

使用msFineAnalysis AI对半导体用溶剂中的杂质进行定性分析

相关产品：质谱仪(MS)

前言

由于半导体器件的可靠性依赖于硅晶片的清洁度，因此必须切实防止由清洁液中的杂质引起的污染。为了高效实施清洁液的高纯度化工艺，明确需要去除的杂质的化学成分尤为重要，气相色谱-质谱仪（GC-MS）正是常用于分析杂质化学成分的手段之一。

此外，近年来不仅GC-高分辨率质谱仪（GC-HRMS）被用于精确质谱分析，利用电子离子化法（EI）质谱的NIST数据库检索，以及使用软离子化法（SI）获取化合物的分子离子等方法，也能够实现更为准确的定性分析。另一方面，精确质谱分析提供的数据信息较多，因此用此法确定化合物成分需要熟练掌握MS数据解析技术以及海量的解析时间。

而JEOL开发的软件，msFineAnalysis AI不仅可缩短EI和SI两者的GC-HRMS数据解析时间，还可以分析化学组成、预测化学结构。本应用报告以msFineAnalysis AI的具体分析案例为例，介绍了如何对晶片表面清洁液：丙二醇甲醚乙酸酯（PGMEA）中杂质成分进行定性分析。

实验

本报告中所使用样品为市售的PGMEA（≥99.5%）。由于事先预测清洁液中的杂质成分为类似PGMEA的高极性成分，因此使用Rtx-BAC PLUS1作为GC柱。电离法采用EI法，SI采用FI（Field Ionization）法，使用msFineAnalysis AI进行了化合物成分解析。测量条件详细参数如Table1所示。

结果与分析

EI和FI的总离子色谱图（TICCs）如Figure 1所示，检测出了除空气和PGMEA以外的12种成分，判定其为杂质。从EI和FI两者的TICCs中能够确认除空气和水以外成分的化学组成。在解析过程中，从分子离子推定出的化合物组成式与NIST数据库检索结果中的推定化合物不一致的成分随处可见。

然而，msFineAnalysis AI不仅安装有NIST数据库，还装有能根据化合物结构进行AI预测的EI质谱数据库。根据AI数据库，特征片段离子非常一致，并且其解析结果如Figure 1所示，化学式包含了由分子离子推测出的组成式。

由此确认，杂质成分为易混入PGMEA的水分子以及作为PGMEA的合成原料被使用的1-methoxypropan-2-ol^[1]。

此外，杂质成分中还包含PGMEA的结构异构体2-methoxypropyl acetate。

Table 1. Measurement and analysis conditions

GC-HRMS	
Gas Chromatograph	8890 GC (Agilent Technologies, Inc.)
Mode	Split 3:1
Inlet temperature	200 °C
Column	Rtx-BAC PLUS1, 30m x 0.32mm, 1.8μm (Restek Corporation)
Oven	80°C (1min) → 10°C/min → 200°C (5min)
Carrier gas	He, 1.0mL/min
Injection volume	1μL
TOFMS	
Ionization	EI+: 70eV, 300μA FI+: -10kV, 40mA
Monitor ion range	m/z 10-800
Analysis software	msFineAnalysis AI (JEOL Ltd.)

