

热裂解 - 气相色谱质谱法定性分析抛光液中的有机成分

GCMS-549

摘要： 本文使用热裂解 - 气相色谱质谱联用仪对抛光液样品分别进行裂解气模式（EGA）分析和双步裂解模式（Double-Shot）分析，通过谱库检索功能可获得样品中大分子聚合物和低沸点小分子的信息。该方法样品用量少，操作简单，结果可靠，可较全面地定性抛光液中的有机成分。

关键词： 热裂解 气相色谱质谱法 抛光液成分

技术特点：

- ❖ 样品用量少，前处理操作简单。
- ❖ 谱库检索功能可获得样品中聚合物和挥发性组分的信息。

芯片制造过程大致可以分为顶层设计、晶圆制造、封装测试三大步骤，其中晶圆制造过程尤为复杂。根据不同工艺制程和技术节点的要求，每一片晶圆在生产过程中都会经历几道甚至几十道的化学机械抛光（CMP）工序。CMP过程可以去除晶圆表面的氧化层、硅化物、金属残留物等杂质，使晶圆表面达到全局平整落差 $100\text{Å} - 1000\text{Å}$ （相当于原子级 $10 - 100\text{ nm}$ ）的超高平整度，从而保证晶体管等器件的性能和稳定性。

在CMP过程中，需要使用一种特殊的液体研磨剂，即抛光液。抛光液是由超细固体研磨材料和化学添加剂组成的乳白色胶体混合物，具有研磨、腐蚀溶解等作用，主要原料包括研磨颗粒、pH调节剂、氧化剂、

表面活性剂和分散剂等。

抛光液种类繁多、成分复杂，了解抛光液的成分，有助于后期配方优化，从而获得更稳定、高效、环保的抛光液。

本文使用热裂解 - 气相色谱质谱联用仪对抛光液样品分别进行裂解气模式（EGA）分析和双步裂解模式（Double-Shot）分析，EGA分析结果可通过F-Search软件检索获得抛光液样品中大分子聚合物的信息，Double-Shot分析结果可通过NIST谱库检索得到样品中低沸点小分子和大分子聚合物裂解产物的信息。该方法样品用量少，操作简单，结果可靠，可较全面地获得抛光液的成分。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱 - 质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX
多功能热裂解进样器 PY-3030D
F-Search System 谱库

1.2 分析条件

PY-3030D 分析条件：
EGA 分析条件
色 谱 柱： $100^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C} / \text{min} - 700^{\circ}\text{C}$
Double-Shot 分析条件
TD 模式温度： $100^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C} / \text{min} - 300^{\circ}\text{C}$ (2 min)
Py 模式温度： 600°C (0.2 min)

GCMS 条件:

EGA 分析条件

色 谱 柱 : EGA-Tube (空柱), 3 m×0.15 mm	离子化方式 : EI
进样口温度 : 320°C	离子源温度 : 280°C
进样方式 : 分流进样, 分流比 50:1	接 口 温 度 : 300°C
柱 温 程 序 : 300°C恒温	采 集 方 式 : Scan, 29~550 amu
控制模式 : 恒线速度, 126 cm/sec	

Double-Shot 分析条件

色 谱 柱 : SH-Rxi-5sil MS, 30 m×0.25 mm× 0.25 μm	控制模式 : 恒线速度, 36.3 cm/sec
进样口温度 : 300°C	离子化方式 : EI
进样方式 : 分流进样, 分流比 10:1	离子源温度 : 230°C
柱 温 程 序 : 50°C (2 min)_10°C /min_300°C (10 min)	接 口 温 度 : 300°C
	采 集 方 式 : Scan, 35~500 amu

