

光刻胶关键物质-光酸剂-CAD 检测器应用简报

三氟丁基磺酸根



1、前言：

光刻是集成电路 (IC) 制造中的一道关键工艺，占据芯片制造工艺中 40%—50% 的时程。在光刻过程中不仅需要光刻机，还需要一种关键材料——光刻胶。光刻胶是半导体产业的最为关键的材料之一，在整个集成电路制造过程中，光刻工艺约占整个芯片制造成本的 35%，是半导体制造中最核心的工艺。

光刻胶是组成复杂的混合物，主要由有机溶剂、高分子树脂、光酸剂(PAG)、助剂组成。其中光酸剂是光刻胶的关键成分，对光刻胶的感光度、分辨率起着决定性作用。光酸剂的纯度及杂质控制对光刻胶及整个半导体产品的良率有重要影响。光酸剂常见组成为三苯基硫的阳离子部分及多氟磺酸根的阴离子部分，而阴离子部分基本无紫外吸收，电雾式检测器(CAD)不依赖化合物具有光学活性，可以作为控制光酸剂质量的理想检测器。

本应用以三氟丁基磺酸根为例，探讨 CAD 对光酸剂的质量控制可行性。

电喷雾检测器(charged aerosol detector, CAD)是最近几年发展起来的一种新型通用型检测器，它的检测与被测物质的分子结构无关，被测物质也不需要被电离，只要被测物质属于半挥发性或不挥发性化合物就可以采用 CAD 检测。同时，CAD 是一种质量敏感型检测器，被测物质响应值大小由所检测样品的绝对质量决定，只要所检测样品的绝对质量一致，其测得的响应值基本趋于相同，并且能得到较低的检测限和较高灵敏度。

电雾式检测器 (CAD) 是英迈仪器研发团队经过多年潜心研究和反复实验所取得的重大科技成果。该检测器采用先进的电与雾化技术，可以实现对微量样品的高灵敏度、高精度检测。

2、 仪器和材料：

仪器：Agilent1200 液相色谱仪+CAD 检测器（英迈仪器，型号：CADetector a1）

试剂：纯水（屈臣氏蒸馏水），乙腈（色谱纯），甲酸（分析纯）

样品：三氟丁基磺酸三苯基铯盐。

3、 方法与结果：

3.1 色谱条件：

色谱柱：InfinityLab Poroshell 120 EC-C18

柱温：55℃

流速：0.4mL/min

进样量：5μL

流动相 A： 0.2%甲酸水溶液

流动相 B： 乙腈

梯度条件洗脱

CAD 条件：

仪器型号：英迈仪器 CADetector a1

漂移管温度：40℃

雾化气流：3L/min

极化电流：1μA

极化气流：1L/min

3.2 样品制备：

稀释剂：甲醇、甲醇-水（1：1）

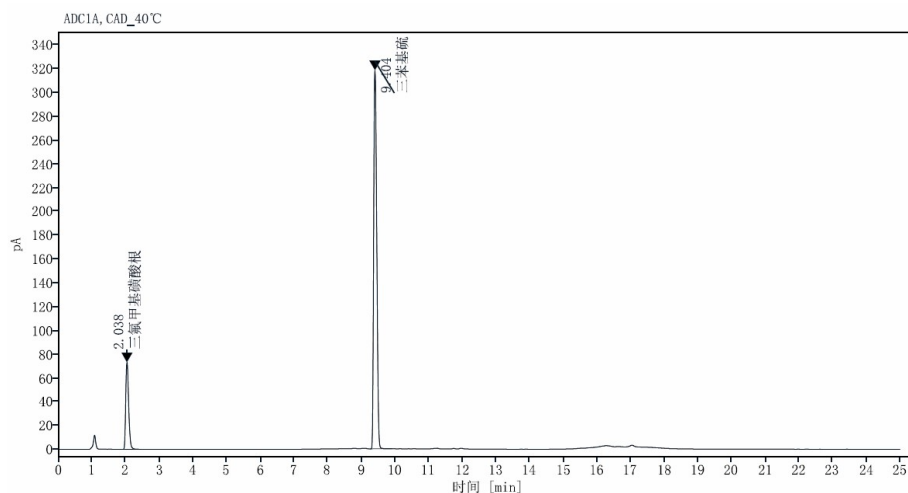
配制三氟丁基磺酸三苯基铯盐母液 2000 μg/mL，溶解于纯甲醇溶液中。

使用甲醇-水（1：1）溶液逐级稀释母液，配制成浓度分别为 1、2、5、10、100 和 1000 μg/mL 的系列溶液。

3.3 实验结果:

