

使用带有光电二极管阵列和质谱检测器的HPLC对商业CMP样品中的添加剂进行定量分析

Jennifer Gough, Cristian Cojocariu

Waters Corporation

摘要

在半导体工业中，化学机械抛光(CMP)或化学机械平坦化研磨液用于在硅片上创建特定的表面，组成各种电子产品¹。研磨液中有许多添加剂，这是为了保持研磨液的质量。

CMP研磨液中添加剂的常规分析有助于控制配方和质量。本分离方法用时15分钟，采用带有光电二极管阵列(PDA)和ACQUITY™ QDa™质谱检测器(MS)的Waters Arc™高效液相色谱(HPLC)系统分析CMP研磨液中的单个添加剂或添加剂混合物，对PDA能够轻易检测到的添加剂进行定量分析，对需要质谱检测器的更复杂的添加剂进行定性分析。单四极杆质谱检测器为本方法提供了第二层检测，通过提供每个分子特有的质荷(m/z)比，增强了分析结果的可信度。

优势

- Arc HPLC系统采用常规15分钟分离方法，能够在系统内将方法更新至UHPLC，无需重新验证
 - 稳定的XBridge™ BEH™色谱柱能够在不影响柱床的情况下进行低压和高压应用
 - ACQUITY QDa质谱检测器可提高分析结果的可信度
-

- Empower™ 3 色谱数据系统(CDS)可用于PDA、QDa和所有兼容Waters Arc HPLC检测器的数据分析

简介

CMP研磨液是化学品和机械抛光颗粒的混合物，为获得特定的表面质量专门配置，不会影响成品的性能。业界通常通过添加精细平衡的化学添加剂使CMP研磨液在抛光过程中保持稳定质量，这些添加剂可防止研磨液因摩擦、受热、氧化等降解条件而降解。常见的CMP添加剂包括聚合物、复杂有机分子、有机酸和矿物酸²。

聚合物被用作分散稳定剂。复杂有机分子被用作腐蚀抑制剂和杀菌剂。酸被用作螯合剂和pH调节剂³。

需要通过分析来保证CMP浆料的质量，然而大多数分析方法都需要复杂的样品制备和多种技术：气相色谱-质谱联用系统(GC/MS)、冻干、核磁共振谱(NMR)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)³。带有PDA和ACQUITY QDa质谱检测器的Arc HPLC是一种简单的常规分析选择。本应用纪要介绍了一种用于分析已知CMP研磨液添加剂的15分钟常规方法，只需极少的样品制备步骤：添加剂的稀释和进样，CMP研磨液的离心、稀释和进样。无论PDA能否检测，QDa单四极杆质谱检测器都可以定性确认添加剂，而PDA检测器可在低浓度下对紫外线(UV)活性分析物进行定量。

实验

样品描述

市售样品和标准品（购自德国默克）的详细信息如表1所示。每一种化学品都是根据既往的CMP分析工作研究而选择的。CMP研磨液样品信息与技术数据表都可以在Chempoint网站上获取⁴。东丽分析中心(Toray Research Center)的一份出版物确认了苯并三唑、聚乙二醇(PEG)、柠檬酸和磷酸是常见的CMP研磨液添加剂³。除CMP研磨液外，所有采购的化学品均溶于10 mM甲酸铵中，浓度为1 mg/mL。将CMP研磨液在4 °C温度下以2200 rpm离心20分钟，并将最上面的4 mL上清液倾倒入20 mL闪烁瓶中。用10 mM甲酸铵将上清液稀释至浓度为6.5 mg/mL。将样品制成方便进样到仪器上的理想浓度。

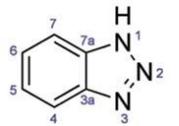
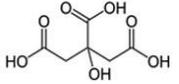
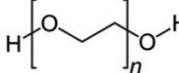
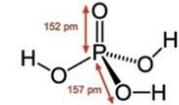
项目编号	描述	研磨液的添加剂用途	分子	分子量
420778-1L	Ludox [®] TM-50 硅胶	商用 CMP 研磨液	NA	NA
76457-50MG	苯并三唑	腐蚀抑制剂		119.127
251275-100G	柠檬酸 ACS 试剂	螯合剂		192.123
WAT035711	PEG-27K	分散剂		44.05 + 18.02
49865-500ML	磷酸	调节 pH		97.994