■ 样品前处理

取 10 μL 样品于样品杯中, 放置至溶剂挥干后, 加盖石英棉, 使用 Double-shot 分析。

取 150 μL 样品于样品杯, 放置至溶剂挥干后, 烘箱 300°C加热 15 min 去除低沸点化合物, 加盖石英棉, 使用 EGA 分析。

■ 结果与讨论

3.1 样品 1 分析结果

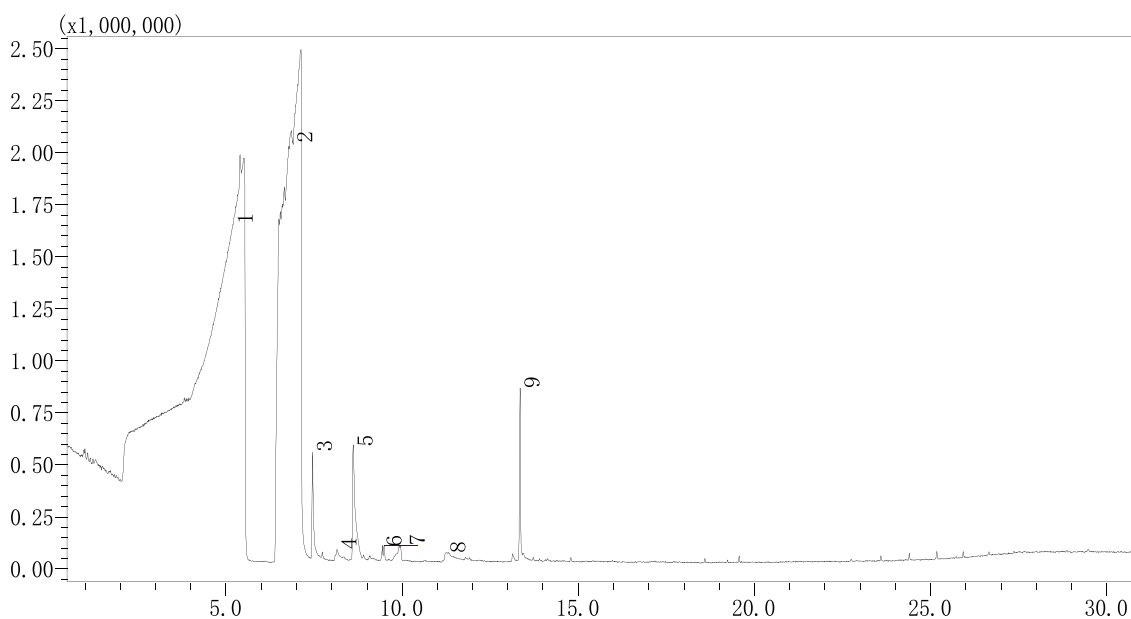


图 1 样品 1 Double-Shot 分析 TD 模式色谱图

表1 样品1 Double-Shot 分析 TD 模式定性结果

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	CAS 号	相似度
1	5.205	硫代乙酸	Thioacetic acid	507-09-5	84
2	6.900	L- 乳酸	L-Lactic acid	79-33-4	99
3	7.455	二乙二醇	Ethanol, 2,2'-oxybis-	111-46-6	99
4	8.150	2- 羟基 -3- 甲基丁酸	Butanoic acid, 2-hydroxy-3-methyl-	4026-18-0	89
5	8.610	L(-)- 乳酸乙酯	Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester, (L)-	687-47-8	92
6	9.435	乳酸丁酯	Butyl lactate	138-22-7	83
7	9.490	2- 乙氧丙烷	Propane, 2-ethoxy-	625-54-7	82
8	11.240	乳酸	Lactic acid	50-21-5	90
9	13.350	2-(甲氧基甲氧基) 丙酸	Propanoic acid, 2-(methoxymethoxy)-	81327-29-9	83

样品 1 在 Double-shot 分析 TD 模式下的定性结果如表 1 所示。本实验中，TD 模式下裂解器的炉温最高升到 300℃，在此温度下样品中的低沸点化合物释放，如助溶剂、聚合物残留单体等挥发性组分。根据酸碱性，抛光液可以分为酸性抛光液和碱性抛光液，酸性抛光液中常用如柠檬酸、乳酸等有机酸作为抛光液中的 pH 调节剂，以确保抛光过程化学反应的进行。该样品中主要检出硫代乙酸、L- 乳酸、乳酸、2-(甲氧基甲氧基) 丙酸等酸性有机添加剂，由此推测此样品可能为酸性抛光液。