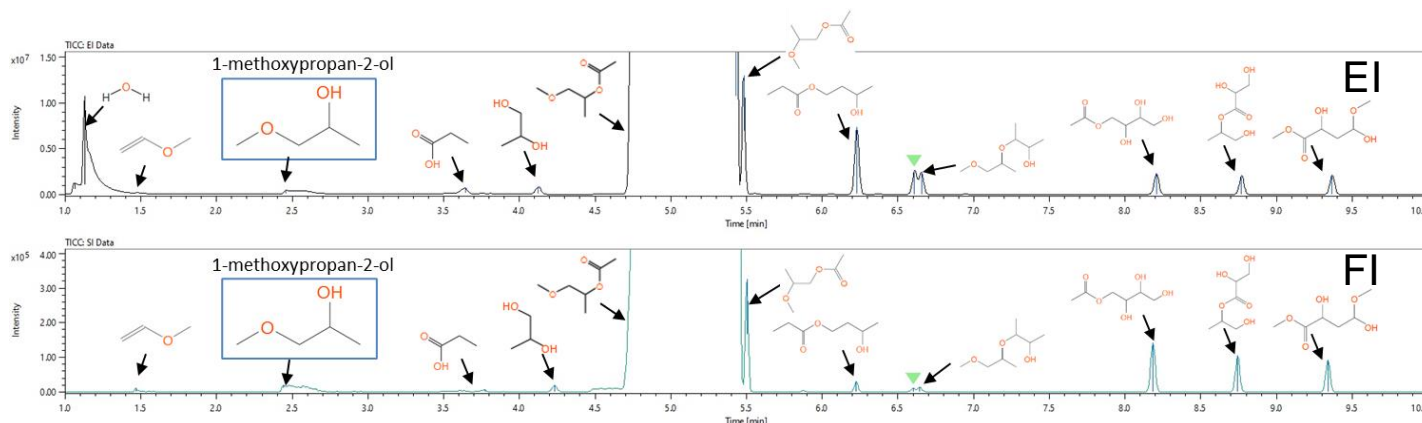


Figure 1. EI and FI TICCs of PGMEA.

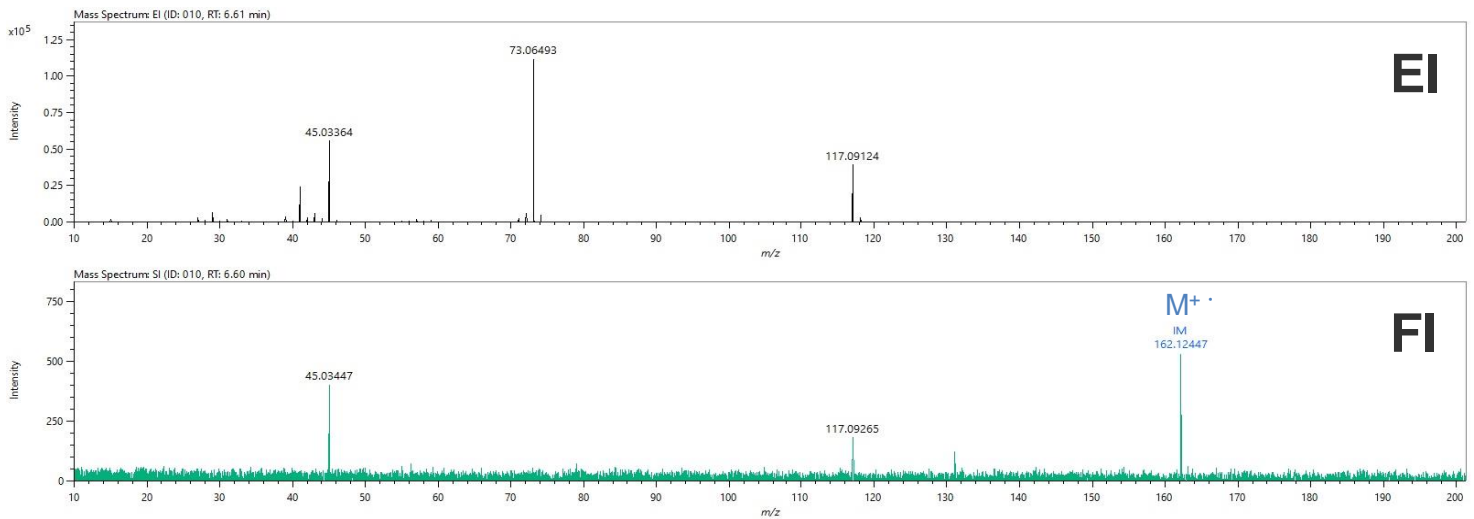


Figure 2. EI and FI mass spectra of the component at a retention time of 6.61 minutes. Upper: EI, Lower: FI

针对Figure 1中▼所示的保留时间为6.61分的成分，Figure 2和Figure 3分别展示了此成分的质谱图及其化学结构的预测结果。在Figure 2的EI质谱图中并未检测到的分子离子在FI质谱图中却被检测到，说明在解析过程中需兼用软电离法的重要性。从检测到的分子离子的精确质量推测其化学组成为 $C_8H_{18}O_3$ 。数据库检索结果未显示相似度为750以上的化合物。然而，如Figure 3中所示，AI structural analysis检测到了成分为 $C_8H_{18}O_3$ 的化合物，且AI预测的EI特征片段离子与实测EI特征片段离子近乎一致，因此推测此化合物为3-(3-hydroxybutan-2-yloxy)butan-2-ol。