表1. 实验中使用的化学品。

在表2列出的不同浓度下，对各单标进行连续稀释分别得出校准曲线，然后将其一一对地组合成CMP添加剂混合物（混合物A），并对混合物A进行连续稀释，得出校准曲线。最后，使用Ludox[®]上清液稀释混合物A，制成混合物B稀释系列，用于计算加标到Ludox上清液基质中的添加剂的回收率。图1为CMP标准混合物A与加标Ludox CMP上清液的混合物B的PDA色谱图对比示例。

添加剂浓度（表2）

添加剂	浓度(mg/mL)
柠檬酸：	1
苯并三唑：	0.01

PEG: 1

磷酸: 0.01

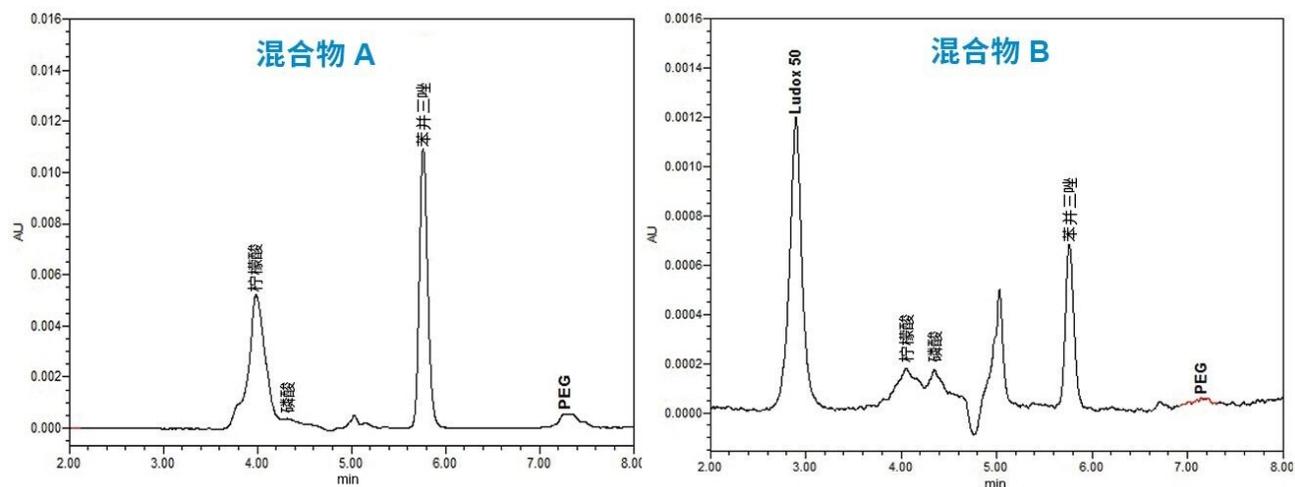


图1.混合物A（添加剂混合物）与混合物B（加标Ludox®上清液）的PDA色谱图对比例。

方法条件

CMP研磨液方法可在相同的Arc HPLC系统内缩放至粒径更小的色谱柱。因此，本分析使用了两根XBridge BEH 5 μm 色谱柱(4.6 x 150 mm)。

液相色谱条件

色谱系统: Arc HPLC

泵: 四元溶剂管理器

样品温度: 20 °C

柱温: 50 °C

PDA (波长) :	254 nm
色谱柱组:	XBridge BEH 5 μ m (2), (4.6 x 150 mm)
溶剂A:	10 mM甲酸铵水溶液
溶剂B:	乙腈
清洗溶剂:	80/20水/乙腈
密封清洗液:	50/50水/甲醇
流速:	0.600 mL/min
进样体积:	20 μ L

梯度表

时间 (min)	流速 (mL/min)	%A	%B	曲线
0	0.6	50	50	初始
0.5	0.6	50	50	6
3.0	0.6	5	95	6
4.0	0.6	5	95	6
5.0	0.6	50	50	6
6.0	0.6	50	50	6

