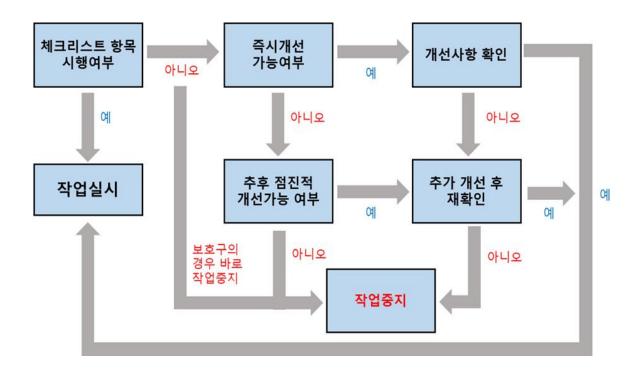
(3) 디스플레이 제조

포토공정에서 사용되는 현상액에는 TMAH를 함유하고 있으며, TMAH 기준으로 2.48% 농도로 희석하여 사용한다. PR 박리액에도 TMAH를 함유하고 있으며, $1\sim10\%$ 농도로 사용한다.



<그림 2> 반도체 및 디스플레이 제조에서 포토공정의 과정

2. TMAH 작업 시 체크리스트



<그림 3> 체크리스트 작성 프로세스(안전보건공단, 급성중독사고 예방을 위한 유해위험 평가 및 알림방법 개발, 2021)

(1) 정형작업(관리자용) 체크리스트

구분	항목	항목에 대한 답변	비고
작업수칙 준수	저장 용기 및 이송 배관의 일상점검 확인 여부	일상점검시트 확인함	
	표준작업절차 숙지 및 준수 여부	절차 숙지 및 준수함	
	배관 및 용기의 배관 접속부, 커플러, 플랜지 등 누출 가능 위치의 인지 및 공지 여부	위험부위 인지 및 공지함	
	작업장 내 MSDS 비치 여부	MSDS 비치함	
유해·위험 정보 제공	배관 및 저장 용기에 경고 표지 등 위험정보 관련 사항 부착 여부	배관, 용기 경고 표지 등 부착됨	
	피부 노출로 인한 급성중독 시의 사망 가능성 및 유해·위험성 교육 실시 여부	유해위험성 교육 실시함	
	TMAH의 특성에 맞는 응급처치 및 누출 시 우선 대피, 대응 방법에 대한 교육 실시 여부	응급처치, 대피, 대응 방법 교육함	
보호구 및 비상조치	노출방지가 가능한 불침투성 개인 보호구 지급 및 대장 관리 여부	보호구 지급 및 대장 관리함	
	불침투성 개인 보호구의 올바른 착용 방법 주지여부	착용방법 교육함	
	작업장 내 누출 시 대피로, 비상 세척시설, 응급처 치 장비의 제공 여부	대피로, 세척시설, 처치 장비 확보됨	
	누출 시 우선 대피 등의 사고 대책 수립 여부	사고 대책, 비상조치계획 수립됨	
	누출 등의 비상시 작업중지권 행사 가능 여부	작업중지권 행사 가능함	
기타	작업 전후 작업자의 건강상태 확인 여부	건강상태 확인함	

관리감독자 ()은(는) 체크리스트의 내용을 모두 확인하였습니다. (서명)