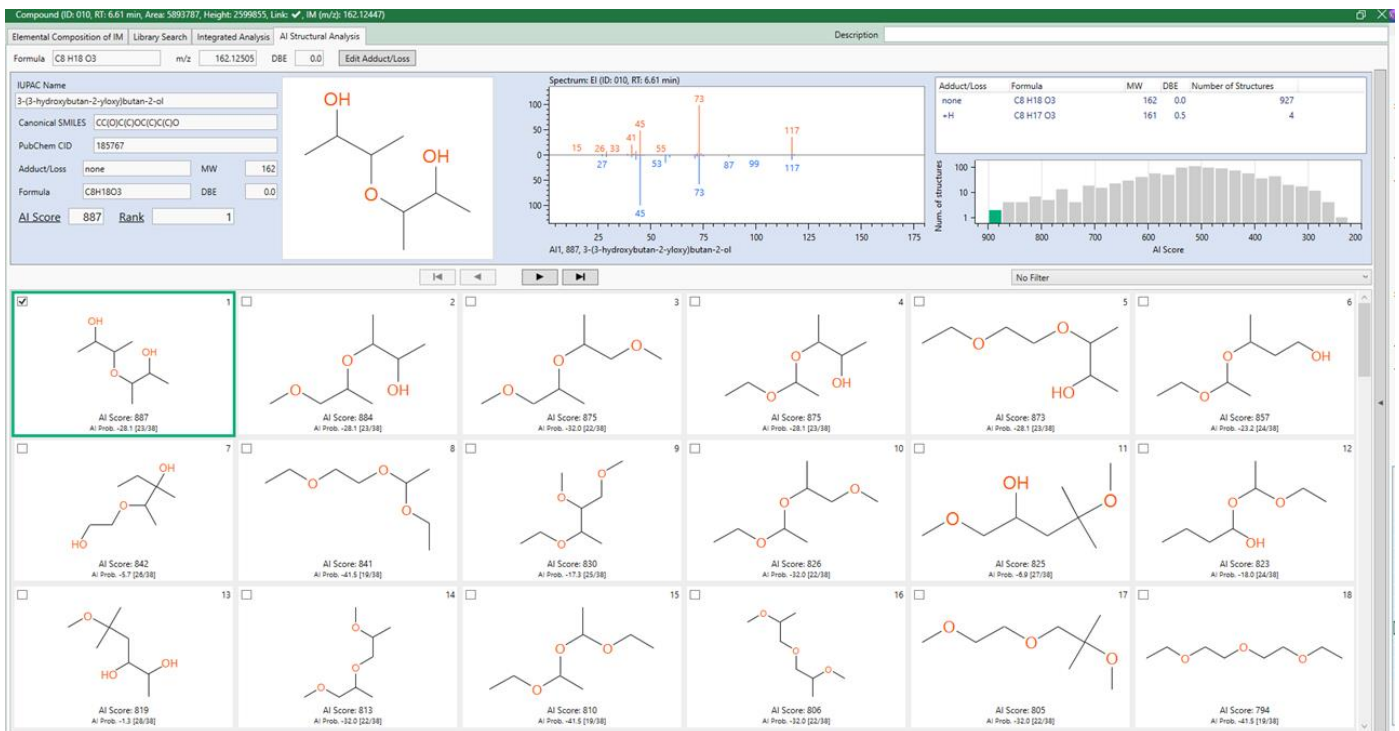


Figure 3. AI Structural analysis results of the component at a retention time of 6.61 minutes.

总结
本应用报告显示，msFineAnalysis AI不仅可以减少解析时间和人力，且是一种可以推测化学组成和预测化学结构的高级定性分析工具。除了对包括PGMEA在内的有机溶剂中杂质进行定性分析之外，在通过对半导体产品清洗前后的ROSE测试溶液的测定，从而对半导体表面的有机污染成分进行定性分析等其他应用领域，本系统的运用也是十分值得期待的。

参考文献

[1] Arif Hussain, Yus Donald Chaniago, Amjad Riaz, Moonyong Lee,. Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 6, 2246–2257.
DOI: 10.1021/acs.iecr.8b04052