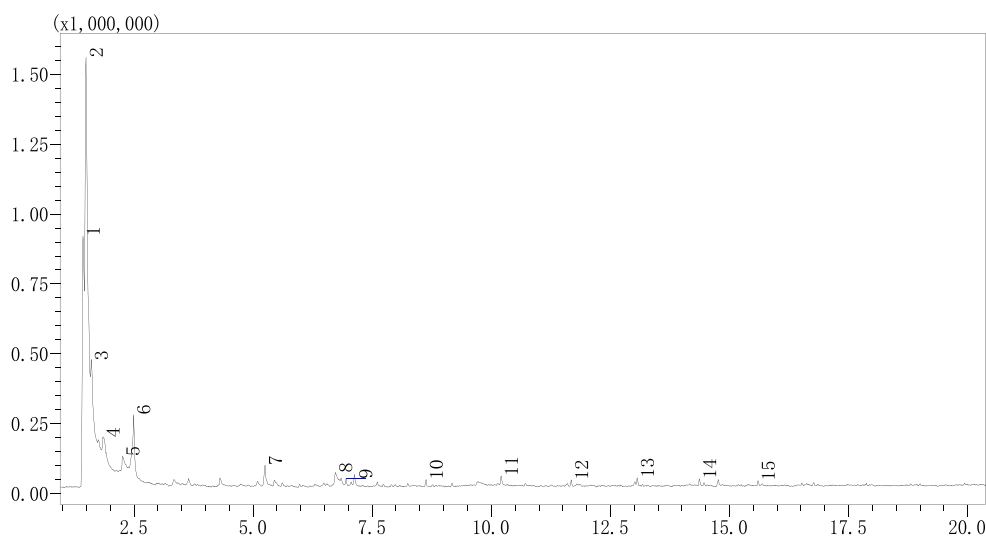


图2 样品1 Double-Shot 分析 Py 模式色谱图

表2 样品1 Double-Shot 分析 Py 模式定性结果

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	CAS 号	相似度
1	1.430	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	98
2	1.490	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	97
3	1.600	丙酮醇	2-Propanone, 1-hydroxy-	116-09-6	89
4	1.845	2, 3- 丁二酮	2,3-Butanedione	431-03-8	88
5	2.260	正丁醇	1-Butanol	71-36-3	92

6	2.490	2,3- 戊二酮	2,3-Pentanedione	600-14-6	96
7	5.250	苯并环丁烯	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	694-87-1	93
8	6.730	苯酚	Phenol	108-95-2	93
9	6.955	正癸烯	1-Decene	872-05-9	94
10	8.630	1- 十一烯	1-Undecene	821-95-4	95
11	10.205	1- 十二烯	1-Dodecene	112-41-4	85
12	11.680	1- 十三烯	1-Tridecene	2437-56-1	93
13	13.065	1- 十四烯	1-Tetradecene	1120-36-1	95
14	14.370	1- 十五烯	1-Pentadecene	13360-61-7	95
15	15.600	1- 十六烯	Cetene	629-73-2	93

样品 1 在 Double-shot 分析 Py 模式下的定性结果如表 2 所示。本实验中，Py 模式下裂解器的炉温为 600°C，在此温度下样品杯中残留的高沸点聚合物会裂解生成一系列特征裂解产物，根据特征裂解产物可推测出聚合物组分。

