

LCMS-QTOF 用于光刻胶中感光树脂轮廓分析

LCMS-QTOF-075

摘要：树脂是光刻胶的主要成分之一，本文采用岛津高效液相色谱—四极杆飞行时间质谱联用系统，建立了光刻胶中酚醛树脂的轮廓分析方法。光刻胶原液经四氢呋喃稀释，C18 色谱柱分离，LCMS-QTOF 正负离子模式同时采集，LabSolutions Insight Explore 软件解析。结果显示，该树脂正离子模式以 $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 为主，负离子为 $[M-H]^-$ 峰，是一种以甲酚或二甲酚为起始，二甲酚或三甲酚为延长单元的聚合物，端聚合度 (DP) 2-10。该方法灵敏度高，分离度好，适用于光刻胶树脂成分分析。

关键词：光刻胶 感光树脂 酚醛树脂 LCMS-QTOF g/i 线光刻胶

技术特点：

- ❖ 建立了光刻胶感光树脂精细结构解析的方法，质量误差小，同位素得分高。
- ❖ 正负离子模式同时分析，正负交叉验证，定性更可靠。

光刻胶又称为光致抗蚀剂，是一种感光材料，其中的感光成分在光的照射下会发生化学变化，从而引起溶解速率的改变，其主要作用是将掩模版上的图形转移到晶圆片等衬底上。根据其应用领域，分为半导体、PCB、LCD 三大领域，其中半导体光刻胶研发难度大，是先进制程的代表方向。根据晶圆和曝光波长不同，半导体光刻胶分为 g 胶 (436 nm)，i 胶 (365 nm)、KrF (248 nm)、ArF (193 nm)、EUV 胶 (13.5 nm)。光刻胶一般由光引发剂、树脂和溶剂组成，其中树脂是光刻胶的主要成分，决定了

光刻胶的粘附性、抗蚀性和胶膜厚度，光引发剂在光化学反应的产物可以改变树脂在显影液中的溶解度，从而完成光刻过程。不同工艺的曝光波长能量不同，感光树脂存在差异，g/i 线光刻技术一般采用重氮萘醌磺酸酯 DNQ 作为光引发剂，线性酚醛树脂作为感光树脂，丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 作为溶剂。

本文建立了 g/i 线光刻胶中酚醛树脂轮廓分析方法，对树脂的组成及聚合度进行了解析，为光刻胶质量控制研究提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 LCMS-9050 高效液相色谱质谱联用系统。

具体配置为：

系统控制器：	CBM-40	脱气机：	DGU-40
输液泵：	LC-40DXS × 2	自动进样器：	SIL-40C XS
柱温箱：	CTO-40S	离子源：	ESI
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.118, LabSolutions Insight Explore Ver.1.0		

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：	Shim-pack GISS HP(2.1×100 mm, 3 μm), PN: 227-30096-08, 岛津 (上海) 实验器材有限公司		
流动相：	A 相 -0.1% 甲酸水, B 相 - 甲醇		
流速：	0.3 mL/min	柱温：	40°C
进样体积：	1 μL	洗脱方式：	梯度洗脱, 见表 1

表1 MRM 参数

Time(min)	Module	Command	Value
0.00	泵	B.Conc	5
15.00	泵	B.Conc	95
25.00	泵	B.Conc	95
27.00	泵	B.Conc	5
30.00	控制器	Stop	

质谱条件

离子源参数

离子化模式：	ESI+/-	雾化气流速：	3 L/min
接口电压：	4 kV/-3 kV	干燥气流速：	10.0 L/min
接口温度：	300°C	加热气流速：	10.0 L/min
D L 温度：	250°C	碰撞气：	氦气
加热模块温度：	400°C		
扫描模式：	MS(+/-) m/z 100-1500, MS/MS(DDA) (+/-) m/z 50-1500		

1.3 标准溶液配制

取光刻胶原液 10 μ L, 加 990 μ L 四氢呋喃溶液, 混匀, 上机。

■ 结果与讨论

2.1 色谱图

同时采集光刻胶正、负模式信号, 基峰 (BPC) 如下图 1-A 所示, 12-18 min 正负离子模式均有连续出峰, 谱图平均后如图 1-B、C 所示。负离子模式质谱图相对简单, 推测为 $[M-H]^-$ 峰, 可以观察到分子量相差约 $\Delta m=120$ Da 的一簇峰, 包括 m/z 227.10720、347.16536、467.2220、587.2796、707.3384...1187.5679 等, 此外, 每一簇峰, 存在多个 $\Delta m=14$ Da 的峰, 例如, m/z 347.1653、361.1809、375.1966。正离子模式相对复杂, $[M+H]^+$ 峰丰度低、 $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 峰丰度高, 总体规律仍是 $\Delta m=120$ Da 的一簇峰, 每簇内亦存在多个 $\Delta m=14$ Da 的峰, 给谱图解析带来较大挑战。

