

KrF光刻胶中三辛胺的方法探究

韩寿勇

国科天骥（山东）新材料有限责任公司

摘要：建立气相色谱仪测定KrF光刻胶中三辛胺添加量的快速分析方法。光刻胶中的三辛胺经无水乙醚提取，氮吹后用无水乙醇定容，毛细管色谱柱分离。气相色谱—火焰光度检测器测定，外标法定量，待测物的回收率>95%，相对标准偏差<5%。该方法只需要简单的处理方式，无须进行复杂的前处理技术，即可实现光刻胶中三辛胺的快速分析。且该方法重现性好，精密度高，简单经济便捷，适用于KrF光刻胶中三辛胺的含量的测定。

关键词：三辛胺；光刻胶；气相色谱；外标法

【DOI】10.12252/j.issn.2096-627X.2022.11.106

光刻胶是光刻过程中至关重要的核心材料，又称光致抗蚀剂，是指经过紫外光、X射线和电子束等电磁波的照射或辐射，其溶解度发生变化的耐刻蚀材料，起转移图案的作用，可广泛应用于显示器、集成电路、微电子机械系统（MEMS）及光电子器件等细微图形加工领域。

三辛胺是以氧化铝作催化剂由正辛醇与氨在400℃高温下反应制得。其物理性质表现为淡黄色透明油状液体，有刺激性臭味，碱性，纯品熔点-34℃，沸点365.8℃，密度0.811，折射率1.449（20℃），不溶于水，微溶于甲醇，易溶于乙醇和乙醚。化学性质表现为比较稳定，熔点较低和沸点较高，低折光率，在金属表面处理中可以起到抗腐蚀和洗涤的作用。三辛胺的工业用途十分广泛：首先三辛胺可作为添加剂来处理有机废水；其次，在冶金工业中有些稀有金属不能以冶炼的方式提取，需要用三辛胺来萃取分离钴、镍、铜系和镧系等贵金属，如钼，钒，稀土等。三辛胺的萃取原理主要是：它在酸性溶液中形成溶于水的盐，进而与金属络合阴离子结合，生成溶于有机溶剂而难溶于水的盐，将金

属离子萃取到有机相中。最后，三辛胺还可以作为金属抗腐蚀剂使用。

三辛胺的众多的特性使得三辛胺成为众多光刻胶产品必不可少的原材料，尤其是KrF光刻胶在加入三辛胺后使光刻胶呈现出良好的品质以及优异光刻指标。目前国内对于光刻胶产品未有明确的国家标准，且国内三辛胺项目的检测方法也零丁稀少。目前国内拥有废水中三辛胺测定方法，该方法是利用分光光度计进行吸光值的大小进行测定，然而光刻胶产品属于有机产品，里面的成分比较复杂，需要考虑的因素比较多，本文根据三辛胺的化学性质，结合光刻胶材料的性质，建立了KrF光刻胶中三辛胺的气相色谱测定方法。

一、实验部分

（一）原理

三辛胺在乙醚中的溶解度较大，用无水乙醚提取光刻胶中的三辛胺，涡旋震荡，超声，离心，氮吹，无水乙醇定容，用氢火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。