质谱条件

质谱系统:	Waters ACQUITY QDa质谱检测器
电离模式:	ESI+/-

采集范围： 30-1200 Da

锥孔电压： 15 V

数据： 质心

数据管理

仪器控制（PDA和QDa质谱检测器）以及数据采集和处理均由Empower 3色谱数据系统(FR5)完成。

结果与讨论

Ludox上清液在PDA中只显示一个峰，而QDa扫描显示出多个峰。根据 m/z 值，将CMP研磨液上清液中的一些峰确认为常见研磨液添加剂，分别为磷酸、柠檬酸、聚乙二醇(PEG)和L-脯氨酸（图2）。

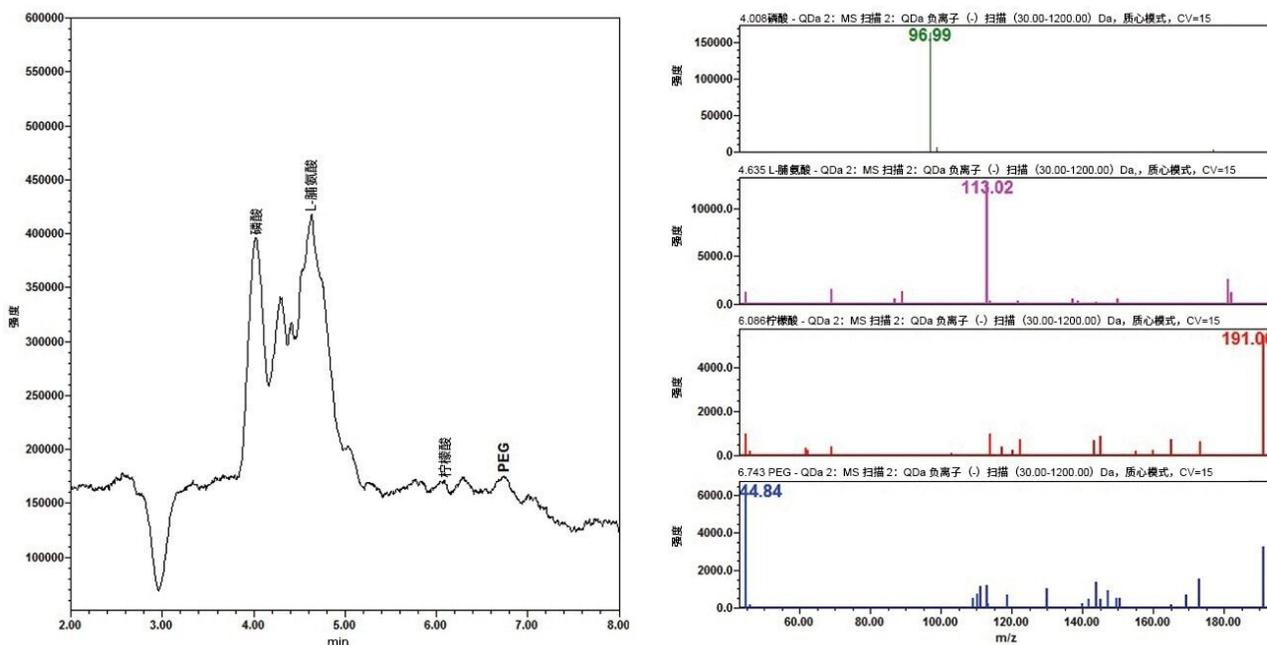


图2. Ludox上清液的负离子QDa电喷雾(ESI)质谱图，其中确认了常见CMP添加剂磷酸、L-脯氨酸、柠檬酸和PEG，分子离子为 $[M-H]^-$ 。

对于QDa数据，CMP添加剂混合物A中的添加剂磷酸(m/z 97)和苯并三唑(m/z 119)使用正电离模式提取，柠檬酸(m/z 192)和PEG (m/z 44)添加剂使用负电离模式提取。磷酸和PEG的检测强度较低，背景信号噪音较小(图3)。