(2) 정형작업(작업자용) 체크리스트

구분	항목	항목에 대한 답변	비고
작업수칙 준수	일상점검표에 따라 일상점검을 실시하였는가?	일상점검 실시함	
	표준작업절차를 숙지하고 그에 따라 작업하는가?	절차 숙지 및 작업함	
유해·위험 정보 제공	경고 표지 및 MSDS상의 유해·위험성 정보를 숙 지하고 있는가?	유해위험성 숙지함	
	배관 및 용기의 배관 접속부, 커플러, 플랜지 등 누출 가능 위치에 대해 인지하고 있는가?	누출 가능 위치 주지 받았음	
	냄새가 나지 않는 2% 이하의 TMAH라도 피부에 닿으면 심할 경우 사망한다는 사실 등의 특성 및 유해성에 대해 교육받았는가?	교육받음	
	TMAH의 특성에 맞는 응급처치 및 누출 시 우선 대피, 대응 방법에 대한 교육을 받았는가?	응급처치, 대피, 대응 방법 교육받음	
	불침투성 보호구를 착용하고 작업하는가?	착용하고 작업함	
	지급 받은 보호구는 청결하고 손상된 부분이 없는 가?	청결하고 튼튼함	
	현재 작업공간은 충분한가?	작업공간 충분함	
보호구 및 비상조치	작업장 내 대피로, 비상 세척시설, 응급처치 장비의 위치를 알고 있는가?	위치 알고 있음	
	누출되면 무조건 대피해야 한다는 사실을 알고 있 는가?	알고 있음	
	누출 등의 비상시 관리자에게 작업중지권을 행사 할 수 있는가?	작업중지권 행사 가능함	
기타	본인의 건강상태 및 특이사항을 관리자에게 알려주 었는가?	관리자에게 알려줌	

작업자 ()은(는) 체크리스트의 내용을 모두 확인하였습니다. (서명)

(3) 비정형작업(관리자용) 체크리스트

구분	항목	항목에 대한 답변	비고
작업수칙 준수	배관 누출(Leak) 감지 센서 작동 확인 여부	작동 확인함	
	작업 전 배관의 잔여 압력, 배관 내부 잔여물질 제 거 실시 및 확인 여부	잔여 압력 및 물질 제거함	
	안전작업허가서 및 표준작업절차 숙지 및 준수 확 인 여부	절차 숙지 및 준수함	
	LOTO(Lock Out Tag Out) 실시 확인 여부	LOTO 실시함	
	작업장소 내 외부인의 출입 통제 및 금지 행위 조 치 여부	외부인 통제 및 금지 행위 조치함	
	배관 및 용기의 배관 접속부, 커플러, 플랜지 등 누출 가능 위치의 인지 및 공지 여부	위험부위 인지 및 공지함	
	작업장 내 MSDS 비치 여부	MSDS 비치함	
유해·위험 정보 제공	작업자가 보기 쉬운 곳에 배관 및 저장 용기에 경 고 표지 등 위험정보 관련 사항 부착 여부	배관, 용기 경고 표지 등 부착됨	
정보 세종	피부 노출로 인한 급성중독 시의 사망 가능성 및 유해·위험성 교육 실시 여부	유해위험성 교육 실시함	
	TMAH의 특성에 맞는 응급처치 및 누출 시 우선 대피, 대응 방법에 대한 교육 실시 여부	응급처치, 대피, 대응 방법 교육함	
	노출방지가 가능한 불침투성 개인 보호구 지급 및 올바른 착용 확인 여부	보호구 지급 및 착용 확인함	
	불침투성 개인 보호구(피부보호복/보호장갑/보호장화/ 보안경/복합가스용 방독마스크 등) 착용 여부	착용 보호구 체크	
	개인 보호구 지급 대장의 적정 확인 여부	지급 대장 확인함	
보호구 및	충분한 작업공간 확인 여부	작업 공간 확보함	
비상조치	작업장 내 누출 시 대피로, 비상 세척시설, 응급처 치 장비의 제공 여부	대피로, 세척시설, 처치 장비 확보됨	
	누출 시 우선 대피 등의 사고 대책 수립 여부	사고 대책, 비상조치계획 수립됨	
	누출 등의 비상시 작업중지권 행사 가능 여부	작업중지권 행사 가능함	
기타	작업 전후 작업자의 건강상태 확인 여부	건강상태 확인함	

관리감독자 ()은(는) 체크리스트의 내용을 모두 확인하였습니다. (서명)