（二）仪器和试剂

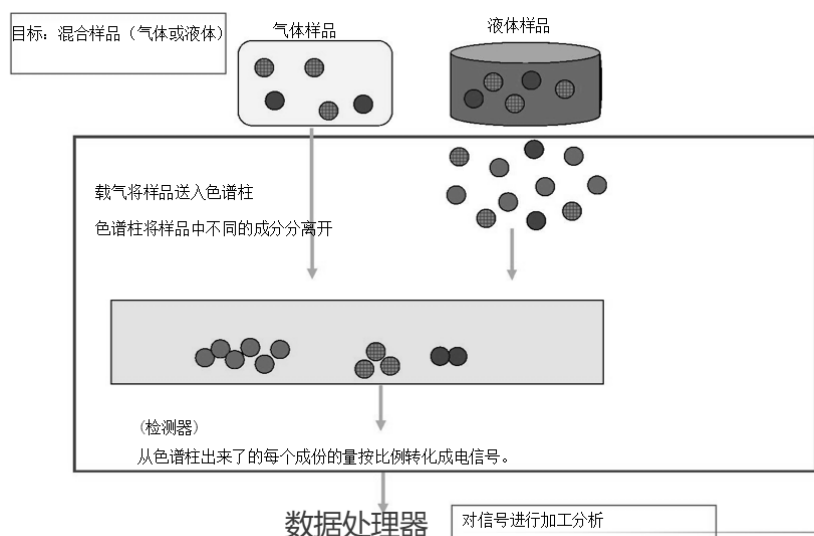


图1 气相色谱的基本原理

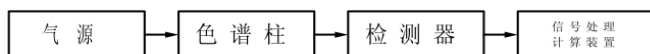
日本岛津GC2010Plus气相色谱仪(GC)、氢火焰离子化检测器(FID)、AOC-20i自动进样器;毛细色谱柱:30m×0.25mm×0.25 μm;超高惰性进样针10 μL;漩涡混合器(其林贝尔);水浴氮吹仪(organomation);离心机(中科中佳);离心管(康宁);三辛胺标准溶液(坛墨≥99.9%);无水乙醇(科密欧);无水乙醚(科密欧);氯化钠(科密欧)。

(三) 色谱介绍

色谱法是一种分离技术。色谱法,也叫层析法,其基本原理为:当流动相中携带的混合物流经固定相时,其与固定相发生相互作用。由于混合物中各组分在性质和结构上的差异,与固定相之间产生的作用力的大小、强弱不同,随着流动相的移动,混合物在两相间经过反复多次的分配平衡,使得各组分被固定相保留的时间不同,从而按一定次序由固定相中流出。与适当的柱后检测方法结合,实现混合物中各组分的分离与检测。根据流动相的不同,色谱法分为气相色谱法和液相色谱法两种。由于本工作中三辛胺属于液态化合物且气化性较好,所以选取气相色谱法进行三辛胺的含量分析。

(四) 气相色谱条件

色谱柱:HP-5毛细管色谱柱,30m×0.25mm×0.25 μm;进样口温度:250℃,检测器温度300℃,载气为高纯氮气99.999%以上,柱前压45.37kPa,分流进样分流比为20:1,柱流量为1.20mL/min,氢气流速30mL/min,空气流速400mL/min,尾吹气流速30mL/min;外标法定量;进样量:1 μL。柱温:柱温:程序升温模式,50℃保持5min,然后以20℃/min的速率升温280℃,保持5min;气相色谱仪组成结构:



(五) 溶液制备

1. 标准溶液的制备

用无水乙醇稀释三辛胺标准品,配置浓度分别为2.00, 5.00, 10.00, 20.00, 50.00, 100.00 μg/mL标准系列溶液,参照仪器操作条件将气相色谱仪调节至最佳操作条件分别进样测定各标准系列。每种浓度重复测定3次以测得的峰高或峰面积均值对三辛胺的含量绘制标准曲线。

2. 样品的制备

①称取KrF光刻胶0.2g至10 mL离心管中,上述样品需制备共6份,其中3份分别加入浓度为100μg/ml三辛胺标准工作液0.10mL, 0.25mL, 0.35mL。

②将10mL无水乙醚加入到离心管中,涡旋震动2 min,室温下超声10min提取。5000 r/min速率低温离心

分离5min,吸取上层清液,残渣中再加10mL无水乙醚,重复1次。

③收集所有上清液到50 mL离心管中,氮吹至干,用无水乙醇定容至1.00mL,过0.22 μm滤膜等待进行气相色谱分析。

二、结果和讨论

(一) 系统适应性试验

1. 样品提取剂的优化

根据三辛胺易溶于非极性溶剂的溶解特性,分别选取乙醚、乙醇、正己烷为提取溶剂,对样品中的三辛胺进行溶解提取,提取后连续进样分析7次,分析经不同提取剂提取后的样品进样后的峰形状态以及响应大小。发现在乙醚作为提取剂时,峰形效果较好,干扰因素最少,且响应值较高。优于乙醇、正己烷作为三辛胺的提取剂。分析原因乙醇、正己烷与光刻胶中的大分子树脂的极性相似,造成大分子的树脂溶解在溶液中,无法很好的分离出来,且树脂的沸点相对较高,在气相气化时容易残留在衬管上,影响样品的重复性检测。

