

DB4403

深 圳 市 地 方 标 准

DB4403 XXXX—XXXX

微电子和电子组装用清洗剂中挥发性有机物和特定有害物质限量

Limit of volatile organic compounds and certain harmful substances of
cleaning agents in microelectronic and electronic assembly

(送审稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

深圳市市场监督管理局 发 布

目 次

前 言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 产品分类 2

5 技术要求 2

6 检验方法 3

 6.1 一般要求 3

 6.2 取样 3

 6.3 试验方法 3

7 检验结果的判定 5

8 包装标志 5

9 禁用物质清单 5

附 录 A （规范性） 禁用物质清单 6

参 考 文 献 7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由深圳市生态环境局提出并归口。

本文件起草单位：深圳市计量质量检测研究院、中国工业清洗协会、中检江苏检验检测技术有限公司、华为终端有限公司。

本文件主要起草人：徐董育、李金蔓、王晨雅、曹成成、郑惠政、张斯、霍巨垣、冯岸红、周新超、黄文明、幸苑娜、黄开胜、赵彦。

微电子和电子组装用清洗剂中挥发性有机物和特定有害物质限量

1 范围

本文件规定了微电子和电子组装用清洗剂中挥发性有机物和特定有害物质限量所涉及的产品分类、技术要求、检验方法、检验结果的判定、包装标志和禁用物质清单。

本文件适用于深圳经济特区销售和使用的微电子和电子组装用清洗剂,包含作为清洗剂使用的化学品或制剂,本文件也适用于清洗电子设备内部元件如电子元件、电路板、印刷板以及组装过程中所使用的仪器设备等的清洗剂。

本文件不适用于半导体制造用清洗剂以及航天、核工业、军工行业的微电子组装和电子组装用清洗剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 4472 化工产品密度、相对密度的测定
- GB/T 6041 质谱分析方法通则
- GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则
- GB/T 13173—2021 表面活性剂洗涤剂试验方法
- GB 18582—2020 建筑用墙面涂料中有害物质限量
- GB/T 23985—2009 色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 差值法
- GB/T 23986—2009 色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 气相色谱法
- GB/T 23990—2009 涂料中苯、甲苯、乙苯和二甲苯含量的测定 气相色谱法
- GB/T 23992—2009 涂料中氯代烃含量的测定 气相色谱法
- GB/T 23993 水性涂料中甲醛含量的测定 乙酰丙酮分光光度法
- GB/T 31414 水性涂料表面活性剂的测定 烷基酚聚氧乙烯醚

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

微电子组装 **microelectronic assembly**

根据原理图,运用微电子技术和高密度组装技术,将微电子器件和微小型元件组装成适用的可生产的电子组件、部件或一个系统的技术。

3.2

电子组装 **electronic assembly**

根据原理图，对各种电子元件、电子器件、机电元件、机电器件以及基板进行合理设计、互连、安装、调试，使其成为适用的、可生产的电子产品的技术。

3.3

半导体制造 semiconductor manufacturing

从晶体生长到电路分离和封装的所有过程，包括晶圆生产、氧化、光敏电阻操作、蚀刻、掺杂和外延生长操作。

3.4

水基清洗剂 water-based cleaning agent

以水、表面活性剂及助剂等成分组成的清洗剂。

[来源：GB 38508—2020, 3.5]

3.5

半水基清洗剂 semi-water-based cleaning agent

以水、表面活性剂、有机溶剂及助剂等成分组成的稳态或亚稳态的清洗剂。

[来源：GB 38508—2020, 3.6]

3.6

有机溶剂清洗剂 organic solvent cleaning agent

以一种或多种有机溶剂组成的清洗剂。

[来源：GB 38508—2020, 3.7]

3.7

挥发性有机物 volatile organic compounds

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据有关规定确定的有机化合物。

[来源：GB 37822—2019, 3.1]

3.8

挥发性有机物含量 volatile organic compounds content

在规定条件下测得的清洗剂中挥发性有机化合物的含量。

[来源：GB 38508—2020, 3.3, 有修改]