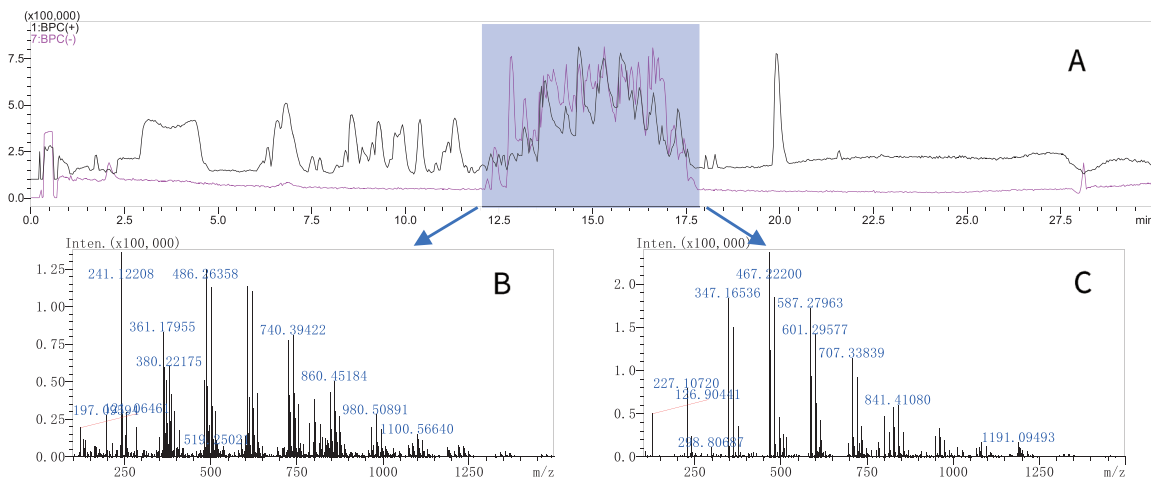


图1 A- 基峰色谱图 (BPC+/-)、B- MS1+ 质谱图 (12-18 min)、C- MS1- 质谱图 (12-18 min)

2.2 定性分析

以 m/z 486.2638 (+) 离子为例, 展示了 Formula Predictor 分子式预测, Assign 在线谱库检索及结构解析。



图2 m/z 486.2638 (+) Formula Predictor 分子式预测结果

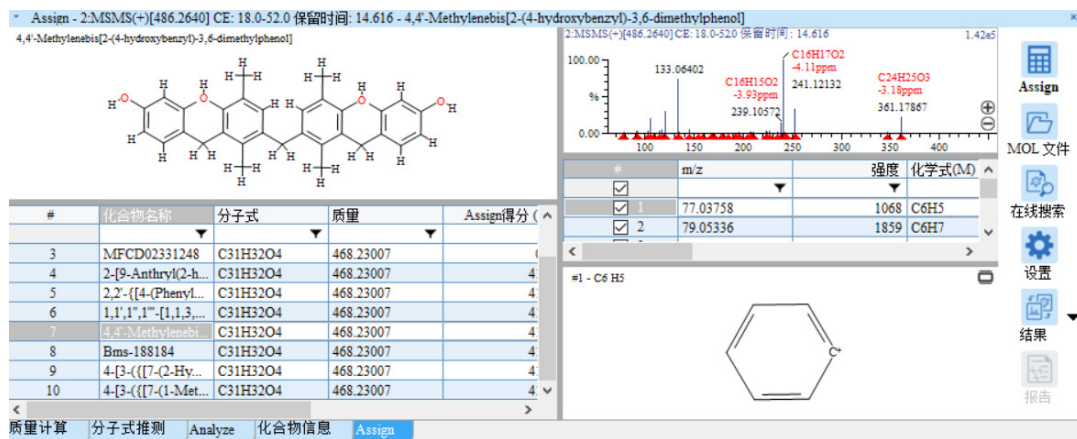


图3 m/z 486.2638 (+) Assign 在线谱库检索及结构解析

2.3 结果汇总

综合 m/z 100-1500 范围内的质荷比来看, 推测该树脂是以甲酚 (C_7H_8O) 或二甲酚 ($C_8H_{10}O$) 为起始结构, 二甲酚 - (C_8H_8O) $_n$ - 或三甲酚 - ($C_9H_{10}O$) $_n$ - 为延伸单元的聚合物, 聚合度 2-12, DP11 和 DP12 信号较低, 以下表 2 仅展示 DP2-10D 的定性结果。DP2-10 聚合物质量误差 <5 ppm, 同位素得分 >70, 定性结果可靠性高。