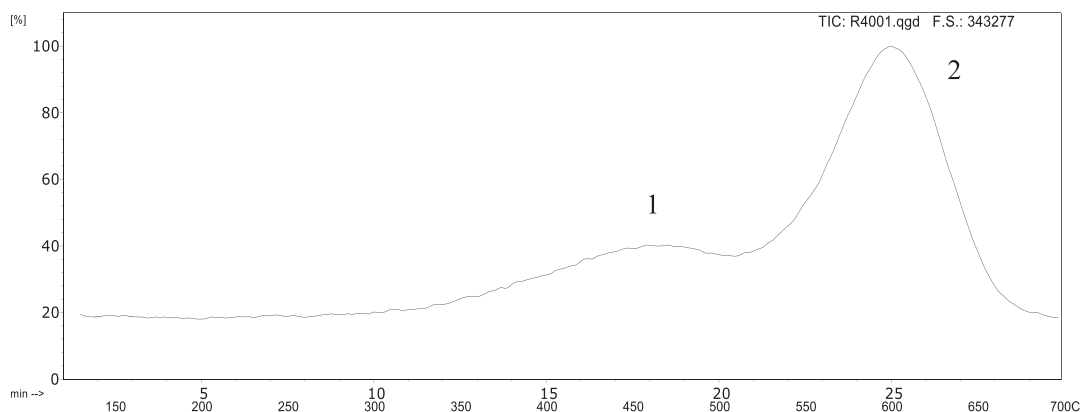


图 3 样品 1 EGA 分析色谱图

表 3 样品 1 EGA 分析定性结果

No.	检索结果 (英文)	检索结果 (中文)	检索相似度
1	Carboxymethyl cellulose	羧甲基纤维素	93
2	Diphenylmethane diisocyanate/ethylene glycol/(polyethylene glycol, poly(tetramethylene glycol))	二苯基甲烷二异氰酸酯 / 乙二醇 / (聚乙二醇, 聚 (四亚甲基二醇));	83

对样品 1 进行 EGA 分析得到其温谱图 (图 3)，对谱图中的色谱峰进行 F-search 谱库检索，取匹配度最高的结果，检索结果见表 3。

通过 EGA 分析结果，可以初步锁定聚合物组分，再根据聚合物的标准裂解气相色谱质谱图，对照 Py 模式下的裂解产物，可进一步确认聚合物组分。经过查阅《聚合物的裂解气相色谱：质谱图集》(文献【1】)，使用 600°C 的热裂解温度时，羧甲基纤维素的主要裂解产物为二氧化碳、乙醛、丙酮醇、2, 3- 丁二酮等，对应于表 2 中 No.1-4 的化合物，由此推测样品 1 中极有可能含有羧甲基纤维素。二苯基甲烷二异氰酸酯 / 乙二醇 / (聚

乙二醇，聚(四亚甲基二醇)为成分复杂的混合物，暂未查阅到其裂解产物，但查阅到聚乙二醇的裂解产物主要为一系列的正构烯烃，对应于表2中 No.9-15 的化合物，推测样品1中可能含有聚乙二醇。