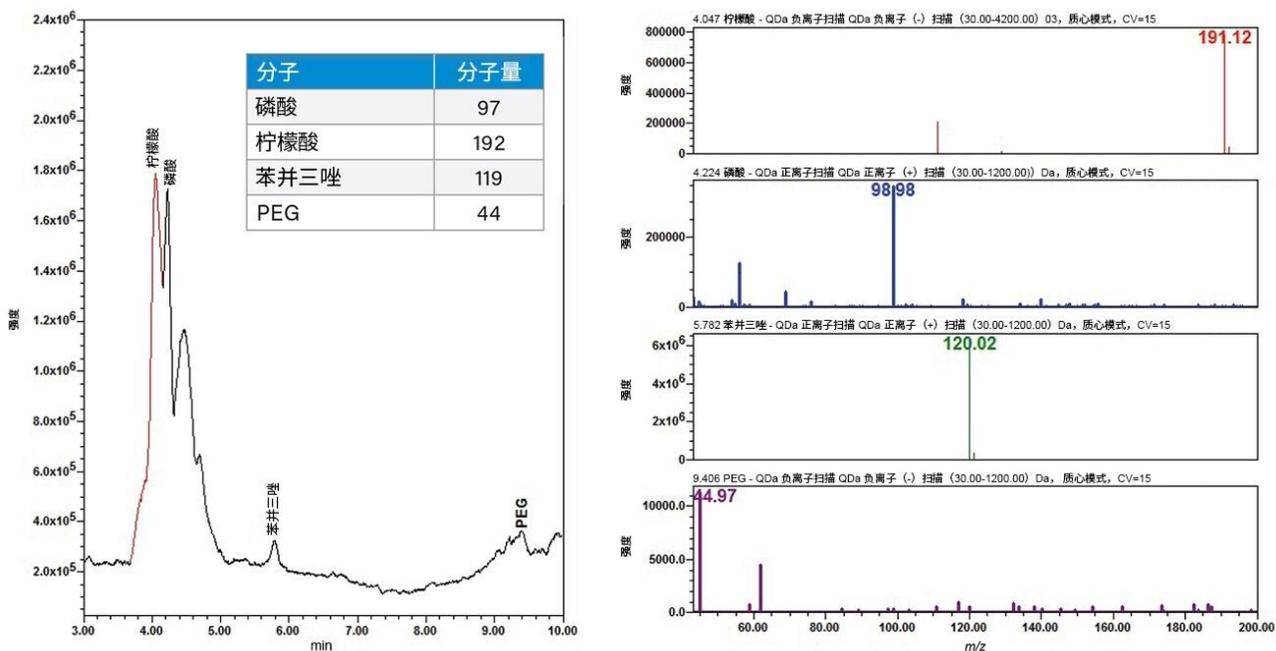


图3.CMP标准添加剂混合物A的正离子和负离子QDa电喷雾(ESI)质谱图，磷酸和苯并三唑的分子离子确认为 $[M+H]^+$ ，柠檬酸和PEG为 $[M-H]^-$ 。

在Empower 3中处理了添加剂混合物A连续十次进样的PDA数据（图4），并报告了峰保留时间和峰面积的数据表（表6a和6b）。优异的峰保留时间的%RSD < 0.1%。将混合物中的苯并三唑剔除后，峰面积的常规%RSD值与预期相同。面积%RSD值偏高可能是由于化学相互作用造成的。

对PEG在混合物中的浓度进行了优化，以克服PEG紫外响应低和在QDa中的响应强度偏低这一问题。添加剂混合物中的磷酸增加了PEG的UV活性⁵。苯并三唑的环状结构使其成为添加剂混合物中最具紫外线活性的化学物质。