4 产品分类

按清洗剂组分的不同，将清洗剂分为水基清洗剂、半水基清洗剂、有机溶剂清洗剂。

5 技术要求

5.1 微电子和电子组装用清洗剂中挥发性有机物限量值应符合表 1 的要求。

表 1 微电子和电子组装用清洗剂中挥发性有机物限量值要求

项目	限量值		
	水基清洗剂	半水基清洗剂	有机溶剂清洗剂
挥发性有机物含量/(g/L)	≤40	≤250	≤800

5.2 微电子和电子组装用清洗剂中特定有害物质限量值应符合表 2 的要求。

表2 微电子和电子组装用清洗剂中特定有害物质限量值要求

项目	限量值		
	水基清洗剂	半水基清洗剂	有机溶剂清洗剂
甲醛含量/(%)	≤0.05		
卤代烃总和含量（限二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯丙烷和1,2,3-三氯丙烷）/%	≤0.01		
正己烷含量/%	≤0.1		
苯、甲苯、二甲苯和乙苯总和含量/%	≤0.1		
烷基酚及聚氧乙烯醚总和含量（限辛基酚和辛基酚聚氧乙烯醚[C ₈ H ₁₇ —C ₆ H ₄ —(OC ₂ H ₄) _n OH, 简称OP _n EO]、壬基酚和壬基酚聚氧乙烯醚[C ₉ H ₁₉ —C ₆ H ₄ —(OC ₂ H ₄) _n OH, 简称NP _n EO], n=2~16）/%	≤0.1		
乙二醇醚及醚酯总和含量（限乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚和二乙二醇甲醚）/%	≤0.1		

6 检验方法

6.1 一般要求

6.1.1 按照清洗剂产品说明书或包装标志中注明工作状态的使用配比配制适量的样品测试液,并妥善密封保存。需要稀释的,按比例进行稀释;稀释比例在某一范围时,按照稀释剂用量最小,清洗剂产品用量最大的配比进行稀释。

6.1.2 若产品未注明工作状态使用配比的,以该产品直接进行测试。

6.1.3 本文件中可扣减物质为顺式 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-z)(CAS: 692-49-9)、反式 1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)(CAS: 1645-83-6)、乙基九氟丁基醚(HFE-7200)(CAS: 163702-05-4)、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟-4-甲氧基丁烷(HFE-7100)(CAS: 163702-07-6)。清洗剂产品若含有可扣物质应明示其名称、含量和检测方法,检测方法应满足的条件为:方法测定低限≤0.01%,方法重复性相对标准偏差<10%。检测方法也可采用 6.3.3 规定方法进行。

6.2 取样

按相应产品标准的规定取样,若无规定按GB/T 6680的规定进行。

6.3 试验方法

6.3.1 水分的测定

按GB/T 6283或GB 18582—2020的附录A的规定进行,GB 18582—2020的附录A为仲裁方法。

6.3.2 密度的测定

按GB/T 4472的规定进行。

6.3.3 可扣减物质含量的测定

按照产品明示的检测方法规定进行或按照GB/T 9722或GB/T 6041的方法进行，GB/T 9722为仲裁法，常温常压状态包装的清洗剂，不测反式1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze) (CAS: 1645-83-6)，含量设为零。

6.3.4 挥发性有机物含量的测定

6.3.4.1 清洗剂中预期挥发性有机物含量(质量分数)大于15%时，挥发性物质的测定按GB/T 13173—2021中第15章的规定进行，测定前，应根据清洗剂产品的《化学品安全技术说明书》(SDS)评估测定过程中是否存在安全风险，对于存在安全风险的测试样品应配置防爆烘箱进行测定；测定时，应将盛有样品的称量瓶在样品闪点温度以下的环境中敞口放置，并通风15 min以上，确定无安全风险后，再放入烘箱，检测过程中应做好检测人员的安全防护措施。按式(1)计算清洗剂挥发性有机物含量：

$$\rho_{VOCs} = (\omega_v - \omega_i - \omega_w) \times \rho \times 0.01 \cdots \cdots (1)$$

式中：

ρ_{VOCs} ——清洗剂中挥发性有机物含量，单位为克每升(g/L)；

ω_v ——样品测试液中挥发性物质的质量分数，%；

ω_i ——样品测试液中可扣减物质i (6.1.3)的质量分数，%；

ω_w ——样品测试液中水分的质量分数，%；

ρ ——样品测试液的密度，单位为克每升(g/L)；

0.01——换算系数。

6.3.4.2 清洗剂中预期挥发性有机物含量(质量分数)小于或等于15%时，样品中挥发性有机物的含量按GB/T 23986—2009的规定进行，色谱柱采用中等极性色谱柱(6%氰丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱)，标记物为己二酸二乙酯。称取试样约1g；校准化合物包括但不限于丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、正丁醇等。并按式(2)计算清洗剂中挥发性有机物含量：

$$\rho_{VOCs} = (\omega_v - \omega_i) \times \rho \times 0.01 \cdots \cdots (2)$$

式中：

ρ_{VOCs} ——清洗剂中挥发性有机物含量，单位为克每升(g/L)；

ω_v ——样品测试液中挥发性有机物的质量分数，%；

ω_i ——样品测试液中可扣减物质i (6.1.3)的质量分数，%；

ρ ——样品测试液的密度，单位为克每升(g/L)；

0.01——换算系数。

6.3.5 甲醛含量的测定

按GB/T 23993的规定进行检测，检测结果根据单位数量关系进行相应换算。

6.3.6 卤代烃总和含量的测定

按GB/T 23992—2009的规定进行。并按GB/T 23992—2009中8.5.2计算每种卤代烃的含量，含有两种及以上卤代烃时，应将所有卤代烃含量进行累加计算总和，检测结果根据单位数量关系进行相应换算。