3.2 样品2分析结果

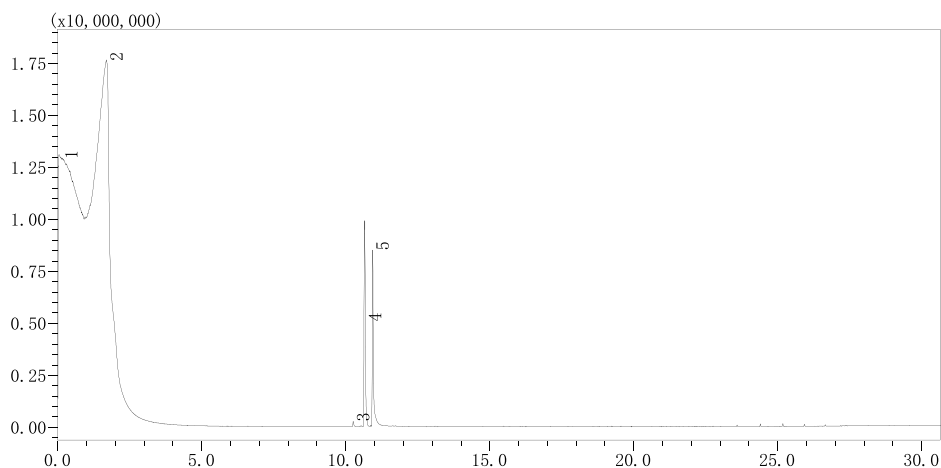


图4 样品2 Double-Shot 分析 TD 模式色谱图

表4 样品2 Double-Shot 分析 TD 模式定性结果

No.	保留时间(min)	化合物名称	英文名称	CAS 号	相似度
1	0.130	哌嗪	Piperazine	110-85-0	93
2	1.700	N- 甲基哌嗪	Piperazine, 1-methyl-	109-01-3	92
3	10.260	N N'- 二乙基乙二胺	1,2-Ethanediamine, N,N'-diethyl-	111-74-0	94
4	10.680	1- 乙酰基 -4- 甲基哌嗪	1-Acetyl-4-methylpiperazine	60787-05-5	85
5	10.935	哌嗪 -1- 羧酸甲酯	Methyl 1-piperazinecarboxylate	50606-31-0	96

样品2在 Double-shot 分析 TD 模式下的定性结果如表4所示。研究发现(文献【2】)，抛光液中加入氧化剂 H_2O_2 ，不仅能使晶圆表面氧化，还能使其活化，产生 Si^* 或 $Si-O-C^*$ 。而再加入哌嗪时，哌嗪的胺效应能和活化的表面进行反应，从而实现更高的去除速率。因此，哌嗪已成为抛光液中常使用的添加剂之一。另外，N-甲基哌嗪、1-乙酰基-4-甲基哌嗪等哌嗪类化合物也可广泛用于生产分散剂、表面活性剂等产品，所以这些化合物也有可能用于抛光液中。

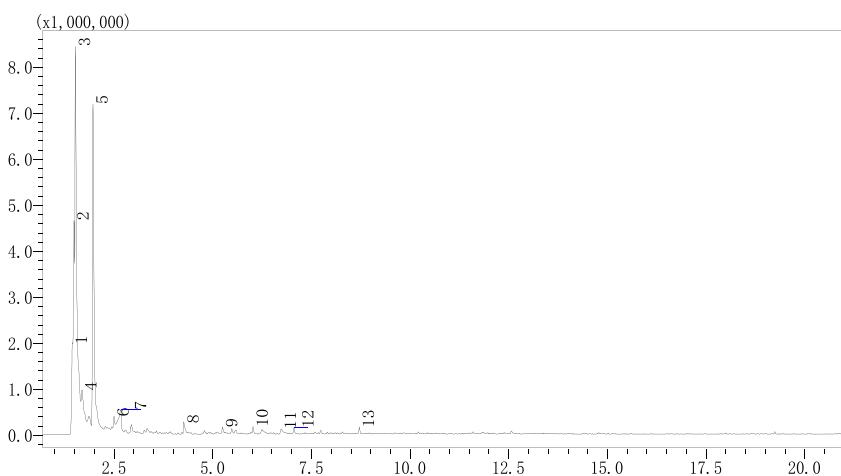


图5 样品2 Double-Shot 分析 Py 模式色谱图

表 5 样品 2 Double-Shot 分析 Py 模式定性结果

No.	保留时间 (min)	化合物名称	英文名称	CAS 号	相似度
1	1.440	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	96
2	1.485	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	93
3	1.520	三甲胺	Methylamine, N,N-dimethyl-	75-50-3	95
4	1.680	羟基丙酮	2-Propanone, 1-hydroxy-	116-09-6	93
5	1.965	丙烯酸甲酯	2-Propenoic acid, methyl ester	96-33-3	98
6	2.495	2,3- 戊二酮	2,3-Pentanedione	600-14-6	95
7	2.670	丙烯酸	2-Propenoic acid	79-10-7	95
8	4.270	2- 环戊烯酮	2-Cyclopenten-1-one	930-30-3	96
9	5.250	苯并环丁烯	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	694-87-1	96
10	6.020	2,3- 二甲基 -2- 环戊烯 -1- 酮	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	1121-05-7	90
11	6.735	苯酚	Phenol	108-95-2	95
12	7.055	双环 [2.2.2] 辛烷	Bicyclo[2.2.2]octane	280-33-1	86
13	8.715	苯甲酸甲酯	Benzoic acid, methyl ester	93-58-3	96