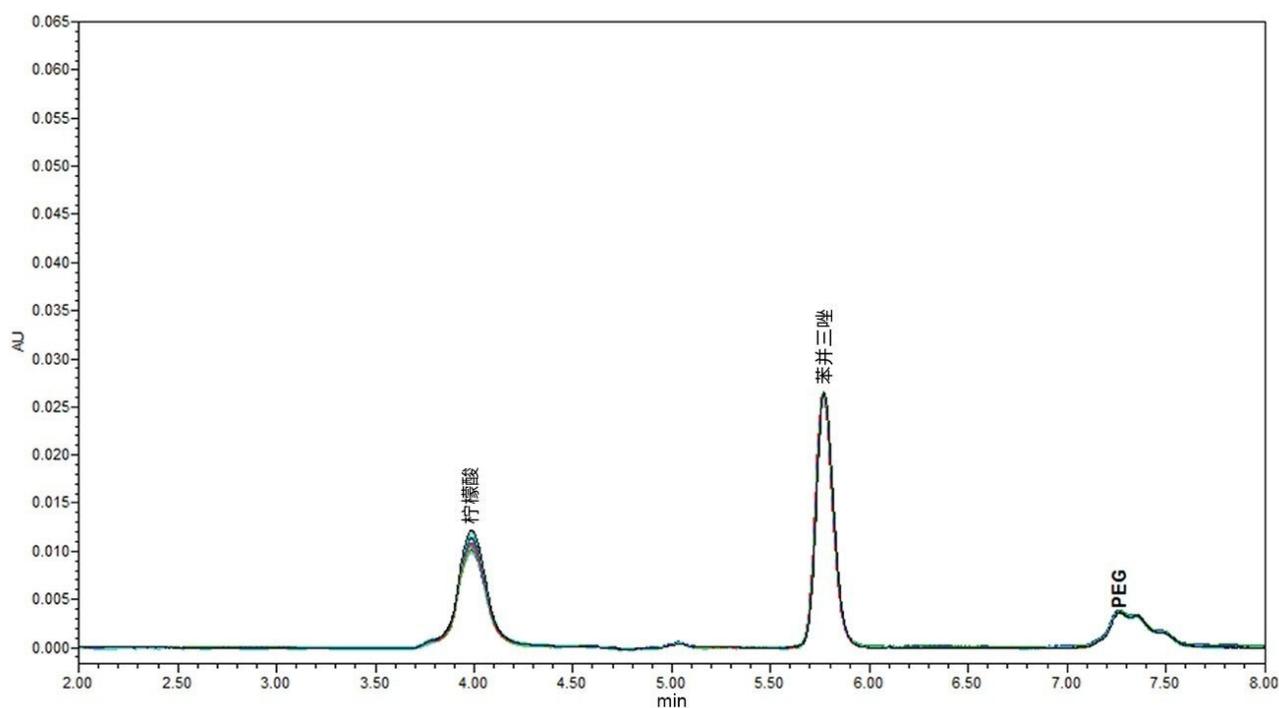


图4.CMP添加剂混合物A连续进样10次的Empower 3叠加色谱图。

表6b

峰面积

添加剂	平均值	标准偏差	%RDS
柠檬酸	45242	4412	9.8
苯并三唑	64385	169	0.3
PEG	5947	237	3.9

表6a和6b。通过Empower 3系统适应性分析得到的CMP添加剂混合物A峰保留时间和峰面积PDA数据。

线性和回收率