表 2 酚醛树脂正、负离子模式解析结果

No.	聚合度 (DP)	理论 m/z	实测 m/z	分子式	加和模式	质量误差 (ppm)	同位素得分
1	1	107.0502	107.0497	C_7H_8O	[M-H] ⁻	-4.671	98
2	1	121.0659	121.0655	$C_8H_{10}O$	[M-H] ⁻	-2.891	94
3	2	227.1078	227.1079	$C_{15}H_{16}O_2$	[M-H] ⁻	0.484	98
4	2	241.1234	241.1233	$C_{16}H_{18}O_2$	[M-H] ⁻	-0.249	99

5	3	347.1653	347.1653	C ₂₃ H ₂₄ O ₃	[M-H] ⁻	0.144	99
6	3	361.1809	361.1811	C ₂₄ H ₂₆ O ₃	[M-H] ⁻	0.498	99
7	3	375.1966	375.1963	C ₂₅ H ₂₈ O ₃	[M-H] ⁻	-0.826	99
8	4	467.2228	467.2227	C ₃₁ H ₃₂ O ₄	[M-H] ⁻	-0.128	98
9	4	481.2384	481.2385	C ₃₂ H ₃₄ O ₄	[M-H] ⁻	0.104	97
10	4	495.2541	495.2539	C ₃₃ H ₃₆ O ₄	[M-H] ⁻	-0.384	100
11	5	587.2803	587.2813	C ₃₉ H ₄₀ O ₅	[M-H] ⁻	1.618	93
12	5	601.2960	601.2961	C ₄₀ H ₄₂ O ₅	[M-H] ⁻	0.316	100
13	5	615.3116	615.3116	C ₄₁ H ₄₄ O ₅	[M-H] ⁻	-0.033	100
14	6	707.3378	707.3387	C ₄₇ H ₄₈ O ₆	[M-H] ⁻	1.216	94
15	6	721.3535	721.3535	C ₄₈ H ₅₀ O ₆	[M-H] ⁻	0.000	100
16	6	735.3691	735.3692	C ₄₉ H ₅₂ O ₆	[M-H] ⁻	0.068	100
17	6	749.3848	749.3849	C ₅₀ H ₅₄ O ₆	[M-H] ⁻	0.227	99
18	7	827.3953	827.3955	C ₅₅ H ₅₆ O ₇	[M-H] ⁻	0.181	91
19	7	841.4110	841.4111	C ₅₆ H ₅₈ O ₇	[M-H] ⁻	0.178	100
20	7	855.4266	855.4267	C ₅₇ H ₆₀ O ₇	[M-H] ⁻	0.105	98
21	7	869.4423	869.4421	C ₅₈ H ₆₂ O ₇	[M-H] ⁻	-0.161	95
22	8	947.4528	947.4530	C ₆₃ H ₆₄ O ₈	[M-H] ⁻	0.211	91
23	8	961.4685	961.4688	C ₆₄ H ₆₆ O ₈	[M-H] ⁻	0.312	97
24	8	975.4841	975.4843	C ₆₅ H ₆₈ O ₈	[M-H] ⁻	0.113	97
25	9	1067.5104	1067.5106	C ₇₁ H ₇₂ O ₉	[M-H] ⁻	0.262	96
26	9	1081.5260	1081.5265	C ₇₂ H ₇₄ O ₉	[M-H] ⁻	0.453	98
27	9	1095.5417	1095.5418	C ₇₃ H ₇₆ O ₉	[M-H] ⁻	0.100	98
28	10	1187.5679	1187.5683	C ₇₉ H ₈₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	0.320	99
29	10	1201.5835	1201.5834	C ₈₀ H ₈₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	-0.108	98
30	10	1215.5992	1215.5998	C ₈₁ H ₈₄ O ₁₀	[M-H] ⁻	0.485	91
31	10	1229.6148	1229.6140	C ₈₂ H ₈₆ O ₁₀	[M-H] ⁻	-0.659	73
32	2	241.1223	241.1222	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	[M+H] ⁺	-0.581	94
33	2	255.1380	255.1379	C ₁₇ H ₁₈ O ₂	[M+H] ⁺	-0.118	98
34	3	366.2064	366.2066	C ₂₃ H ₂₄ O ₃	[M+NH ₄] ⁺	0.628	100
35	3	371.1618	371.1614	C ₂₃ H ₂₄ O ₃	[M+Na] ⁺	-1.105	98
36	3	363.1955	363.1950	C ₂₄ H ₂₆ O ₃	[M+H] ⁺	-1.211	99
37	3	380.2220	380.2218	C ₂₄ H ₂₆ O ₃	[M+NH ₄] ⁺	-0.579	74
38	3	385.1774	385.1771	C ₂₄ H ₂₆ O ₃	[M+Na] ⁺	-0.961	98
39	4	486.2639	486.2638	C ₃₁ H ₃₂ O ₄	[M+NH ₄] ⁺	-0.144	100
40	4	500.2795	500.2795	C ₃₂ H ₃₄ O ₄	[M+NH ₄] ⁺	-0.12	100
41	4	514.2952	514.2950	C ₃₃ H ₃₆ O ₄	[M+NH ₄] ⁺	-0.311	100