(4) 비정형작업(작업자용) 체크리스트

구분	항목	항목에 대한 답변	비고
작업수칙	TMAH 배관 내 잔여 압력 및 물질 제거 등을 도 급업체와 같이 확인하였는가?	일상점검 실시함	
	표준작업방법을 숙지하고 그에 따라 작업하는가?	절차 숙지 및 작업함	
준수	LOTO(Lock Out Tag Out) 작업절차를 이해하고 그에 따라 작업하는가?	LOTO에 따라 작업함	
	관리자와 의사소통은 잘 이루어지고 요구사항이 즉 각적으로 반영되는가?	즉각 반영됨	
	경고 표지 및 MSDS상의 유해·위험성 정보를 숙 지하고 있는가?	유해위험성 숙지함	
	배관 및 용기의 배관 접속부, 커플러, 플랜지 등 누출 가능 위치에 대해 인지하고 있는가?	누출 가능 위치 주지 받았음	
유해·위험 정보 제공	냄새가 나지 않는 2% 이하의 TMAH라도 피부에 닿으면 심할 경우 사망한다는 사실 등의 특성 및 유해성에 대해 교육받았는가?	교육받음	
	TMAH의 특성에 맞는 응급처치 및 누출 시 우선 대피, 대응 방법에 대한 교육을 받았는가?	응급처치, 대피, 대응 방법 교육받음	
	불침투성 개인 보호구(피부보호복/보호장갑/보호장화/보 안경/복합가스용 방독마스크 등) 착용하고 작업하는가?	착용하고 작업함	
	지급 받은 보호구는 청결하고 손상된 부분이 없는가?	청결하고 튼튼함	
보호구 및	현재 작업공간은 충분한가?	작업공간 충분함	
보오구 및 비상조치	작업장 내 대피로, 비상 세척시설, 응급처치 장비의 위치를 알고 있는가?	위치 알고 있음	
	누출되면 무조건 대피해야 한다는 사실을 알고 있는가?	알고 있음	
	누출 등의 비상시 관리자에게 작업중지권을 행사할 수 있는가?	작업중지권 행사 가능함	
기타	본인의 건강상태 및 특이사항을 관리자에게 알려주 었는가?	관리자에게 알려줌	

작업자 ()은(는) 체크리스트의 내용을 모두 확인하였습니다. (서명)

3. 직업병 발생 사례

3.1 국내사례

(1) 피부접촉에 의한 급성중독 사망사고 사례

2021년 1월, 국내 전자산업 사업장에서 현상공정 저장탱크 변경 작업을 위해 배관 해체 작업 중 배관 내 잔류된 현상액(TMAH 2.38% 함유)이 누출되어 작업자들이 접촉해 급성중독으로 인해 2명이 사망하고 4명이 중상을 입은 재해가 발생하였다.

(2) 반도체산업 근로자의 노출

OSHA에서는 반도체공장에서 TMAH에 노출로 근로자가 사망하였음에도 불구하고 노출기준 등 예방에 대한 가이드가 없다고 보고하였다. 반도체산업에서 식각 된 실리콘의 표면을 처리하는 공정에서 TMAH의 피부노출로 인한 사망 가능성이 있다.

(3) 세척제 테스트 작업 시 노출

2011년 12월 15일, 경기도의 세척제 제조회사 직원 A(39세, 남)씨가 파렛트 임대업체를 방문하여 신규 개발한 세척제(TMAH 8.75% 함유) 테스트 작업 중 임시 세척조에 세척제를 붓기 위해 드럼용기를 눕혀놓고 마개를 열다가 세척제가 손, 팔, 다리 부위로 쏟아지는 사고가 발생하였다.

피재자는 세척제 노출 후에도 10여 분간 작업을 계속하고 나서 샤워장으로 갔으며, 한 시간이 지나도 돌아오지 않아 동료직원이 샤워장으로 가 보니 샤워장 입구에 쓰러져 있었다. 부검결과 사인은 피부접촉에 의한 급성 TMAH 중독이었다.