6.3.7 正己烷含量的测定

按GB/T 23986—2009的规定进行，并按GB/T 23986—2009中10.2的规定进行计算。

6.3.8 苯、甲苯、二甲苯和乙苯总和含量的测定

按GB/T 23990-2009的规定进行。其中，有机溶剂清洗剂按GB/T 23990-2009中A法测定，水基清洗剂和半水基清洗剂按GB/T 23990-2009中B法测定。必要时，检测结果根据单位数量关系进行相应换算。

6.3.9 烷基酚及聚氧乙烯醚总和含量的测定

按GB/T 31414的规定进行，检测结果根据单位数量关系进行相应换算。

6.3.10 乙二醇醚及醚酯总和含量的测定

按GB/T 23986—2009的规定进行，并按GB/T 23986—2009中10.2的规定进行计算。

7 检验结果的判定

7.1 检验结果的判定，按 GB/T 8170 中修约值比较法进行。

7.2 报出检验结果时，应同时注明产品明示的工作状态下的使用配比。

7.3 所有项目的检验结果均达到本文件的要求时，产品为符合本文件要求。

8 包装标志

8.1 按本文件检验合格的清洗剂产品应在包装标志上明示所属清洗剂类别，含有 6.1.3 中规定的可扣减的物质时，应明示可扣减物质的名称、含量和检测方法。

8.2 清洗剂产品应在包装标志上或产品说明书中明确产品工作状态下的使用配比。

9 禁用物质清单

基于部分有机物质对人体及环境产生较大的危害和影响，在深圳经济特区销售和使用的本文件规定的清洗剂产品禁止人为添加附录A中的物质，附录A中的物质宜通过文件审查、现场检查以及其他有效证明性文件的方式进行验证。

附 录 A
(规范性)
禁用物质清单

微电子和电子组装用清洗剂中禁止人为添加的物质见表A. 1。

表 A. 1 微电子和电子组装用清洗剂中禁止人为添加的物质清单

序号	物质名称	化学式	CAS
1	1, 1, 2, 2-四氟乙烷 (HFC-134)	CHF_2CHF_2	359-35-3
2	1, 1, 1, 2-四氟乙烷 (HFC-134a)	CH_2FCF_3	811-97-2
3	1, 1, 2-三氟乙烷 (HFC-143)	CH_2FCHF_2	430-66-0
4	1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷 (HFC-245fa)	$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	460-73-1
5	1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷 (HFC-365mfc)	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	406-58-6
6	1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-七氟丙烷 (HFC-227ea)	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$	431-89-0
7	1, 1, 1, 2, 2, 3-六氟丙烷 (HFC-236cb)	$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_3$	677-56-5
8	1, 1, 1, 2, 3, 3-六氟丙烷 (HFC-236ea)	$\text{CHF}_2\text{CHFCF}_3$	431-63-0
9	1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷 (HFC-236fa)	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	690-39-1
10	1, 1, 2, 2, 3-五氟丙烷 (HFC-245ca)	$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHF}_2$	679-86-7
11	1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-十氟戊烷 (HFC-4310mee)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_3$	138495-42-8
12	二氟甲烷 (HFC-32)	CH_2F_2	75-10-5
13	五氟乙烷 (HFC-125)	CHF_2CF_3	354-33-6
14	1, 1, 1-三氟乙烷 (HFC-143a)	CH_3CF_3	420-46-2
15	甲基氟 (HFC-41)	CH_3F	593-53-3
16	1, 2-二氟乙烷 (HFC-152)	$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$	624-72-6
17	1, 1-二氟乙烷 (HFC-152a)	CH_3CHF_2	75-37-6
18	三氟甲烷 (HFC-23)	CHF_3	75-46-7
19	全氟甲烷	CF_4	75-73-0
20	全氟乙烷	CF_3CF_3	76-16-4
21	全氟丙烷	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$	76-19-7
22	全氟丁烷	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	355-25-9
23	全氟戊烷	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	678-26-2
24	全氟己烷	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	355-42-0
25	全氟环丁烷	$c\text{-C}_4\text{F}_8$	115-25-3
26	全氟庚烷	C_7H_{16}	335-57-9
27	全氟辛烷	C_8H_{18}	307-34-6
28	Z/E-全氟癸烯	$Z\text{-C}_{10}\text{H}_{18}/E\text{-C}_{10}\text{H}_{18}$	---
29	正溴丙烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Br}$	106-94-5

参 考 文 献

- [1] GB 37822—2019 挥发性有机物无组织排放控制标准
 - [2] GB 38508—2020 清洗剂挥发性有机化合物含量限值
-