为了评估化合物的线性，在溶剂标准品和CMP浆料基质中制备浓度范围为0.01 mg/mL至1 mg/mL的校准标准品，并对每个目标化合物进行分析。没有使用内标。

下图5a和5b中比较了各单标和CMP混合物A的校准响应。一般而言，确定系数 $R^2 > 0.995$ ，表明具有良好的线性响

应。添加剂混合物中PEG曲线的R²值较低(0.98)，这种变化可能是由于混合物A样品中PEG的相互作用导致的。

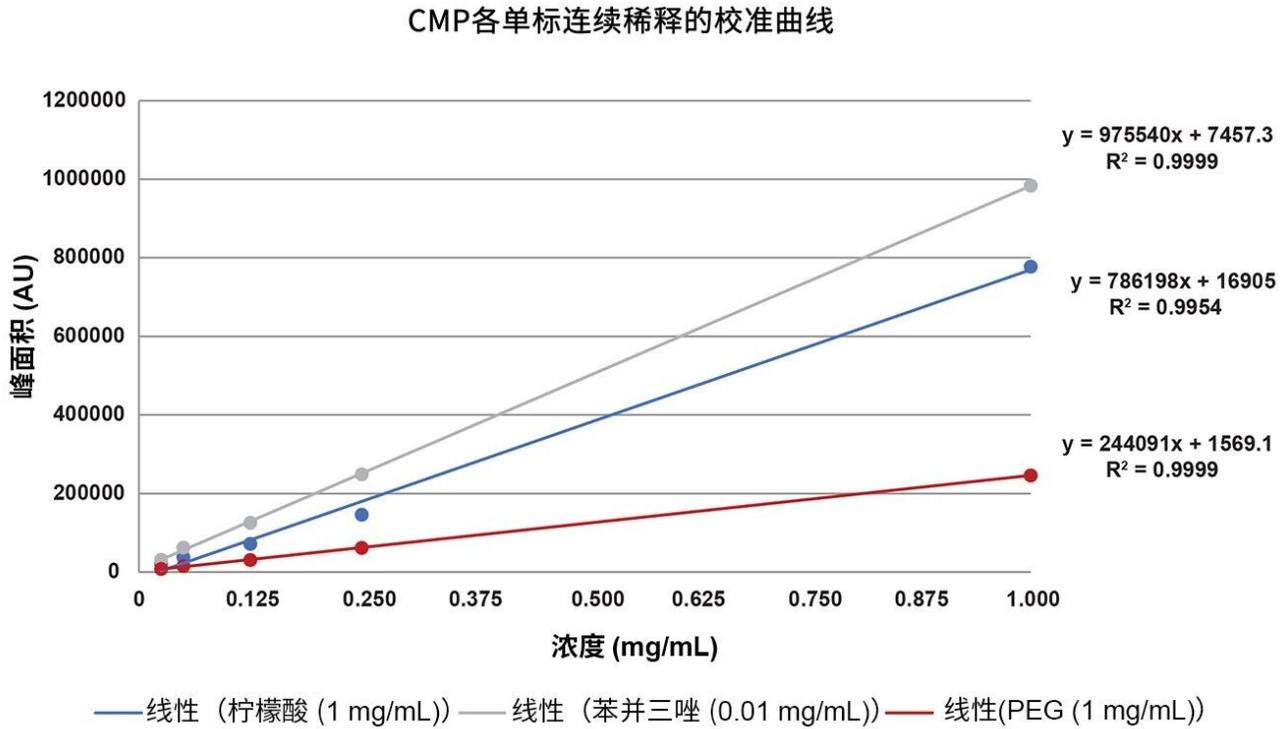