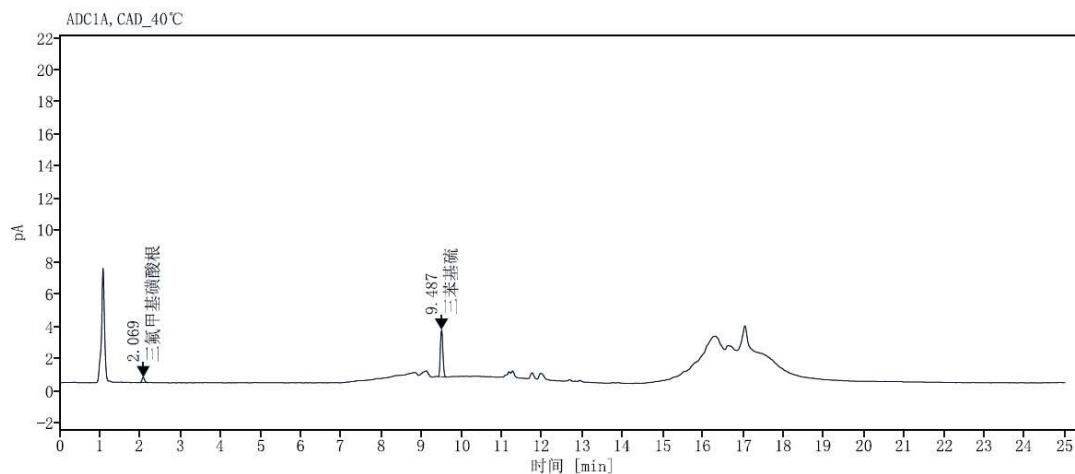
3.3.1 方法适用性

该方法条件下阴阳离子保留时间适宜，分离度、峰形及峰响应均良好



3.3.2 方法灵敏度

1 $\mu\text{g/mL}$ 样品，进样 5 μL ；三苯基硫响应良好，信噪比达 1097.4（ASTM 法）；三氟丁基磺酸根响应良好，信噪比 122.9（ASTM 法）

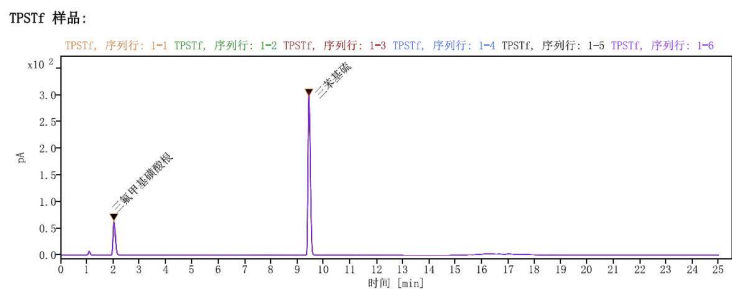


噪声计算: ASTM

说明	ADC1A, CAD_40°C			
保留时间 [min]	化合物 名称	峰面积	噪声	信噪比
2.069	三氟甲基磺酸根	1.49425	0.0053	122.9
9.487	三苯基硫	12.24983	0.0053	1097.4

3.3.3 重复性

连续 6 针重复性，三苯基硫峰面积 RSD%为 0.880；三氟丁基磺酸根峰面积 RSD%为 1.222%，均小于 2.0%，表明该方法重复性良好。

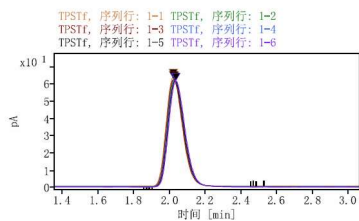


化合物名称	平均保留时间 (min)	保留时间 RSD (%)	保留时间稳定性	峰面积平均值	峰面积 RSD (%)	峰面积稳定性
三氟甲基磺酸根	2.026	0.261	通过	397.244	1.222	通过
三苯基硫	9.429	0.029	通过	1837.180	0.880	通过