样品 2 在 Double-shot 分析 Py 模式下的定性结果如表 5 所示。

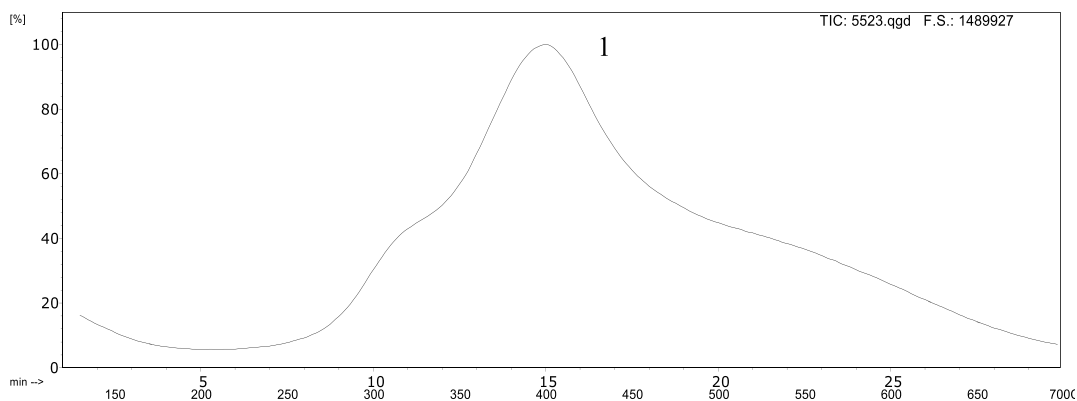


图 6 样品 2 EGA 分析色谱图

表 6 样品 2 EGA 分析定性结果

No.	检索结果 (英文)	检索结果 (中文)	检索相似度
1	Methyl vinyl ether-maleic anhydride 50/50 copolymer	甲基乙烯基醚 - 马来酸酐 50/50 共聚物	79

对样品 2 进行 EGA 分析得到其质谱图 (图 6), 对谱图中的色谱峰进行 F-search 谱库检索, 取匹配度最高的结果, 检索结果见表 6。甲基乙烯基醚 - 马来酸酐 50/50 共聚物的裂解产物暂未查阅到, 而聚马来酸酐的裂解产物中有二氧化碳、丙烯酸等, 可以匹配到表 5 中的 No.1、7 的化合物。由于样品 2 的质谱图中出现多个峰, 且多数峰无法分开, 说明样品 2 中可能有添加多种聚合物, 且它们的气化裂解温度接近, 所以通过质谱图取平均质谱时各组分互相干扰, 无法匹配得到准确的聚合物结果, Py 模式下的裂解产物也无法对应。

■ 结论

本文使用热裂解 - 气相色谱质谱联用仪对抛光液样品分别进行裂解气模式（EGA）分析和双步裂解模式（Double-Shot）分析，通过谱库检索功能可获得样品中大分子聚合物和低沸点小分子的信息，从而可较全面地定性抛光液中的有机成分。

参考文献

- [1] 柘植新 . 聚合物的裂解气相色谱 - 质谱图集 [J]. 生物技术通讯 , 2016(1).DOI:CNKI:SUN:SWTX.0.2016-05-009.
- [2] Aida H , Doi T , Takeda H , et al. Ultraprecision CMP for sapphire, GaN, and SiC for advanced optoelectronics materials[J]. Current applied physics: the official journal of the Korean Physical Society, 2012(Suppl.2):12.

岛津应用云