2. 色谱条件的优化

表1 三辛胺的升温程序

程序编号	初始温度及保留时间	升温方案	终止温度及保留时间
1	60℃×2 min	20℃/min	220℃×5min
2	60℃×2 min	25℃/min	280℃×5min
3	65℃×2 min	10℃/min	220℃×5min
4	65℃×2 min	10℃/min	280℃×5min
5	65℃×2 min	20℃/min	220℃×5min
6	65℃×2 min	20℃/min	280℃×5min
7	65℃×2 min	25℃/min	280℃×5min
8	75℃×2 min	10℃/min	280℃×5min
9	75℃×2 min	20℃/min	280℃×5min

结果表明:初始的温度较低或升温速度较慢(如编号3、4)时出峰的时间比较长;升高初始温度(如编号8、9)或加大升温速率(如编号7)时一些低沸点组分峰重叠尤其是目标物附近的一些杂质峰难以完全分离;降低终止温度(如编号1、3、5)时一些高沸点组分峰难以出峰,对柱子造成损坏。经比较采用程序6升温的气相色谱图峰形较好、目标物干扰较小,各沸点组分峰完全分离、出峰均匀且分析时间较短。

3. 进样口与检测器温度的优化

进样口温度影响样品的气化速度、待测物质的挥发程度及峰形,FID检测器温度直接影响待测物检测的灵敏度,在进样口气温度分别为200, 250, 280℃和FID检测器温度在200, 250, 300的条件下三辛胺进行试验,发现进样口温度在250℃,检测器温度在300℃时,响应值最高,峰形最好,易于积分,因此将进样口温度设置

为250℃，检测器温度设置300℃。

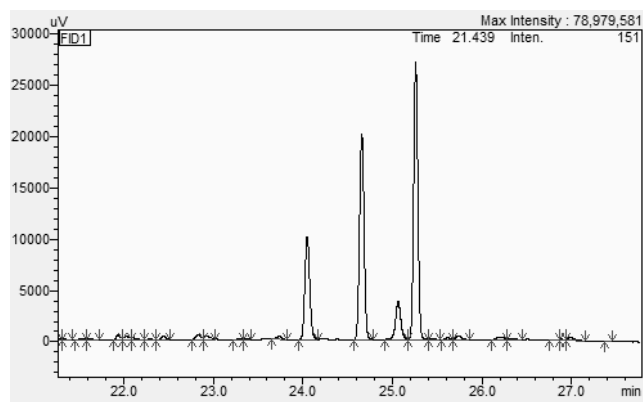


图2 进样口温度200℃，检测器温度250℃

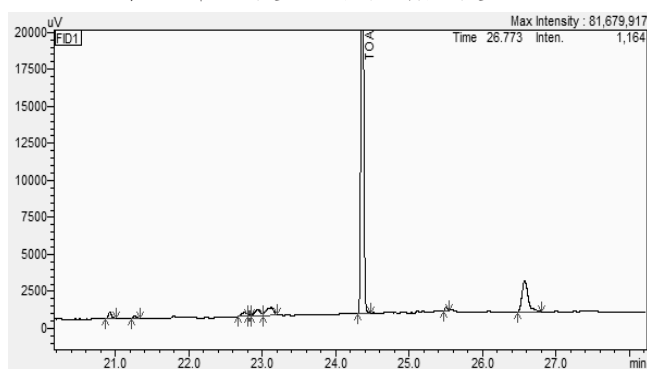


图3 进样口温度250℃，检测器温度300℃

(二) 标准工作曲线和方法学评价

在选定的色谱条件下，配制的6种不同浓度（2.00、5.00、10.0、20.0、50.0、100.0mg/L）标准溶液。得到线性方程和相关系数为： $Y=779.696x-449.622$ ， $r=0.9997$ 。标准曲线及图谱见下图。