图5a.评估柠檬酸、苯并三唑和PEG在0.01-1 mg/mL浓度范围内的线性。每个校准点进样一次，未进行内标校正。

CMP 混合物 A 连续稀释样品的校准曲线

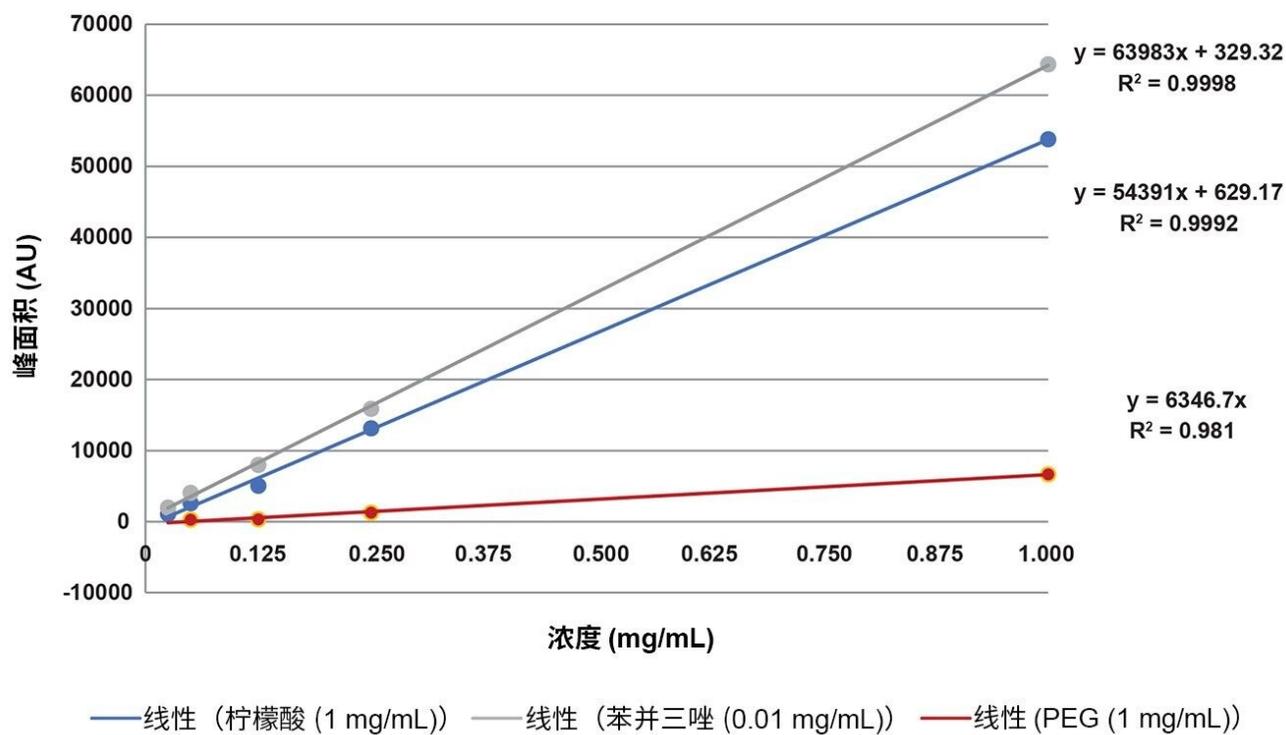


图5b.CMP混合物A连续稀释样品的PDA峰面积数据图。

根据PDA峰面积，Ludox上清液中标的CMP混合物单标的回收率百分比反映了该方法的浓度检测限。苯并三唑的回收率良好，在99%~101%之间，柠檬酸的回收率在78%~83%之间，可能受基质效应的影响，PEG的回收率在81%~111%之间（图6）。