化合物: 三氟甲基磺酸根

预期信号: ADC1A
预期保留时间 (min): 2.019

保留时间稳定性结果: 通过
峰面积稳定性结果: 通过

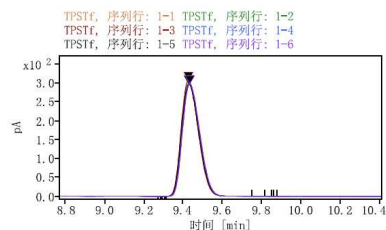


进样编号	样品瓶位置	进样体积 (ul)	进样日期	保留时间 (min)	峰面积
序列行: 1-1	2	5.000 μ L	2024-10-17 15:49:05+08:00	2.019	405.567
序列行: 1-2	2	5.000 μ L	2024-10-17 16:14:58+08:00	2.024	396.941
序列行: 1-3	2	5.000 μ L	2024-10-17 16:40:50+08:00	2.021	398.724
序列行: 1-4	2	5.000 μ L	2024-10-17 17:06:41+08:00	2.027	397.327
序列行: 1-5	2	5.000 μ L	2024-10-17 17:32:32+08:00	2.029	392.034
序列行: 1-6	2	5.000 μ L	2024-10-17 17:58:24+08:00	2.034	392.870
平均值:				2.026	397.244
STD:				0.005	4.855
RSD:				0.261	1.222

化合物: 三苯基硫

预期信号: ADC1A
预期保留时间 (min): 9.468

保留时间稳定性结果: 通过
峰面积稳定性结果: 通过



进样编号	样品瓶位置	进样体积 (ul)	进样日期	保留时间 (min)	峰面积
序列行: 1-1	2	5.000 μ L	2024-10-17 15:49:05+08:00	9.428	1830.005
序列行: 1-2	2	5.000 μ L	2024-10-17 16:14:58+08:00	9.428	1848.277
序列行: 1-3	2	5.000 μ L	2024-10-17 16:40:50+08:00	9.426	1865.088
序列行: 1-4	2	5.000 μ L	2024-10-17 17:06:41+08:00	9.432	1824.287
序列行: 1-5	2	5.000 μ L	2024-10-17 17:32:32+08:00	9.429	1829.873
序列行: 1-6	2	5.000 μ L	2024-10-17 17:58:24+08:00	9.433	1825.553
平均值:				9.429	1837.180
STD:				0.003	16.176
RSD:				0.029	0.880

3.3.4 线性

1~1000 $\mu\text{g/mL}$ 浓度，三苯基硫相关系数 R 为 0.99995；三氟丁基磺酸根相关系数 R 为 0.99976，线性良好，线性范围宽。

化合物：三氟甲基磺酸根 (ADC1A)

预期保留时间：2.019

残余 STD: 8.27000

R: 0.99976

R²: 0.99952

公式: $y = ax + b$

a: 0.8944

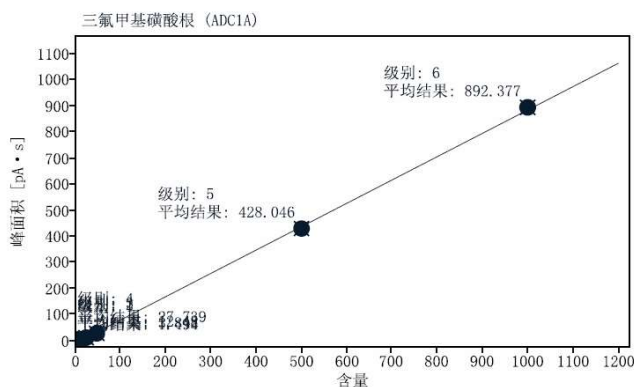
b: -8.0129

c: 0.0000

d:

缩放标签: 峰面积 [pA · s]

缩放类型: 无缩放



化合物：三苯基硫 (ADC1A)

预期保留时间：9.468

残余 STD: 15.90703

R: 0.99995

R²: 0.99991

公式: $y = ax + b$

a: 3.9337

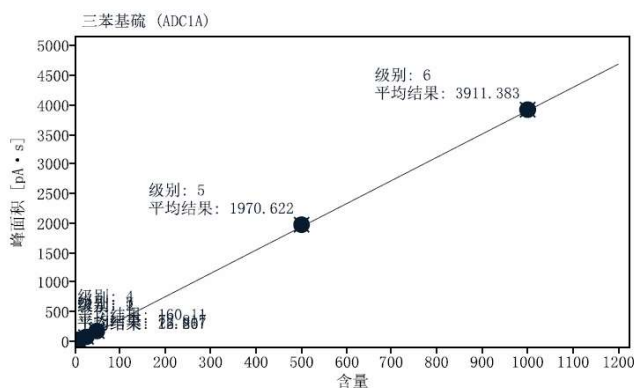
b: -14.5148

c: 0.0000

d:

缩放标签: 峰面积 [pA · s]

缩放类型: 无缩放



4、实验结论:

本文采用 HPLC-CAD 方法对光酸剂样品中阴离子进行分析。该方案灵敏度高，离子分离度及重复性好，线性范围宽，可作为光酸剂的评价方法。

HPLC-CAD 法操作简单，专属性强，灵敏度高，可以作为光酸剂的质量控制和评价。