(4) 현상액 탱크로리 세척 작업 시 노출

2012년 4월 19일, 충북 음성의 현상액 제조회사 직원 B(30세. 남)씨가 탱크로리의 탱크 세척작업 후 호스에 잔류하고 있는 현상액(TMAH 24.8% 함유)을제거하기 위해 스패너를 이용하여 호스 끝단부에 있는 커플러의 볼트와 너트를 해체하던 중 잔류압력에 의해 현상액이 얼굴과 목 부위 등에 분사되었다.

피재자는 즉시 눈 부위를 세척하고 샤워실로 이동하여 얼굴, 목 등을 다시 세척하는 과정에서 호흡곤란을 호소하여 병원으로 후송하였으나 사망하였다.

3.2 국외사례

(1) LCD 제조공장 근로자의 노출

태국 LCD 제조공장 직원 C(22세)씨가 파이프 시스템에 대한 점검 작업 중 배관 내 잔류된 TMAH 용액(TMAH 25% 함유)이 머리 부위에 분사되었다.

피해자는 고글은 착용하였으나 호흡용 보호구는 착용하지 않았고, 노출 후 밸브를 잠그고 응급 샤워 설비에서 세척을 실시하였으나, 사고 30분 후 의식 을 잃고 병원 도착 후 사망하였다.

(2) 웨이퍼 공장 근로자의 노출

대만 웨이퍼 공장에서 4명의 직원이 누출 밸브 점검 작업 중 TMAH 용액 (TMAH 2.38% 함유)에 노출되었다.

개인보호구를 착용하지 않고 노출이 되었으며, 노출부위 통증으로 인하여 노출 10분 후 세척하였으나 다리 마비, 심한 근육 경련, 구토 증상이 일어 나 병원으로 이송되었다. 전체 신체 표면적의 28%에 1~2도 화상이 발견되 었고, 가장 심하게 영향을 받은 부위는 음낭으로 얕은 궤양과 점 출혈이 유 발되었다.

4. 급성 중독 사고 발생원인

(1) TMAH의 유해성·위험성 인지 미흡

세척제에 대한 물질안전보건자료(MSDS)와 세척제의 원료인 TMAH에 대한 한글 MSDS가 작성되어 있지 않았고, 취급 근로자에 대한 MSDS 교육이 실시되지 않아 급성중독의 위험성 등을 해당 근로자가 인지하지 못하였다.

점검 시 저농도라도 잔류 TMAH에 대한 위험성과 TMAH의 피부 노출 위험성을 근로자가 충분히 인식하고 있지 못하였다.

(2) 보호구 착용 등 기본적인 안전수칙 무시

해당 근로자에게 불침투성 보호복, 보호장갑, 보호장화 등 개인보호구 착용이 미흡하 였으며, 작업수칙이 지정되어 있지 않아 안전한 작업방법으로 작업을 실시하지 못하였다.

(3) 사고 시 조치방법 부적절

급성중독 발생우려가 있을 경우 즉시 작업을 중지하고 노출된 근로자에게 즉각적인 세척·샤워 등 적절한 조치 후 응급 이송되어야 하는데, 세척제 노출 후 일정 시간이 지난 후 세척을 진행하였고 즉각적인 병원 후송이 이루어지지 않는 등 사고시 대처방법이 부적절 하였다.

지침 개정 이력

□ 개정일 : 2023. 8. 24.

○ 개정자 : 연세대학교 김치년

○ 개정사유 : 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 취급 및 관리에 대한 법령이 개정되고, TMAH에 의한 급성중독사고 예방을 위한 연구용역 결과 및 가이 드북 내용을 추가하여 전자산업 근로자의 안전보건을 확보하기 위함

○ 주요 개정내용

- TMAH 취급 사업장 물질안전보건자료 작성·비치, 교육 등에 대한 개정된 법령 최신화
- TMAH 노출 관련 산업 및 공정 명확화
- TMAH 취급 시 조치사항 내용 추가
- TMAH 설비 정비보수 매뉴얼 내용 추가
- TMAH 농도별 급성독성 내용 추가
- 사고 후 응급조치 명확화
- 최근(2021) 국내 사망사고 사례 추가
- 국외 재해 사례 추가