42	5	606.3214	606.3214	C ₃₉ H ₄₀ O ₅	[M+NH ₄] ⁺	-0.082	99
43	5	620.3371	620.3372	C ₄₀ H ₄₂ O ₅	[M+NH ₄] ⁺	0.177	100
44	5	634.3527	634.3527	C ₄₁ H ₄₄ O ₅	[M+NH ₄] ⁺	0.000	100
45	6	726.3789	726.3791	C ₄₇ H ₄₈ O ₆	[M+NH ₄] ⁺	0.193	100
46	6	740.3946	740.3946	C ₄₈ H ₅₀ O ₆	[M+NH ₄] ⁺	0.068	100
47	6	754.4102	754.4102	C ₄₉ H ₅₂ O ₆	[M+NH ₄] ⁺	-0.04	100
48	7	846.4364	846.4365	C ₅₅ H ₅₆ O ₇	[M+NH ₄] ⁺	0.047	94
49	7	860.4521	860.4523	C ₅₆ H ₅₈ O ₇	[M+NH ₄] ⁺	0.209	99
50	7	874.4677	874.4679	C ₅₇ H ₆₀ O ₇	[M+NH ₄] ⁺	0.16	100
51	8	966.4939	966.4942	C ₆₃ H ₆₄ O ₈	[M+NH ₄] ⁺	0.29	92
52	8	980.5096	980.5097	C ₆₄ H ₆₆ O ₈	[M+NH ₄] ⁺	0.082	96
53	8	994.5252	994.5255	C ₆₅ H ₆₈ O ₈	[M+NH ₄] ⁺	0.292	96
54	9	1086.5515	1086.5514	C ₇₁ H ₇₂ O ₉	[M+NH ₄] ⁺	-0.101	99
55	9	1100.5671	1100.5670	C ₇₂ H ₇₄ O ₉	[M+NH ₄] ⁺	-0.091	100
56	9	1114.5828	1114.5823	C ₇₃ H ₇₆ O ₉	[M+NH ₄] ⁺	-0.413	94
57	9	1128.5984	1128.5974	C ₇₄ H ₇₈ O ₉	[M+NH ₄] ⁺	-0.868	90
58	10	1206.6090	1206.6090	C ₇₉ H ₈₀ O ₁₀	[M+NH ₄] ⁺	0.017	93
59	10	1220.6246	1220.6245	C ₈₀ H ₈₂ O ₁₀	[M+NH ₄] ⁺	-0.139	97
60	10	1220.6246	1220.6245	C ₈₀ H ₈₂ O ₁₀	[M+NH ₄] ⁺	-0.139	97
61	10	1234.6403	1234.6393	C ₈₁ H ₈₄ O ₁₀	[M+NH ₄] ⁺	-0.769	72

■ 结论

本文采用岛津超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱联用系统，对光刻胶中感光树脂进行了轮廓分析。结合正、负模式质谱信号，解析了感光树脂的精细组成。该方法的建立及应用，可为光刻胶成分分析提供参考。

岛津应用云