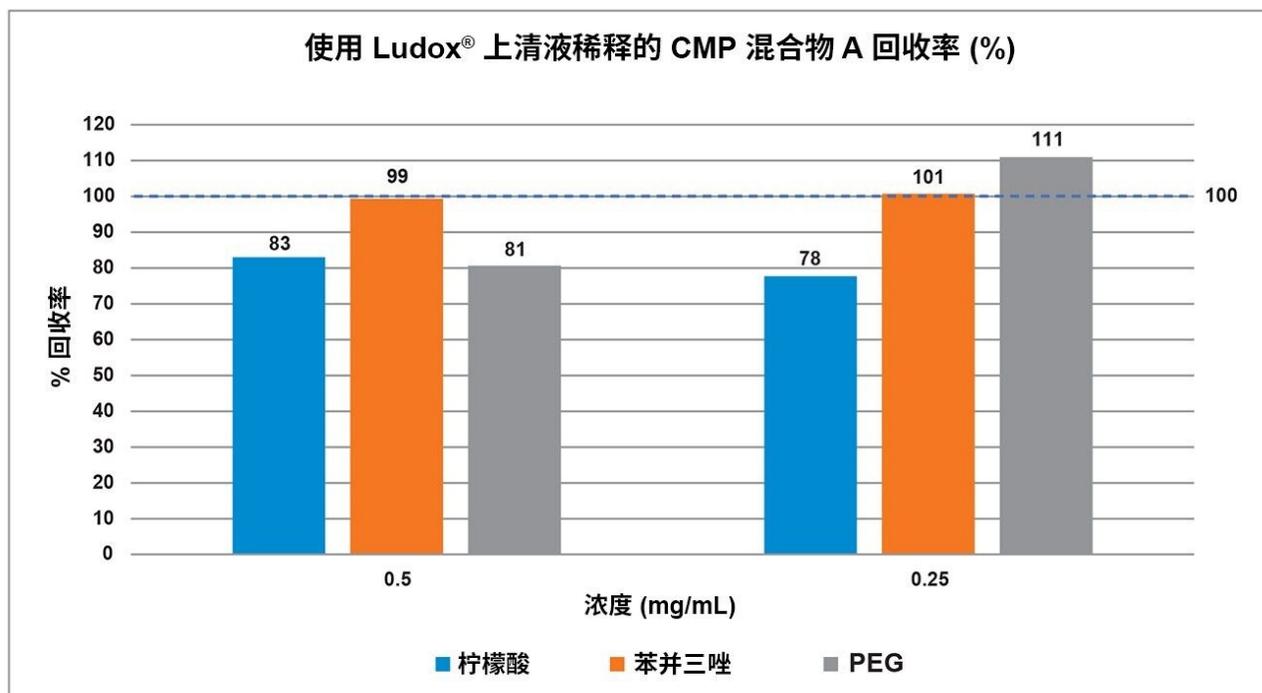


图6.加标了CMP添加剂混合物的Ludox上清液的PDA峰面积回收率百分比。

在使用Ludox上清液作为稀释剂的连续稀释样品中，认为CMP混合物A的回收率百分比受到了较大的基质效应影响。苯并三唑是唯一一种通过PDA可检测到并且所有稀释水平足以用于定量的添加剂标准品。虽然混合物B中柠檬酸和PEG受到的基质效应更强，但柠檬酸依然有一些定量数据，以及来自QDa质谱检测器的定性数据峰。

结论

实验结果表明，使用Arc HPLC结合PDA和单四极杆质谱检测器分析CMP研磨液中的添加剂是一种简单、常规的分析方法。所有目标分析物都能在15分钟内在Waters XBridge BEH 5 μm 色谱柱上实现基线分离。柠檬酸、苯并三唑和PEG峰面积的%RSD计算结果介于0.3%~10%之间（ $n=10$ 次连续进样），表明此方法具有出色的结果重现性。保留时间稳定，%RSD < 0.1%，标准品的校准曲线线性的 R^2 值大于0.995。

总的来说，将Arc HPLC、PDA和QDa质谱检测器结合使用可对CMP研磨液添加剂进行稳定可靠的常规定量。使用Empower 3 CDS即可在同一个软件平台上采集、处理和报告通过PDA和QDa质谱检测器采集的数据。

参考资料

1. Raghavan S, Keswani M, Jia R, Particulate Science and Technology in the Engineering of Slurries for Chemical Mechanical Planarization, Kona Powder and Particle Journal 2008;26:94–105.
2. Nagendra Prasad Y, Ramanathan S, Role of Amino-Acid Adsorption on Silica and Silicon Nitride Surfaces during STI CMP, Electrochemical and Solid-State Letters 2006;9(12):G337.
3. Analysis of Organic Additives in CMP Slurry, Toray Research Center, Inc., https://www.toray-research.co.jp/en/technicaldata/pdf/TechData_S00194E.pdf <https://www.toray-research.co.jp/en/technicaldata/pdf/TechData_S00194E.pdf> .
4. Ludox® TM-50 Colloidal Silica Technical Data Sheet, <https://www.chempoint.com/products/grace/ludox-monodispersed-colloidal-silica/ludox-colloidal-silica/ludox-tm-50> <<https://www.chempoint.com/products/grace/ludox-monodispersed-colloidal-silica/ludox-colloidal-silica/ludox-tm-50>> .
5. Rodrigues PCA, Beyer U, Schumacher P, Roth T, Fiebig HH, Unger C, Messori L, Orioli PL, Paper DH, Mülhaupt R, Kratz F, Acid-Sensitive Polyethylene Glycol Conjugates of Doxorubicin: Preparation, in vitro Efficacy and Intracellular Distribution, Bioorganic & Medicinal Chemistry 1999;7(11): 2517–2524.

致谢

Nobutake Sato, Jinchuan Yang, Paula Hong, Catherine Layton, Margaret Maziarz, Dimple Shaw.

特色产品

Arc HPLC系统 <<https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135068659>>

ACQUITY QDa质谱检测器 <<https://www.waters.com/134761404>>

Empower色谱数据系统 <<https://www.waters.com/10190669>>

720007596ZH, 2022年4月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie](#) [设置](#)

沪 ICP 备06003546号-2

京公网安备 31011502007476号