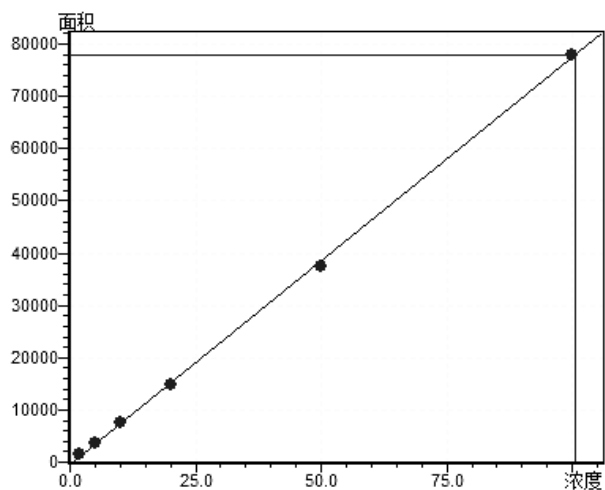


图4 标准曲线

(三) 方法的准确度和精密度

在选定的色谱条件下，称取空白样品分别添加标准溶液使样品的三辛胺含量为10.0、25.0、35.0mg/L，每个水平浓度平均测定5次，结果见表1。

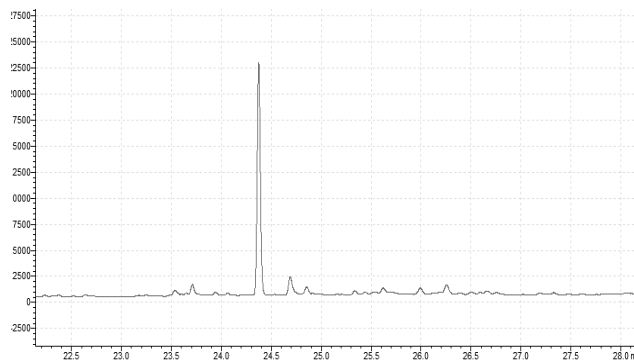


图5 样品谱图

表2 精密度及准确度的测定结果 (n=5)

实验编号	添加浓度水平 (mg/L)		
	10.0	25.0	35.0
1	9.78	24.95	34.65
2	9.69	24.80	34.70
3	9.76	24.96	34.68
4	9.78	24.89	34.67
5	9.75	24.93	34.66
平均值	9.688	24.906	34.672
标准偏差	0.093	0.065	0.019
变异系数/%	0.95	0.26	0.05
回收率/%	96.88	99.62	99.06

由表2可看出该方法的精密度符合要求且不受样品浓度的限制。

三、结论

综上所述采用毛细管气相色谱法分析光刻胶中三辛胺具有快速、准确、精密度高等优点且将其他成分的干扰降至最低，样品前处理简单快速经济，适合的样品浓度范围广，满足三辛胺含量的测定要求。

参考文献

[1]GB/T 9722-2006.Chemical reagent General rules for the gas chromatography. (化学试剂 气相色谱法通则. 中华人民共和国国家标准).

[2]Guo J W, liu X F, Wei C Y, Wu S H.chemical engineer. (郭俊旺, 刘旭峰, 魏彩云, 吴舒红. 化学工程师), 2008 (10): 23-25.

[3]Song Y W.Chemical Management (宋亿文. 化工管理), 2018 (33): 172-173.

[4]Zhang R J, Qian Y P, Li L X, Chen B.Silicate notification. (张若洁, 钱玉鹏, 李鲁笑, 陈彬. 硅酸盐通报), 2022, 41 (04): 1328-1335.

[5]Shen W, Zhang Z Y, Fang J G, Fu X. J. Instrum. Anal. (沈纬, 张振英, 房加刚, 付洵. 分析测试学报), 1999 (02): 1-3.

[6]Shen W, Zhang Z Y, Fang J G, Fu X. J. Instrum. Anal. (刘巧云, 祁秀秀, 杨怡, 朱翔宇. 微纳电子技术), 2023, 60 (03): 378-384.